

红外分光光度法测定粉尘中游离二氧化硅的含量

姚科伟 陈云飞 章巧林 黄建瑾

(宁波中一检测研究院有限公司,宁波 315040)

摘要 建立一种有效的红外分光光度法测定粉尘中游离二氧化硅含量,并对样品处理和曲线绘制方法进行了改进。游离二氧化硅含量在 0~100.85 mg 范围内与吸光度有良好的线性关系,相关系数 $r=0.9996$ 。样品加标回收率为 80.35%~92.77%,测定结果的相对标准偏差不大于 5.06% ($n=5$)。

关键词 红外分光光度法 游离二氧化硅 粉尘

工作环境中的粉尘种类较多,主要有矽尘、煤尘、锅炉尘、石棉尘、水泥尘等。当粉尘中的游离二氧化硅含量较高时,对接触人员危害较大,因此有必要加强对粉尘中游离二氧化硅的测定。以往检测粉尘中的游离二氧化硅含量,均采用 GB 5748-1985 规定的“焦磷酸重量法”^[1],但该方法操作繁琐、检测周期长、准确性差,难以满足批量检测的要求。

为了提高检测的准确度,实现批量检测的目的,笔者对红外分光光度法测定粉尘中游离二氧化硅含量进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

红外分光光度计: TJ270-30A 型,天津市津维电子仪表有限公司

压片机及磨具: HW-01 型,

电子天平: 感量 0.01 mg, AB135-S 型,

高温电炉: SX-4-10 型,

电热干燥箱: GZX-9070MBE 型,

溴化钾: 光谱纯, 研磨后过 74 μm (200 目) 筛,

$-\text{SiO}_2$ 标准品: 纯度在 99% 以上。

1.2 实验方法

(1) 样品的采集

现场样品采集按 GBZ 159-2004《工作场所空气中有害物质监测采样规范》执行。

(2) 样品处理

沉降尘处理: 粉尘样品放在 (105 \pm 3) 的烘箱内干燥 2 h, 稍冷, 贮于干燥器备用。如果粉尘粒子较大, 需用玛瑙研钵研磨, 并用 74 μm (200 目) 筛子

筛选。准确称取筛选后的样品质量 (m) 置于高温电炉 (低于 600 $^{\circ}\text{C}$) 内灰化 30 min, 冷却后, 放入干燥器内待用。

滤膜样品处理^[2]: 用差减法准确称量采样后滤膜 (过氯乙烯滤膜) 上粉尘的质量 (m), 然后放入瓷坩埚内, 置于高温电炉 (低于 600 $^{\circ}\text{C}$) 内灰化 30 min, 冷却后, 放入干燥器内待用。

称取一定量的溴化钾 (使溴化钾和粉尘总质量为 250 mg) 放入瓷坩埚内和灰化后的粉尘充分混匀, 连同压片磨具一起放入干燥箱 (110 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$ 中 10 min。将干燥后的混合样置于压片磨具中, 加压 20 MPa, 持续 3 min, 制备出的錠片作为测定样品。对于滤膜样品, 需同时取空白滤膜一张, 同上处理, 制成样品空白錠片。

(3) 石英标准曲线的绘制

准确称取 10.00 mg $-\text{SiO}_2$ 标准品与 990.00 mg 溴化钾放入玛瑙研钵中, 加入一定量的无水酒精, 进行湿式研磨。充分研磨后进行烘干, 配制成 10 $\mu\text{g}/\text{mg}$ $-\text{SiO}_2$ 标准品混合样。准确称取不同质量 (含 $-\text{SiO}_2$ 标准品: 0.01~1.00 mg) 的 $-\text{SiO}_2$ 标准品混合样混入研磨好的溴化钾, 使其总质量达到 250 mg, 制成錠片进行检测。根据 $-\text{SiO}_2$ 对 800、780、694 cm^{-1} 波数的红外光具有特异性强的吸收带, 以 $-\text{SiO}_2$ 质量为横坐标, 800 cm^{-1} 吸光值减去 830 cm^{-1} 吸光值为纵坐标, 绘制标准曲线, 并求出标准曲线的回归方程。

(4) 样品测定

分别将样品錠片与样品空白錠片进行扫描, 记录 830、800 cm^{-1} 处的吸光值, 由 $-\text{SiO}_2$ 标准曲线得样品和空白錠片中游离二氧化硅的质量。

收稿日期: 2009-08-17

(5)结果计算

粉尘中 $-\text{SiO}_2$ 的含量按式 (1) 计算

$$w = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad (1)$$

式中: w ——粉尘中 $-\text{SiO}_2$ 的含量, %;

m_1 ——测得粉尘中 $-\text{SiO}_2$ 质量, mg;

m_2 ——测得空白中 $-\text{SiO}_2$ 质量, mg, 对于沉降尘 $m_2 = 0$;

m ——粉尘样品质量, mg

2 结果与讨论

2.1 $-\text{SiO}_2$ 光谱图

二氧化硅种类繁多晶型复杂, 主要有 $-\text{SiO}_2$ 、 $-\text{SiO}_2$ 和无定型 SiO_2 等。但只有 $-\text{SiO}_2$ 在 800、780、694 cm^{-1} 波数下有明显的吸收带, 如图 1 所示。

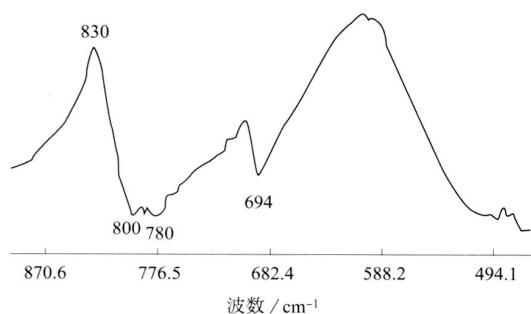


图 1 标准 $-\text{SiO}_2$ 谱图

2.2 样品量的选择

测定游离二氧化硅含量, 要选择适量的样品量。如果样品量过少, 可能会接近或低于检测下限; 如果样品量过大, 一是增大干扰物质, 二是定量吸收峰可能超出线性范围而导致检测结果偏低。按含量高取样少的原则进行取样, 具体取样量如表 1 所示。

表 1 样品取样量的选择

$-\text{SiO}_2$ 含量范围 / %	样品取样量 (m) / mg
75	1 ~ 1.33
50 ~ 75	2 ~ 1.33
10 ~ 50	2 ~ 10
10	10

2.3 标准曲线的绘制

分别称取 0.0、11.83、27.72、50.70、75.41、100.85 mg $-\text{SiO}_2$ 标准品混合样, 并加溴化钾至 250 mg, 混匀后, 装入压片模具, 制成錠片。在 900 ~ 600 cm^{-1} 波数进行扫描, 吸光度如表 2 所示。

由于样品的背景吸收使扫描基线抬高或降低, 从而影响定量峰的定量, 所以必须对定量峰进行修正。结果表明, 在 3 个定量峰中, 用 800 cm^{-1} 的吸光度减去 830 cm^{-1} 的吸光度进行线性回归效果最好,

同时避免了由于背景漂移带来的影响。其线性回归方程为 $y = 0.1738x + 0.0026$ (x 为样品含量, mg; y 为吸光度), 线性相关系数为 0.9996, 利用得到的标准曲线, 即可测定粉尘样品中 $-\text{SiO}_2$ 的含量。

表 2 $-\text{SiO}_2$ 标准品的吸光度

每片錠片含 $-\text{SiO}_2$ 质量 / mg	830 cm^{-1} 吸光度 A_1	800 cm^{-1} 吸光度 A_2	$A_2 - A_1$
0.0000	0.1781	0.1797	0.0016
0.1183	0.2078	0.2336	0.0258
0.2772	0.2255	0.2757	0.0502
0.5070	0.2398	0.3278	0.0880
0.7541	0.2589	0.3938	0.1349
1.0085	0.2540	0.4321	0.1781

2.4 加标回收试验

取煤尘的沉降尘作为样品按实验方法测定 5 次求得本底值为 7.33%, 另取同一样品 998.78、998.23、988.71 mg 分别加入 62.19、105.89、157.19 mg $-\text{SiO}_2$ 标准品。充分碾磨混匀后, 按实验方法测定含量并求得回收率, 结果见表 3。

表 3 加标回收试验结果 ($n=5$)

本底 $-\text{SiO}_2$ 质量 / mg	加入 $-\text{SiO}_2$ 质量 / mg	RSD / %	测得 $-\text{SiO}_2$ 质量 / mg	回收率 / %
73.21	62.19	5.06	123.18	80.35
73.17	105.89	3.21	164.85	86.58
72.47	157.19	2.33	218.29	92.77

2.5 实验方法的比较

用 $-\text{SiO}_2$ 标准品加溴酸钾配制成 1.00%、5.07%、10.14% 的标准样品, 分别用本方法与焦磷酸法进行比较, 两种方法测得的二氧化硅含量结果列于表 4。从对比结果可以看出两种方法差异较小, 但红外分光光度法的准确度优于焦磷酸法。该方法具有操作简便、省时、节省试剂等优点。

表 4 两种方法对 $-\text{SiO}_2$ 标准样品测定结果对比

标准值 / %	红外分光光度法			焦磷酸法		
	n	测量值	相对误差 / %	n	测量值	相对误差 / %
1.00	7	0.98 \pm 0.076	2.0	6	1.04 \pm 0.180	4.00
5.07	6	4.92 \pm 0.106	2.96	6	5.23 \pm 0.228	3.16
10.14	5	10.04 \pm 0.231	0.99	6	10.40 \pm 0.260	2.56

3 结论

在红外分光光度法测定粉尘中游离二氧化硅含量的过程中除样品的处理、标准曲线的绘制、样品量的选择等会影响检测结果的准确性, 在具体操作过程中还应该注意粉尘粒度的影响。粉尘样品的粒度小于 5 μm 应占 95% 以上, 如果颗粒度大于波长粒子, 将对入射红外光产生强烈散射。对于滤膜采集

的样品可忽略不计,但对于沉降尘样品,如果研磨不充分,粒度大,会使 SiO_2 测定结果偏低^[3]。硅片均匀程度对样品的测定也会产生影响,所以在压片之前,先将含有样品的粉末研磨均匀,并对硅片进行3次扫描取其平均值,这样有利于消除硅片不均匀的影响。与焦磷酸法的比较,该法切实可行,可在粉尘检测中推广使用。

DETERMINATION OF FREE SILICON DIOXIDE IN DUST BY INFRARED SPECTROPHOTOMETRY

Yao Kewei, Chen Yunfei, Zhang Qiaolin, Huang Jianjin

(Ningbo Zhongyi Testing Institute Company Limited, Ningbo 315040, China)

ABSTRACT An effective method of determination of free silicon dioxide in dust by infrared spectrophotometry was established. The methods of sample processing and the standard curve drawing were improved. The content of free silicon dioxide in dust was linear with absorbency in the range of 0 - 100.85 mg ($r=0.9996$). The recovery was 80.35% - 92.77%, and the relative standard deviation of detection results was not more than 5.06% ($n=5$).

KEYWORDS infrared spectrophotometry, free silicon dioxide, dust

参考文献

- [1] 赵松江,文元明. 红外光谱法检测粉尘中游离二氧化硅的试验研究[J]. 吉林电力, 2004(3): 38 - 39.
- [2] GBZ/T 192.4 - 2007 工作场所空气中粉尘测定 第4部分: 游离二氧化硅含量[S].
- [3] 黄桂花,赵清林,王治国. 红外分光光度法测定粉尘游离二氧化硅含量的影响因素及控制[J]. 社区医学杂志, 2003, 1(2): 29 - 31.

全球新能源市场中的“香饽饽”

生物质成型燃料是将农林生物质原料(包括农作物各种残余物、林木枝叶及加工剩余物、草类、粪便等)进行加工,使其具有人们方便使用的形状、大小和密度。同其它形式的生物质能利用技术相比,生物质成型燃料技术因生产过程简单,其产品更容易直接使用。根据国际能源理事会预测,到2020年,在全球可再生能源中生物质能的比重接近60%,而生物质成型燃料则占生物质能利用的60%。

目前,欧盟各国都建立了生物质成型燃料相应的行业标准、技术规范和产品标准,产业发展已经进入了成熟商业化的快速发展阶段。据统计,去年全球生物质成型燃料销售量达1.8亿吨,市场规模超过500亿欧元。在全球经济放缓的背景下,生物质成型燃料产业以年均18%的速度高速增长,已经成为全球新能源市场中的“香饽饽”。(高)

我国碳排放交易有望明年开始

天津排放权交易所总经理高正琦在中国清洁能源国际峰会发布会上透露,目前该所正在制定国内碳排放权交易规则,明年中国市场有望开展真正的碳排放交易。

高正琦说,目前国内没有一桩真正的碳排放交易。中国是世界上最大的碳资源国家和碳排放较大的国家,未来很有可能成为最重要的主体之一。但是,碳交易在中国刚刚起步,中国仅是国际碳交易市场的被动参与者,只少量的加入了清洁发展机制(CDM)项目。

在碳交易有可能发展成为全球第一大交易市场的情况下,中国制定自己的自愿碳减排标准至关重要。高正琦介绍,天津交易所正在推介一项“企业自愿减排联合行动”,选择20家企业参与设计二氧化碳减排的规则和目标,并为企业 提供碳排放和碳金融知识、技术、管理及交易平台。该项

目有望明年正式启动。

(莉)

中美拓展清洁能源合作应对能源和气候挑战

中国神华集团与美国西弗吉尼亚大学不久前在青岛签署《关于开展煤炭直接液化二氧化碳捕获和封存技术合作的协议》,这意味着中国最大的煤炭企业正式介入二氧化碳捕获和封存这个二氧化碳减排高端技术领域。

中美双方在能源领域签署的一系列深化合作协议,将与11月美国总统奥巴马访华期间关于能源方面与中方探讨的问题形成呼应。同时,近一段时间以来,双方提速在能源领域的交流与合作进一步证明两国能源合作具有广阔前景。

第4次中美能源政策对话是中国国家主席胡锦涛和美国总统奥巴马在G20峰会会晤中就能源领域合作达成共识之后,中美两国举行的最高级别的能源政策对话,目前已逐渐成为两国能源主管部门间交流能源形势和政策、探讨未来合作领域以及解决能源热点问题的重要平台。(高)

联合国采取措施应对环境问题

据英国《卫报》报道,鉴于目前的气候变化协定已被广泛公认为动荡不安、充满凶险,联合国为世界各国首脑安排了一种“外交电击疗法”,希望藉此能够增加各项气候变化谈判的迫切性。

联合国秘书长潘基文以及谈判代表们表示,除非他们能让各国首脑承诺主张激烈行动,否则很难达成一个可信且可执行的协议,以避免气候变化最具破坏性的后果。

联合国希望会议结束后首脑们能够形成一种新的信念:富裕国家应承担较大的削减排放任务,未来10年中减排25%~40%,到2050年减排80%,以保证与工业革命前的气温相比的温度升幅不超过2℃,这也是为避免气候变化引起最不幸后果而确立的科学标准。(高)