



微波消解法在水泥工业样品分析中的应用
Microwave Digestion of Samples for Cement Industry

在过去的几年中,辅助燃料(如旧轮胎和塑料垃圾)在水泥行业应用越来越重要,不仅是价格原因,更重要的是这些应用在经济和环境方面对于处理废弃材料起到了重要作用。水泥回转窑的高温是塑料垃圾焚烧的最好条件。

旧轮胎作为辅助燃料的应用已经很长时间了,因为它们的材料、反应行为及对最终产品的影响都已经得到了很好的认知,而塑料垃圾的分析相对比较困难。如塑料瓶子及塑料薄膜往往添加各种不同的色素及添加剂。水泥对锌和其他痕量元素非常敏感,尤其是氯元素。因此,在燃烧前,必须先将PVC材料挑出,而食品包装材料必须先经过清洗避免氯化钠残留而带入氯元素。这就是粉碎垃圾需要完全消解及分析的关键原因。因为垃圾的组成是不均一的,完全消解必须要有更高的微波功率,并且需要对反应的进程进行精确的控制。

水泥行业传统的实验室样品制备方法是将样品在坩埚中熔化和在加热板上用盐酸浸提。熔化的样品采用X射线荧光光谱法测定,而浸提的溶液则由原子吸收光谱法测定。

现在湿法消解日渐取代了传统的干法消解,避免了由于固体试剂而带入的污染,因为固体试剂不可能具备酸同样级别的纯度。通常湿法消解可以节约较多的时间及人力,比熔融处理速度快,因而效率更高。

本文介绍了微波辅助湿法消解在水泥行业的不同应用,范围覆盖了作为辅助燃料的原材料到水泥的成品。

1 仪器

样品消解采用奥地利安东帕公司(Anton Paar GmbH)生产的Multiwave 3000微波消解仪,配有16HF100高压转子[100 mL PTFE-TEM反应罐、反应压力4.0 MPa(40 bar)、反应温度240℃]。消解后的样品在Optima 3000 XL等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES,美国PerkinElmer公司)上进行元素分析。

2 样品和主要试剂

250 mg 旧轮胎(剪碎);250 mg 流化床灰渣(干燥);200 mg 塑料废料(高无机填充料,剪碎);250 mg 高炉渣(磨碎);250 mg 泥灰岩(磨碎);250 mg 渣块(磨碎)。

HNO₃(亚沸蒸馏,65%);HF(suprapur纯,40%;德国Merck公司);HCl(suprapur纯,30%,德国Merck公司);饱和H₃BO₃溶液(分析纯,三重结晶,德国Merck公司)。

水泥行业各样品消解和络合所用试剂见表1。

3 样品消解过程及分析

- (1) 分别称量样品,倒入消解罐,避免样品粘到罐口处。
- (2) 加入相应体积的酸。空白对照直接加酸,制备标准溶液和验证空白。
- (3) 按表2消解程序和表3络合程序消解样品及空白。
- (4) 所有样品消解结束后得到澄清溶液。将消解好的样品定容至25 mL(塑料废料定容至50 mL)。
- (5) 标准溶液及样品的ICP-OES测定。各元素分析结果见表4。

表1 水泥行业各样品消解和络合用试剂

样品	消解试剂	络合试剂	样品	消解试剂	络合试剂
旧轮胎	4 mL HNO ₃	3 mL 饱和H ₃ BO ₃ 溶液	塑料废料	6 mL HNO ₃	6 mL 饱和H ₃ BO ₃ 溶液
	2 mL H ₂ SO ₄			0.5 mL HCl	
	0.5 mL HF			1 mL HF	
流化床灰渣	4 mL HNO ₃	6 mL 饱和H ₃ BO ₃ 溶液	渣块	5 mL HNO ₃	3 mL 饱和H ₃ BO ₃ 溶液
	1 mL HCl			1 mL HCl	
	1 mL HF			0.5 mL HF	
高炉渣、泥灰岩	5 mL HNO ₃ 1 mL HF	6 mL 饱和H ₃ BO ₃ 溶液			

表2 微波消解程序^①

旧轮胎、流化床灰渣和高炉渣、泥灰岩和渣块					塑料废料				
步骤	Power P/W	Ramp t爬坡/min	Hold t保持/min	Fan 风扇	步骤	Power P/W	Ramp t爬坡/min	Hold t保持/min	Fan 风扇
1	1000	15	15	1	1	1000	10	35	1
2	0	-	15	3	2	0	-	15	3

① 旧轮胎、流化床灰渣和高炉渣、泥灰岩和渣块继续络合消解程序;塑料废料建议采用内置磁力搅拌,需要继续络合消解程序。

表3 络合消解程序

步骤	Power P/W	Ramp t爬坡/min	Hold t保持/min	Fan 风扇
1	1000	5	15	1
2	0	-	15	3

表4 样品分析结果 w_B/(mg·kg⁻¹)

元素	辅助燃料		材料产品		燃料残渣	
	旧轮胎	塑料废料	泥灰岩	渣块	流化床灰渣	高炉渣
As	3.2		12.7	8.6	5.4	10.8
Cd	2.8	21.1 ± 1.3	3.6	1.9	4.1	2.5
Cr	7.4	82.4 ± 4.3	41.2	41.5	63.6	30.6
Ni	3.2		28.6	39.8	68.0	3.3
Pb	4.8	133.8 ± 7.5	15.1	19.8	87.0	<0.02
Tl	0.4		2.3	1.0	0.7	1.8
V	1.8		36.8	37.4	43.1	35.8
Zn	10400.0		180.0	36.1	5780.0	255.0

4 结语

安东帕公司的Multiwave 3000微波消解仪可以完全消解无机/有机混合样品,如塑料废料和旧轮胎;对传统干法消解很难消解的材料如泥灰岩和渣块也可以完全消解。混合酸的组成比例及后处理中对氢氟酸的络合反应对样品的完全消解也非常重要。Multiwave 3000为水泥行业实验室常规测试提供了一个既经济又快速精准的样品前处理手段。

致谢: M. Zischka, Inst. for Analytical Chemistry, Micro- and Radiochemistry, TU Graz, Austria
Anton Paar Application Laboratory and External Partner
奥地利安东帕有限公司供稿