团 体 标 准

石灰石中游离二氧化硅的测定
电感耦合等离子体发射光谱法

(征求意见稿)

Determination of free silica in limestone -inductively
coupled plasma emission spectrometer method

2025-xx-xx发布

2025-xx-xx实施

宁夏化学分析测试协会 发布

目 次

前 言.....	II
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 干扰和消除.....	1
5 原理.....	2
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	2
8 取样和制样.....	2
9 分析步骤.....	3
10 结果计算与表示.....	4
11 精密度与正确度.....	4
12 试验报告.....	4
13 附表.....	5

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由宁夏化学分析测试协会提出并归口。

本文件起草单位：宁夏回族自治区基础地质调查院、中国建筑材料工业地质勘查中心宁夏总队、宁夏化学分析测试协会。

本文件主要起草人：步娟、赵银鑫、董爱俊、王莎莎、马彦斌、甘敏、刘颖、张浩生、王鸿、马瑞赟、杨凡燕、马立荣、马程、王苑、徐文丽、张小飞。

本文件为首次发布。

石灰石中游离二氧化硅的测定

电感耦合等离子体发射光谱法

1 范围

本文件规定了电感耦合等离子体发射光谱仪测定石灰石中游离二氧化硅的方法。

本文件适用于石灰石中游离二氧化硅的测定。

本文件测定的游离二氧化硅的方法检出限为0.003%，测定下限为0.012%。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 2007.2 散装矿产品取样、制样通则、手工制样方法

GB/T 3286.11-2022 石灰石、白云岩化学分析方法 第11部分：氧化钙、氧化镁、二氧化硅、氧化铝及氧化铁的测定

GB/T 14840-2010 石灰岩化学分析方法 游离二氧化硅测定

GB/T 8170-2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 游离二氧化硅

游离二氧化硅（Free Silica）是自然界中未与金属或金属氧化物发生化学结合的二氧化硅（ SiO_2 ），以独立晶体或无定形态存在。其化学性质稳定，常态下不溶于水且不与普通酸反应，但可与气态氟化氢或高温强碱反应生成硅酸盐。

4 干扰和消除

使用基体匹配的工作曲线做校准曲线。

5 原理

利用浓磷酸在加热时能使硅酸盐矿物溶解，但对游离二氧化硅的溶解度很小这一特征，在一定条件下可使游离二氧化硅与大多数硅铝酸盐矿物分离，用电感耦合等离子体发射光谱仪测定磷酸溶液中的二氧化硅含量，用石灰岩样品中的二氧化硅总量扣除磷酸溶液中的二氧化硅含量，得到石灰岩矿石中游离二氧化硅的含量。

备注：采用粉末压片制样-X射线荧光光谱法（GB/T 3286.11-2022）测定总硅的含量。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水符合GB/T 6682中规定的一级去离子水。

6.1 磷酸： $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4)=1.87\text{ g/mL}$ ，分析纯。

6.2 碳酸钙(CaCO_3)：光谱纯。

6.3 钙、磷基体元素溶液：称取碳酸钙（6.2）2.0g，置于聚四氟乙烯塑料烧杯中，加入50 mL磷酸（6.1），于电热板上加热至溶解完全，取下冷却至50~60℃，加水至不粘稠状，摇匀，移入500 mL容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，转移至塑料瓶中储存。

6.4 二氧化硅标准贮备液： $\rho(\text{SiO}_2)=1000\text{ mg/L}$ 。

购买经国家认证并授予标准物质证书的标准溶液物质。

6.5 二氧化硅标准工作溶液： $\rho(\text{SiO}_2)=200\text{ mg/L}$ 。

准确移取20.00mL二氧化硅标准储备溶液（6.4）于100mL容量瓶中，用水定容至标线，摇匀，现用现配。

7 仪器和设备

7.1 电感耦合等离子体发射光谱仪，配耐高盐雾化器。

7.2 氩气：氩体积分数 $\geq 99.99\%$ 。

7.3 分析天平：感量为0.1 mg。

7.4 恒温干燥箱：可控制在 $105^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 。

7.5 恒温电热板：室温至 350°C 。

7.6 聚四氟乙烯坩埚：容量50mL。

7.7 塑料容量瓶100mL。

8 取样和制样

8.1 按照GB/T2007.2的规定取样、制样，试样应加工至粒度小于0.125mm。

8.2 试样分析前在 $105^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 干燥2h，然后置于干燥器中冷却至室温，干燥后的试样保留时间不

应超过8h,否则重新干燥。

9 分析步骤

9.1 试样量

称取 0.1 g 试样 (8.2), 精确至 0.1mg。

9.2 试样的制备

将样品 (9.1) 置于聚四氟乙烯坩埚中, 加入10mL浓磷酸 (6.1), 盖上坩埚盖, 置于电热板上从低温开始加热至300℃, 保持沸腾状态20min, 然后取下冷却至约50~60℃, 再加入70~80℃的纯水10mL, 摇匀, 在50℃电热板上保温至不黏稠, 取下冷却后转移至100mL容量瓶中, 用去离子水定容, 摇匀静置12h, 待测。

9.3 空白试样

随同样品进行双份空白试验, 空白试验应与样品试验同时进行, 采用相同的试验步骤, 所用试剂应取自同一瓶试剂, 加入同等的量。

9.4 验证试验

随同样品进行验证试验, 验证试验与样品试验同时进行, 采用相同的试验步骤, 用和样品基体相似、含量相近的国家标准物质作为验证试验用样品, 并要避免使用与校准标准溶液相同的标准物质。

9.5 平行试验

随同样品进行平行试验, 平行试验与样品试验同时进行, 采用相同的试验步骤。

9.6 工作曲线的建立

分别移取二氧化硅标准工作溶液 (6.5) 0 mL、0.50mL、1.00mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00mL、10.00mL置于一组100mL容量瓶中, 加水至约50mL, 准确加入钙、磷基体元素溶液 (6.3) 10.0 mL,加水稀释至刻度, 摇匀。参考浓度为: 0 mg/L、1.00mg/L、2.00mg/L、6.00mg/L、10.00mg/L、14.00mg/L、20.00mg/L。

在仪器最佳工作条件下, 上机依次测定校准曲线溶液系列的光谱发射强度 (按峰面积计算), 以二氧化硅的质量浓度为横坐标, 光谱发射强度为纵坐标, 绘制校准曲线。

9.7 试样测定

9.7.1 启动仪器 (7.1) 并调节至最佳工作状态, 仪器启动后至少稳定30 min。

9.7.2 建立分析方法, 选择元素和波长, 编制样品分析表。

9.7.3 校准曲线绘制: 以校准空白溶液为零点, 以校准溶液 (9.6) 建立校准曲线。校准曲线每点数据采集至少3次, 取平均值。

9.7.4 测定样品溶液 (9.2) 时, 同时测定空白试样 (9.3)、验证试验 (9.4) 和平行试验 (9.5) 溶液。

10 结果计算与表示

10.1 样品的结果计算

样品中二氧化硅的含量（%），按照公式（1）进行计算：

$$\omega_1 = \frac{\rho \times V \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ω_1 ——试样中二氧化硅的含量，单位为（%）；

ρ ——试样中二氧化硅的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——试样定容体积，单位为毫升（ml）；

m ——称取试样的质量，单位为克（g）；

样品中游离二氧化硅的含量（%），按照公式（2）进行计算：

$$\omega(f\text{SiO}_2) = \omega(\text{SiO}_2) - \omega_1 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$\omega(f\text{SiO}_2)$ ——样品中游离二氧化硅的含量，单位为（%）；

$\omega(\text{SiO}_2)$ ——样品中二氧化硅总量，单位为（%）；

ω_1 ——试样中二氧化硅的含量，单位为（%）；

10.2 结果表示

测定结果表示为0.XX、X.XX、XX.X、XXX。

11 精密度与正确度

本方法精密度试验，分别对4个石灰石样品平行测定11次，测定相对标准偏差为1.07-2.67%，符合方法精密度控制限要求。

本方法正确度试验，分别对4个石灰石标准物质平行测定6次，相对误差为0.62-2.38%，符合方法正确度控制限要求。

12 试验报告

试验报告应包含以下内容：

送样单位、样品名称、样品批号、来样日期、试验结果、试验单位、试验者姓名、审核者姓名、签发者姓名、报告日期。

13 附表

仪器参考工作条件

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
波长	251.611nm	蠕动泵流速	50r/min
垂直观测高度	12mm	积分时间	15S
RF功率	1150W	冲洗时间	5S
辅助气流量	0.6L/min	稳定时间	5S
雾化器流量	0.7L/min	重复次数	1次