

电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法 测定石灰石中5种氧化物含量

王树英¹ 左文家¹ 郭雅尘¹ 刘显智¹ 牛秀梅¹ 朱雷¹
朱哲¹ 王爽¹ 白杉^{1,2*}

(1 锦州市产品质量监督检验所 国家光伏材料质量监督检验中心, 辽宁 锦州 121000;
2 北京大学 化学生物学与生物技术学院, 深圳 518055)

摘要 建立了电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定石灰石样品中5种氧化物氧化镁(MgO)、三氧化二铁(Fe_2O_3)、二氧化硅(SiO_2)、氧化锰(MnO)、三氧化二铝(Al_2O_3)含量的方法。先将样品与无水碳酸钠和四硼酸钠高温熔融后,再用盐酸进行消解可以很好地溶解石灰石样品。选择Mg 285.21 nm、Fe 238.20 nm、Si 251.61 nm、Mn 257.61 nm、Al 396.15 nm为分析谱线,采用空白校正的方法校正基体的影响。在选定的实验条件下,各元素标准曲线的线性相关系数均不小于0.999,测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=6$)在1.8%~2.4%,各测定元素的加标回收率也在94%~105%。按照实验方法将各元素测定结果与5种国家标准测定方法得出的结果进行比对,准确度、精密度、回收率均在理想范围内。结果表明,所建立的方法可以满足石灰石中5种元素联测的要求,并且更加快速、准确。

关键词 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES);石灰石;氧化物;联测

中图分类号: O657.31; TH744.11 **文献标志码**: A **文章编号**: 2095-1035(2019)03-0017-06

Determination of Five Oxides in Limestone by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

WANG Shuying¹, ZUO Wenjia¹, GUO Yachen¹, LIU Xianzhi¹, NIU Xiumie¹, ZHU Lei¹,
ZHU Zhe¹, WANG Shuang¹, BAI Shan^{1,2*}

(1. National Quality Supervision and Inspection Center for Photovoltaic Material, Jinzhou, Liaoning 121000, China;
2. School of Chemical Biology & Biotechnology, Peking University, Shenzhen, Guangdong 518055, China)

Abstract Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) has been used to determine magnesium oxide (MgO), ferric oxide (Fe_2O_3), silicon dioxide (SiO_2), manganese oxide (MnO) and aluminum oxide (Al_2O_3) contents in the limestone. After being fused with anhydrous sodium carbonate

收稿日期: 2019-01-10 **修回日期**: 2019-02-26

作者简介: 王树英, 女, 工程师, 主要从事金属、无机非金属材料中的痕量杂质元素分析研究。E-mail: 515090097@qq.com

* **通信作者**: 白杉, 男, 博士, 主要从事无机非金属材料合成研究。E-mail: baishan@pkusz.com

本文引用格式: 王树英, 左文家, 郭雅尘, 等. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定石灰石中5种氧化物含量[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(3): 17-22.

WANG Shuying, ZUO Wenjia, GUO Yachen, et al. Determination of Five Oxides in Limestone by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(3): 17-22.

and sodium tetraborate at high temperature, the limestone sample can be well dissolved by acid hydrolysis with hydrochloric acid. The analytical spectral lines Mg 285.21 nm, Fe 238.20 nm, Si 251.61 nm, Mn 257.61 nm and Al 396.15 nm were selected respectively as analytical spectral lines. The effect of matrix is corrected by blank correction. Under the selected experimental conditions, the linear correlation coefficients of calibration curves of elements were all not less than 0.999 within the linear range. The relative standard deviation (RSD, $n=6$) of the test results were between 1.8% and 2.4%, and the labeled recovery of each measurement element was between 94% and 105%. In accordance with the experimental method, the test results of each element were compared with the results obtained by the five national standard test methods, and the accuracy, precision and recovery were within the ideal range. The results show that this method can meet the requirements of simultaneous measurement of five elements in limestone, and is more rapid and accurate. The study demonstrates the method will also play an important role in the analysis and characterization of limestone materials.

Keywords inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES); limestone; oxides; simultaneous determination

前言

石灰石属于碳酸盐类岩石,主要成分为碳酸钙(CaCO_3),其特点是 CaO 含量高,其余组分含量都较低。石灰和石灰石大量用于建筑材料、工业原料,它可直接加工成石料或烧制成生石灰(CaO),生石灰吸潮或加水可制成熟石灰,其主要成分是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,熟石灰经调配成石灰浆、石灰膏等,用作涂装材料和砖瓦黏合剂。另外,在钢铁冶金企业中石灰石主要用于炼铁时造渣。在能源、化工、冶金等工业的烟气脱硫工艺中,石灰石因其产量丰富并且价格低廉,被广泛用作脱硫剂。然而不同产地的石灰石品质差异较大,特别是其中 Si、Fe、Al、Mg 等杂质元素的存在直接影响着脱硫工艺中石灰石的反应活性和整个系统的脱硫效率^[1-2]。因此,需要及时准确地对石灰石中的多种矿物杂质元素进行测定。

近年来,随着科学技术的进步和社会经济的高速发展,快速有效的仪器分析方法得到广泛应用。关于石灰石测定方面的报道有化学滴定法^[3-5]、X-射线荧光光谱法^[6-7]、原子吸收光谱法等,化学方法和火焰原子吸收法,每次只针对一种元素,操作复杂,分析周期长^[8]。而 X 射线荧光光谱法尽管能同时测定石灰石中几种特定的元素^[9-12],但硼酸盐熔融制样技术有较大难度,不易操作。目前,电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 法被广泛应用于多元素的同时测定,具有灵敏度高,检测限低,测定范围广,快速等优点^[13-14],十分适用于石灰石中多种杂质元素的联测,本方法同时测定了石灰石中 Mg、Fe、Si、Mn 和 Al 5 种元素,并且通过特定的方法消

除了酸溶解样品过程中带入的元素干扰,可成功地用于石灰石标准样品的定值分析和常规样品的例行分析,解决了一样多法的测定问题。

1 实验部分

1.1 实验仪器

Optima8000 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, 美国 PerkinElmer 公司), SX2-10-12N (50~1 100 °C) 马弗炉 (上海度玛机电科技有限公司)。

1.2 主要试剂

无水碳酸钠(Na_2CO_3 , 优级纯, 天津市化学试剂三厂), 四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 优级纯, 天津市东丽区天大化学试剂厂), 盐酸(HCl, 优级纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司), 实验室自制纯水(一级水)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

称取 0.20 g (精确至 0.000 1 g) 石灰石试样、0.8 g 无水碳酸钠和 0.4 g 四硼酸钠于铂金坩埚中, 用铂金丝或不锈钢丝充分混匀, 在 800~900 °C 的高温马弗炉中预熔。预熔后再将坩埚放入 1 020 °C 的高温马弗炉中熔融 15~20 min, 取出, 待温度降至室温。用纯水洗净坩埚外壁及底部, 将坩埚放在 250 mL 烧杯中加入煮沸的纯水约 100 mL, 缓慢加入 20 mL 盐酸, 待熔块全部溶解, 用纯水将坩埚冲洗干净, 取出。将烧杯内的溶液移入 200 mL 单刻度容量瓶中, 用纯水稀释至刻度, 混匀, 即得样品原液。

1.3.2 待测溶液的制备

量取 10 mL 样品原液定容至 100 mL 单刻度容量瓶中即得待测溶液。

1.3.3 空白溶液的配制

称取约 0.8 g 无水碳酸钠和 0.4 g 四硼酸钠,放入铂金坩埚中,用铂金丝或不锈钢丝充分混匀,其它步骤同样品前处理,先得到空白原液 200 mL,再量

取 10 mL 空白原液定容至 100 mL 单刻度容量瓶中,得到空白溶液。

1.4 混合标准溶液的配制

分别量取 10 mL 空白原液于 7 个 100 mL 容量瓶中,按表 1 加入 5 种被测元素的标准溶液,用纯水定容,摇匀即得。

表 1 各被测元素标准溶液的加入量
Table 1 Addition volume of the tested elements standard solution

元素	标准溶液浓度/(mg·L ⁻¹)	加入标准溶液体积/mL								元素含量测定范围/%
Mg	100	0	0.1	0.2	0.4	0.8	1.6	3.2		0.1~3.2
Fe	100	0	0.1	0.2	0.4	0.8	1.6	3.2		0.1~3.2
Si	100	0	0.1	0.2	0.4	0.8	1.6	3.2		0.1~3.2
Mn	100	0	0.1	0.2	0.4	0.8	1.6	3.2		0.1~3.2
Al	100	0	0.1	0.2	0.4	0.8	1.6	3.2		0.1~3.2

1.5 仪器参数设置

ICP-OES 仪的主要最佳工作参数:雾化器气体流量 0.55 L/min,等离子体射频功率 1 300 W,等离子体气体流量 12 L/min,辅助气体流量 0.2 L/min,泵流量 1.5 mL/min,样品进样读数延迟时间 30 s,重复次数 2 次。

1.6 元素含量转变成氧化物含量转换系数

元素与氧化物含量的转换系数见表 2。

表 2 元素与氧化物含量的转换系数

Table 2 Conversion coefficient of element content to oxide content		
元素	氧化物	转换系数
Mg	MgO	1.658 3
Fe	Fe ₂ O ₃	1.429 7
Si	SiO ₂	2.139 3
Mn	MnO	1.291 2
Al	Al ₂ O ₃	1.889 5

1.7 样品测定

在选定的工作条件下,首先测试系列混合标准溶液,以待测元素浓度为横坐标,吸收强度为纵坐标进行线性回归,绘制元素标准工作曲线,计算线性相关系数,相关系数(R)必须大于 0.999。再根据标准工作曲线测试样品中各元素的含量,并根据转换系数换算成氧化物含量。

2 结果与讨论

2.1 基体效应

石灰石试样在熔融的过程中会被掺入大量的钠盐和硼盐等干扰元素,这些盐类又会严重影响各目标元素测定结果的准确性和稳定性,因此固体熔剂

的用量就需要得到严格的控制,既要能最大限度地降低对测试的影响又要能使样品完全溶解。在本实验中,当使用 0.8 g 无水碳酸钠和 0.4 g 四硼酸钠时能够完全溶解石灰石试样,并且引入的钠盐和硼盐也较少,尽可能地降低了对目标元素的测试影响。

待测溶液的酸浓度会影响待测目标元素的发射强度。待测溶液所含酸浓度越大,元素的发射强度就会下降越明显,导致对测试的结果影响越大,并且酸浓度太大也会对测试仪器产生损伤,因此实验中酸溶解所用到的酸种类就显得尤为重要。在实验中,为了降低酸浓度对测试的影响,使用化学干扰最弱的盐酸进行酸溶解样品,可以提高测试的准确度。

除了控制干扰元素的引入,采用基体匹配方法可以有效消除基体效应^[15]。实验中配制样品空白溶液时,一定要加入除了试样之外的所有试剂,并且等量,所有处理步骤与试样处理步骤相同,而且必须使用空白溶液作为基底配制标准溶液,在配制标准曲线各浓度点时,分别加入相同体积(10 mL)的空白原液。

2.2 分析谱线的选择

样品中的干扰组分的光谱信号可能会与待测元素的光谱信号发生重叠,从而会导致测定结果出现偏差。而且实验中是对 5 种元素进行同时测量,为了避免各个元素间的相互影响就需要对各元素的分析谱线进行筛选和优化。结合仪器谱线库提供的各个谱线的特点,最终选择干扰小、强度高、灵敏度好以及稳定性高的谱线作为各元素的分析谱线,见表 3。通过选定的各元素的最佳分析谱线进行测定,可以显著降低各元素之间的干扰效应。

表 3 各元素分析波长

元素	波长/nm
Mg	285.21
Fe	238.20
Si	251.61
Mn	257.61
Al	396.15

2.3 标准曲线和检出限、定量下限

在选定的仪器参数下,对 5 种元素的混合标准溶液系列进行测定,以各元素的浓度为横坐标,相对应分析谱线的发射强度作为纵坐标,绘制各元素的标准曲线,其线性范围、线性回归方程以及相关系数见图

1。在相同条件下对空白样品重复测定 10 次,取 3 倍标准偏差作为方法检出限(DL),以 10 倍标准偏差作为元素检测到的定量下限(QL),结果见表 4。

2.4 准确度实验

利用实验方法对石灰石标准物质 GBW07215a 和 GBW07214 进行测定,测定结果见表 5。将测定结果与标准值和其它国家标准方法(GB/T3286.1—2012、GB/T3286.4—2012、GB/T3286.2—2012、GB/T3286.3—2012、GB/T3286.5—2014)测定值进行对比验证,对比结果见表 6,采用本方法所测得各元素氧化物的分析结果与标准值吻合度良好。

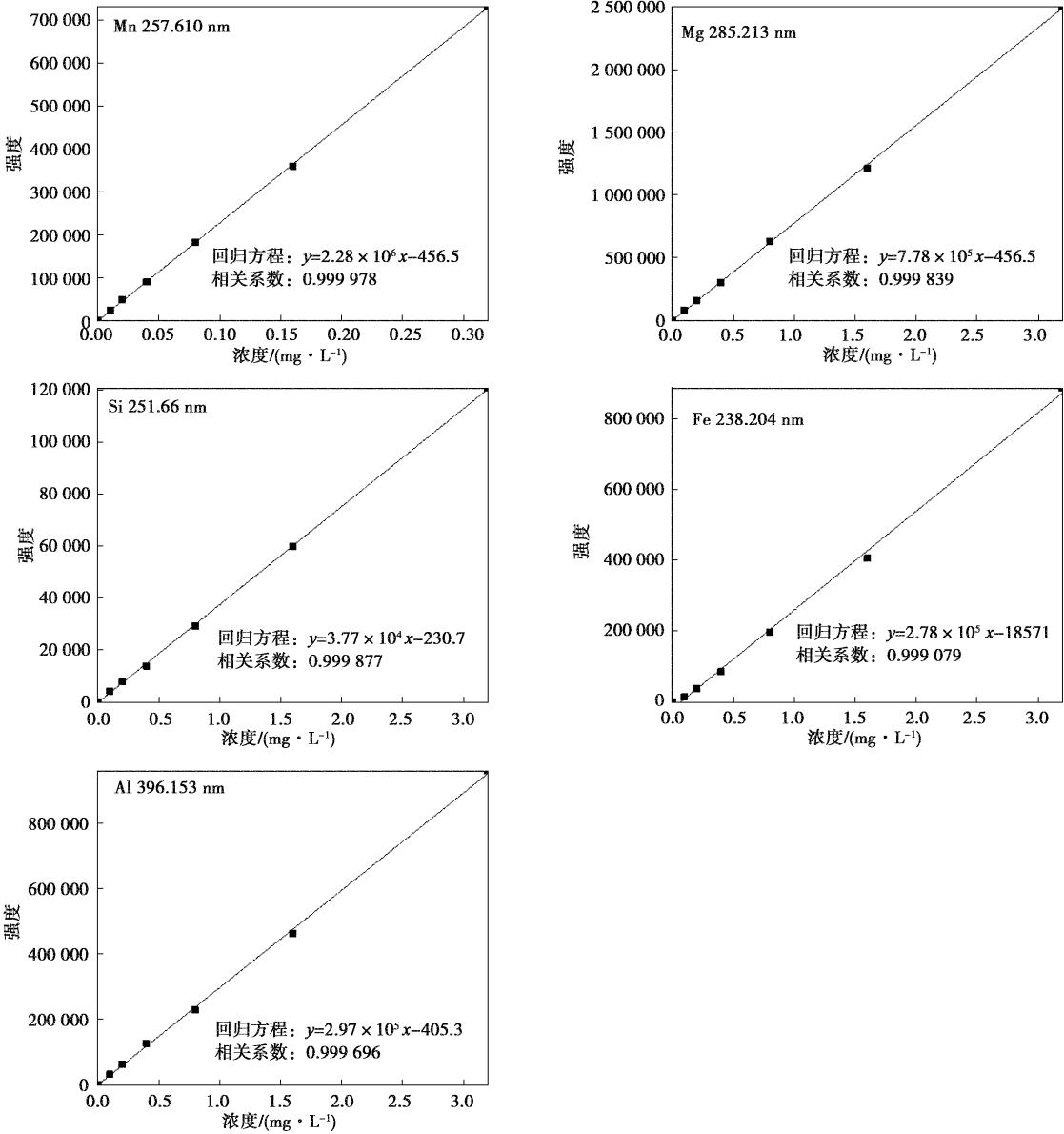


图 1 线性回归方程,相关系数

Figure 1 Linear regression equation, correlation coefficient

表 4 方法检出限、定量下限

Table 4 Detection limit and lower limit of quantitation

元素	检出限/(mg·L ⁻¹)	定量下限/(mg·L ⁻¹)
Mg	0.001 5	0.005 2
Fe	0.007 5	0.025 0
Si	0.010 3	0.034 5
Mn	0.003 6	0.012 1
Al	0.002 0	0.006 3

表 5 石灰石标准物质中 MgO、Fe₂O₃、SiO₂、MnO、Al₂O₃ 测定结果

Table 5 Determination results of MgO, Fe₂O₃, SiO₂, MnO and Al₂O₃ contents in the limestone

氧化物	样品编号	样品称样量 <i>m</i> /g	样品浓度/(mg·L ⁻¹)	分取比 <i>r</i>	计算公式	测定结果/%	平均值/%	偏差/%	
MgO	GBW	0.202 5	1.373	10/200	$x\% = \frac{M \times 100 \times 10^{-2}}{m \times r} \times 1.6583$	2.249	2.26	0.026	
	07215a	0.204 2	1.401			2.275			
	GBW	0.200 1	0.399	10/200		0.661	0.66	0.008	
	07214	0.204 1	0.402			0.653			
Fe ₂ O ₃	GBW	0.202 5	0.314	10/200	$x\% = \frac{M \times 100 \times 10^{-2}}{m \times r} \times 1.4297$	0.443	0.444	0.002	
	07215a	0.204 2	0.318			0.445			
	GBW	0.200 1	0.205	110/200		0.293	0.30	0.007	
	07214	0.204	0.214			0.300			
SiO ₂	GBW07215a	0.202 5	0.845	10/200	$x\% = \frac{M \times 10^{-2}}{m \times r} \times 2.1393$	1.785	1.78	0.002	
		0.204 2	0.851			1.783			
	GBW07214	0.200 1	0.148	10/200		0.316	0.32	0.017	
		0.204 1	0.159			0.333			
Al ₂ O ₃	GBW07215a	0.202 5	0.396	10/200	$x\% = \frac{M \times 10^{-2}}{m \times r} \times 1.8895$	0.739	0.75	0.018	
		0.204 2	0.409			0.757			
	GBW07214	0.200 1	0.011	10/200		0.020 8	0.022	0.0014	
		0.204 1	0.012			0.022 2			
MnO	GBW07215a	0.202 5	0.010	10/200	$x\% = \frac{M \times 10^{-2}}{m \times r} \times 1.2912$	0.012 7	0.013	0.0001	
		0.204 2	0.010			0.012 6			
	GBW07214	0.200 1	0.012	10/200		0.015 5	0.016	0.0013	
		0.204 1	0.013			0.016 8			

表 6 测定结果比对

Table 6 Results Comparison

标准样品编号		MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃
GBW07215a	标准值/%	2.29	0.446	1.8	0.014	0.77
	国家标准法测定值/%	2.18	0.436	1.75	0.012	0.66
	ICP-OES 法测定值/%	2.26	0.444	1.78	0.013	0.75
	回收率/%	98.7	99.6	98.9	92.8	97.4
GBWO 7214	标准值/%	0.68	0.31	0.34	0.016	0.021
	国家标准法测定值/%	0.61	0.28	0.3	0.014	0.02
	ICP-OES 法测定值/%	0.66	0.3	0.32	0.016	0.022
	回收率/%	97	96.8	94.1	100	105

表 7 精密度实验

Table 7 Precision test

氧化物	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃
平均值/%	0.63	0.3	0.26	0.01	0.26
相对标准偏差/%	1.8	2.2	2.3	2.4	1.8

2.6 加标回收实验

按照实验方法,在石灰石样品中加入 1 μg/mL 的各分析元素(其中 Mn 为 0.1 μg/mL)的标准溶液进行加标回收实验,结果详见表 8,加标回收率在

2.5 精密度实验

选择一个石灰石标准样品 YSBC15703-2003,按本方法重复测定 6 次,进行精密度实验,计算平均值和相对标准偏差,测定结果见表 7。从表 7 中可以看出,采用本方法的测定结果的相对标准偏差在 1.8%~2.4%,满足分析测定精密度的要求。

94%~105%,满足分析测定的要求,说明方法准确可靠。

表 8 加标回收实验

Table 8 Recovery rate test

氧化物	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃
检测值/%	0.69	0.3	0.28	0.02	0.28
加标值/%	1.64	1.41	2.11	0.13	1.86
加标后总值/%	2.28	1.68	2.28	0.15	2.21
回收率/%	96.9	98.1	94.9	104	103

3 结论

采用 ICP-OES 法同时对石灰石中氧化镁,氧化铁,二氧化硅,氧化锰,氧化铝的含量进行了分析,优化了仪器的工作参数,考察了基体元素对待测元素的干扰情况,并采用适当方法消除了干扰,进行了实验方法的对比,对比结果表明此方法准确可靠,不仅可以满足文中提到的 5 种元素同时检测的要求,还可满足石灰石中其它金属元素的分析要求,但本实验中仍采用传统的酸溶解样品方法,虽然消除了基体的干扰,但处理过程耗时长,操作步骤繁琐,可考虑本测试方法与其他样品处理方法联合,比如微波消解法,方便快捷,挥发损失少,不易引入杂质。

参考文献

- [1]毛莉.石灰石组分与石灰石活性关系研究[D].重庆:重庆大学,2007.
- [2]郭瑞堂.石灰石活性和塔内流场时湿法烟气脱硫效率的影响研究[D].杭州:浙江大学,2008.
- [3]彭大龙,李坚.石灰石、白云石中钙镁的连续测定[J].玻璃与搪瓷(*Glass & Eanmel*),1999,27(3):41-43.
- [4]汤志勇,杨祥,金泽祥.岩石矿物分析[J].分析试验室(*Chinese Journal of Analysis Laboratory*), 2000, 19(4):100-108.
- [5]汪小红.石灰石中 CaO、MgO 简易快速测定方法[J].四川水泥(*Sichuan Sement*),2004(5):46-47.
- [6]李超.XRF 熔融法测定石灰石、白云石中 SiO₂、CaO、

MgO、Al₂O₃、Fe₂O₃、P₂O₅ [J]. 山东冶金(*Shandong Metallurgy*),2006, 28(6):77-78.

- [7]王晓雯.X 射线荧光光谱法测定石灰石中 SiO₂、CaO、MgO 的含量[J]. 分析仪器(*Analytical Instrumentation*),2004, 4: 29-31.
- [8]中国标准化委员会.石灰石、白云石化学分析方法 GB/T 3286.1—1998[S].北京:中国标准出版社,1998.
- [9]袁秀茹,余宇,赵峰,等.X 射线荧光光谱法同时测定白云岩中氧化钙和氧化镁等主次量组分[J].岩矿测试(*Rock and Mineral Analysis*),2009,28(4):376-378.
- [10]常玉文,李永忠,汪鄂东.X 射线荧光光谱法测定石灰石中 CaO、MgO 和 SiO₂ [J].冶金分析(*Metallurgical Analysis*),2001,21(2):43-44.
- [11]李超.XRF 熔融法测定石灰石、白云石中 SiO₂、CaO、MgO、Al₂O₃、Fe₂O₃、P₂O₅ [J]. 山东冶金(*Shandong Metallurgy*),2006,28(6):77-78.
- [12]杜米芳,张芬楼,杨旗凤,等.白云石的 X 射线荧光快速分析[J].光谱实验室(*Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*),2001,18(5):662-664.
- [13]罗海霞.ICP-OES 测定俄罗斯某地金精矿中砷的含量[J].中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2019,9(1):8-10.
- [14]吕新明.电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-OES)法测定硫磺中的铅、铜、铁、镍、钙[J].中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2018,8(5):58-60.
- [15]龚琦.对电感耦合等离子体发射光谱法中一些问题的认识[J].冶金分析(*Metallurgical Analysis*), 2018, 38(9):26-30.