

电感耦合等离子体发射光谱法测定 石灰石中的游离氧化钙

郭敏, 薛超群

(青海省柴达木综合地质矿产勘查院实验室, 青海 格尔木 816000)

摘要:利用石灰石中游离氧化钙可与蔗糖结合生成溶解度较大的蔗糖钙,而石灰石中的碳酸钙及其它钙盐不与蔗糖起作用的原理,将其进行分离。再通过对仪器分析条件的研究,建立了电感耦合等离子体发射光谱法测定石灰石中游离氧化钙的方法。方法的检出限为 $1.21 \mu\text{g/mL}$,方法的加标回收率在 $97.6\% \sim 100.3\%$ 之间,相对标准偏差($n=11$)小于 1.34% 。方法快速简捷,准确度高。

关键词:电感耦合等离子体发射光谱法;石灰石;游离氧化钙;蔗糖

中图分类号:O657.31

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2019)03-0100-04

石灰石是用途极广的宝贵资源,是现代工业中制造水泥、石灰、电石等的主要原料。在水泥生产中,水泥的质量主要决定于熟料的质量,而熟料中游离氧化钙($f\text{-CaO}$)含量是控制熟料质量的一个重要原因。因为在烧成温度下死烧的 $f\text{-CaO}$ 结构比较致密,水化很慢,水化生成的氢氧化钙体积膨胀 98% ,在硬化水泥石内部造成局部膨胀应力,而对水泥的抗拉强度、抗折强度及安定性都有一定的不良影响,且直接影响建筑质量^[1]。因此,石灰石中 $f\text{-CaO}$ 的测定是非常重要的。

关于氧化钙的测定方法比较多,但石灰石中 $f\text{-CaO}$ 的测定目前还没有国家标准方法可循。常用的测定氧化钙的方法有酸碱滴定法、碘量法、EDTA络合滴定法、EGTA荧光滴定法等^[2-4]。由于石灰石中 $f\text{-CaO}$ 含量较低,若用上述方法测定精密度较差。另有一种甘油酒精法用于熟料及出磨水泥中 $f\text{-CaO}$ 的测定,但此法操作繁冗,耗时耗力^[5]。参考有关文献,建立了ICP-OES测定石灰石中 $f\text{-CaO}$ 的分析方法。利用蔗糖钙易溶于水,而碳酸钙及其它钙盐不溶于水的特性,通过过滤将其分离,用盐酸溶解蔗糖钙^[6-7]。选用谱线Ca(317.933 nm),用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定 $f\text{-CaO}$ 的含量。本方法操

作简便快速,稳定可靠,适用于石灰石、熟料中 $f\text{-CaO}$ 的测定。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

Varian 715-ES型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国瓦里安公司),配有 40 MHz 自激式射频发生器,Varian CCD固体检测器,Sturman-Masters雾化室,玻璃同心雾化器,可拆洗矩管,蠕动泵进样系统(配 0.8 mm 蠕动泵管)。UPDRO-250L/H型优普超纯水处理系统。2D-89-1型落地式往返振荡器。仪器工作参数见表1。

1.2 试剂与标准溶液

HCl为优级纯。蔗糖、氧化钙为化学纯,酚酞为 0.1% 的酒精溶液。实验用水(电阻率大于 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。钙标准储备溶液($1000 \mu\text{g/mL}$),临用时逐级稀释。标准工作溶液为准确移取 10 mL Ca标准储备溶液($1000 \mu\text{g/mL}$)于 250 mL 容量瓶中,然后加入 0.2 g 蔗糖,定容至刻度并摇匀,此溶液($40 \mu\text{g/mL}$)作为标准工作溶液。

收稿日期:2017-04-14;修回日期:2017-06-07

作者简介:郭敏(1985-),男,本科,工程师,主要从事岩矿测试工作。E-mail:guo.1027@163.com。

表1 仪器工作参数
Table 1 The working parameters of instrument

| 工作参数 | 数值 | 工作参数 | 数值 |
|-----------------|-------|----------|---------|
| RF 功率/W | 1 350 | 仪器稳定延时/s | 6 |
| 氩气冷却气流量/(L/min) | 16.0 | 进样延时/s | 16 |
| 氩气辅助气流量/(L/min) | 1.60 | 泵速/rpm | 12 |
| 氩气雾化气流量/(L/min) | 0.70 | 清洗时间/s | 5 |
| 观察高度/mm | 10 | 读数次数/次 | 3 |
| 一次读数时间/s | 5 | 分析线/nm | 317.933 |

1.3 实验方法

准确迅速称取 0.500 0 g 试样于干燥的 250 mL 锥形瓶中,加蔗糖 0.2 g 覆盖在试样表面(减少试样与空气的接触)。投入 15 颗玻璃珠,加入 50 mL 新煮沸后冷却的蒸馏水,立即盖上橡胶塞,置于振荡器上振荡 15 min。打开瓶塞,以中速滤纸过滤,滤液用另一个 250 mL 锥形瓶承接,用水将原锥形瓶及瓶塞洗干净然后水洗滤纸 5 遍。往滤液中滴加 2 滴酚酞指示剂,然后边摇锥形瓶边往滤液中滴加 0.5 mol/L 的盐酸直至红色消失且在 30 s 内不复现。将滤液转移至 250 mL 容量瓶并稀释至刻度,摇匀,待测。按上述操作制备空白液(以不加试样为试剂空白)。准确移取 10 mL Ca 标准储备溶液(1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)于 250 mL 容量瓶中,然后加入 0.2 g 蔗糖,定容至刻度并摇匀,此溶液(40 $\mu\text{g}/\text{mL}$)作为标准分析液。

按表 1 设定仪器工作参数,用蠕动泵提取空白液、标准分析液、试液,软件自动绘制工作曲线求得分析结果。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作参数的选择

影响 ICP-OES 法元素测定灵敏度的因素主

要有辅助气流量、雾化气流量和 RF 功率等。又由于本法中的样品溶液引入了蔗糖,必须充分考虑有机物对样品分析以及仪器运行的影响。样品溶液中的有机物会降低溶液的粘度和表面张力,提高雾化效率,进入等离子体中的样品量会较多。而且有机样品直接导入 ICP 放电,有机物分解时吸收较大能量会改变等离子体组成,影响等离子体的稳定性,故应加大 RF 功率。但由于 RF 功率增加会使等离子体温度升高,因此应适当增加冷却气流量。有机物的导入容易使注射管形成积炭,故应采用较高的辅助气流量,同时通过降低蠕动泵速和雾化气流量来减小进样量,保持等离子体的稳定性。采用加入了适量蔗糖的 Ca 标准溶液(20 $\mu\text{g}/\text{mL}$)分别测试了不同辅助气流量、雾化气流量和 RF 功率下仪器的运行状况。试验表明,选择辅助气流量为 1.60 L/min,雾化气流量为 0.70 L/min,冷却气流量为 16.0 L/min,泵速为 12 r/min 时,等离子体稳定性较好,仪器运行正常。在此前提下试验了 RF 功率对 Ca(317.933 nm)的强度和信噪比的影响,结果见图 1 和图 2。Ca(317.933 nm)的强度随 RF 功率的增加而增大,但 RF 功率超过 1 350 W 后信噪比开始下降,综合考虑,本法选择的 RF 功率为 1 350 W。

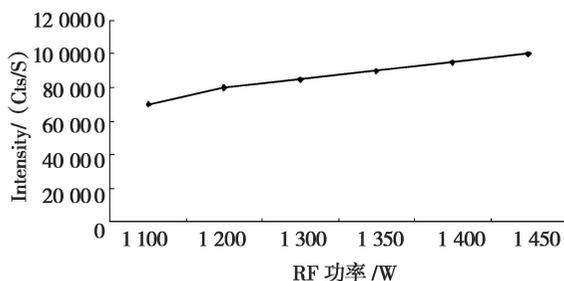


图 1 RF 功率对 Ca(317.933 nm)强度的影响

Fig. 1 Effect of RF power on intensity of Ca (317.933 nm)

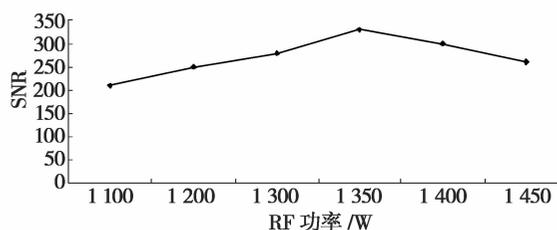


图 2 RF 功率对 Ca(317.933 nm)信噪比的影响

Fig. 2 Effect of RF power on SNR of Ca (317.933 nm)

2.2 蔗糖及基体的干扰

以往分析含有机物的样品都需要先通过灰化、微波消解或加入有机溶剂稀释对样品进行预处理,操作繁琐^[8]。本方法中所用的 Varian 715-ES 型电感耦合等离子体发射光谱仪配备了 40MHz 自激式射频发生器,在最佳的工作条件下直接进样对含蔗糖浓度低于 1% 的样品溶液进行测定,仪器运行良好。在五份 Ca 标准溶液(40

$\mu\text{g}/\text{mL}$)中分别加入不同量的蔗糖并测试 Ca 的回收率,结果见表 2,回收率均在 95% 以上,结果表明蔗糖的适量引入(引入量少于 2 g)对样品分析基本没有影响。石灰石的主要成分为二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁、氧化镁、碳酸钙及其它钙盐。由于这些成分不溶于水且不与蔗糖反应,在样品处理中经过滤与 f-CaO 分离开来,对 f-CaO 的测定基本上没有影响。

表 2 蔗糖对 Ca 测定的影响

Table 2 Effect of sucrose on the determination of Ca

| Ca 浓度/(mg/L) | 蔗糖加入量/g | Ca 测得量/(mg/L) | Ca 的回收率/% |
|--------------|---------|---------------|-----------|
| 40.0 | 0.05 | 39.26 | 98.18 |
| | 0.10 | 38.92 | 97.30 |
| | 0.20 | 38.86 | 97.15 |
| | 0.50 | 38.52 | 96.30 |
| | 1.00 | 38.16 | 95.40 |

2.3 方法的检出限、精密度和回收率

空白溶液测定 12 次,结果的 3 倍标准偏差对应的浓度作为方法检出限($L_D = 1.21 \mu\text{g}/\text{mL}$)。取样品 1、2、3 号,按本实验方法进行精密度及加

标回收实验,由表 3 可知,方法的相对标准偏差(RSD, $n = 11$)小于 1.34%,加标回收率为 97.6%~100.3%,说明本方法准确可靠,适用于石灰石中游离氧化钙的快速测定。

表 3 精密度及加标回收率实验结果

Table 3 Results of precision and recovery tests

| 样品编号 | Ca 测定 平均值/(mg/L) | RSD /% | Ca 加入量 /(mg/L) | Ca 测定总值 /(mg/L) ^a | 回收率 /% |
|------|---------------------|-----------|-------------------|---------------------------------|-----------|
| 1 | 13.62 | 1.33 | 10.00 | 23.05 ± 0.25 | 97.6 |
| 2 | 25.26 | 0.98 | 20.00 | 44.62 ± 0.20 | 98.6 |
| 3 | 40.80 | 1.26 | 40.00 | 81.04 ± 0.33 | 100.3 |

^a平均值 ± 标准偏差

2.4 样品分析

使用本法和酸碱滴定法对样品进行分析,由

表4 样品测定

Table 4 Analytical results of elements in sample

| 样品编号 | 本方法测定值/% | 酸碱滴定法测定值/% |
|------|----------|------------|
| 1 | 0.68 | 0.66 |
| 2 | 1.26 | 1.21 |
| 3 | 2.04 | 1.96 |

表3 比对结果可以看出,本方法与酸碱滴定法的测定结果是相吻合的。

3 结 语

1)用 ICP - OES 测定石灰石中游离氧化钙的含量,结果令人满意。与酸碱滴定法相比,建立的方法具有分析速度快、结果准确性高、操作方便快捷等优点。

2)在样品处理过程中,蒸馏水必须是新煮沸而冷却了的,普通蒸馏水中含 CO_2 能影响测定,热蒸馏水会使蔗糖与钙生成溶解度较小的蔗糖三钙 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 3\text{CaO}$) 使结果偏低^[6]。

3)氧化钙极易吸收水分和二氧化碳,因此操作过程中应尽可能使样品与空气隔绝。

4)锥形瓶应事先烘干,蒸馏水一次迅速加入,立即振荡,以防止结块。如遇有结块现象,应重新取样测定,否则结果偏低。

参考文献:

- [1] 刘红贵. 水泥生产中游离氧化硅对游离氧化钙的影响及处理措施[J]. 中国高新技术企业, 2009, 8: 1 - 2.
- [2] 谢洪坤. 生石灰中有效钙的测定[J]. 化学世界, 1957, 11: 516 - 517.
- [3] GB/T 15057. 2 - 1994, 化工用石灰石化学分析方法: EDTA 络合滴定法测定氧化钙含量[S].
- [4] 张平建, 魏恩双, 王淑品. 应用 EGTA 荧光滴定法快速测定白灰中有效氧化钙[J]. 莱钢科技, 2008, 2: 64 - 65.
- [5] GB/T 176 - 2008, 水泥化学分析方法: 甘油酒精法测定水泥中的氧化钙[S].
- [6] 余仲建. 简明有机化学实验指南[M]. 北京: 商务印书馆, 1954: 109 - 110.
- [7] 陈国恩, 吴祥顺. 蔗糖法联合测定有效氧化钙及伴生氧化镁[J]. 分析化学, 1978, 5: 23 - 24.
- [8] GB/T 24794 - 2009, 照相化学品有机物中微量元素的分析[S].

Determination of Free Calcium Oxide in Limestone by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry

GUO Min, XUE Chao-qun

(Laboratory of Chaidamu Integrated Institute of Geology and Mineral Exploration, Golmad, 816000, China)

Abstract: Using limestone in the free calcium oxide can be generated with greater solubility of sucrose sugar with calcium, and calcium carbonate in limestone and other calcium does not work with the principle of sucrose, we separated free Calcium oxide based on this principle. A method for determination of free calcium oxide in Limestone by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry was established with analysing condition of instruments. The detection limit for the method was 1.21 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Tests for recovery were made by standard addition method, giving values of recovery in the range of 97.6% ~ 100.3% with RSD'S (n = 11) less than 1.34%. The method is quick and accurate.

Key words: Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry; Limestone; Free calcium oxide; Sucrose