



Cement és kőzetminták kőzetalkotó főkomponenseinek és néhány nyomelemének meghatározása ICP-OES módszerrel



Dr. Bartha András PhD
Perforum AAS, ICP szakértő
Állatorvostudományi Egyetem
Állathigiéniai, Állomány-egészségtani és Állatorvosi Etológiai Tanszék
1078 Budapest, István utca 8
+36 30 680 5032
bartha.andras@perforum.hu
bartha1952@gmail.com
bartha.andras@univet.hu

Gyakori probléma a különböző laboratóriumok között, mit tekintünk „teljes elemtartalomnak” és mit „kioldható elemtartalomnak” vagy „kvázi teljes elemtartalomnak”.

Általában a környezetvédelmi laboratóriumok „teljes elemtartalomnak” tekintik a királyvízzel vagy salétromsav-hidrogénperoxiddal kioldható elemtartalmat. (Környezetvédelmi szempontból ami forró királyvízzel nem oldható ki, az nem fontos.)

A geológiai intézetek laboratóriumaiban illetve a cementiparban „teljes elemtartalomnak” a valóban teljes mennyiségeket tekintjük, analitikailag ez ömlesztéses feltárásokat ill. HF-al kombinált savkeverékek alkalmazását jelentik.

Ebben az előadásban a valódi teljes elemtartalom meghatározására fókuszálok.

QuaNAS PT Nyomelemek városi porban

Elem	Elfogadott érték	LiBO ₂ -os feltárás	Teljes feltárás mikrohullámú bombában
	ppm	ppm	ppm
As	11,32	13,47	12,5
Cd	1,703	1,203	2,27
Cr*	215	371	340
Cu	233	189	233
Ni	152	139	179
Pb	778	495	773
Zn	1640	1720	1800

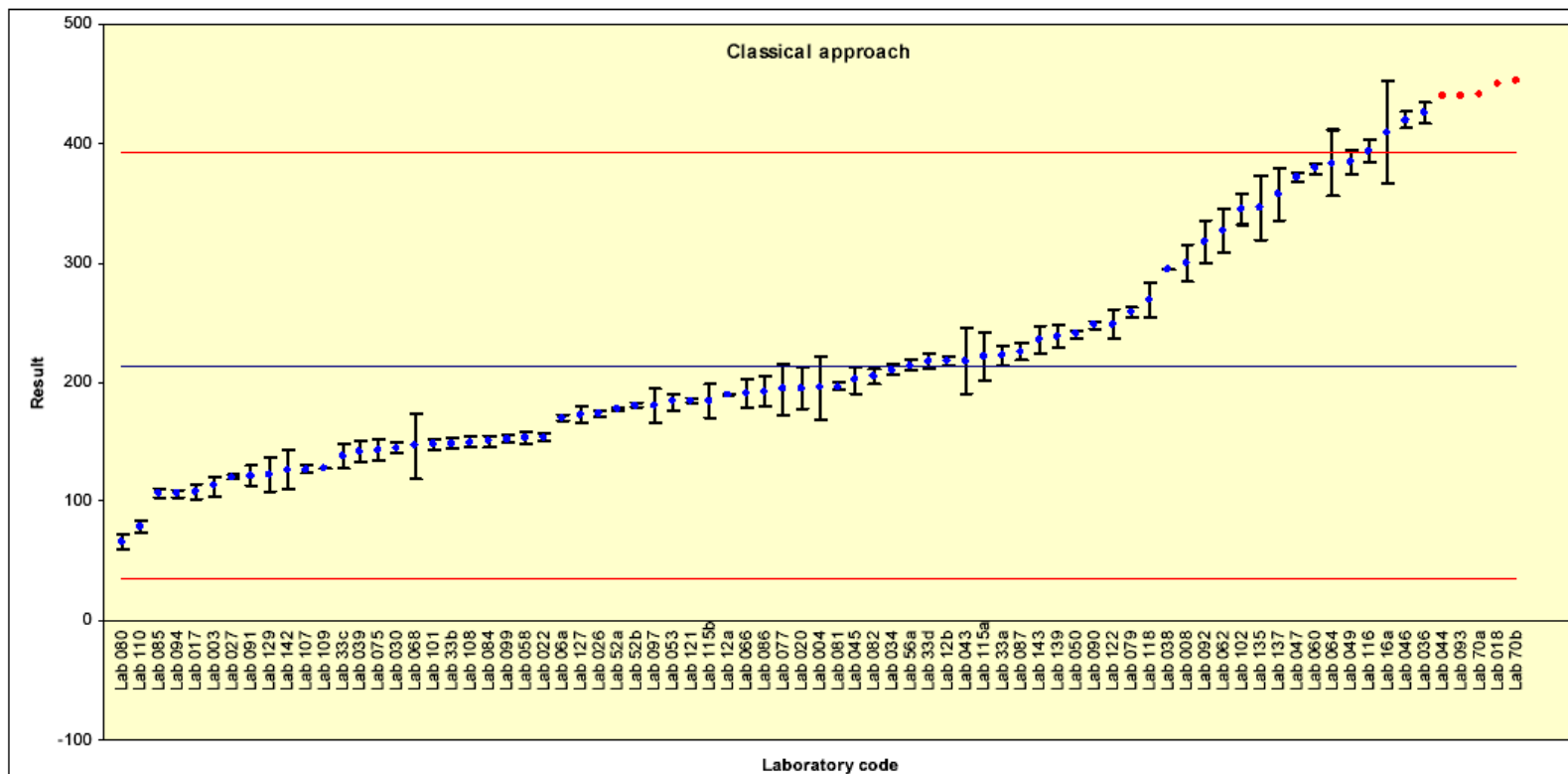
Cr*	398 ppm azoknak, akik teljes feltárást végeztek
	184 ppm azoknak, akik királyvizes feltárást végeztek

Nemzetközi körelemzés eredményei: Cr városi porban

QuaNAS PT

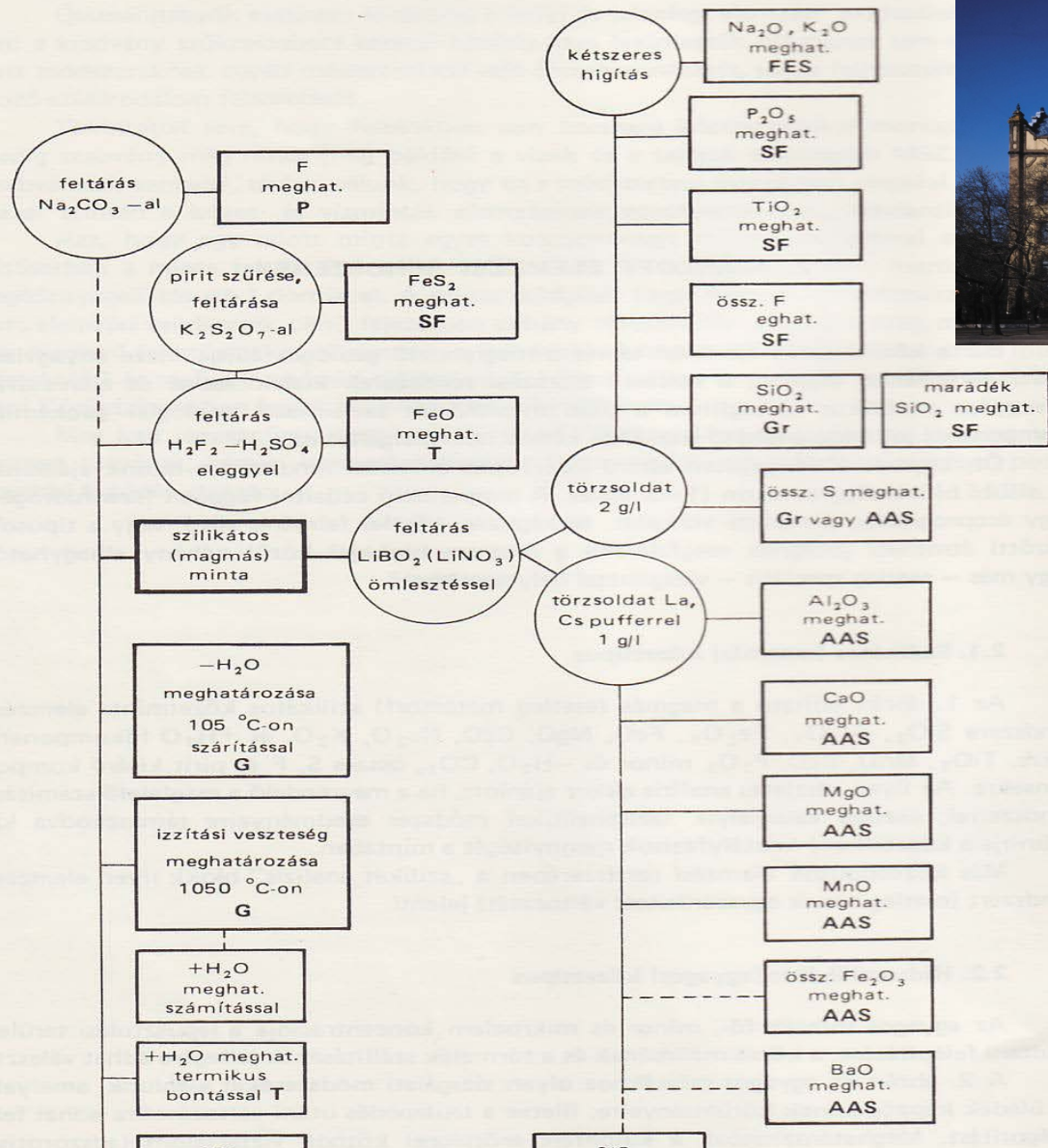
Evaluation PTs 'Trace Metals in Urban Dust'

QuaNAS: Cr in urban dust [mg/kg] - all data



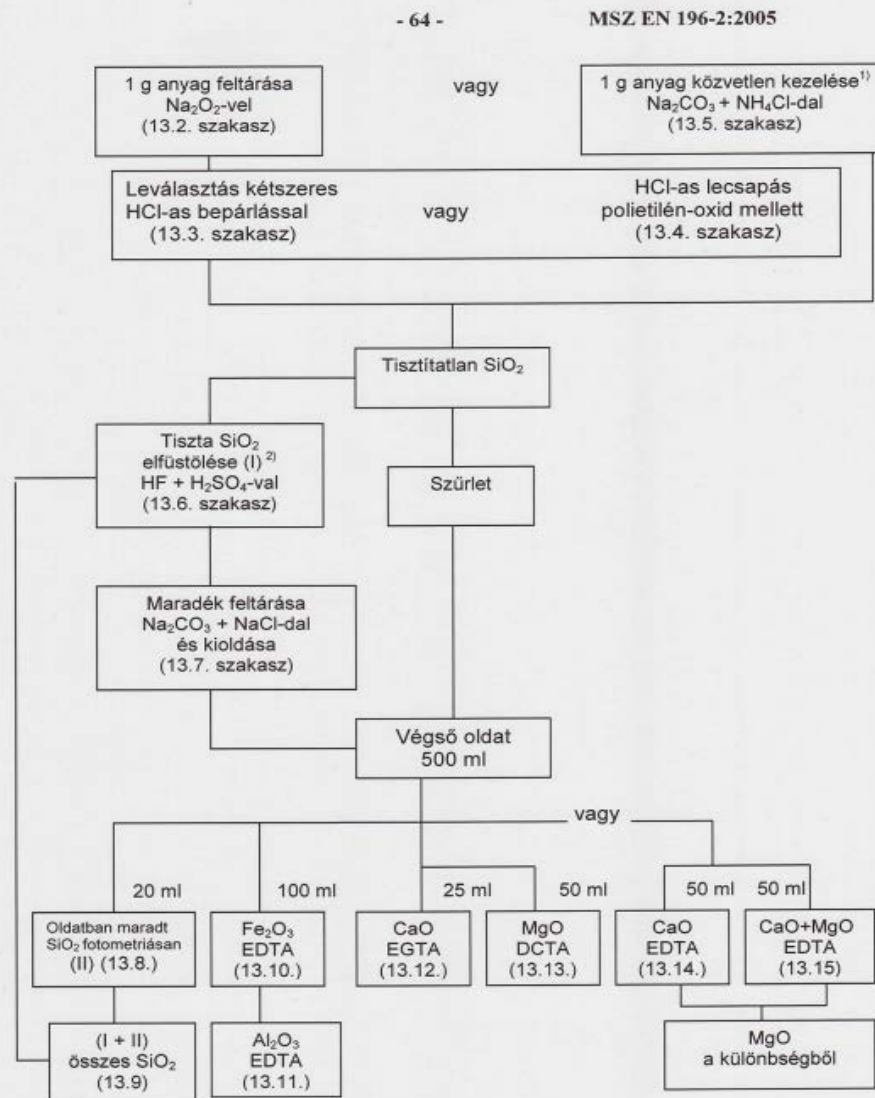
Elemzési séma szilikátos kőzeteknél-MÁFI: Módszertani Közlemények 1983

Dr. Ikrényi Károly: *Kőzetanalitikai módszerek 1980*



Perkin Elmer Atomspektroszkópai Szeminárium, Budapest, 2016. okt. 17.

Cementek kémiai elemzésének sémája a cementiparban. Szabványos módszer



4. ábra: A fő összetevők elemzésének vázlatos ábrája

Lítium metaborátos feltárás

0,5g 60 mikrométer alá porított kőzetmintát platina tégelybe mérünk, és 1,16 g vízmentes lítium metaboráttal gondosan összekeverjük. Oxidatív láng felett, vagy izzítókemencében 900-1000 °C-on hevítjük a feltárás befejeződéséig.

A feltárás után az ömledéket a tégelyfalon vékony rétegben szétterülve hagyjuk megdermedni. Ezután 100 ml-es, magas főzőpohárban lévő 50 ml Still Plus vízbe téve lehűtjük, majd 5 ml 1:1 hígítású sósavat adunk hozzá és mágneses keverővel 10 percig kevertetjük. Újabb 5 ml 1:1 sósav oldat hozzáadása után a kevertetést az ömledék teljes feloldódásáig folytatjuk. A pohár tartalmát atmossuk egy 250 ml-es normál lombikba és jelig töltjük.

A törzsoldat 2g/l-es, a nyomelemeket ebből határozzuk meg, a főkomponenseket pedig ebből készült 10-szeres hígítású oldatból.

Ez a feltárás valamennyi főkomponens meghatározására ideális beleértve a Si és Na tartalmat is. A nyomelemek közül természetesen a Li-ot és a bórt nem lehet belőle meghatározni.

Teljes elemtartalom meghatározása lúgos ömlesztést követő feltárásból



Talajok, kőzetek meghatározásánál alapvető módszer. Cementipar is használja rutinszerűen. Főkomponensek méréséhez kiváló. Környezetvédelmi laboratóriumokban ált. nem használják

**Hátrány: Platinát ötvöző fémek (Cu, Zn, Pb, Cd, Cr stb.) esetén memóriahatás lehetséges
Illékony elemeknél (Hg, Cd, As, Pb stb.) veszteség**

Problémás minták: Ércекnél célszerű először királyvizes oldást alkalmazni, majd a maradékot tárjuk fel lítium metaboráttal (szulfidércek megtámadják a platina anyagát).

Magas vastartalmú mintáknál (pl. bauxitok) kisebb mennyiségből kell kiindulni a tökéletes feltárás eléréséhez (0,1 ill. 0,2 g minta).

Vulcan - Fusion Technology



VULCAN 4MA

Tools:

- Fusion machine
- Flux
- Flux mixtures for specific applications
- Platinum ware
- Applications
- Sample Storage



(EN) Huxana - HD Elektronik The Vulcan Fusion system.avi

Kinai kőzetminták hiteles elemtartalmai

	GBW07109	GBW07110	GBW07111	GBW07112	GBW07113	GBW07114
	Ijolite Syenite	Trachyte Andesite	Granodiorite	Gabbro	Rhyolite	Dolomite
	Cert	Cert	Cert	Cert	Cert	Cert
	%	%	%	%	%	%
SiO ₂	54.48+-0.06	63.06+-0.09	59.68+-0.06	35.69+-0.07	72.78+-0.08	0.62+-0.02
TiO ₂	0.48+-0.02	0.80+-0.02	0.77+-0.02	7.69+-0.09	0.30+-0.01	0.015+-0.002
Al ₂ O ₃	17.72+-0.07	16.1+-0.1	16.56+-0.07	14.14+-0.14	12.96+-0.05	0.10+-0.02
Fe ₂ O ₃	6.04+-0.05	4.51+-0.06	2.64+-0.08	9.90+-0.30	1.14+-0.06	0.04+-0.01
FeO	1.23+-0.04	0.19+-0.04	3.08+-0.06	13.36+-0.28	1.86+-0.05	0.15+-0.02
MnO	0.12+-0.01	0.089+-0.002	0.094+-0.002	0.193+-0.005	0.14+-0.01	0.010+-0.001
MgO	0.65+-0.05	0.84+-0.05	2.81+-0.05	5.25+-0.06	0.16+-0.03	21.8+-0.1
CaO	1.39+-0.03	2.47+-0.03	4.72+-0.06	9.86+-0.10	0.59+-0.03	30.02+-0.14
Na ₂ O	7.16+-0.06	3.06+-0.04	4.05+-0.04	2.11+-0.02	2.57+-0.04	(0.03)
K ₂ O	7.48+-0.07	5.17+-0.04	3.50+-0.03	0.15+-0.01	5.43+-0.07	0.038+-0.004
H ₂ O+	2.38+-0.08	1.79+-0.10	0.88+-0.09	1.09+-0.06	1.18+-0.07	(0.34)
CO ₂	0.26+-0.04	1.03+-0.03	0.15+-0.04	0.12+-0.04	0.52+-0.02	46.77+-0.17
P ₂ O ₅	0.018+-0.003	0.36+-0.01	0.34+-0.01	0.028+-0.002	0.045+-0.004	0.006+-0.001
F	0.048+-0.004	0.112+-0.005	0.084+-0.002	0.006+-0.001	0.13+-0.01	0.014+-0.002
S	0.011+-0.003	0.023+-0.003	0.011+-0.002	0.37+-0.02	0.009+-0.002	0.011+-0.003
Cl	0.059+-0.004	0.016+-0.002	0.023+-0.002	0.006+-0.002	(0.002)	0.012+-0.001
C(T)	(0.093)	(0.29)	(0.057)	(0.039)	(0.15)	(12.88)
Others	0.48	0.28	0.45	0.27	0.21	
Szümma	99.99	99.89	99.83	100.21	100.01	99.92

KGST és egyéb kőzetstandardok hiteles összetétele

%	bauxit BAH	metaszomatit	MárgaMV	Bazalt BM	dolomit	WEPAL Monitor
SiO ₂	6.63	63.34	19.9	49.5	0.10	58.2
MnO	0.13	0.066	0.053	0.14	0.0053	0.15
Fe ₂ O ₃	22.6	4.68	3.23	9.7	0.017	4.6
MgO	0.52	0.857	1.7	7.47	20.03	1.81
Al ₂ O ₃	50.7	15.68	5.96	16.2	0.037	10.7
CaO	0.67	0.406	35.8	6.47	32.44	6.03
TiO ₂	2.49	0.54	0.32	1.14		3.65
SO ₄				-		0.22
P ₂ O ₅		0.13		-		0.31
Na ₂ O	0.04	0.602	0.38	4.65		0.76
K ₂ O	0.04	11.23	1.07	0.2		2.28

Kalibráláshoz használt standardok cementiparban

	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Mn ₂ O ₃
	%	%	%	%	%	%
Atilh	4,92	64,52	3,42	0,770	1,350	0,040
I72	18,05	5,77	5,87	2,660	3,100	0,136

	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	SrO	TiO ₂
	%	%	%	%	%
Atilh	0,110	0,080	20,11	0,200	0,210
I72	0,690	0,110	52,13	0,017	0,790

Párhuzamos mérések eredményei

Atilh	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Mn ₂ O ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	SrO	TiO ₂	SO ₃	Izz.veszt.	Szumma
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
	4.92	64.52	3.42	0.77	1.35	0.04	0.11	0.08	20.11	0.2	0.21	2.97	1.30	
Li1	5.00	64.49	3.33	0.79	1.34	0.04	0.11	0.08	20.16	0.09	0.21	2.97	1.30	99.92
Li2	5.09	64.67	3.43	0.82	1.37	0.04	0.09	0.09	19.59	0.09	0.22	2.97	1.30	99.77
Li3	4.98	64.33	3.36	0.78	1.35	0.04	0.10	0.08	19.93	0.09	0.22	2.97	1.30	99.54
Li4	5.09	64.33	3.41	0.79	1.38	0.04	0.11	0.08	19.94	0.09	0.22	2.97	1.30	99.74
Li5	5.11	64.37	3.38	0.78	1.37	0.04	0.11	0.09	19.99	0.09	0.21	2.97	1.30	99.81
Li6	5.09	63.93	3.39	0.79	1.38	0.04	0.12	0.08	20.57	0.09	0.21	2.97	1.30	99.97

Sample preparation - Fusion

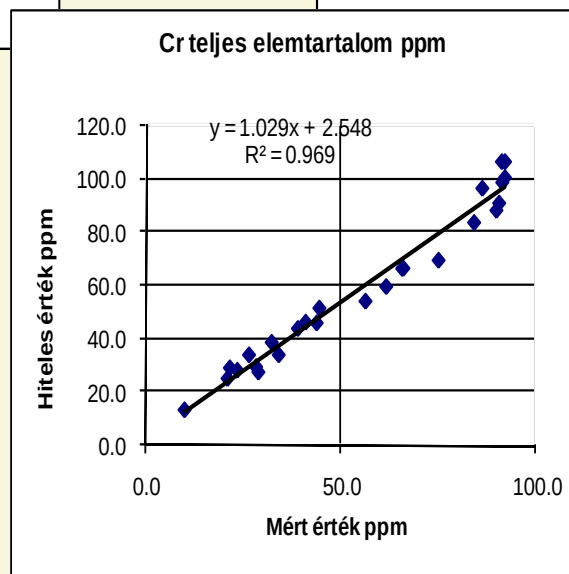
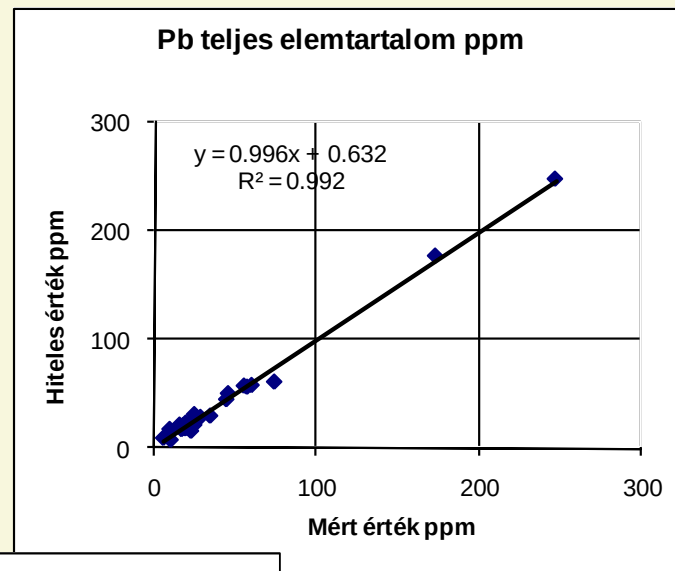
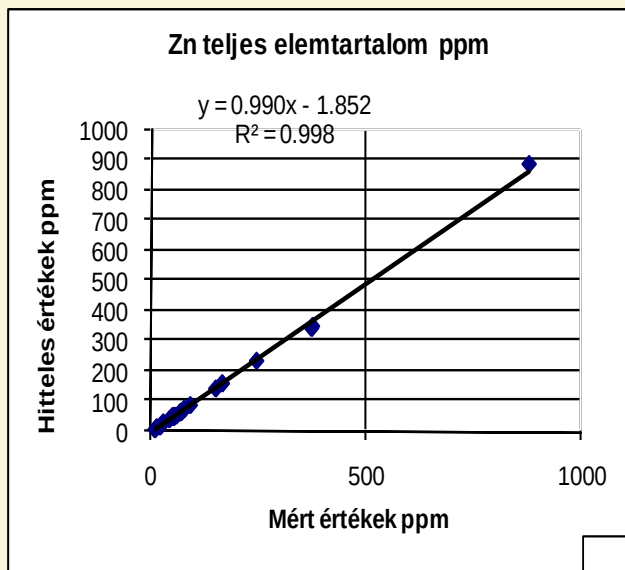
%	Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Mn ₂ O ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	SrO	TiO ₂	ZnO	Sum
Cert.	5,55	64,48	0,01	2,62	0,81	1,48	0,07	0,22	0,16	20,95	2,98	0,29	0,28	0,05	99,95
1	5,56	64,51	0,01	2,63	0,88	1,46	0,07	0,23	0,17	20,86	3,00	0,29	0,28	0,05	99,97
2	5,53	64,52	0,01	2,62	0,86	1,45	0,07	0,22	0,17	20,92	3,01	0,28	0,28	0,05	99,99
3	5,54	64,50	0,01	2,63	0,88	1,46	0,07	0,23	0,17	20,91	2,98	0,28	0,28	0,05	99,97
4	5,53	64,54	0,01	2,60	0,88	1,45	0,07	0,24	0,16	20,92	2,96	0,28	0,29	0,05	99,98
5	5,53	64,61	0,01	2,62	0,86	1,45	0,07	0,23	0,17	20,87	2,97	0,29	0,28	0,05	99,99
6	5,51	64,57	0,01	2,63	0,86	1,45	0,06	0,23	0,16	20,95	2,95	0,28	0,28	0,05	99,99
7	5,54	64,38	0,01	2,63	0,87	1,45	0,07	0,22	0,16	20,85	3,05	0,28	0,28	0,05	99,85
8	5,52	64,53	0,01	2,63	0,88	1,45	0,07	0,24	0,16	20,88	3,04	0,28	0,28	0,05	100,03
9	5,57	64,44	0,01	2,63	0,78	1,46	0,06	0,23	0,17	20,89	3,06	0,28	0,28	0,05	99,91
10	5,53	64,44	0,01	2,64	0,78	1,44	0,07	0,23	0,17	20,85	2,99	0,28	0,28	0,05	99,74
Mean	5,53	64,50	0,01	2,63	0,85	1,45	0,07	0,23	0,16	20,89	3,00	0,28	0,28	0,05	99,94
StDev	0,016	0,067	0,001	0,010	0,040	0,006	0,001	0,007	0,002	0,034	0,037	0,001	0,002	0,000	

Validation of a cement:
10 different samples were prepared by fusion from a test cement FLX-CRM100.



		Természetes nyersanyag				Alternatív nyers.a		Gyártásközi és termékellenőrzés			Cementkiegészítő anyag			
		Agyag	Mésző	Márga	Homokő	Vas-oxid hordozó	SiO ₂ -komponens	Nyersliszt	Klinker	Cement	Mésző	Pernye	Gran. kohósalak	Kötésszab. anyag
Kémiai öt. meghatározása	klasszikus kémia	Teljes kémia	CaCO3 + szennyezők	Teljes kémia	SiO2 + szennyezők	Fe2O3 + szennyezők	SiO2 + szennyezők	Teljes kémia	Teljes kémia	Teljes kémia	CaCO3 + szennyezők	aktív SiO2 aktív CaO szCaO	Teljes kémia	SO3-tartalom + szennyezők
	XRF	Teljes kémia + nyomelem	Teljes kémia + nyomelem	Teljes kémia + nyomelem	Teljes kémia + nyomelem	Fe2O3 + szennyezők	SiO2 + szennyezők	Teljes kémia + nyomelem	Teljes kémia + nyomelem	Teljes kémia + nyomelem	Teljes kémia + nyomelem	Teljes kémia + nyomelem	Teljes kémia + nyomelem	Teljes kémia + nyomelem
	ICP	Teljes kémia + nyomelem	Teljes kémia + nyomelem	Teljes kémia + nyomelem	Teljes kémia + nyomelem	Fe2O3 + szennyezők	SiO2 + szennyezők	Teljes kémia + nyomelem	Teljes kémia + nyomelem	Teljes kémia + nyomelem	Teljes kémia + nyomelem	Teljes kémia + nyomelem	Teljes kémia + nyomelem	Teljes kémia + nyomelem
	Egyéb paraméter					Hg	Hg, szerves anyag tart.	Hg	Cr6+	Cr6+	TOC			
Ásványi öt. meghatározása	XRD	Agyagászványok	CaCO3 + szennyezők	Agyag/kvarc/ mésző hányad	Kvarc-tartalom		SiO2 beviteli formája	CaCO3 , kvarc	Klinker ásványok	Cement összetétel	CaCO3 + szennyezők		Salak ásványok/ üveges fázis mennyisége	anhidrit /félhidrát / dihidrát-tartalom
	derivatográfia		CaCO3 + szennyezők	Agyag/kvarc/ mésző hányad				CaCO3		kötésszabályzó módosulatai, mésző-tartalom	CaCO3 + szennyezők			kötésszabályzó módosulatai
	Optikai mikroszkóp								Klinkerásványok				Salak ásványok/üveges fázis mennyisége	
Fizikai vizsgálatok	Szítavizsgálát	Szemcse-méret eloszl.	Szemcse-méret eloszl.	Szemcse-méret eloszl.	Szemcse-méret eloszl.	Szemcse-méret eloszl.	Szemcse-méret eloszl.	Szemcse-méret eloszl.	Szemcse-méret eloszl.	Szemcseméret eloszl.	Szemcse-méret eloszl.	Szemcse-méret eloszl.	Szemcse-méret eloszl.	Szemcse-méret eloszl.
	PSA									Szemcseméret eloszl.				
	Blaine szám									Fajlagos felület				
	Nedvesség - tartalom	Durva nedvesség	Durva nedvesség	Durva nedvesség	Durva nedvesség	Durva nedvesség	Durva nedvesség				Durva nedvesség	Durva nedvesség	Durva nedvesség	Durva nedvesség
Mechanikai vizsgálat	Szilárdság meghatározása									Nyomó és hajlítós.				
	Kötésidő									Kötéskezdet/ kötésvég				
	Vízigény									Vízfelvétel				
	Térfogat-állandóság									Térfogatállandóság				
Hidratációs hőfejlődés										Hidratációs hő				

Nyomelemek meghatározása WEPAL talajminták esetében



Feltárás: Kevert savas
mikrohullámú feltárás. Fluorid
felesleget bórsavval kötjük meg.

WEPAL monitor minta hiteles elemtartalma

Elem	WEPAL Monitor
	mg/kg
Cr	127
Zn	519
Co	14.9
Ni	42.8
Ba	558
Cu	96
Sr	168
Mo	1.38
Pb	166
Cd	2.49
Li	52.4
As	28.1
Sb	1.69
Hg	1.19
V	89.5
Se	2.00

MAGYAR SZABVÁNY

MSZ 525-17

Cementek kémiai elemzése

17. rész: A Cr_2O_3 -ban kifejezett összes krómtartalom meghatározása

Az MSZ 525-17:1986 helyett.

Chemical analysis of cement.

Part 17: Determination of total chrome content as Cr_2O_3

E nemzeti szabványt a Magyar Szabványügyi Testület a nemzeti szabványosításról szóló 1995. évi XXVIII. törvény alapján tette közzé. A szabvány alkalmazása előtt győződjön meg arról, hogy módosították vagy helyesbítették-e, nincs-e visszavonva, vagy műszaki tartalmú jogszabály hivatkozik-e rá.

A szabvány alkalmazása e törvény 6. § (1) bekezdése alapján önkéntes. Az önkéntesség választási lehetőséget biztosít a szabvány alkalmazása vagy mellőzése tekintetében. A szabvány közmegegyezéssel elfogadott műszaki dokumentum, amelynek révén általánosan elismert megoldás érhető el.

Ha a szabvány alkalmazását dokumentumban hivatkozva önként vállalja, akkor a hivatkozás vonatkozásában a szabvány alkalmazása kötelező.

Ha a törvény 6. § (2) bekezdése értelmében műszaki tartalmú jogszabály hivatkozik vagy utal e szabványra, akkor e szabvány alkalmazása esetén vélelmezni kell, hogy érvényesülnek azok a jogszabályokban meghatározott alapvető követelmények, amelyekre e szabvány vonatkozik. A szabványtól való eltérés esetén megkövetelhető annak igazolása, hogy a választott megoldás is megfelel a jogszabályi követelményeknek.

A szabványnak való megfelelés akkor valósul meg, ha változtatás nélkül érvényesülnek az előírásai. Ezt a szabványra hivatkozva kell igazolni.

E szabvány kiadását a Magyar Cementipar és a CEMKUT Kft. finanszírozta.

1. A módszer elve

A módszer a cementek összes krómtartalmának meghatározására alkalmas. A mintát lítium-metaboráttal feltárjuk. A feltárt anyagot sósavas oldás után ICP-OES módszerrel határozzuk meg.

2. Eszközök és készülékek

2.1. Mérleg, $\pm 0,0005$ g mérési pontosságú.

2.2. Platinatégely, kb. 25 ml-es.

2.3. Elektromos kemence, természetes szellőzéssel, amely (1000 ± 25) °C hőmérsékletre beállítható.

2.4. Főzőpohár, 100 ml-es, magas falú.

2.5. Keverőmágnes, teflonbevonattal.

2.6. Mérőlombikok, 50 ml-es, 100 ml-es és 250 ml-es.

2.7. ICP-OES, induktív csatolású plazma ionforrású optikai emissziós spektrométer, amellyel az oldatok fémtartalmát nagy érzékenységgel tudjuk meghatározni.

3. Vegyszerek

Csak analitikai tisztaságú vegyszereket használjunk. A víz desztillált vagy olyan ioncserélt víz legyen, amelynek fajlagos elektromos vezetése $\leq 0,5$ mS/m.

Ha egyéb előírás nincs, a % mindig tömegszázalékot jelent.

A hígításokat mindig a térfogatok összegeként kell megadni. Pl. az 1+3 hígítású sósav elkészítéséhez 1 térfogatrész tömény sósavat 3 térfogatrész vízzel kell elegyíteni.

3.1. Lítium-metaborát (LiBO_2), vízmentes.

Vietnami-magyar TÉT együttműködés bauxitminták meghatározására

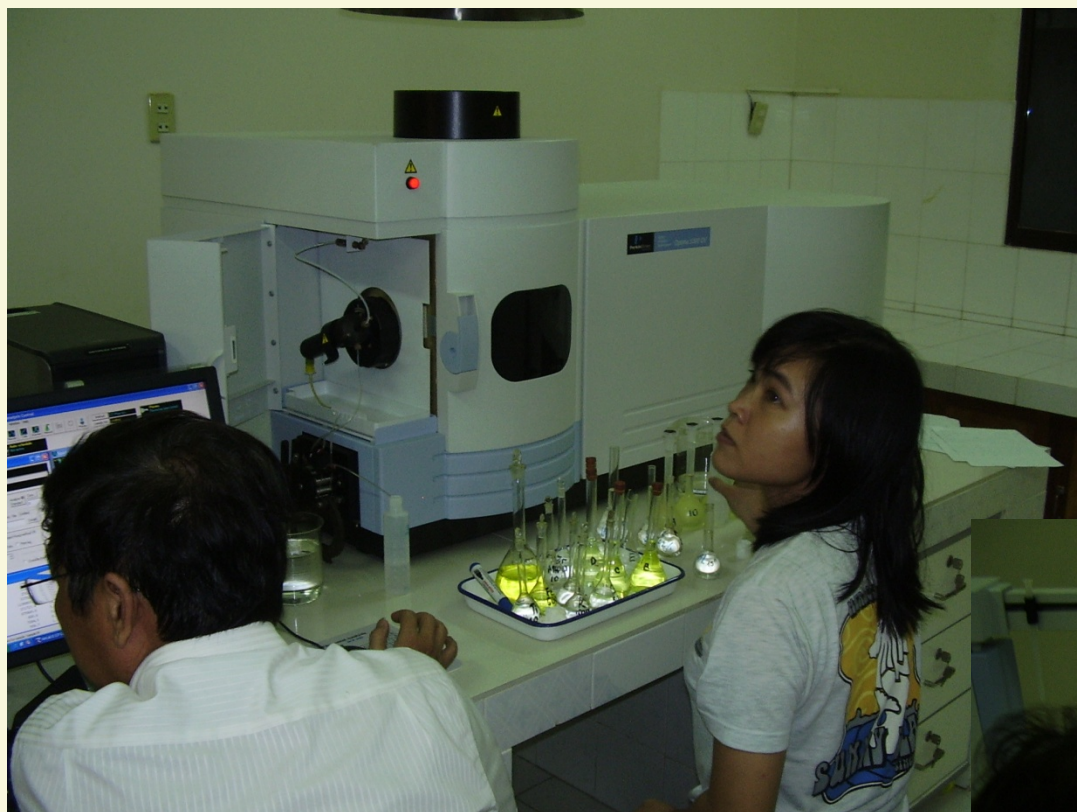


Résztvevők 2008 májusban

Résztvevők 2009 februárban



Perkin Elmer Atomspektroszk



Optima 5300 DV ICP-AES





AAnalyst 800 AAS FIAS 100 egységgel





Kombinált eljárás savkeverékkel történő kioldással, majd a maradék feltárásával Na_2O_2 -al cirkónium tégelyben.



Litium metaborátos feltárás a vietnami laboratóriumban

A MÁFI-ban alkalmazott eljárást szeretnénk volna bevezetni a kőzetstandardokra, de sajnos nem állt rendelkezésre elegendő számú és méretű platiná téglát ezért csak 4 bauxitmintát tártunk fel litium metaboráttal, és a megszokottnál kisebb mennyiségeket tártunk fel. Mivel nem álltak rendelkezésre mágneses keverők sem, evőpálcákkal oldottuk ki az ömledéket a téglákból.



**Ennek ellenére elfogadható egyezéseket kaptunk a főkomponensekre
(és a nyomelemek egy részére is)**

Minta	Al ₂ O ₃ hiteles	Al ₂ O ₃ mért	CaO hiteles	CaO mért	MgO hiteles	MgO mért	Fe ₂ O ₃ hiteles	Fe ₂ O ₃ mért
	%	%	%	%	%	%	%	%
Bauxit HU 0,1 g LiBO ₂	50,70	50,53	0,67	0,814	0,52	0,666	22,6	23,08
Bauxit HU 0,2 g LiBO ₂	50,70	51,66	0,67	0,782	0,52	0,714	22,6	23,71
Bauxit VN 0,1 g LiBO ₂	48,46	50,26		0,171		0,081	18,60	19,07
Bauxit VN 0,2 g LiBO ₂	48,46	48,66		0,073		0,038	18,60	19,03

Minta	MnO hiteles	MnO mért	SiO ₂ hiteles	SiO ₂ mért	TiO ₂ hiteles	TiO ₂ mért	Na ₂ O hiteles	Na ₂ O mért
	%	%	wt%	wt%	%	%	wt%	wt%
Bauxit HU 0,1 g LiBO ₂	0,13	0,144	6,63	6,79	2,49	2,46	0,04	0,675
Bauxit HU 0,2 g LiBO ₂	0,13	0,149	6,63	6,10	2,49	2,54	0,04	0,383
Bauxit VN 0,1 g LiBO ₂		0,063	2,92	4,78	2,88	3,02		0,375
Bauxit VN 0,2 g LiBO ₂		0,064	2,92	3,55	2,88	3,01		0,36



Perkin Elmer Atomspektroszkópai Szeminárium, Budapest, 2016. okt. 17.





Köszönöm a figyelmet