

ICPE-9820 测定玻璃、釉料及其原料中氧化物的含量

ICP-165

摘要：本文参考标准 T/CBMF 99-2021《玻璃、釉料及其原料的化学分析方法 电感耦合等离子体原子发射光谱法》，采用湿法消解玻璃、釉料及其原料样品，利用岛津电感耦合等离子体发射光谱仪 ICPE-9820 测定了样品中多种氧化物的含量。分析结果表明，各元素的方法检出限为 0.1 mg/kg -92 mg/kg；仪器精密度优良，RSD 值小于 2.00% (n=3)；样品加标回收率为 95.2%-105%。该方法灵敏度高，重复性良好，适用于玻璃、釉料及原料中氧化物含量的批量测定。

关键词：电感耦合等离子体原子发射光谱法 玻璃釉料

玻璃和釉料作为一种刚硬内在和柔美外表的特殊材料，广泛应用于社会生活的方方面面。随着科技的进步，具有特殊功能的玻璃、釉料化学成分越来越复杂，除了普通的钠钙硅玻璃、铅玻璃、硼硅酸盐玻璃，还包括微晶玻璃、光学玻璃、陶瓷玻璃、高温耐高压玻璃、防火玻璃等新型玻璃，它们在航天、军工、医疗、生活等各个领域发挥着重要的作用。玻璃、釉料及其原料的化学成分对玻璃和釉料的性能有着至关重要的影响，因此，准确分析玻璃、釉料及其原料的化学成分对其进行质量监控具有重要的意义。

目前，我国对玻璃的化学成分分析主要执行标准 GB/T 1347-2008《钠钙硅玻璃化学分析方法》、GB/T 1549-2008《纤维玻璃化学分析方法》和 GB/T 33503-2017《含铅玻璃化学成分分析方法》。以上标准中只有部分元素采用了电感耦合等离子体光谱法（ICP-AES），分光光度法、化学滴定法、火焰光度计法和原

子吸收光谱法等传统方法仍然大量的使用，这些方法试验周期长、操作步骤繁琐，随着科技的进步，玻璃及其原料的组成越来越复杂，如 B、La、Bi、Nb 等元素在玻璃及其原料的化学成分中时有出现，因此以上化学成分分析标准已经不能满足玻璃及其原料日益发展的要求。

电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES）以其测定元素范围广、线性分析范围宽、分析精密度高、干扰较少、同时可测多元素等众多优点而受到分析工作者青睐。

本文参考标准 T/CBMF 99-2021《玻璃、釉料及其原料的化学分析方法 电感耦合等离子体原子发射光谱法》，采用湿法消解玻璃釉料及原料样品，利用岛津电感耦合等离子体发射光谱仪 ICPE-9820 测定了玻璃、釉料及原料中多种氧化物的含量。

■ 实验部分

1.1 仪器设备

岛津 ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪。



图 1 岛津 ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪

1.2 仪器条件

表 1 ICP-OES 分析条件

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
高频功率	1.20 kW	等离子体气流速	14.0 L/min
辅助气流速	1.20 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	标准炬管	雾化器类型	同轴
雾化室	旋流雾化室	高频频率	27.12 MHz

■ 样品前处理

称取试样 0.10 g，精确至 0.0001 g，置于铂金皿或者聚四氟乙烯器皿中，用少量水润湿，加入 (20 ~ 25) mL 氢氟酸和约 0.5 mL 高氯酸后，将器皿置于电热板上于 (100 ~ 130) °C 加热。蒸发至糊状后，于 (170 ~ 180) °C 加热蒸发至干，冷却。加入 4 mL 盐酸或硝酸及适量水，加热溶解至溶液澄清。冷却后，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀待测。若溶液不澄清，可用快速定性滤纸过滤后定容。同法制备空白。

■ 结果与讨论

3.1 部分标准曲线和谱峰轮廓图

使用 4% 的盐酸配制 Al、Mn、Ca、Na、Fe、K、Li、Mg、Cu、Zr、Ti、Zn、As、Be、Bi、Ce、Cd、Co、Cr、Y、La、Sc、W、Nb、Ni、P、Pb、Sr、Sb、Sn、S、V、Er、Pr、Nd、Ba、Hf、Se 混合标准溶液，浓度为 0 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、25.0 mg/L、50.0 mg/L、100 mg/L，标准曲线浓度可以根据样品含量进行适当调整。部分元素标准曲线和谱峰轮廓图如下图。

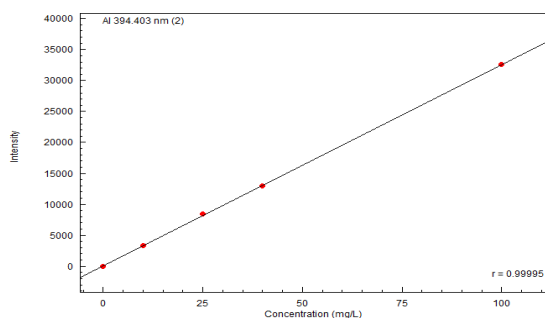


图 2 铝 (Al) 标准曲线 $r=0.99995$

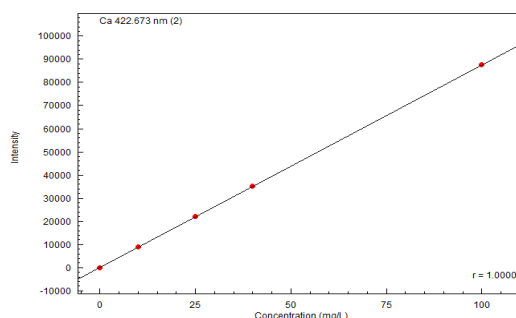


图 3 钙 (Ca) 标准曲线 $r=1.00000$

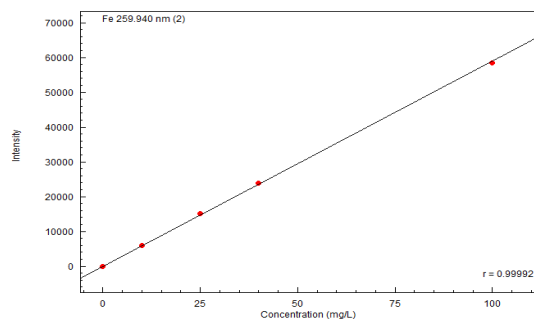


图 4 铁 (Fe) 标准曲线 $r=0.99992$

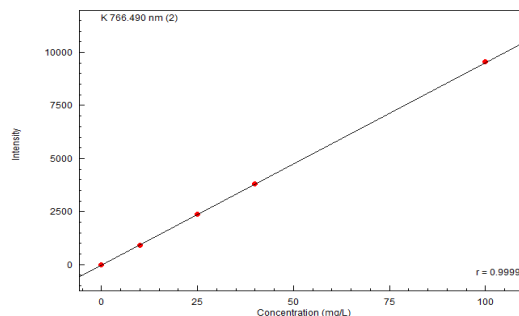


图 5 钾 (K) 标准曲线 $r=1.00000$

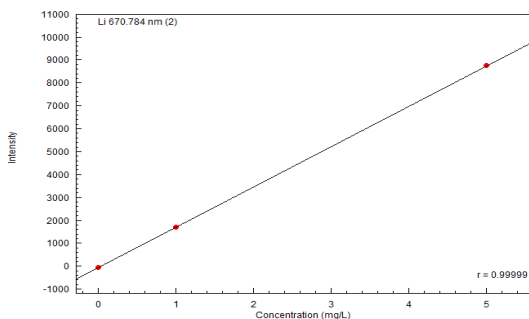


图 6 锂 (Li) 标准曲线 $r=0.99999$

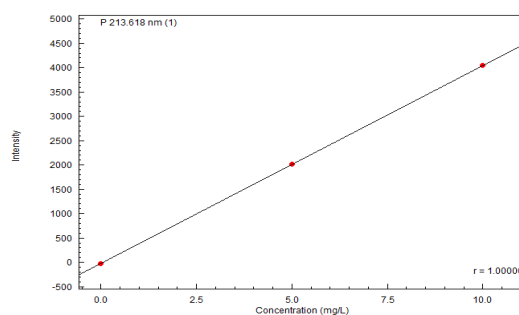


图 7 磷 (P) 标准曲线 $r=1.00000$

Al 394.403 Best
条件2

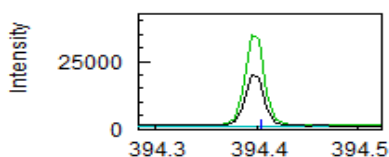


图 8 铝 (Al) 谱峰轮廓图

Ca 422.673 Best
条件2

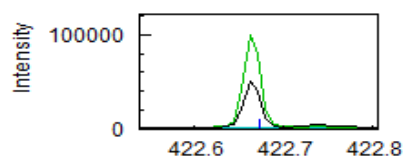


图 9 钙 (Ca) 谱峰轮廓图

K 766.490 Best
条件2

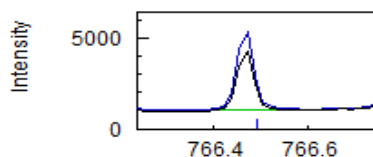


图 10 钾 (K) 谱峰轮廓图

Na 589.592 Best
条件2

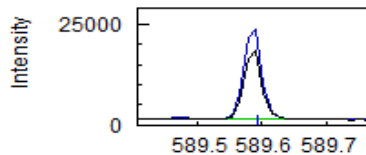


图 11 钠 (Na) 谱峰轮廓图

3.2 检出限

以方法空白溶液连续测定 10 次，计算仪器检出限 (IDL)，以称样 0.10 g 稀释到 100 mL 计算，得到该方法的检出限 (MDL)，各元素的检出限如表 2 所示。

表 2 检出限

元素	波长 (nm)	IDL (mg/L)	MDL (mg/kg)	元素	波长 (nm)	IDL (mg/L)	MDL (mg/kg)
*Al	394.403	0.021	21	*Mn	257.610	0.00032	0.32
*Ca	422.673	0.012	12	*Na	589.592	0.033	33
*Fe	259.940	0.013	13	*Li	670.784	0.0016	1.6
*K	766.490	0.092	92	Cu	324.754	0.0072	7.2
*Mg	285.213	0.0019	1.9	Ti	334.941	0.00011	0.11
*Zr	339.198	0.0037	3.7	*Zn	213.856	0.0011	1.1
As	193.759	0.0052	5.2	*Be	234.861	0.00055	0.55
Bi	223.061	0.0020	2.0	Ce	413.380	0.0032	3.2
Cd	226.502	0.00012	0.12	Co	228.616	0.00022	0.22
Cr	267.716	0.00029	0.29	Y	371.030	0.00051	0.51
La	408.672	0.00021	0.21	Sc	361.384	0.00056	0.56

W	220.448	0.0020	2.0	Nb	309.418	0.0011	1.1
Ni	231.604	0.00027	0.27	P	213.618	0.0058	5.8
Pb	220.353	0.0040	4.0	*Sr	407.771	0.00034	0.34
Sb	206.833	0.0041	4.1	Sn	189.989	0.0032	3.2
S	182.037	0.0079	7.9	V	309.311	0.0011	1.1
Er	337.271	0.00021	0.21	Pr	414.311	0.0015	1.5
Nd	401.225	0.0013	1.3	*Ba	455.403	0.00089	0.89
Hf	339.980	0.0016	1.7	Se	196.090	0.0075	7.5

备注：* 为径向观测模式，测定时可以根据实际样品元素含量选择合适的观测模式

3.3 样品结果

按照样品前处理程序，对玻璃、釉料及制品样品进行分析测定，分析结果见表 3。同时对样品进行样品加标回收率实验，加标回收率为 95.2%-105% 之间。每份样品测定 3 次，RSD 值小于 2.00%，仪器精密度优良。

表 3 分析结果及加标回收率

元素	测试结果 (mg/L)	RSD (%)	氧化物			加标量 (mg/L)	回收率 (%)
			化合物	转换系数	样品结果 (%)		
Al	55.9	0.99	Al ₂ O ₃	1.89	10.6	20.0	98.2
Ca	50.2	1.10	CaO	1.399	7.02	20.0	98.0
Fe	1.19	0.08	Fe ₂ O ₃	1.43	0.17	1.00	97.6
K	29.9	0.53	K ₂ O	1.205	3.60	20.0	98.5
Mg	8.25	0.76	MgO	1.658	1.37	10.0	102
Zr	63.6	0.81	ZrO ₂	1.351	8.59	20.0	105
As	N.D.	-	As ₂ O ₃	1.32	N.D.	0.50	102
Bi	N.D.	-	Bi ₂ O ₃	1.115	N.D.	0.50	96.9
Cd	N.D.	-	CdO	1.142	N.D.	0.50	104
Cr	N.D.	-	Cr ₂ O ₃	1.461	N.D.	0.50	103
La	N.D.	-	La ₂ O ₃	1.173	N.D.	0.50	99.1
W	N.D.	-	WO ₃	1.261	N.D.	0.50	97.2
Ni	N.D.	-	NiO	1.409	N.D.	0.50	100
Pb	3.28	1.10	PbO	1.077	0.35	1.00	96.7
Sb	N.D.	-	Sb ₂ O ₃	1.197	N.D.	0.50	105
S	1.72	1.78	SO ₃	2.497	0.43	1.00	103
Er	N.D.	-	Er ₂ O ₃	1.143	N.D.	0.50	97.0
Nd	N.D.	-	Nd ₂ O ₃	1.166	N.D.	0.50	95.2
Hf	N.D.	-	HfO ₂	1.179	N.D.	1.00	102
Mn	0.51	0.41	MnO	1.291	0.07	1.00	95.7
Na	30.2	0.72	Na ₂ O	1.348	4.07	20.0	98.3
Li	2.77	0.30	Li ₂ O	2.153	0.60	1.00	103
Cu	N.D.	-	CuO	1.252	N.D.	0.50	99.7
Ti	0.74	0.31	TiO ₂	1.669	0.12	1.00	95.9

Zn	72.1	0.66	ZnO	1.245	8.98	20.0	97.2
Be	N.D.	-	BeO	2.776	N.D.	0.50	98.9
Ce	N.D.	-	CeO ₂	1.228	N.D.	0.50	102
Co	0.5	0.31	Co ₂ O ₃	1.407	0.07	1.00	97.9
Y	N.D.	-	Y ₂ O ₃	1.27	N.D.	0.50	105
Sc	N.D.	-	Sc ₂ O ₃	1.533	N.D.	0.50	104
Nb	N.D.	-	Nb ₂ O ₃	1.43	N.D.	0.50	96.7
P	2.67	0.27	P ₂ O ₅	2.292	0.61	1.00	104
Sr	N.D.	-	SrO	1.183	N.D.	0.50	103
Sn	N.D.	-	SnO	1.135	N.D.	0.50	99.0
V	N.D.	-	V ₂ O ₅	1.786	N.D.	0.50	104
Pr	N.D.	-	Pr ₆ O ₁₁	1.208	N.D.	0.50	104
Ba	0.61	1.21	BaO	1.116	0.14	1.00	95.8
Se	N.D.	-	SeO ₂	1.405	N.D.	0.50	98.2

N.D. 代表未检出。

■ 结论

本文采用湿法消解玻璃、釉料及原料样品，利用岛津电感耦合等离子体发射光谱仪 ICPE-9820 测定了玻璃、釉料及原料中多种氧化物的含量。该方法灵敏度高，精密度好，线性范围宽，可快速准确测定批量样品中多种氧化物的含量。

岛津应用云

