

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ
МЕТОДОМ С ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ПРОБОПОДГОТОВКОЙ**

И.А. Бекбулатова¹, И.С. Щёголева²

Научный руководитель: доцент, к.х.н Л.Н. Скворцова¹

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: bekbulatova_indira@mail.ru

**DETERMINATION OF SILICON IN NATURAL WATERS BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD
WITH PHOTOCHEMICAL SAMPLE PREPARATION**

I.A. Bekbulatova¹, I.S. Schegoleva²

Scientific Supervisor: Ph.D., Assoc. Prof. L.N. Skvortsova¹

¹National Research Tomsk State University, 36 Lenin Prospect, Tomsk, 634050, Russia

²National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Prospect, Tomsk, 634050, Russia

E-mail: bekbulatova_indira@mail.ru

***Abstract.** The procedure with optimized conditions has been proposed for the spectrophotometric determination of low concentrations of soluble silicon in water in the form of blue silicon molybdenum complex. The procedure is characterized by high sensitivity and accuracy. It has been shown the photochemical sample preparation of natural waters using the Fenton reaction is efficient and convenient for the determination of soluble silicon by spectrophotometry.*

Введение. Соединения кремния являются составной частью многих природных и промышленных вод. ПДК по кремнию в воде составляет 10 мг/л, но во многих природных водах это значение превышено. Поэтому в последнее время возрос интерес к исследованию и аналитическому контролю растворимых форм кремния. Основная форма существования кремния в гидросфере – коллоидные растворы SiO₂, образующиеся при механическом разрушении пород. Кроме того, диоксид кремния может образовывать с водой различные кислоты: метакремниевую (H₂SiO₃), ортокремниевую (H₄SiO₄), поликремниевые кислоты. Определение содержания кремния в водах чаще всего проводят спектрофотометрическим методом (СФ) с молибдатом аммония в форме жёлтого кремниймолибденового комплекса (КМК) по референтной методике, позволяющей контролировать мономерно-димерные формы кремниевых кислот. Определение поликремниевых кислот по данной методике проводят после перевода полимеров в мономеры посредством длительной щелочной обработки. При изучении роли подвижных соединений кремния в растениях в работе [1] для повышения чувствительности метода предложено модифицировать данную методику восстановлением КМК жёлтого цвета в комплекс синего цвета.

Цель работы: Повышение чувствительности и экспрессности определения растворимых форм кремния в природных водах методом СФ с применением современных способов пробоподготовки.

В работе использовали модельный раствор кремниевой кислоты, приготовленный растворением метасиликата натрия (Na₂SiO₃·1,5H₂O) в дистиллированной воде. Концентрацию кремния в исходном растворе определяли методами СФ (Spekol 21, Германия) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной

плазмой (MS-ISP) (NexION 300D, США). Для построения градуировочной характеристики использовали МСО состава раствора ионов кремния с массовой концентрацией $(1,00 \pm 0,05)$ мг/дм³ (СКТБ с ОП ФХИ НАНУ, Украина). В качестве источника УФ излучения использовали ртутно-кварцевую лампу типа ДРЛ с диапазоном 240–1100 нм и наиболее эффективной полосой в области 254 нм. Для фотохимического разрушения органических веществ и их комплексов с кремниевыми кислотами создавали систему Фентона Fe/UV/H₂O₂. Ультразвуковое воздействие осуществляли в условиях УЗ ванны Сапфир 6580 объёмом 2,8 л с мощностью генератора 100 Вт и рабочей частотой 35 кГц.

Для оценки возможности определения кремния методом СФ в виде синего КМК, исследовали ряд восстановителей: аскорбиновая кислота, хлорид олова, гидразин, сульфит натрия. Сложность заключалась в том, что состав восстановленного КМК зависит от ряда факторов (природа и концентрация восстановителя, pH раствора и др.). К сожалению, в литературе отсутствуют практические рекомендации для получения достоверных, хорошо воспроизводимых результатов определения кремния в виде синего КМК.

Методом сканирующей СФ были изучены оптические свойства синего КМК, полученного при различных условиях, в области длин волн 300–900 нм и кинетика его образования.

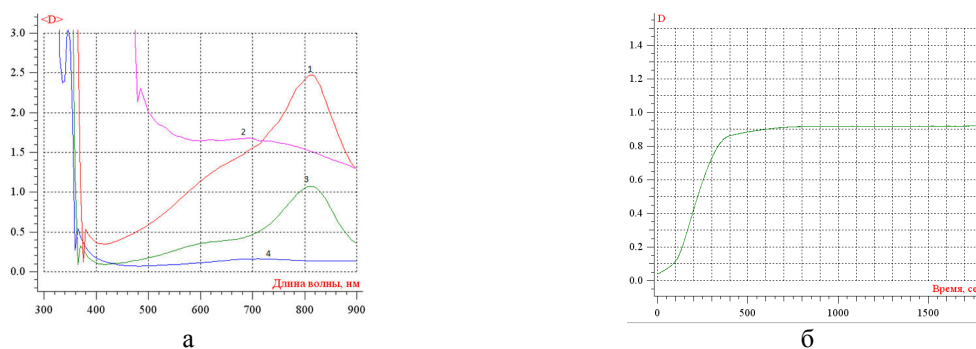


Рис. 1. (а) Оптические свойства синей формы КМК, полученной при действии различных восстановителей: 1 – $N_2H_6SO_4$, 2 – $SnCl_2$, 3 – $C_6H_8O_6$, 4 – Na_2SO_3 ; (б) кинетика образования синего комплекса

Установлено (рис. 1 а), что максимум поглощения синего КМК наблюдается при 810 нм, а наиболее эффективным восстановителем является гидразин серноокислый, поскольку полоса поглощения комплекса характеризуется наибольшей оптической плотностью. На рис. 1 (б) представлена кинетика образования синего КМК, полученного восстановлением гидразином серноокислым. Видно, что комплекс образуется через 15 минут и остается устойчивым продолжительное время (до 30 мин). Полученные результаты использованы для модифицирования существующей методики определения кремния методом СФ.

Методика определения кремния в виде синего КМК. К раствору, содержащему 0,5–15 мг/л кремния, добавляли 1 мл 5 М раствора HCl, затем 2,0 мл 5 % - ного раствора $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, через 10 мин вносили 2,0 мл 10 % - ного раствора H₂C₂O₄ для устранения мешающего влияния фосфора и 2 мл 4 % - ного раствора $N_2H_6SO_4$. Оптическую плотность раствора измеряли при длине волны 810 нм через 15 минут после добавления восстановителя.

Предложенная методика была протестирована на модельных растворах с низким содержанием кремния: 10 мг/дм³ и 5 мг/дм³. Растворы анализировали методом СФ в виде жёлтого и синего КМК. Обе методики позволили получить правильные результаты, однако погрешность результатов анализа в виде

синего комплекса (4–5%) практически в 4 раза меньше погрешности жёлтого КМК (14–18 %). Значения оптической плотности растворов ($< 0,1$) желтого КМК на данном уровне концентраций кремния находятся в области больших погрешностей.

Природные воды содержат большое количество органических веществ (гуминовые и фульвокислоты), которые связывают кремний в комплексы и препятствуют его детектированию методом СФ. Поэтому для разрушения комплексов кремния с ГВ исследовали возможности воздействия УФ и УЗ-полей, фотоактивной системы Фентона ($\text{Fe}/\text{УФ}/\text{H}_2\text{O}_2$), генерирующей гидроксил-радикалы. Оптимальные условия действия полей были подобраны экспериментальным путем: время УЗ – 10 минут, мощность генератора УЗ ванны – 100 Вт; время УФ и $\text{Fe}/\text{УФ}/\text{H}_2\text{O}_2$ – 20 минут.

Исследуемые варианты пробоподготовки применены к анализу природных вод различного происхождения: термальные воды (ТВ) с pH 7,8 и 7,9 и болотные воды (БВ) с pH 4,6–6,7. Для создания системы Фентона вносили только пероксид водорода, поскольку железо входит в химический состав природных вод. Параллельно проводили анализ природных вод методом MS-ISP, позволяющим определять весь растворимый кремний (табл.1).

Таблица 1

Результаты определения концентрации кремния в природных водах различного происхождения после воздействия различных полей и системы Фентона: термальные воды - ТВ; болотные воды – БВ

Объект анализа	$c(\text{Si}), \text{мг/дм}^3$				
	без воздействия	УЗ	УФ	$\text{Fe}/\text{УФ}/\text{H}_2\text{O}_2$	MS-ISP
БВ № 1	$2,6 \pm 0,7$	$3,0 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,4$	$4,2 \pm 0,3$	$3,4 \pm 0,5$
БВ № 2	$8,5 \pm 0,3$	$8,2 \pm 0,5$	$8,4 \pm 0,8$	$8,6 \pm 0,4$	$7,5 \pm 1,1$
БВ № 3	$2,4 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,5$	$2,5 \pm 0,4$	$3,2 \pm 0,4$	$2,7 \pm 0,4$
ТВ № 1	$8,4 \pm 1,1$	$8,9 \pm 0,8$	$9,5 \pm 0,5$	$12,4 \pm 1,8$	$14,3 \pm 2,1$
ТВ № 2	$8,9 \pm 0,4$	$9,8 \pm 0,8$	$9,6 \pm 1,2$	$12,4 \pm 1,6$	$13,9 \pm 2,1$

Результаты анализа ТВ и БВ (табл.1) свидетельствуют, что наиболее эффективной является фотохимическая подготовка природных вод в условиях системы Фентона. Сравнение «средних», полученных независимыми методами, свидетельствует о правильности предложенного способа пробоподготовки.

Вывод. Подобраны условия для определения низких концентраций кремния в воде методом СФ в виде синего КМК. Предложенная методика отличается более высокой чувствительностью и точностью по сравнению с референтной методикой определения кремния методом СФ в виде жёлтого КМК.

Предложен эффективный и экспрессный способ пробоподготовки природных вод для определения содержания растворимого кремния методом СФ, который заключается в фотохимическом разрушении комплексов кремния с гуминовыми веществами и поликремниевых кислот в условиях системы Фентона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матыченков В.В., Аммосова Я. М., Бочарникова Е.А. Метод определения доступного для растений кремния в почвах. Агрохимия. – 1997. - № 1. – С. 76–84.
2. Хустенко Л.А., Захарова Э.А., Фоминцева Е.Е., Иванов Ю.А. / Фотохимическая деструкция ПАВ при определении тяжелых металлов в водах методом инверсионной вольтамперометрии // Завод, лаб. – 1991. – Т.57. - № 8. – С. 1–4.