

熔融制样 X 射线荧光光谱法测定岩棉及玄武岩主成分

MXF-021

摘要：岩棉试样和四硼酸锂等熔剂按一定比例混合，放入铂黄坩埚中，在高温熔融炉中熔融制成玻璃熔片，使用 X 射线荧光光谱法（XRF）分析，消除了因矿物结构、颗粒度等引起的基体效应影响，提高了分析结果的准确度。采用熔融制样 X 荧光光谱法不受实物标准样品的限制，可以采用成分类似的其他标样做曲线，也可以采用标样与基准物质配制标样，该分析方法方便可行，准确可靠。

关键词：熔融制样 XRF 岩棉

岩棉可用于核电站、发电厂、化工厂、大型窑炉等工业用途，也可用于建筑外墙的保温材料，岩棉制品以其优异的防火保温特性是国际上公认的“第五常规能源”中的主要节能材料。

岩棉产品由优质玄武岩、白云石等原材料加工而成，主要化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 等，其次为 K_2O 、 Na_2O 、 TiO_2 、 P_2O_5 、 MnO 、 SO_3 ，岩棉生产中，XRF 法作为一种快速有效的检测方法，可用于其原料及产品成分分析。

XRF 法具有可测元素范围广、适用浓度范围宽等特点，同时 XRF 法具有快速、准确、操作简单、对环境友好等特点，已广泛应用于多个行业的分析检测。对于粉末样品分析，XRF 法通常有压片法和玻璃熔片法。压片法具有快速、简单、成本低等特点，广泛应用于水泥、钢铁等大工业生产中，但是受到粒度、矿

物结构等影响，分析结果准确度略差，这种影响对轻元素表现更明显；玻璃熔片法能消除矿物结构、颗粒度等基体效应，降低共存元素之间的吸收增强效应，是准确度和重复性良好的分析方法。岩棉类似于耐火材料，其成分以 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 等轻元素为主，采用玻璃熔片法更合适。另外，采用熔融玻璃片法可以配制相应标准样品，解决了无实物标准样品或标样少的问题。

本方法参考国家标准《GB/T21114-2019 耐火材料 X 射线荧光光谱化学分析 熔铸玻璃片法》，采用 67:33 的四硼酸锂与偏硼酸锂的混合熔剂，按常规熔样配比，高温熔融制备玻璃片。以粘土、硅灰石、石灰石、白云石、铁矿等标样为基础，配制合适梯度的标准样品，工作曲线线性良好。

■ 实验部分

1.1 仪器

X 射线荧光光谱仪：岛津 MXF-N3 plus
熔样炉：洛阳特耐 TNRV-01C 型
铂黄坩埚：材质 Pt95%+Au5%
马弗炉：洛阳特耐 GJ1100A 型
熔剂：荧光专用熔剂（67+33）
脱模剂：碘化铵（分析纯，配制成 30% 水溶液使用）

1.2 分析条件

1.2.1 熔样炉工作条件

熔样温度：1050 °C
前静置时间：120 s
炉体摆动时间：900 s
后静置时间：10 s



1.2.2 仪器工作条件

表 1 仪器工作条件

元素	分析谱线	电压 (kV)	电流 (mA)	分光晶体	探测器	PHA	HV	测量时间 (s)
SiO ₂	Kα	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	12-122	2030	40
Al ₂ O ₃	Kα	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	14-134	2050	40
Fe ₂ O ₃	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	16-108	1550	40
CaO	Kα	40	70	LiF	Ne Multitron	22-100	1500	40
MgO	Kα	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	24-122	2070	40
K ₂ O	Kα	40	70	LiF	Ar Exatron	34-132	1980	40
Na ₂ O	Kα	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	28-104	2095	40
TiO ₂	Kα	40	70	LiF	Ar Exatron	10-104	1920	40
P ₂ O ₅	Kα	40	70	Ge	Ne Exatron(Be)	24-112	1980	40
MnO	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	20-102	1540	40
SO ₃	Kα	40	70	LiF	Ne Exatron(Be)	20-135	1980	40

■ 样品前处理

精确称取熔剂 6.0000 克、岩棉样品 0.6000 克，在瓷坩埚中混匀，转移至铂黄坩埚中，滴加 5 滴脱模剂，放入熔样炉中，按熔样程序熔融，取出冷却后按仪器设定的工作条件测定。

■ 结果与讨论

3.1 标准样品

岩棉的主要成分为 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO 等元素，为保证各元素足够宽的含量覆盖范围，本方法选用粘土、石灰石、白云石、铁矿等标准样品配制或与岩棉成分接近的合成标准样品，并配合部分粘土等标准样品制作工作曲线，标样元素含量见表 2。

表 2 标样元素含量表 (%)

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	SO ₃
GBW03101a	55.92	29.39	11.84	0.15	0.51	0.88	0.07	0.783	0.160	0.058	0.049
GBW03102a	58.86	34.35	0.39	1.97	0.09	1.26	2.80	0.033	0.060	0.022	0.019
GBW03103	70.22	13.99	5.27	3.40	1.94	2.63	1.91	0.695	0.112	0.093	0.028
GBW03126	70.72	24.95	2.05	0.18	0.09	0.40	0.36	0.741	0.212	0.004	0.650
GBW03127	75.10	23.70	0.24	0.07	0.04	0.03	0.05	0.192	0.117	0.004	0.180
合成标样 -1	47.46	15.88	11.21	6.60	4.89	3.57	6.28	2.390	0.021	0.100	0.379
合成标样 -2	39.28	15.15	5.87	23.70	8.10	1.84	4.23	1.070	0.065	0.082	0.160

3.2 工作曲线

用选定的标准样品按本方法条件建立工作曲线，曲线线性良好。工作曲线标样元素含量范围较宽，共存元素之间的吸收增强效应比较明显，其中 Fe、Ti、Mn 受到 Ca 的吸收影响明显。需要用 Ca 对 Fe、Ti、Mn 进行共存元素校正，主要元素工作曲线见下图：

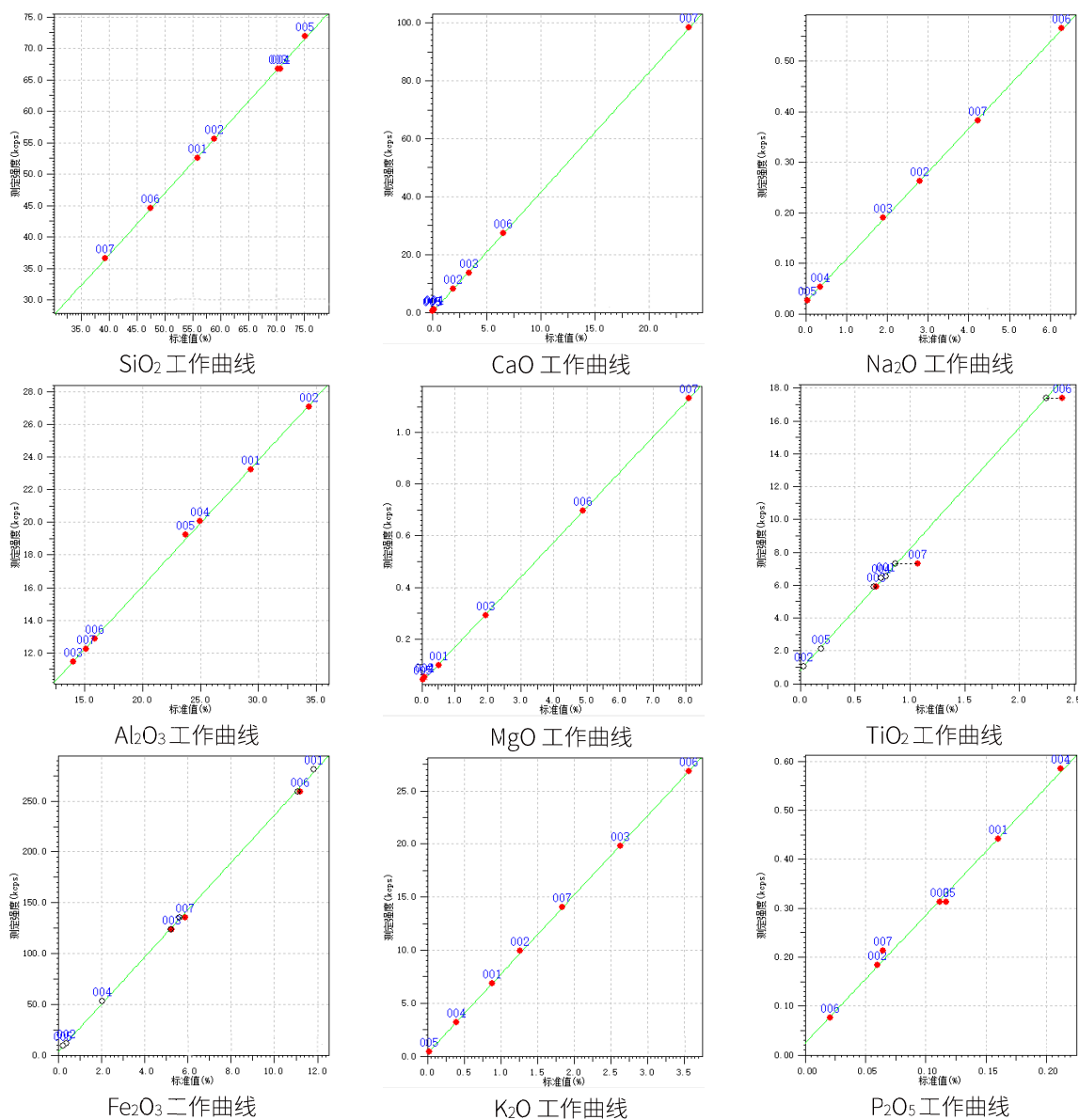


图 1 主要元素工作曲线

3.3 共存元素校正

标准样品中主量元素含量梯度较大，基体差异导致共存元素间的吸收增强效应比较明显，通过软件设置共存元素校正实验，确认 CaO 对 TiO₂、MnO、Fe₂O₃ 的影响是明显存在的，而基体对铝硅等轻元素影响不明显。CaO 对 TiO₂、MnO、Fe₂O₃ 的校正系数见表 3。

表 3 工作曲线系数对比

元素	曲线来源	正确度	最大偏差	校正系数
Fe ₂ O ₃	校正前	0.1202	0.1798	-
	校正后	0.0678	0.0830	0.002025
MnO	校正前	0.0068	0.0118	-
	校正后	0.0030	0.0048	0.011672
TiO ₂	校正前	0.0649	0.1327	-
	校正后	0.0138	0.0221	0.009298

3.4 样品分析

用做好的曲线测定岩棉及其原料玄武岩样品，分析结果见表 4，所有元素含量范围均在曲线适用的含量范围之内，元素含量总和接近 100%，表明分析结果可靠。

表 4 样品分析结果 (%)

元素	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	SO ₃	总和
岩棉	43.86	15.64	5.77	21.07	8.75	0.64	2.20	1.65	0.16	0.20	0.21	100.15
玄武岩	52.11	15.86	10.13	8.60	6.64	0.72	3.23	1.37	0.24	0.13	0.069	99.10

注：玄武岩有少量烧损。

■ 结论

X 射线荧光光谱法的熔融制样通过将样品与熔剂按一定比例高温熔融制备成玻璃片，使具有不同矿物结构、不同晶体形态的各种样品制备成统一的玻璃体，消除了基体结构对分析结果的影响，此方法可以用于土壤、岩石、矿物、耐火材料等多种氧化物样品的准确定量分析。熔融制样 X 射线荧光光谱法用于岩棉及其生产原料玄武岩等样品的化学成分分析，具有分析结果准确、快速等特点。岛津波长色散多道同时型 X 射线荧光光谱仪适合岩棉样品主量元素分析，其性能稳定，工作曲线线性良好，可以为工业生产提供准确、高效的检测结果。

岛津应用云

