

# 碱熔 ICP-AES- 内标法在水泥标准物质定值中的应用

## ICP-131

**摘要：**电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES) 与内标法的结合扩展了 ICP-AES 的分析范围，本文采用氢氧化钠熔融样品，采用 ICP-AES- 内标法测定了各类水泥标准物质样品中  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TFe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$  等氧化物的含量。实验结果表明，样品测定回收率在 96.13%~101.72% 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 <1.35%；该方法一次熔样，径向测定主常量元素，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：**水泥碱法消解 ICP-AES  $\text{SiO}_2$

目前，水泥标准物质定值方法主要按照 GB/T 176-2008《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收到

广大分析工作者的青睐。本文采用碱法消解水泥样品，利用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES)，采用内标法同时测定了水泥标准物质中高达 28% 的二氧化硅主量元素含量及其它常量元素的含量。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

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用氢氧化钠和盐酸为优级纯试剂，实验用水为去离子水。

各元素标准溶液 ( $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TFe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ ) 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	高盐	旋流	1.2	14	0.7	27.12	1.2

### 1.4 样品的前处理

称取约 0.4 g 试样, 精确至 0.001 g, 置于银坩埚中, 加入 5 g 氢氧化钠, 盖上坩埚盖 (留有缝隙), 放入高温炉中, 从低温升起, 在 650°C ~700°C 的高温下熔融 20 min。期间取出摇动 1 次。取出冷却, 将坩埚放入已盛有约 100 mL 沸水的 300 mL 烧杯中, 盖上表面皿, 在电炉上适当加热, 待熔块完全浸出后, 取出坩埚, 用水润洗坩埚和盖。边搅拌边一次性加入 50 mL 盐酸 (1+1), 用热盐酸 (1+5) 洗净坩埚和盖。将溶液加热煮沸, 冷却至室温后, 移入 250 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

准确移取 25 mL 上述溶液至 100 mL 容量瓶中, 再加入 10 mL 氧化镉标准溶液 (100 μg/mL), 用水稀释至刻度, 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 10 mL 氧化镉内标溶液 (100 μg/mL); 称取 0.5 g 氢氧化钠置于塑料烧杯中, 加水约 25 mL, 再加入 5 mL 盐酸, 待溶液冷却后转移至 100 mL 容量瓶中, 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
SiO <sub>2</sub>	0	25	50	75	100	125
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、MgO	0	1	5	10	25	50
TiO <sub>2</sub>	0	1	5	10	-	-

## 结果讨论

### 2.1 元素的标准曲线

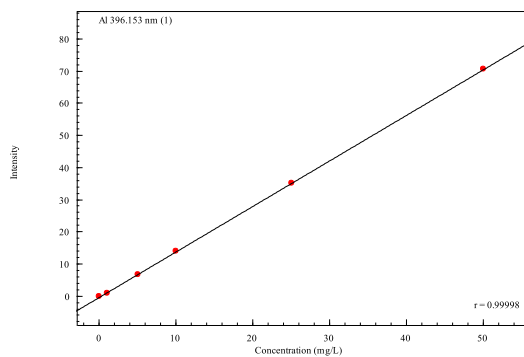


图1 Al的标准曲线图

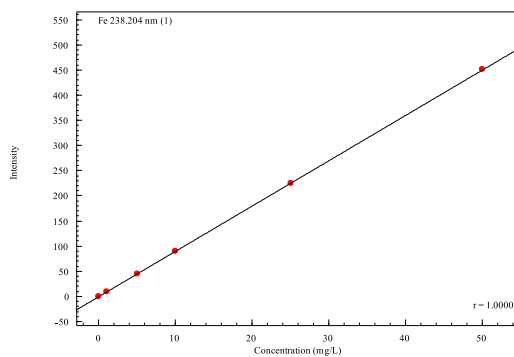


图1 Fe的标准曲线

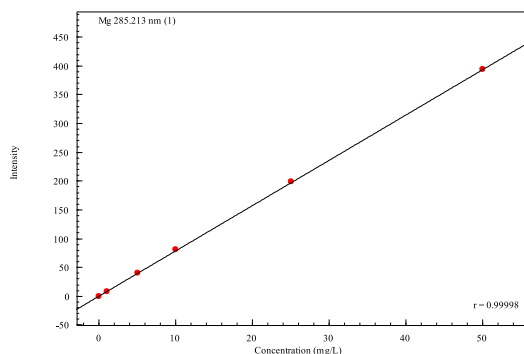


图3 Mg的标准曲线

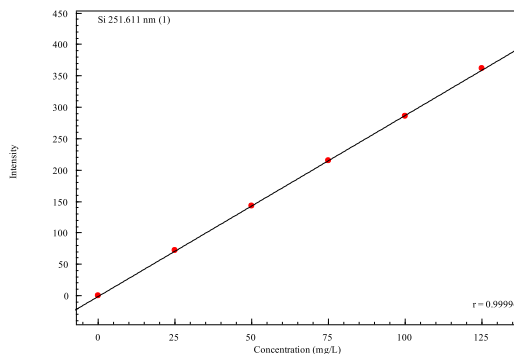


图4 Si的标准曲线

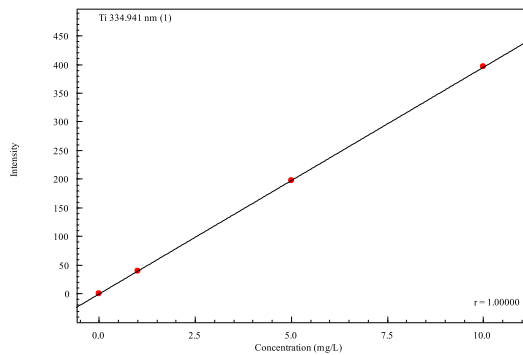


图5 Ti的标准曲线

## 2.2 分析条件

样品中  $\text{SiO}_2$  的含量高达 28%，为提高数据的准确性，采用内标法即在样品中加入内标元素 Cd，以克服长时间测定仪器漂移所带来的误差。表 3 为各元素的最优波长和内标波长。

表3 分析条件

分析元素	分析波长/nm	内标元素	内标波长/nm
$\text{Al}_2\text{O}_3$	396.153	Cd	228.802
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	238.204	Cd	226.505
MgO	285.213	Cd	228.802
$\text{SiO}_2$	251.611	Cd	214.438
$\text{TiO}_2$	334.941	Cd	214.438

## 2.3 元素的谱峰轮廓

Al 396.153 Best  
条件1

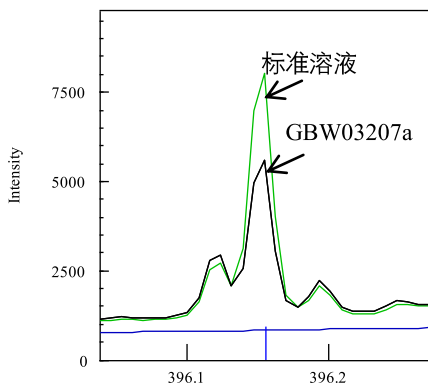


图6 Al的谱峰轮廓图

Mg 285.213 Best  
条件1

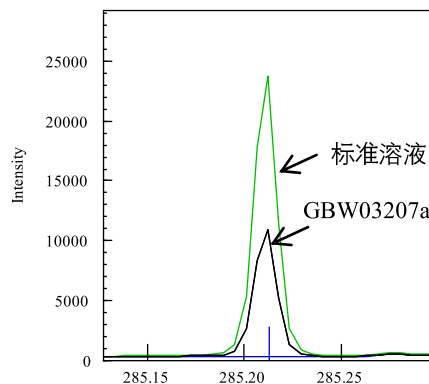


图7 Mg的谱峰轮廓图

Fe 238.204 Best  
条件1

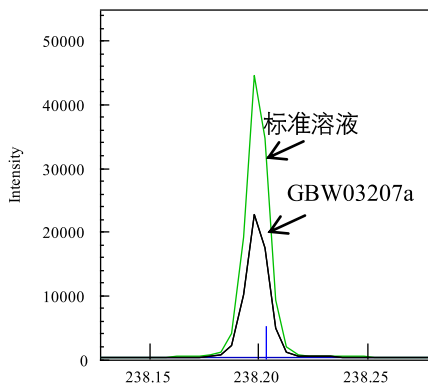


图8 Fe的谱峰轮廓图

Si 251.611 Best  
条件1

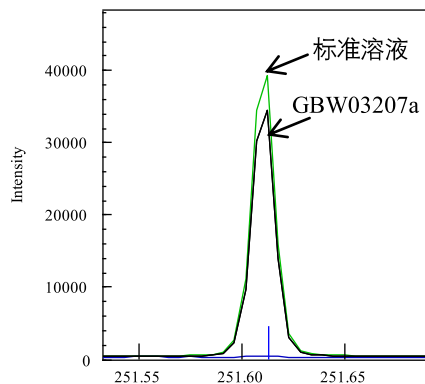


图9 Si的谱峰轮廓图

Ti 334.941 Best  
条件1

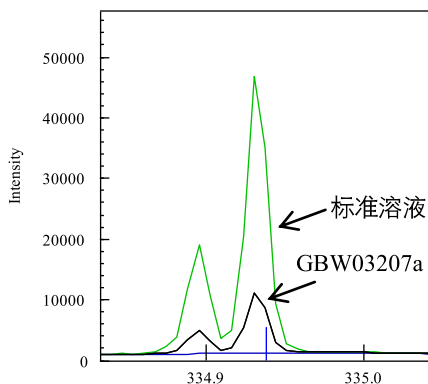


图10 Ti的谱峰轮廓图

#### 2.4 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标准物质 GSB 08-1355-2014、GSB 08-1356-2014、GBW 03207a、GBW 03208a 进行测定, 同时对含有基体的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	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
	分析波长/nm	396.153	238.204	285.213	251.611	334.941
	检出限/mg/L	0.032	0.009	0.005	0.014	0.002
GSB 08-1355-2014	标准值/%	4.56	3.22	2.11	22.07	0.37
	测定结果/%	4.50	3.17	2.12	22.06	0.36
	RSD/%	1.21	0.10	0.57	0.48	0.66
	回收率/%	98.68	98.45	100.47	99.95	97.30
GSB 08-1356-2014	标准值/%	6.5	2.78	4.12	21.36	0.41
	测定结果/%	6.4	2.78	4.03	21.45	0.40
	RSD/%	0.83	0.04	0.67	0.10	0.40
	回收率/%	98.46	100.00	97.82	100.42	97.56
GBW 03207a	标准值/%	7.24	3.0	2.64	24.78	0.51
	测定结果/%	7.22	2.93	2.65	24.68	0.51
	RSD/%	0.05	0.36	0.20	0.38	0.45
	回收率/%	99.72	97.67	100.38	99.60	100.00
GBW 03208a	标准值/%	11.25	3.36	2.71	28.07	0.58
	测定结果/%	11.20	3.23	2.67	27.94	0.59
	RSD/%	0.18	0.04	0.24	0.12	0.01
	回收率/%	99.56	96.13	98.52	99.54	101.72

样品的测定值与标准值基本吻合，回收率在 96.13~101.72% 之间。

## 2.5 精密度实验

分别称取 6 份平行样品，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 0.18%-1.35% 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	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
相对标准偏差 RSD/%	0.78	0.18	0.68	0.51	1.35

## 结论

本实验一次碱熔融消解样品，采用 ICP-AES- 内标法一次同时测定了水泥中高达 28% 的 SiO<sub>2</sub> 主量元素含量及其它常量元素的含量。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 96.13~101.72%。为水泥标准物质定值提供了全新的溯源方式。