

# 石灰石中氧化钙含量检测方法研究综述

肖观红, 鲁海峰

安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南

收稿日期: 2023年3月1日; 录用日期: 2023年4月3日; 发布日期: 2023年4月10日

## 摘要

随着科学技术的发展和纳米技术领域的拓宽, 石灰石的应用范围正在逐步扩大, 在国民经济建设中具有重要地位。但出于适应环境、生态平衡等方面的要求, 尤其是随着我国小城镇建设计划的不断完善与实施, 可用于生产水泥石灰岩的开采量也会逐渐大大减少。在进行石灰岩矿产资源开发过程中, 为进一步提高开采效率与矿石质量, 需要及时确定石灰岩质量。本文从石灰石中氧化钙含量检测方法入手, 重点综述了络合滴定法、电位滴定法、火焰原子吸收光谱法和X射线荧光光谱法等氧化钙含量检测方法, 并在分析现代检测方法的特点基础上, 对石灰石中氧化钙含量检测方法的发展方向提出了展望, 希望能够进一步提升和完善。

## 关键词

石灰石, 氧化钙, 检测方法

# Review of Research onto Methods for Determination of Calcium Oxide Content in Limestone

Guanhong Xiao, Haifeng Lu

School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

Received: Mar. 1<sup>st</sup>, 2023; accepted: Apr. 3<sup>rd</sup>, 2023; published: Apr. 10<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

With the development of science and technology and the broadening of nanotechnology, the application range of limestone is gradually expanding, which plays an important role in the national economic construction. However, due to the requirements of adapting to the environment and ecological balance, especially with the continuous improvement and implementation of the construc-

tion plan of small towns in China, the amount of exploitation that can be used to produce cement limestone will gradually decrease. In the process of developing limestone mineral resources, in order to further improve the mining efficiency and ore quality, it is necessary to determine the quality of limestone in time. This paper starts with the detection methods of calcium oxide content in limestone, and focuses on the detection methods of calcium oxide content such as complexometric titration, potentiometric titration, flame atomic absorption spectrometry and X-ray fluorescence spectrometry. Based on the analysis of the characteristics of modern detection methods, the development direction of calcium oxide content detection methods in limestone is prospected, hoping to further improve and perfect.

## Keywords

Limestone, Calcium Oxide, Testing Methods

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

我国石灰石矿产资源十分丰富, 其总产量仅次于煤炭[1]。石灰石不但是水泥和钢铁工业中不可缺少的主要原料之一, 而且应用于造纸、发电厂脱硫和石油等领域, 同时还可以作为一种新兴的环保材料, 在一定程度上取代塑料进行包装, 市场需求量正在逐年扩大, 是 21 世纪最具有生命力的环保型绿色矿产资源之一[2]。作为脱硫吸附剂的石灰石粉, 其质量对脱硫效率有直接影响[3], 此外, 氧化钙与水混合后形成的氢氧化钙具有腐蚀性, 会严重影响石灰石的正常使用[4]。因此, 在实践工作中相关工作人员应该强化对石灰石检测以及氧化钙含量测定的重视。

传统的氧化钙含量检测方法有络合滴定法、电位滴定法、火焰原子吸收光谱法和 X 射线荧光光谱法等, 但随着工业生产需要的提高, 传统的检测方法显然效率上无法满足要求, 需要对检测方法进行改进。

本文对相关的氧化钙含量检测方法和技术进行分析, 对各典型方法和技术的优缺点进行比较, 对今后新发展技术进行展望, 以期对石灰石中氧化钙含量检测方法和技术的进一步应用提供一定参考。

## 2. 石灰石中氧化钙含量检测方法

氧化钙含量是判定石灰石质量等级的依据, 所以氧化钙含量检测在石灰石的工业生产中是必不可少的。2012 年发布了《石灰石及白云石化学分析方法第 1 部分: 氧化钙和氧化镁含量的测定络合滴定法和火焰原子吸收光谱法》, 对氧化钙含量测定的络合滴定法和火焰原子吸收光谱法进行了规范。2022 年发布了《石灰石及白云石化学分析方法第 11 部分: 氧化钙、氧化镁、二氧化硅、氧化铝及氧化铁含量的测定波长色散 X 射线荧光光谱法(熔铸玻璃片法)》。另外还有电位滴定法。

## 3. 络合滴定法

### 3.1. 高温碱溶液试样络合滴定法

#### 3.1.1. 高温碱溶液试样络合滴定法原理

高温碱溶液试样络合滴定法是用混合剂熔融石灰石样品后经过高温处理, 再用乙二胺四乙酸(EDTA)标准溶液滴定。将 0.5 g 试样(精确至 0.0001 g)与 3.0 g 的 2 份无水碳酸钠与 1 份硼酸研磨溶剂在铂坩埚中

混合均匀, 再覆盖前述 1.0 g 的混合试剂。把有盖的铂坩埚放置在低于 300℃ 的高温炉中, 将炉温缓慢升高到 950℃~1000℃, 静置 10 分钟后取出并冷却。用蒸馏水清洗铂坩埚外壁后, 将其放置在烧杯中加入 75 mL 盐酸(1+5)后, 进行低温加热直至浸出熔块。将试液低温加热至清亮, 冷却后用 250 mL 容量瓶稀释定容, 作为储备液。在 25 mL 储备液中加入 5 mL 三乙醇胺并混合均匀, 加入 20 mL 氢氧化钾溶液及约 0.1 g 钙指示剂并混合均匀。用 EDTA 标准溶液滴定至试液由红色变为亮蓝色为终点[5]。

### 3.1.2. 高温碱溶液试样络合滴定法应用情况

根据传统的高温碱溶液试样法, 常思琼[6]提出利用 ICP-OES 检测碱熔试样可大大提升检测效率。目前, ICP-OES 在原矿和矿产品检测方面已经较普及, 相较于传统高温碱溶液试样络合滴定法, 该方法具有多元素同时检测且效率较高、数据稳定等优点[7] [8]。在试样经过高温碱溶液处理后利用 ICP-OES 直接进行测定氧化钙含量, 但 ICP-OES 本质还是一种光谱仪, 还进行了基体效应和光谱干扰的影响研究, 另外发现在高含量氧化钙检测初期, 数据会出现短暂向上飘逸现象, 可通过增加标准回测、延长清洗时间、重走序列的方式来发现和消除。如遇到高含量二氧化硅的样品, 可能造成矩管堵塞, 应增加标准回测并注意观察, 及时消除。

### 3.1.3. 高温碱溶液试样络合滴定法优缺点

在检测中发现传统的高温碱溶试样方法存在分解试样需要时间最长、耗能高、浪费大量试剂、步骤多, 且杂容易引起偶然误差等缺点, 不适用于大批量分析石灰石中氧化钙、氧化镁的含量。如果二氧化硅含量高的样品有可能造成方管的堵塞, 应进行额外的标准测试, 并注意及时消除这些堵塞。

## 3.2. 盐酸直溶试样络合滴定法

### 3.2.1. 盐酸直溶试样络合滴定法原理

盐酸直溶试样络合滴定法是用盐酸将石灰石试样溶解后经过加热处理, 采用 EDTA 标准溶液滴定。取 0.05 g 试样(精确至 0.0001 g)于烧杯中, 用水浸湿后将其块状物碾碎, 盖上表面皿。加入 10 mL 盐酸溶液(1+1)与 6 mL 氟化钾溶液, 加水至约 60 mL, 再次盖上表面皿并使其加热至沸腾, 直至试液剩余约 30 mL 时停止加热, 使其冷却至室温。冲洗表面皿与杯壁并加水至 200 mL。加入 5 mL 三乙醇胺溶液(1+2)及适量 CMP 混合指示剂, 搅拌加入氢氧化钾溶液(200 g/L), 至出现绿色荧光后再加入 7~8 mL, 此时溶液的 pH 在 13 以上。用 EDTA 标准溶液滴定至试液由绿色荧光变为红色为终点。

### 3.2.2. 盐酸直溶试样络合滴定法应用情况

沈风声[9]研究了钙试剂羧酸钠和钙黄绿素-酚酞作为测定矿石中氧化钙含量的指标之间的差异, 经过大量试验对比, 发现用钙黄绿素-酚酞作为指示剂时误差可控制在 0.2% 以内, 更为准确, 而钙试剂羧酸钠作为指示剂时, 检测数据普遍偏低。满杰等[10]针对本方法进行了实验温度和指示剂的选择及用量的对比研究, 试验发现当溶解温度为 95℃~105℃ 时, 测试值与标准值的吻合度较高, 另外研究发现使用经济实惠的 CMP 作为指示剂时, 获得的结果具有良好的精确性和可重复性。胡艳芳[11]、周岳枫[12]也认为 CMP 滴定终点变色明显, 是较为理想的指示剂, 另外提出熔样时间减半的检测结果准确度也很好。

### 3.2.3. 盐酸直溶试样络合滴定法优缺点

盐酸直溶试样络合滴定法和高温碱溶试样络合滴定法测量的结果在精度和准确性方面基本相同, 均符合要求。盐酸直溶试样方法简单、节能、快速、准确, 样品分析时间从 5 小时减少到 3 小时。盐酸直溶试样络合滴定法和高温碱溶试样络合滴定法都是人工络合滴定。由于每个人对颜色敏感性的差别, 很容易提前结束滴定或过度滴定, 进而造成分析结果不准确, 一旦检测结果遭到质疑, 需要请第三方质检机构进行检测, 费时费力[13]。

## 4. 电位滴定法

### 4.1. 电位滴定法原理

电位滴定法是一种采用盐酸直溶试样, 再用电位滴定仪进行检测的方法。将规定的指示电极和参比电极浸入同一测量溶液中, 与测量溶液组成一个工作电池, 然后加入滴定剂 EDTA。在滴定过程中, 由于发生化学反应, 被测离子的浓度不断变化, 这也改变了指示电极的电位。被测离子的浓度在滴定结束时发生突变, 电极电位就会迅速跳动, 这样就可以从电极电位的跳动中确定滴定终点, 并给出结果。

### 4.2. 电位滴定法应用情况

马兵兵[14]利用 T70 型全自动电位滴定仪进行石灰石样品分析, 采用终点滴定(EP 模式), 一次性可无人值守自动分析 14 个样品, 测定值与络合滴定法测定值相符, 相对标准偏差( $n=5$ ) 在 0.10%~0.19% 之间。屈向东等[15]提出了用电位滴定法测定石灰石中的氧化钙含量, 并通过实验比对发现方法简单易行且准确度和精密度优于化学方法。对样品的前处理进行了简化, 通过降低称样量避免了样品定容分取造成的误差。用全自动电位滴定仪代替了人工滴定, 以仪器测定的电位突跃取代了滴定终点指示剂的颜色变化。同时, 他们通过酸度的选择、作为掩蔽剂的三乙醇胺添加量的选择、滴定速度的选择、搅拌速度的选择等条件优化对方法进行了完善。该方法与国家标准方法相比, 准确度较好, 平均误差为 0.02%~0.14%, 最大偏差为 0.16%, 标准偏差为 0.0%~0.14%, 满足国家标准方法。

### 4.3. 电位滴定法有缺点

用于石灰石粉质量检测的电位滴定法避免了因人们对于颜色的灵敏度不同而产生的误差, 简化和精简了工作流程, 提高了工作效率, 并能快速、准确地测试石灰石的氧化钙含量。电位滴定法与传统络合滴定法的测定结果的相对误差约为 1%。另外, 仪器价钱昂贵, 对工作环境要求比较高, 对操作人员的水平要求也比较高, 使得检测成本偏高。电位滴定法有其局限性, 如滴定过程中受酸碱解离常数或络合滴定常数影响, 会降低或消除电位差, 导致电位突跃范围过窄或突跃不明显, 因此一些连续滴定方案并不理想。尽管如此, 电位滴定法的优势仍然十分突出, 实际实验中可根据不同的反应常数, 设计符合反应进行的方案来解决其局限性, 同时电位滴定仪自身的研发同样正在提高其滴定精密度与计数精度, 电位滴定法应用前景将随着技术的发展而进一步提升[16]。

## 5. 火焰原子吸收光谱法

### 5.1. 火焰原子吸收光谱法原理

原子吸收法也被称作原子吸收分光光度法, 是将试剂以盐酸、氢氟酸分解, 高氯酸冒烟驱尽氢氟酸。在有氯化铯的情况下, 将试验溶液喷入空气-乙炔火焰中, 用镁空心阴极灯做光源, 用原子吸收光谱法测量 285.2 nm 处的吸光度。原子吸收光谱法主要使用两种仪器, 一种是 Vario6 型原子吸收光谱仪。这种原子吸收分析仪结合了光源、原子化系统、光谱仪和检测系统, 根据辐射特征光谱中光的衰减来确定样品的元素含量, 是进行元素分析和测量元素含量的普遍适用工具。另一种是钙空心阴极灯。空心阴极灯是为解决原子吸收法实测问题而研发的一种低电压、辉光放电光源, 完全满足原子吸收光谱法的测量要求。

### 5.2. 火焰原子吸收光谱法应用情况

杨牡丹[17]使用 WFX-110B 原子吸收分光光度计, 通过酸溶火焰原子吸收法, 在 1% 盐酸溶液中, 以氯化铯作释放剂, 于火焰原子吸收光谱仪上, 用空气-乙炔火焰测定氧化钙吸光度, 对石灰石试样进行

检测,并换算成氧化钙含量。另外,杨牡丹优化了氧化钙含量较高及氧化镁含量较低的石灰岩矿石的检测方法,当氧化钙含量较高时,需进行碱熔 EDTA 容量法测定,氧化镁含量较低时,需火焰原子吸收光谱法测定,这样的话氧化钙和氧化镁测定过程需进行 2 次溶样,检测步骤繁琐,工作量翻倍。通过对石灰岩样品中氧化钙和氧化镁进行检测方法改进试验,采取 1 次溶样的方法,简化工作流程,同时保证满足检测要求。

### 5.3. 火焰原子吸收光谱法优缺点

这种方法基于高度敏感和精确的化学元素分析光谱仪,具有高精度、低干扰、易于使用和低样品消耗的特点[6]。相对于其他方法来说,火焰原子吸收光谱法使用频率较低。

## 6. X 射线荧光光谱法

### 6.1. X 射线荧光光谱法原理

X 射线荧光光谱法是通过在高温下烧制试料和熔融硼酸盐来制备玻璃熔片的一种方法。首先制备试样熔片,称取  $0.70000\text{ g} \pm 0.0005\text{ g}$  经过灼烧后干燥冷却至室温的样品,与  $7.0000\text{ g} \pm 0.0005\text{ g}$  硼酸盐混合熔剂粉末混匀,在铂-金坩埚内加入  $0.4000\text{ g} \pm 0.0005\text{ g}$  碘化铵脱模剂,混合均匀,保证熔样能够完全脱模。接着制作熔融铸片将坩埚转移至熔融炉内,在  $1050^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$  下预熔融 2 min,熔融 13 min,直接成型或倒模成可测量的玻璃片。熔融铸片表层样品经初级射线照射,产生特征 X 射线荧光经晶体分光后,探测器在选择特征波长相对应的  $2\theta$  角处测量 X 射线荧光强度。经校准曲线计算、共存元素校正,计算出样品中氧化钙质量分数[18]。

### 6.2. X 射线荧光光谱法应用情况

何春根等[19]认为经过熔剂大比例稀释后再进行熔融处理的试样,能够消除力度效应与矿物效应,提高了分析准确性,通过熔剂、稀释比例、温度、时间等方面进行大量试验,确定了最佳熔样分析条件,从而建立 X 射线荧光光谱分析体系。乔蓉等[20]对石灰石标准样品压片进行灼烧减量来校准氧化钙含量,从而建立含量与强度的关系校准曲线,与未经过灼烧减量的样品测试进行比较,发现进行灼烧减量试验可以大大节约标准样品的用量,且测试准确度较高。张敏等[21]将通过本方法检测得到的数据进行标准样品曲线校准,并利用 AC+MC 综合模式进行谱线重叠干扰校正和基体校正,效果良好,测定结果的相对标准偏差均小于 3%。钟坚海等[22]则利用理论  $\alpha$  系数法校正,测定结果的相对标准差再 0.22%~9.0%之间。王存月[23]进行了荧光室温度和熔样条件优化,发现荧光室温度在约  $25^\circ\text{C}$  和熔样时间为 13 分钟时,测定的氧化钙含量数据的精确度和稳定性有明显提高。

### 6.3. X 射线荧光光谱法优缺点

相对于其他方法来说,X 射线荧光光谱法最明显的优点是节省时间,测试效率高,另外,该方法可以不使用其他化学试剂与实验器具。X 射线荧光光谱仪有便携式和移动式,便携式可广泛运用于野外作业。

## 7. 结论

(1) 近年来,物理学、电子学和计算机方面的进步使得各种分析仪器得以发展,分析化学也逐渐从传统的手工使用简单仪器转向仪器的智能化和自动化。石灰石中氧化钙含量的检测方法也从络合滴定法、可见光分光光度法、原子吸收光谱法,发展为使用现代分析仪器的 X 荧光光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法与质谱法等[24] [25]。

(2) 传统的方法意味着更多地由手工操作、肉眼判断进行, 人为因素的影响难以消除, 如 EDTA 标准溶液滴定终点颜色的判断因人而异, 可能引入主观判断所造成的误差。现代仪器分析方法自动化程度高, 缩短了操作流程, 提高了检测速度, 但检测成本也随之增加, 且对工作环境和操作人员的要求比较高。

(3) 在对石灰石中氧化钙含量进行检测时, 根据不同情况选择适合的方法尤为重要。当需要对氧化钙含量进行精确检测且样品数量较少时, 可选用络合滴定法及电位滴定法; 但在工业生产中需要大批量检测样品或是野外工作不便展开化学实验时, 可选用火焰原子吸收光谱法或 X 射线荧光光谱法。

## 参考文献

- [1] 许前进. 石灰石矿露天采剥机开采技术研究[J]. 四川建材, 2022, 48(6): 31-33.
- [2] 魏宝森. 石灰石在转炉炼钢中的应用实践[J]. 冶金能源, 2012, 31(4): 10-12.
- [3] 李三艳, 陶甫明, 罗正红. X 荧光钙铁分析仪检测石灰石粉氧化钙含量校准曲线的研究[J]. 四川化工, 2021, 24(5): 37-41.
- [4] 莫明凯. 石灰石检测及氧化钙含量测定研究[J]. 云南化工, 2020, 47(10): 88-90.
- [5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 中国国家标准化管理委员会. GB/T 3286 1-2012. 石灰石及白云石化学分析方法 第 1 部分: 氧化钙和氧化镁含量的测定 络合滴定法和火焰原子吸收光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [6] 陈聪. 石灰石中有效成分的测定及相关问题研究[J]. 科技资讯, 2017, 15(7): 92-93.  
<https://doi.org/10.16661/j.cnki.1672-3791.2017.07.092>
- [7] 王丽君, 王文焱, 李致清. ICP-AES 光谱仪的技术特点[J]. 现代仪器, 2005(3): 54-55.
- [8] 沈晓霞. ICP-OES 法测定萤石矿中主要成分[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2022(1): 75-77.
- [9] 沈凤声. 两种测定氧化钙的方法对比[J]. 贵州化工, 2002(1): 26-27.
- [10] 满杰, 孟祥鹏, 尹慧君. 石灰石中氧化钙含量检测方法的探究[J]. 山东工业技术, 2015(11): 260.  
<https://doi.org/10.16640/j.cnki.37-1222/t.2015.11.016>
- [11] 胡艳芳. 石灰岩中氧化钙测定的条件测试[J]. 新疆有色金属, 2016, 39(S1): 65-67.  
<https://doi.org/10.16206/j.cnki.65-1136/tg.2016.s.022>
- [12] 周岳枫. 酸溶法测石灰石中氧化钙、氧化镁含量的分析[J]. 山西化工, 2019, 39(1): 80-82.  
<https://doi.org/10.16525/j.cnki.cn14-1109/tq.2019.01.28>
- [13] 王辉敏. 快速、准确检测石灰石中氧化钙、氧化镁含量方法的探究[J]. 科技视界, 2013(32): 335.  
<https://doi.org/10.19694/j.cnki.issn2095-2457.2013.32.277>
- [14] 马兵兵. 电位滴定法测定石灰中有效氧化钙含量[J]. 理化检验(化学分册), 2013, 49(2): 205-207.
- [15] 屈向东, 陈刚. 电位滴定法快速测定石灰石氧化钙和氧化镁含量[J]. 中国科技博览, 2012(24): 1.
- [16] 栾日坚, 张珂, 马明, 张姝, 李艳香. 电位滴定分析方法在地质样品主量元素检测中的应用[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(1): 22-27.
- [17] 杨牡丹. 石灰岩中 CaO 和 MgO 测定方法改进试验[J]. 能源与环境, 2016(6): 107-109+113.
- [18] 国家市场监督管理总局. GB/T 3286 11-2022. 石灰石及白云石化学分析方法 第 11 部分: 氧化钙、氧化镁、二氧化硅、氧化铝及氧化铁含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法(熔铸玻璃片法) [S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [19] 何春根, 殷兵, 董莉, 徐鹏, 许文华, 项小龙. X 射线荧光光谱法测定白云石、石灰石中氧化钙、氧化镁、氧化硅[J]. 江西冶金, 2008(5): 29-31.
- [20] 乔蓉, 郭钢. X 射线荧光光谱法测定白云石、石灰石中氧化钙、氧化镁和二氧化硅[J]. 冶金分析, 2014, 34(1): 75-78. <https://doi.org/10.13228/j.issn.1000-7571.2014.01.014>
- [21] 张敏, 陈赞, 龚沂. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定石灰石和白云石中 8 种组分[J]. 冶金分析, 2015, 35(10): 54-59. <https://doi.org/10.13228/j.boyuan.issn1000-7571.009574>
- [22] 钟坚海, 陈金凤, 张艳燕, 郑瑞娟, 陈权, 张奇勋. 熔片制样-X 射线荧光光谱法同时测定石灰石及白云石中主、次、微量成分[J]. 分析试验室, 2016, 35(7): 826-830. <https://doi.org/10.13595/j.cnki.issn1000-0720.2016.0189>

- [23] 王存月. 熔融法——X 射线荧光光谱法测定生石灰粉氧化钙含量[J]. 天津冶金, 2021(1): 61-63+72.
- [24] 邱海鸥, 郑洪涛, 汤志勇. 岩石矿物分析[J]. 分析试验室, 2014, 33(11): 1349-1364.  
<https://doi.org/10.13595/j.cnki.issn1000-0720.2014.0316>
- [25] 刘晔, 柳小明, 胡兆初, 第五春荣, 袁洪林, 高山. ICP-MS 测定地质样品中 37 个元素的准确度和长期稳定性分析[J]. 岩石学报, 2007(5): 1203-1210.