

石灰岩中游离二氧化硅含量测定的方法改进

李文广*, 唐 杨, 李 娜

(吉林省第五地质调查所, 长春 130500)

摘 要: **目的** 研究并改进石灰岩中游离二氧化硅的检测方法(磷酸溶解重量法), 以提高分析测试质量和检测效率。**方法** 采用石墨消解仪加热分离游离二氧化硅, 偏硼酸锂熔融, 电感耦合等离子体光谱法测定石灰岩中游离二氧化硅的含量。**结果** 经过国家石灰岩成分分析标准物质试验验证, 方法的检出限为 0.042%, 相对标准偏差为 1.62%~3.86%, 相对误差为 0.59%~1.24%, 能够满足石灰石样品的测试质量要求。**结论** 方法可操作性强、测试成本低、分析效率高、数据准确可靠、适用于批量样品的检测。

关键词: 石灰岩; 石墨消解仪; 游离二氧化硅; 电感耦合等离子体发射光谱法

0 引 言

石灰岩用途很广, 易于开采, 是国民经济各部门以及人民生活中必不可少的原料, 也是广泛应用于冶金、建材、化工、农业等部门的重要工业原料。而游离二氧化硅是石灰岩的主要成分之一, 其含量对石灰岩的用途和性质有着至关重要的影响。目前石灰岩中游离二氧化硅含量的测定方法主要有焦磷酸重量法^[1-4]、红外分光光度法^[5-6]、电极法^[7]等。在检测方法的选择上多数实验室采用焦磷酸重量法进行游离二氧化硅含量的检测, 但此方法样品分解装置繁琐, 不便于操作, 保温效果差, 消解样品少, 且用重量法差减测定游离二氧化硅流程长, 对环境稳定性要求高, 不利于结果的测定和批量检测。红外分光光度法检测游离二氧化硅含量时, 样品的颗粒度、锭片的均匀度、样品量的大小对检测结果均有一定影响, 不利于批量样品检测且检测结果的稳定性较差; 电极法采用焦磷酸溶解样品氟离子电极测定, 对环境温度和分析操作要求较高、测试范围小、有电极钝化和离子干扰等问题, 导致电极法测试结果稳定性和准确度差。本文通过对现有的游离二氧化硅检测方法的研究和实验探讨, 以建立一种新的游离二氧化硅的检测方法, 旨在克服现有方法的不足, 提高检测的准确性。

1 材料与方法

1.1 实验原理

浓磷酸在加热时能溶解硅酸盐岩石矿物, 但对岩石矿物中

的游离二氧化硅的溶解度很小^[8]。通过一定的条件可以使游离二氧化硅和硅酸盐岩石矿物分离开, 然后用无水偏硼酸锂熔融^[9]分解, 用王水溶液溶解熔盐, 准确加入内标元素镉, 以消除基体干扰和仪器波动, 通过电感耦合等离子体发射光谱仪测定游离二氧化硅含量。

1.2 试剂和材料

二级水; 磷酸(1.70 g/mL, 西陇科学, 500 mL/瓶); 氟硼酸(1.84 g/mL, 西陇科学, 500 mL/瓶); 硝酸溶液(1+1); 甲基红指示剂(2 g/L, 天津市光复精细化工研究所, 25 g/瓶); 王水(5+95); 无水偏硼酸锂(阿拉丁生化科技股份有限公司, 100 g/瓶); 氩气($\geq 99.996\%$); 镉内标溶液(100 $\mu\text{g/mL}$, 使用市售有证镉标准溶液 1 mg/mL, 通过分取, 王水稀释配置); 二氧化硅标准溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$, 使用市售有证二氧化硅标准溶液); 石灰岩成分分析标准物质 GBW07105a、GBW07107、GBW07108。

1.3 仪器设备

电感耦合等离子体发射光谱仪(ICAP6300, 美国赛默飞); 石墨消解仪(SH220F, 海能未来科技集团); 石墨坩埚; 马弗炉(JK-SX2-12-10N, 上海精学科学仪器有限公司); 分析天平(BSA224S, 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司)

1.4 实验过程

1.4.1 方法的改进

焦磷酸重量法^[3]中到的试剂分解装置, 需要根据实际自行设计制作, 外层保温罩使用不锈钢板制成, 内架使用不锈钢

* 通信作者: 李文广, 实验测试工程师、实验室技术负责人, 研究方向为地质、农业土壤等方面样品的分析测试研究。E-mail: 837622579@qq.com

丝，炉罩周围用石棉布保温，而且需要外接调压器。该实验装置不容易制作，占用空间大，操作局限，且制作尺寸与所用器具不能完美贴合，加热时温度不好控制并且温度容易溢出，影响实验结果；石棉布加热过程中容易产生异味且对身体有害；一次只能溶解几个样品，不利于大批样品的分析测试。本文采用海能未来科技集团 SH220F 型石墨消解仪代替了自制实验装置，石墨消解仪采用立体环绕加热，样品各部位受热均匀，防止了热量的散失；炉内平均温差小，样品消解效果一致性好，热传导效率高；炉内温度连续可调，可控温度恒定，仪器操作简单，可同时分解 20 个样品，大大提高工作效率。

石灰岩中的游离二氧化硅含量普遍偏低，用重量法差减计算游离二氧化硅需要用到氢氟酸。氢氟酸有毒，且有强腐蚀性。此外重量法恒重操作时间较长，对环境稳定性要求高，误差较大，不能保证样品分析测试的时效性，也不适用含量较低的样品的检测。本方法采用无水偏硼酸锂熔剂熔融分解样品，在样品中准确加入内标元素，通过电感耦合等离子体发射光谱法测定样品中的游离二氧化硅含量。

1.4.2 实验步骤

准确称取 1 g 试样(精确至 0.1 mg)置于预先洗净烘干的样品消煮管中，沿着消煮管壁加入 30 mL 磷酸。设置石墨消解仪温度 320℃，温度稳定后将消煮管架放置到石墨消解仪上加热，保持温度 40 min。取下消煮管架，冷却至 50~60℃，再加入 70~80℃ 的热水 150 mL 左右，加入 10 mL 氟硼酸，搅拌均匀后，在 50℃ 水浴中保持 30 min(中间搅拌 2 次)，取下。

用致密滤纸趁热用过滤，将烧杯中沉淀全部转移到滤纸上，擦净玻璃棒和烧杯，用热水冲洗干净后，再继续冲洗 10~15 次。然后用热硝酸铵溶液洗至滤纸不显酸性(用甲基红指示剂检验)。

将沉淀移至石墨坩埚中，放置马弗炉中低温灰化后加入 0.4 g(精确至 1 mg)偏硼酸锂，充分混匀，将石墨坩埚置于瓷坩埚中，放到已升温至 1000℃ 马弗炉中，加热 15 min。

准备 100 mL 烧杯装入 30 mL 王水溶液(5+95)，从马弗炉中取出石墨坩埚趁热将熔融物倒入王水中，熔盐溶解完全后转移至 50 mL 容量瓶中，用王水(5+95)稀释定容，摇匀，每批样品分析应同时进行双份空白试验，20% 的平行分析和 2 个同岩性的有证国家标准物质进行验证，空白试验与样品应采用相同试剂，相同步骤，同时进行。分取 5 mL 制备好的溶液，准确加入 1.00 mL 镉内标溶液，用王水溶液定容至 10 mL，摇匀，待测。

分别吸取 1000 μg/mL 二氧化硅标准溶液 0.00、0.10、0.50、2.00、5.00、10.00、20.00 mL 于 50 mL 容量瓶中，准确

加入 5.00 mL 镉内标溶液，用王水定容到刻度，摇匀，即得 0.00、2.0、10.0、40.0、100.0、200.0、400.0 μg/mL 二氧化硅标准系列溶液。

将二氧化硅标准系列溶液由低浓度到高浓度依次导入电感耦合等离子体发射光谱仪，按照仪器参考测量条件测量发射强度。以二氧化硅标准系列质量浓度为横坐标，发射强度值为纵坐标，建立目标元素的校准曲线，标准曲线一次拟合的相关系数应大于 0.999。

用电感耦合等离子体发射光谱仪采用以下条件(见表 1)绘制曲线测定样品中的游离二氧化硅含量，分析者应能熟练操作电感耦合等离子体发射光谱仪，了解基体和背景干扰，并能进行正确校正，分析者应监控整个样品测试过程中的内标强度以及目标元素与内标信号强度比，内标信号绝对值应保持在标准空白强度值的 80%~120%，如超出范围，应分析并查明原因。

表 1 电感耦合等离子体发射光谱仪参考工作条件

仪器参数	设定值
ICP 功率(W)	1150
冷却气流量(L/min)	15.0
辅助气流量(L/min)	0.5
雾化器压力(kPa)	280
泵速(r/min)	50

2 结果与分析

2.1 方法检出限和测定下限

本研究选用了石墨消解仪进行样品中游离二氧化硅的分离，用偏硼酸锂熔融进行样品消解，王水溶解熔盐后加入镉内标溶液消除仪器波动和基体干扰，用电感耦合等离子体光谱法进行样品测定。按照改进后的样品分析步骤，重复进行 7 次空白试验，将每次测定结果换算成样品中的浓度或含量，计算 7 次平行测定结果的标准偏差，计算出方法检出限和测定下限，结果见表 2。方法的检出限为 0.0423%，测定下限为 0.169%，要比原检测方法的测定下限低很多，更适用于石灰岩中游离二氧化硅含量的检测。

2.2 方法精密度和正确度

用石灰岩成分分析标准物质 GBW07105a、GBW07107、GBW07108 三个标准物质按照改进后的样品分析步骤，每个标准物质平行试验 6 次，分别计算每个标准物质样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差、相对误差，结果见表 3。得出方法的相对标准偏差在 1.62%~3.86%，相对误差在 0.59%~1.24%，结果能够满足石灰岩岩石的分析测试质量要求。

表 2 方法的检出限和测定下限

序号	浓度(%)	标准偏差	检出限(%)	测定下限(%)
1	0.08	0.01345	0.0423	0.169
2	0.09			
3	0.10			
4	0.11			
5	0.09			
6	0.08			
7	0.07			

表 3 方法的精密度和正确度

序号	GBW03105a	GBW07107	GBW07108
1	0.64	0.96	1.98
2	0.68	1.04	2.04
3	0.65	1.03	1.96
4	0.67	0.99	2.00
5	0.68	1.06	2.04
6	0.65	0.98	1.99
平均值	0.66	1.01	2.00
标准偏差	0.0172	0.0390	0.0325
相对标准偏差 %	2.60	3.86	1.62
相对误差 RE%	1.24	1.00	0.59

3 讨论与结论

本文通过对石灰岩中游离二氧化硅方法的研究探讨，在对现有方法的研究和改进，建立了新的检测方法，利用石墨消解仪对游离二氧化硅分离，偏硼酸锂熔融分解样品，以镉元素做内标，电感耦合等离子体发射光谱法测定石灰岩中的游离二氧化硅，通过国家有证标准物质验证。改进后的方法的检出限、测定下限、精密度和正确度能够满足《地质矿产实验室测试质量管理规范第 3 部分：岩石矿物样品化学成分分析》(DZ/T 0130.3—2006)^[10]中对石灰岩岩石分析测试的质量要求，相比传统的焦磷酸重量法、红外分光光度法、电极法改进后的方法的检出限和测定下限更低，稳定性更好。该方法具有操作简便、测试成本低、分析效率高等优点，适合实验室进行批量检测，能够提高分析测试的工作效率和数据质量，对石灰岩样品中游离二氧化硅的分析测试有较好的应用前景。

参考文献

[1] 中国国家标准化管理委员会.石灰岩化学分析方法 游离二氧化硅量测定:GB/T 14840—2010[S].北京:中国标准出版社,2010.

[2] 龚丽芳.矿石中游离二氧化硅的测定方法研究[J].世界有色金属,2018,(04):291-292.

[3] 雷萍,蒲志,陈伟.灰岩中的游离二氧化硅的化合物相分析方法的探讨[J].福建分析测试,2011,20(05):33-35.

[4] 耿轲,黄弘毅,柴红艳.焦磷酸法测定粉尘中游离二氧化硅的方法优化和改进[J].分析仪器,2023,(06):68-71.

[5] 吴玮涛,郑迪,王馨,等.红外分光光度法测定矿尘中游离二氧化硅的含量方法探究[J].安全生产与监督,2018,(02):22-25.

[6] 姚科伟,陈云飞,章巧林,等.红外分光光度法测定粉尘中游离二氧化硅的含量[J].化学分析计量,2009,18(06):49-51.

[7] 李增文,杜庆洋.岩石及粉尘中游离二氧化硅的测定[J].商丘师专学报,2000,16(02):94-96.

[8] 郑大中,郑若锋.矿石中游离二氧化硅的快速物相分析[J].四川化工与腐蚀控制,2002,(03):4-10.

[9] 中国国家标准化管理委员会.硅酸盐岩石化学分析方法第 31 部分:二氧化硅等 12 个成分量测定偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法:GB/T14506.31—2019[S].北京:中国标准出版社,2019.

[10] 中华人民共和国国土资源部.地质矿产实验室测试质量管理规范第 3 部分:岩石矿物样品化学成分分析:DZ/T0130.3—2006[S].北京:中国标准出版社,2006.