

重量法测定石灰岩游离二氧化硅量的方法优化

黄剑剑

(中国冶金地质总局第二地质勘查院, 福建 福州 350000)

摘 要 石灰岩中游离二氧化硅的测定方法(磷酸溶解重量法)中试料分解装置可操作性不强, 不适用于大批量测定, 在保证结果准确性的前提下, 为了提高碳酸盐中游离二氧化硅测定的可操作性, 对重量法进行优化, 并用国家有证标准物质 GBW03106a 和 GBW03107a 对优化后的实验方法进行精密度和准确度验证, 结果符合标准要求。优化后的方法可操作性强, 适合大批量测定, 对实际生产有较好的应用效果。

关键词 石灰岩 游离二氧化硅 重量法 方法优化

中图分类号: O613.72

文献标识码: A

文章编号: 1007-0745(2022)12-0049-03

游离二氧化硅是指矿物或岩石中不能与金属和金属化合物相结合而以游离状态出现的二氧化硅。游离硅在自然界当中分布十分广泛, 而在约百分九十五左右的矿物岩石中均含有不同量的游离硅。现实中接触到游离二氧化硅粉尘的作业也比较广泛, 遍及许多领域, 包括矿山、采掘、开挖隧道、原料加工、珠宝加工等。矽尘主要通过人的呼吸道进入肺部, 进而对人的身体产生危害。通常被称为矽肺的职业病就是因为长期吸入游离二氧化硅粉尘而造成的, 长期吸入高浓度的粉尘可能会出现胸闷、胸痛、气短、咳嗽及通气功能衰退等肺部疾病。本方法对石灰岩中游离二氧化硅重量法进行优化, 对批量准确测定石灰岩中游离二氧化硅含量具有重要意义。

1 优化前重量法测定石灰岩中游离二氧化硅

1.1 步骤简述

准确称取 1.0 克试样, 将试样小心放置于 250 毫升高型烧杯(预先烘干)中, 沿着烧杯壁缓慢加入 30 毫升浓磷酸。提前开启试料处理装置, 调节温度, 使炉温保持在 315℃~325℃。将装有试样的烧杯放置在该试样处理装置中, 进行试料分解。灰岩试样保持 30 分钟, 生料试样保持 40 分钟。取下来, 待试液冷却到 50℃~60℃。用蒸馏水清洗短颈漏斗和烧杯壁。往烧杯内添加 150 毫升近沸的热水。用玻璃棒充分搅拌试液后再加入氟硼酸 10 毫升, 置于 50℃左右水浴锅中恒温分解试样半个小时, 期间需摇匀试样。

试样溶解完毕后趁热用致密的滤纸进行过滤, 将烧杯内的沉淀物全部转移到滤纸上。一边过滤一边用

热水洗净烧杯和玻璃棒, 以便将试样完全洗入滤纸内。然后继续用热水和热的硝酸铵溶液洗涤滤纸内的残渣 10 次以上。期间用甲基红指示剂检验滤液酸性, 直到滤液不再显酸性, 停止清洗。

清洗完毕后将带有残渣的滤纸小心移入已提前恒重的坩埚中。先低温进行灰化然后升温至 1000℃进行充分灼烧。灼烧完后小心取出坩埚放在干燥器内, 冷却至室温后称重。反复灼烧试样半个小时, 直至坩埚恒重。记录好每次称重的数据。

接下来进行抛硅处理。往上述已经恒重的装有样品残渣的坩埚内滴加数滴水润湿试样。分别加入 0.5 毫升硫酸和 10 毫升氢氟酸, 低温加热至样品冒白烟, 再加入 5 毫升氢氟酸, 蒸干至冒尽白烟。

抛硅完毕后将带有残渣的坩埚放入高温炉内, 调节温度至 1000℃。充分灼烧样品一个小时, 然后取出放入干燥器内冷却称重, 重复此操作, 直至坩埚恒重, 记录下每次称重的数据。空白试验参照试样处理步骤同步进行^[1-2]。

1.2 优化前方法的主要不便之处

实验前需要配备 320℃的试料处理装置, 实际操作中发现该装置在市面上不好购买, 只能自行设计制造, 保温炉罩使用不锈钢板制成, 炉罩周围使用石棉布保温。加热的过程中保温材料受热易产生异味。装置加上调压器, 占用空间大, 不便于操作者使用, 且该装置使用空间比较局限, 一次只能溶解几个试样, 对于大批量测定很不友好。用该装置处理试样时的磷酸溶液实际温度不好把控, 温度过高时容易造成蛋白石族

表 1 fsio_2 检出限、测定下限数据

检测因子		fsio_2
平行样品编号		测定值
测定结果 x_i (%)	21-502-10	0.92
	21-502-11	0.88
	21-502-12	0.82
	21-502-13	0.9
	21-502-14	0.84
	21-502-15	0.76
	21-502-16	0.80
平均值 $\bar{X}$ (%)		0.85
标准偏差 S (%)		0.057
t 值		3.143
方法检出限 (%)		0.18
测定下限 (%)		0.72

(注: 测定下限为 4 倍实验室检出限。)

矿物溶解率增大和焦磷酸胶状沉淀大量析出, 温度过低时, 又会使试样溶解不完全, 对结果影响很大。

2 优化后重量法测定石灰岩游离二氧化硅的步骤

2.1 关键步骤简述

称取 0.5 克试料于 250 毫升玻璃烧杯中, 加入 20 毫升浓磷酸, 稍微摇匀, 放在 250℃ 左右的电热板上加热 20 分钟 (期间需摇一摇), 至溶液表面不再发生气泡为止。取下冷却至 50℃ ~60℃, 用近沸的蒸馏水稀释, 保持溶液体积 150 毫升左右。用定量滤纸过滤, 用近沸的蒸馏水洗净烧杯, 再用热水洗涤残渣至无磷酸根离子为止 (用甲基红溶液检验)。

将磷酸浸取处理后的样品残渣连同滤纸小心放入铂坩埚中, 于低温处灰化后, 在 950℃ ~1000℃ 的马弗炉内灼烧 1 小时。取出放在干燥器中冷却, 称重, 直至恒重。用水湿润残渣, 加入 10 毫升氢氟酸, 于 210℃ 电热板上加热试样直至冒尽白烟。将铂坩埚再置于 950℃ ~1000℃ 的马弗炉内灼烧 30 分钟, 取出放于干燥器中冷却, 称重, 直至恒重。

2.2 优化后方法的主要优势

用磷酸处理试样仅需准备可控温电热板即可, 电热板板面大, 一次可处理几十个试样, 大大节省操作时间, 开放式加热溶解也方便操作者实时查看试样溶

解情况, 也方便操作者实验中摇匀试样, 让试样溶解更完全。优化后方法使用的器皿更少, 操作更便利, 在一定程度上减少了样品的污染及损失。

3 对优化后的方法进行方法验证

3.1 对检出限的验证情况

因实际空白试验未检测出目标物质, 故空白试验按照试样分析的全部步骤, 对含量或者浓度值为估计方法检出限的 3 倍 ~5 倍样品, 进行 $n=7$ 次的平行测定。计算 MDL 值, 并判断其合理性。

方法检出限和测定下限测试结果如表 1。

标准方法对检出限的要求: fsio_2 (含量大于 1.00%), 方法检出限为 0.25%, 测定下限 1.00%。

由表 1 可以看出, fsio_2 的方法验证检出限为 0.18%; 测定下限为 0.72%, 低于标准方法的测定下限 1.00%, 符合要求。

3.2 对准确度的验证情况

方法使用有证标准物质 GBW03106a 和 GBW03107a 进行验证: (1) 按有证标准物质的标准值评价。(2) 当标准物质中某组分的分析结果与标准值的相对误差大于允许限 YB 时为不合格; 小于等于允许限 YB 时为合格。测试结果如表 2。

结果评价: 从表 2 可以看出, 标准物质中 fsio_2 重量法的分析结果与标准值的相对误差小于允许限 YB,

表 2 fsio₂ 重量法准确度测试数据表

批号			2021-502（3）		样品名称	石灰岩	
评定依据			DZ/T0130.3-2006 地质矿产实验室测试质量管理规范		说明	“√”为合格 “×”为不合格	
顺序号	样品原号	室内编号	标准真值 (10 ⁻²)	质控样分析结果 (10 ⁻²)	相对误差允许限 Yb ± (%) C=1	相对误差 (%)	判定
			fsio ₂	fsio ₂	fsio ₂	fsio ₂	
1	GBW03106a	质控样 By-110	1.38	1.39	4.34	0.72	√
2	GBW03107a	质控样 By-151	2.02	2.00	3.88	-0.99	√
质控样合格率:			100%				

表 3 fSiO₂ 重量法实际样品分析测试数据表

平行样品编号		试样
		浓度（含量）
测定结果（%）	21-502-9	1.21
	21-502-9	1.22
	21-502-9	1.20
	21-502-9	1.20
	21-502-9	1.19
	21-502-9	1.21
平均值 $\bar{X}$ （%）		1.21
标准偏差 S（%）		0.01
相对标准偏差 RSD %		0.87
实验室内变异系数 CV 值 %		2.00
判定		合格

结果符合要求。

3.3 实际样品的验证情况

实验室对适用范围内的 1 个样品按全程序平行测定 6 次，计算该样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。实际样品的精密度测试结果如表 3。

结果评价：从表 3 中可以看出 fSiO₂ 重量法实际样品测定结果相对标准偏差为 0.87%，小于实验室内变异系数 CV 值，结果符合要求。

4 结语

通过对检测方法标准《石灰岩化学分析方法 游离二氧化硅量测定》GB/T14840-2010 进行优化，结果表明，

用优化后的方法验证游离二氧化硅检出限、测定下限、准确度、精密度均符合要求，优化后的方法准确度高，可操作性强，不仅减少了实验室的安全隐患，还提高了检测效率，更适合大批量生产检测任务。

参考文献：

[1] 国家质量监督检验检疫总局，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].2010-11-10.
[2] 尹明，李家熙.岩石矿物分析（第四版）[M].北京：地质出版社，2011.