

# 湿法消解-ICP-AES法测定水泥样品中氧化物的含量

ICP-135

**摘要:** 本文采用湿法消解水泥样品, 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES) 测定了各类水泥标准物质样品中  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  等氧化物的含量。实验结果表明, 样品测定回收率在 88.89%~101.11% 之间, 标准物质测定值与标准值吻合, 6 次平行样品测定相对标准偏差 < 4.34%; 该方法一次溶样, 径向测定常量元素, 操作简单, 快速, 准确, 为水泥标准物质的研制提供了一种新的定值方式。

**关键词:** 水泥 湿法消解 ICP-AES

目前, 水泥标准物质定值方法主要按照 GB/T176-2008《水泥化学分析方法》标准, 该标准是采用传统方法, 针对不同元素分别采用重量法、化学滴定法、原子吸收光谱法等测定。电感耦合等离子体发射光谱法以其测定元素广、线性范围宽、分析精密度高、干扰较少、样品易制备、分析速度快且可以多元素同时测定等优点受到

广大分析工作者的青睐。本文采用湿法消解水泥样品, 利用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES), 同时测定了水泥标准物质中氧化物的含量。该方法操作简单, 省时, 省力, 为水泥标准物质定值提供了一个全新的溯源方式。

## 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱发射光谱仪

### 1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 实验所用氢氟酸、盐酸和高氯酸均为优级纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。

各元素标准溶液 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ ) 浓度均为 1 mg/mL, 购于钢研纳克检测技术有限公司。

水泥标样 (GSB 08-1355-2014、GSB 08-1356-2014、GBW 03207a、GBW 03208a) 购于中国建材检验认证集团股份有限公司。

### 1.3 仪器参数

仪器工作条件如表 1 所示。

表1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	雾化室	辅助气流速 /L/min	等离子气流速 /L/min	载气流速 /L/min	高频频率 /MHz	高频输出功率 /kW
纵向	同心	mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2

### 1.4 样品前处理

称取约 0.1 g 试样, 精确至 0.1 mg, 置于铂金坩埚 (或塑料烧杯) 中, 加入 15 mL HF 酸, 0.5 mL 高氯酸, 置于电热板上低温消解, 待白烟冒尽, 用超纯水润洗杯壁并蒸干, 冷却后加入 4 mL 浓盐酸, 低温加热使盐类全部溶解后, 冷却, 将溶液转移至 100 mL 容量瓶中, 用超纯水定容至刻度, 摇匀, 待测。

## 1.5 标准溶液的配制

分别准确移取不同体积待分析标准溶液至 100 mL 容量瓶中，加入 5 mL 盐酸，用水稀释至刻度，摇匀配制多元素混合标准溶液。各元素标准溶液浓度如表 2。

表2 各元素标准溶液浓度

分析元素	标准曲线溶液浓度 (mg/L)							
	Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、MgO	0	-	10	25	50	100	-	-
K <sub>2</sub> O、Na <sub>2</sub> O	0	-	10	25	50	-	-	-
MnO、TiO <sub>2</sub>	0	1	5	10	-	-	-	-
SO <sub>3</sub> 、P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	-	-	-	-	-	1	10

## 结果讨论

### 2.1 部分元素的标准曲线

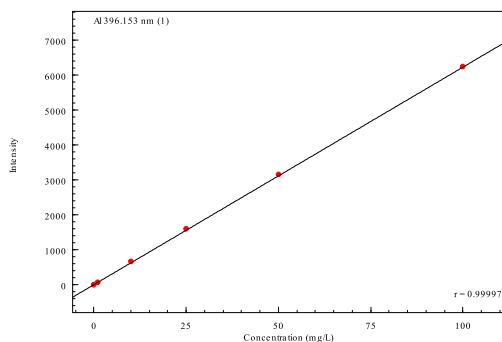


图1 Al的标准曲线

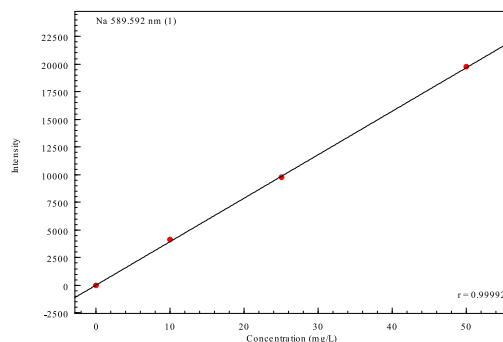


图2 Na的标准曲线

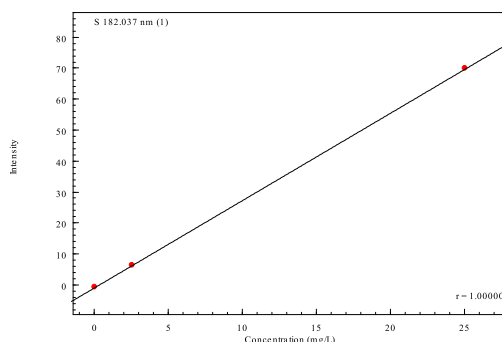


图3 S的标准曲线

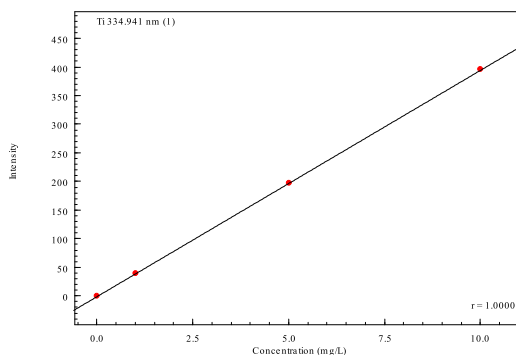


图4 Ti的标准曲线

### 2.2 前处理条件优化

水泥一般为硅酸盐样品，含有高达 20% 的 SiO<sub>2</sub>，因此需要加入大量 HF 酸，使样品中的 Si 以 SiF<sub>4</sub> 的形式挥发。样品定容之前需要利用高氯酸发烟以驱赶 HF 酸，避免残留 HF 酸侵蚀玻璃容量瓶，导致 Na<sub>2</sub>O 的数据偏高。同时避免残留 HF 酸腐蚀进样系统和炬管。

### 2.3 干扰消除

光谱干扰是 ICP 发射光谱中普遍存在的一种干扰，水泥样品中含有约 50% 的 CaO，此时需要考虑 CaO 基体对其它元素的影响，经测定 Ca 单标发现，Ca 元素对 S 180.731 nm 存在干扰，所以 S 180.731 nm 不能作为 S 元素定量分析的分析波长，可以采用 S 180.037 作为最佳波长。如图 5 和图 6 所示。

S 180.731  
条件2

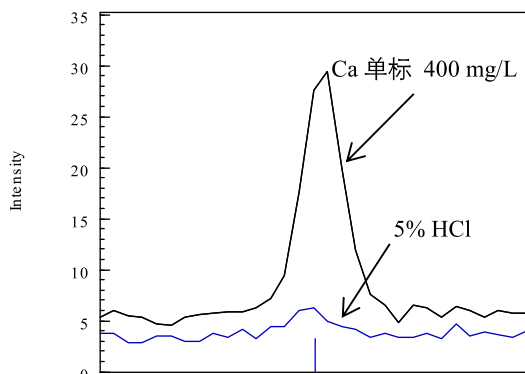


图5 S的谱峰轮廓图

S 182.037  
条件2

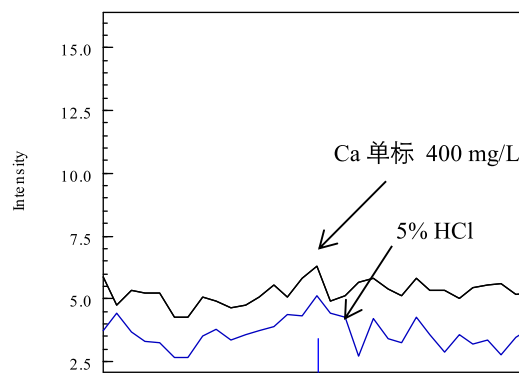


图6 S的谱峰轮廓图

## 2.4 部分元素的谱峰轮廓

Al 396.153  
条件1

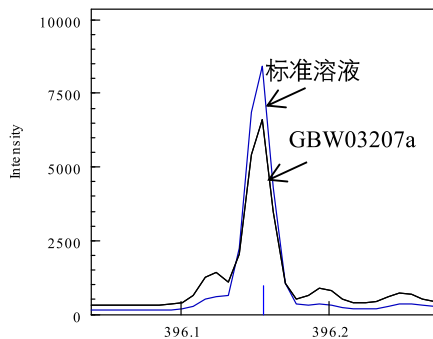


图7 Al的谱峰轮廓图

Na 589.592 Best  
条件1

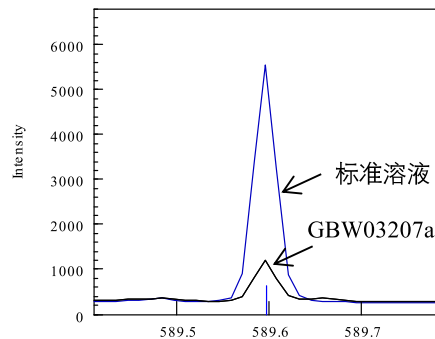


图8 Mg的谱峰轮廓图

S 182.037 Best  
条件1

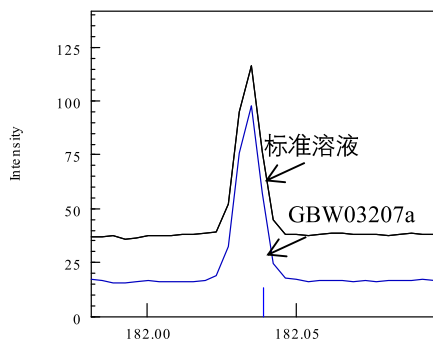


图9 S的谱峰轮廓图

Ti 334.941 Best  
条件1

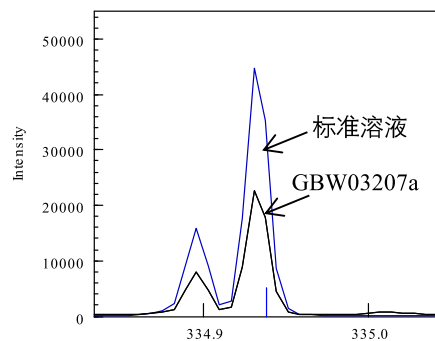


图10 Ti的谱峰轮廓图

## 2.5 水泥标准样品分析结果、回收率和检出限实验

利用 ICPE-9820, 对 4 种水泥国家标准物质 GSB 08-1355-2014、GSB 08-1356-2014、GBW 03207a、GBW 03208a 进行测定, 同时对样品空白分析元素进行 10 次测定, 3 倍的空白标准偏差所对应的浓度即为各元素的检出限, 结果见表 4。

表4 水泥标准物质分析结果

标准 样品	氧化物	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
	分析波长/nm	396.153	238.204	285.213	766.490	589.592	182.037	334.941	213.618	259.373
	检出限/mg/L	0.058	0.010	0.004	0.42	0.029	0.30	0.001	0.024	0.0008
GSB 08-1355 -2014	标准值/%	4.56	3.22	2.11	0.69	0.16	0.33	0.37	-	-
	测定结果/%	4.51	3.13	2.09	0.81	0.15	0.31	0.36	0.098	0.068
	RSD/%	1.24	0.33	0.45	1.18	1.07	3.60	0.26	0.45	0.21
	回收率/%	98.90	97.20	99.05	117.39	93.75	93.94	97.30	-	-
GSB 08-1356 -2014	标准值/%	6.5	2.78	4.12	0.86	0.41	2.56	0.41	-	-
	测定结果/%	6.4	2.80	3.99	1.03	0.40	2.43	0.37	0.18	0.068
	RSD/%	0.46	0.26	0.77	0.99	0.59	0.48	0.20		
	回收率/%	98.46	100.72	96.84	119.77	97.56	94.92	90.24		
GBW 03207a	标准值/%	7.24	3.0	2.64	0.71	0.18	2.47	0.51	0.12*	0.07*
	测定结果/%	7.21	2.95	2.57	0.82	0.16	2.41	0.49	0.12	0.07
	RSD/%	0.09	0.07	0.20	0.15	0.45	1.64	0.01	0.99	
	回收率/%	99.59	98.33	97.35	115.49	88.89	97.57	96.08	100.00	100.00
GBW 03208a	标准值/%	11.25	3.36	2.71	0.92	0.58	1.88	0.58	-	-
	测定结果/%	11.20	3.23	2.74	1.00	0.57	1.72	0.57	-	-
	RSD/%	0.49	0.24	0.56	1.32	0.21	2.21	0.09		
	回收率/%	99.56	96.13	101.11	108.70	98.28	91.49	98.28		

\*代表参考值

从上述结果可以看出，除了 K<sub>2</sub>O 的数据偏高外，其它元素的测定值与标准值基本吻合，回收率在 88.89%~101.11% 之间。

## 2.6 精密度实验

分别称取 6 份 GBW 03207a 样品，按照样品前处理方法进行处理，每个样品重复测定 3 次，求出 6 份样品中各元素分析结果的相对标准偏差，如表 5 所示，各元素 6 份平行样品测定的相对标准偏差 RSD 在 0.62%~4.34% 之间。

表5 精密度实验(n=6)

元素名称	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
相对标准偏差 RSD/%	0.62	1.20	0.78	1.57	2.18	2.44	0.82	4.34	0.73

## 结论

本实验采用湿法消解样品，采用 ICP-AES 法一次同时测定了水泥中常微量元素含量。该方法精密度高，样品测定分析结果与标准值基本吻合，回收率为 88.89%~101.11%，为水泥标准物质定值提供了全新的溯源方式。