

ICP-AES 法测定膨润土的阳离子交换量

Determination of Cation Exchange Capacity in Bentonite by ICP-AES

张文捷, 阳国运

ZHANG Wen-jie, YANG Guo-yun

(广西地质矿产测试研究中心, 广西南宁 530023)

(Guangxi Bureau of Geology & Mineral Prospecting & Exploitation, Nanning, Guangxi, 530023, China)

摘要:对膨润土阳离子交换量的传统分析方法进行改进,建立电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定膨润土阳离子交换量。该方法用钡离子与膨润土试样中交换性阳离子发生交换,再用盐酸的氢离子与钡离子交换,将交换所得的钡离子在 ICP-AES 下测定,测得的钡离子量即为膨润土阳离子交换量。测定结果:膨润土阳离子交换量范围为 $16.3 \sim 327 \text{ mmol} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$,以 10 倍标准偏差计算 BaO 的检出限为 0.075 mg/L ,精密密度为 $1.5768 \text{ mmol} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ 。该方法稳定,所测结果准确可靠。

关键词: ICP-AES 阳离子交换量 膨润土

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7378(2010)03-0300-03

Abstract: By improving traditional analysis method of cation exchange capacity, the determine method of cation exchange capacity using ICP-AES is established. In this method, Ba^{2+} is used to replace the exchangeable cation in the sample. Then the H^+ of hydrochloric acid exchange with Ba^{2+} . The exchanged Ba^{2+} is detected by ICP-AES. The Ba^{2+} capacity is equivalent to the cation exchange capacity in Bentonite. The results showed that the cation exchange capacity is $16.3 \sim 327 \text{ mmol} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$. The detection limit of BaO is 0.075 mg/L with *RSD* equaling to $1.5768 \text{ mmol} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$. The method is simple, rapid, sensitive and accurate.

Key words: ICP-AES, cation exchange capacity, Bentonite

膨润土是一种极有价值的非金属矿,具有许多优良的物化性能,如分散悬浮性、触变流变性、吸附交换性、膨润膨胀性、可塑性、粘结性等,它在工业领域的利用主要有机械、冶金、石油、化工、轻工、建筑工程、农业、环保等^[1]。它是一种以蒙脱石为主要矿物的粘土,具有良好的吸附和阳离子交换性能。膨润土阳离子交换量的大小,是判断膨润土矿品味和划分膨润土矿属型的主要依据,是综合评价膨润土矿的重要指标^[2]。测试膨润土阳离子交换量通常采用容量法,包括氯化铵-氨水法、氯化铵-50%乙醇法、氯化铵-80%乙醇法,其中方法一是甲醛缩合法:将

铵根离子与试样中的交换性阳离子发生交换,再用氯化钾等溶液置换出所交换的铵根离子,然后和甲醛缩合产生盐酸,用标准氢氧化钠溶液滴定,计算阳离子交换量;方法二是蒸馏法:将铵根离子与试样中的交换性阳离子发生交换,残渣转入凯氏瓶蒸馏出交换所得的氨,最后用标准盐酸溶液滴定,计算阳离子交换量^[3]。以上方法操作繁琐、不易控制、稳定性差,特别是用到甲醛,对环境及分析人员都非常不利。我们已经知道钡离子置换能力较强^[4],有利于交换作用进行完全^[5],若用钡离子代替铵根离子对其进行交换,将交换所得的钡离子在电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)下测定,那么测得的钡离子量就是膨润土阳离子交换量。本文即采用该方法测定膨润土阳离子交换量,获得较满意的结果。

收稿日期: 2010-05-20

作者简介: 张文捷(1983-),女,助理工程师,主要从事岩石矿测试和仪器分析研究。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

IRIS Advantage 全谱直读等离子光谱仪(美国 Thermo 公司生产),中阶梯光栅分光系统 CID 检测器。仪器主要工作参数为:检测泵速 2.03 ml/min,辅助气流量 0.7L/min,雾化器压力 0.14MPa,高频发射器功率 1.35kW,积分时间 10s, Ba 的分析线波长为 230.4nm。

1.2 主要试剂

Ba 标准溶液 [$\rho(\text{BaO}) = 2.0 \text{ mg/ml}$]:准确称取 105~110℃干燥至恒重的碳酸钡 2.5752g,溶于 10ml 10%盐酸和少量水中,移入 1000 ml 容量瓶,定容,摇匀。盐酸(GR),实验用水均为超纯水机生产的一级水。

1.3 标准系列的配制

移取 BaO 标准溶液,按表 1 配制标准系列,于波长 230.4nm 处测定 BaO 的发射强度。

表 1 标准溶液的配制

标准系列	$\rho(\text{BaO})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	
	浓度值	强度值
空白	0	0.043
1#	25	4097
2#	100	16190
3#	500	80010

1.4 样品分析步骤

称取膨润土试样 0.5000g 置于离心杯中,加入 50ml 0.25mol/L 氯化钡溶液,搅拌放置 30min,离心分离,弃去清液,加入 200ml 一级水搅拌均匀,离心分离,弃去清液,再次加入 200ml 一级水搅拌均匀,离心分离,弃去清液(个别试样在洗涤到最后可能出现浑浊,此时可加入 20ml 95%乙醇和 40ml 丙酮,搅拌均匀后离心分离)。将 10 ml 浓盐酸加入离心杯中,搅拌均匀放置 30min 后转移至 250 ml 容量瓶定容摇匀,干过滤后取清液于波长 230.4nm 处测定 Ba 的发射强度。随同做空白实验。高于 300 mmol · 100g⁻¹的样品可适当稀释后测定。

2 结果与分析

2.1 仪器测定条件选择

考虑到 Ba 的灵敏度较高,仪器的测定条件选取了 Ba 的次灵敏线 230.4nm。检测结果表明,当检测泵速 2.03 ml/min,辅助气流量 0.7L/min,雾化器压力 0.14MPa,高频发射器功率 1.35kW,积分时间

10s 时, Ba230.4nm 的发射强度最大。

2.2 酸度的影响

在 0.06mol/L、0.12mol/L、0.6mol/L、1.2mol/L、2.4mol/L 的 HCl 介质中,对 $\rho(\text{BaO}) = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准溶液在最佳仪器条件下测定。结果表明,酸度对 BaO 的测定影响不大。本方法选用介质的酸度为 0.48 mol/L HCl。

2.3 干扰实验

在最佳仪器条件下,以干扰元素的单元素标准溶液作为样品进行 Ba 的测定,相对误差在 1% 以内。结果表明,500 倍的 Al、Mg,1000 倍的 Fe、Ca 对 Ba 230.4nm 谱线的测定没有影响。

2.4 酸溶性钡对测定结果的影响

任意选取几个膨润土样品 1#、2#、3#,按“1.4”项中方法测定 Ba 的发射强度(表 2)。

表 2 测定结果

样品	相当于阳离子交换量 (mmol · 100g ⁻¹)	230.4nm 处 Ba 强度值
1#	0.012	3.187
2#	0.011	2.879
3#	0.002	0.604

由表 2 可知,一般膨润土酸溶性钡都很低,对阳离子交换量的测定没有影响。如果遇到酸溶性钡较高的样品,本方法不完全适用,可将盐酸换成氯化镁溶液,搅拌均匀放置过夜再转移至 250 ml 容量瓶定容测定其阳离子交换量。

2.5 线性范围

对 25mg/L、50mg/L、100mg/L、500mg/L、800mg/L、1000mg/L BaO 标准溶液进行回收试验,结果表明, Ba 230.4nm 的测定范围为 25~500mg/L。换算成膨润土阳离子交换量为 16.3~327mmol · 100g⁻¹。

2.6 离心分离残留 Ba 的影响

将样品分析步骤中离心分离多加一次,即 3 次离心分离后的清液在 Ba 230.4nm 处测定 Ba 的发射强度,结果见表 3。

表 3 三次离心分离后测定结果

分离次数	相当于阳离子交换量 (mmol · 100g ⁻¹)	230.4nm 处 Ba 强度值
1#	32	7977.4
2#	3.3	850.7
3#	0.29	78.64

结果(表 3)表明离心分离 3 次,残留 Ba 对阳离子交换量的测定影响可以忽略,试验步骤只需进行

两次离心分离即可。

2.7 方法检出限

在选定的仪器条件下,对空白溶液在波长 Ba230.4nm 处连续测定 12 次, BaO 的结果(mg/L) 为 0.0092、-0.0072、-0.0010、0.0065、0.0053、-0.0063、-0.0029、0.0139、-0.0067、-0.0069、0.0104、-0.0050,以 10 倍标准偏差计算方法检出限为 BaO 0.075mg/L,相当于氧离子交换量 $0.050 \text{ mmol} \cdot 100\text{g}^{-1}$ 。

2.8 精密度和准确度

对本室标准物质 PG-4 应用本方法进行精密度和准确度试验,12 次测得 PG-4 阳离子交换量 ($\text{mmol} \cdot 100\text{g}^{-1}$) 分别为 58.98, 53.71, 55.86, 56.37, 59.28, 57.42, 55.59, 56.70, 55.43, 56.26, 55.14, 55.66, 平均值为 56.37%, 精密度为 1.5768%。

3 结束语

本文从膨润土交换性阳离子的置换问题入手、

开辟出用钡离子代替铵根离子进行交换可行方案,并用电感耦合等离子体光谱法测定置换出来钡离子含量,最后计算得出膨润土阳离子交换量。建立的方法新颖独特,提高了分析速度,结果准确可靠。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国地质矿产部. DZG93-06 非金属矿物物化性能测试规程[S],1993.
- [2] 中华人民共和国地质矿产部. 岩石矿物分析[M]. 北京:中国标准出版社,1996:1061-1067.
- [3] 李林,张晓光,武中波. 中性土壤阳离子交换量测定应注意的事项[J]. 中国环境检测,2004,6:4.
- [4] 贺行洋,陈益民. 膨胀土化学固化现状及展望[J]. 硅酸盐学报,2003(11):1101-1106.
- [5] 徐永福. 膨胀土地基的处理方法[J]. 河海大学学报,1998(6):26-30.

(责任编辑:尹 闯)

(上接第 299 页)

的方法,测定了微量元素叶面肥料样品中的砷、铅、镉、铬、镍、铁、镁、钙、锌 9 种金属元素含量。实验通过硝酸-高氯酸消解体系,有效彻底地消解了微量元素叶面肥料样品,而且对易挥发的砷、铅的保留效果比较理想。实验验证了方法的精密度、回收率及检出限,样品的回收率均为 90%~106%,精密度 (RSD) 均 < 10%,说明方法简单、精确、快速、检出限低,使用试剂少,对环境污染小,有效地克服了常规分析操作手续繁杂,分析灵敏度低等缺点,对于指导肥料生产、提高肥效、减少污染有着重要的意义。

参考文献:

- [1] 黄国勤,王粉祥,钱海燕,等. 施用化肥对农业生态环境的负面影响及对策[J]. 生态环境,2004,13(4):656-660.
- [2] 王起超,麻壮伟. 某些市售化肥的重金属含量水平及环境风险[J]. 农村生态环境,2004,20(2):62-64.
- [3] 王旭,孙又宁,任萍,等. 水溶肥料汞、水溶肥料汞、砷、铅、铬的限量及其含量测定[S]. 中华人民共和国农业行业标准,NY 1110-2006.

(责任编辑:邓大玉)