

# X 射线荧光光谱法测定黏土类样品主成分

## MXF-030

**摘要：**参考标准《GB/T 21114-2019 耐火材料 X 射线荧光光谱化学分析 熔铸玻璃片法》，建立了黏土类样品分析方法。将试样与专用熔剂按 1:10 比例混合，高温熔融制备成荧光分析用玻璃片，在 X 射线荧光光谱仪上进行测量。对烧失量影响、共存元素影响等分析条件进行了优化，以确保分析结果的可靠性。用标样灼烧基熔融制样建立工作曲线，工作曲线线性良好，正确度符合常规分析要求。对方法的精度及准确度进行了考察，分析结果优于标准要求。

**关键词：**X 射线荧光 黏土类 玻璃片

黏土又称粘土，是含砂粒很少、有黏性的土壤。一般的黏土都由硅酸盐矿物在地球表面风化后形成。黏土是一种重要的矿物原料，由多种水合硅酸盐和一定量的氧化铝、碱金属氧化物和碱土金属氧化物组成。黏土的化学成分除了硅和铝外，还包含少量钙、镁、铁、钾、钠等。黏土按性质和用途不同可分为陶瓷黏土、耐火黏土、砖瓦黏土和水泥黏土。耐火黏土中的硬质黏土用于制作高炉耐火材料，炼铁炉、热风炉、盛钢桶的衬砖、塞头砖等；在陶瓷工业中，硬质黏土和半硬质黏土可以作为制造日用陶瓷、建筑瓷和工业瓷的原材料；黏土还是生产水泥的主要原料之一。为了保护农业生产，保护环境，工业上使用的黏土已逐渐被页岩、砂岩、河泥、固废等替代。广义上能够提供硅、铝等主要化学成分的物料都可以作为黏土质原料供不同行业使用。

伴随着工业结构的变化，工业上使用的黏土质原料品种越来越多，化学成分也越来越复杂，化学成分

的变化必然会影响生产工艺，为了保障生产工艺的正常运行，并生产出合格的工业产品，黏土质原料化学成分检测工作变得非常重要。经典的化学分析方法是比较成熟的检测方法，但往往由于分析速度慢、操作繁琐以及化学药品对环境的污染等因素，并不完全适合生产工艺过程控制的快速检测。为了满足工艺需求，我们参照耐火材料分析标准开发了 X 射线荧光光谱法分析粘土质材料的方法。X 射线荧光光谱法具有快速准确等特点，是此类样品中主元素分析的有效手段。

参照《GB/T 21114-2019 耐火材料 X 射线荧光光谱化学分析 熔铸玻璃片法》，将试样与熔剂按一定比例混合熔融制备成荧光分析用玻璃片，在 X 荧光光谱仪上进行测量。采用标样建立工作曲线，通过烧失量扣除、二次曲线及共存元素校正等方法优化分析方法，工作曲线线性良好。采用其中有代表性的标样对熔样精度及分析精度进行了考察，精度良好，标准样品测定结果与标准值比较，结果优于标准规定的误差要求。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus；

全自动熔融炉：TNRV-01 型；

铂黄坩埚：Pt95%+Au5%，底面内径 32 mm，外观形状与熔融炉配套；

混合熔剂：四硼酸锂 + 偏硼酸锂（67+33）；

脱模剂：碘化铵（30 g/L 水溶液）。

### 1.2 制样条件

熔样温度：1050℃

前静置时间：180 s

炉体摆动时间：720 s

后静置时间：10 s

### 1.3 分析条件

表 1 仪器分析条件

元素名称	分析线	晶体	电压 /kV	电流 /mA	PHA1	PHA2	测量时间 /s
Mg	K $\alpha$	TAP	40	70	24	122	40
Al	K $\alpha$	PET	40	70	14	134	40
Na	K $\alpha$	SX13	40	70	28	104	40
Si	K $\alpha$	PET	40	70	12	122	40
Fe	K $\alpha$	LiF200	40	70	16	106	40
Ca	K $\alpha$	LiF200	40	70	22	100	40
K	K $\alpha$	LiF200	40	70	34	132	40
Ti	K $\alpha$	LiF200	40	70	10	104	40
Mn	K $\alpha$	LiF200	40	70	20	102	40

## ■ 样品前处理

称取熔剂 6.000 g，扣除烧失量的样品 0.6000 g，置于 50 mL 瓷坩埚中混匀，转移到铂黄坩埚中，加入脱模剂 8-10 滴。将装有试剂与试样混合物的坩埚放入已恒温至 1050℃ 的熔融炉中，选择适合的熔样程序，启动自动熔融，熔融过程将自动完成。待熔融程序结束，打开炉膛用坩埚钳取出坩埚，必要时转动坩埚使熔融物平铺于坩埚底部，将坩埚放置于水平的耐火板上，自然冷却至室温。冷却后坩埚内的熔融物将形成一个与坩埚底部相吻合的玻璃片，用记号笔在玻璃片上表面编号，将坩埚倒扣于洁净的平面上，玻璃片将从坩埚底部自然脱落，贴近坩埚底部的平面是测量面，注意保护，不要被污染。

## ■ 结果与讨论

### 3.1 熔融稀释比

X 射线荧光光谱法分析中熔样稀释比会影响元素荧光强度，从而影响分析结果，常用的稀释比为 5:1~10:1，本方法根据标准推荐采用了 10:1 的稀释比。为了保持稀释比的一致性，需要扣除试剂及试样的烧失量。荧光专用熔剂的烧失量通常很小，同一批试剂烧失量差别就更小，所以一般可以不必考虑。粘土类样品烧失量大小不等，且差异较大，制样时必须考虑样品烧失量对稀释比的影响。为了保证稀释比的一致性，试样称样量需要按扣除烧失量的质量称量，称量方式有两种，一种是直接称量灼烧后的试样 (0.6000 g)，一种是根据烧失量计算称样量，计算方法见式 (1)，没有特殊情况一般用后者；当样品中含有某些不能熔融的物质且灼烧可以除去时，可以采用前一种方式。例如：粉煤灰常含有少量游离碳，直接熔融会由于游离碳的存在，导致样片表面形成气泡，冷却时样片会炸裂，这时可以灼烧除碳后再熔融。

$$M = \frac{0.6 \times 100}{100 - LOI} \quad (1)$$

式中：

M——称样量 (单位：g)

LOI——烧失量 (单位：%)

### 3.2 标准样品

粘土类样品成分复杂，相应的标准样品虽然有很多，但个别元素含量范围不能完全满足检测需求，此时可以

采用不同含量的标样配制合成标样，也可以用标样与基准物质合成标样，本实验采用的标样及合成标样含量范围见表 2。粘土类标准样品通常给出了烧失量的标准值，使用时可以根据烧失量标准值按式（1）计算出称样量，标准含量同样根据烧失量计算成灼烧基含量使用，计算方法见式（2）。

$$C = \frac{C_0 \times 100}{100 - LOI} \quad (2)$$

式中：

C——灼烧基含量（单位：%）

C<sub>0</sub>——标准样品干燥基元素含量（单位：%）

LOI——灼减（单位：%）

表 2 标样含量范围（%）

元素	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO
低限	30.06	13.99	0.10	0.070	0.090	0.030	0.070	0.033	0.0039
高限	75.10	59.95	11.90	5.98	1.94	9.68	11.30	2.19	0.093

### 3.3 元素工作曲线

将一系列标准样品，按照样品前处理方法制备成符合荧光分析要求的玻璃片，按操作程序进行测定，测定的元素荧光强度将自动登录到组条件中。所有标样测定完毕后，打开组条件，逐一计算所有元素的工作曲线。必要时进行共存元素校正。本方法中 Fe 和 Ti 受到 Ca 元素的吸收影响比较明显，采用 dj 法进行吸收增强校正，校对方程见式（3），典型元素工作曲线见图 1。

$$W_i = X_i (1 + d_j W_j) \quad (3)$$

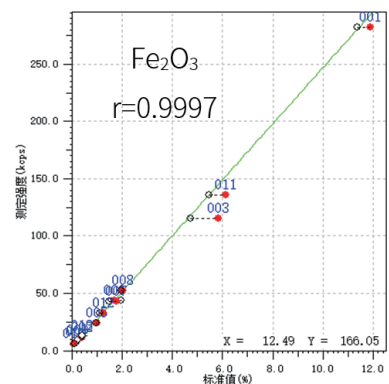
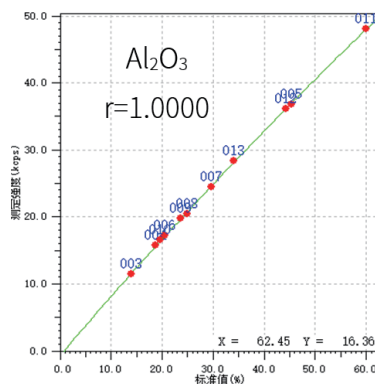
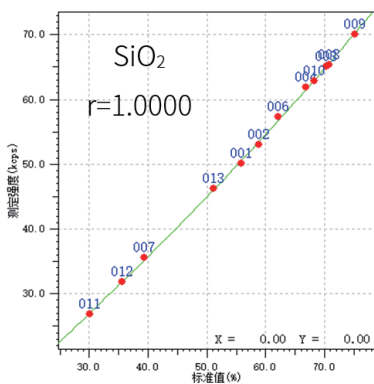
式中：

W<sub>i</sub>——校正后值

X<sub>i</sub>——校正前值

d<sub>j</sub>——校正系数

W<sub>j</sub>——校正元素含量



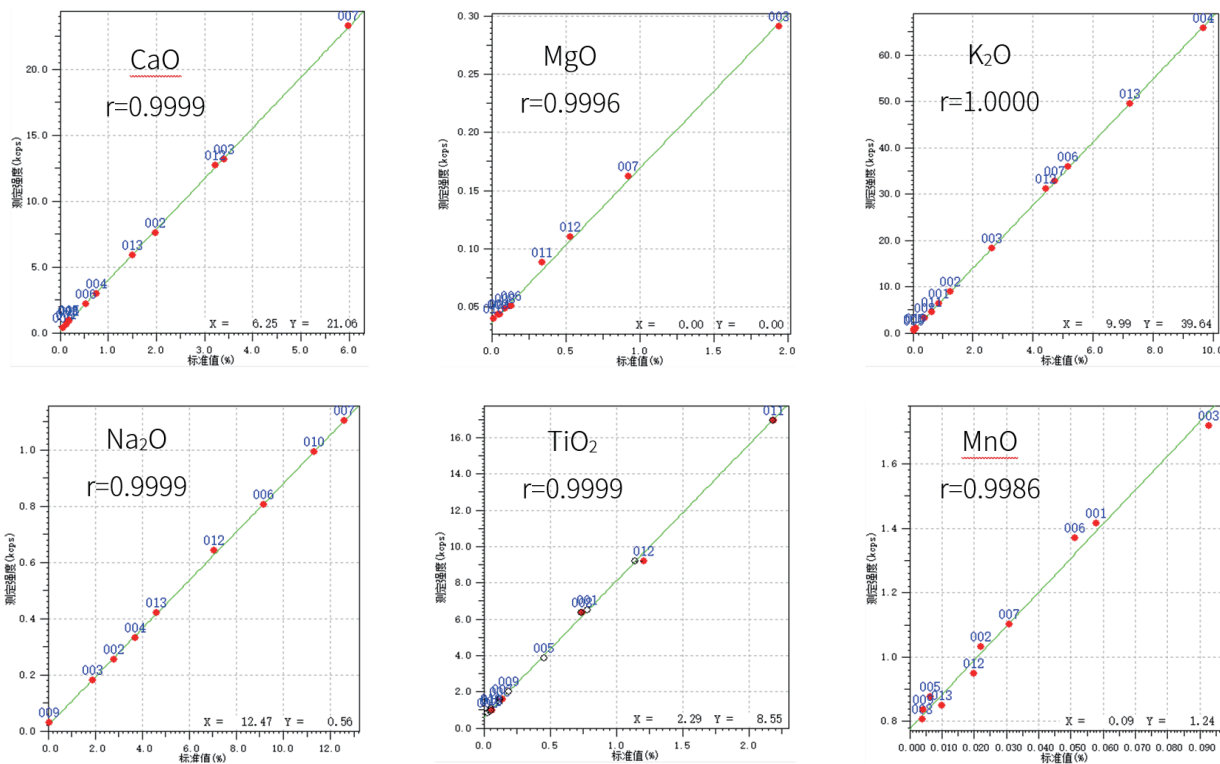


图 1 元素工作曲线

### 3.4 工作曲线计算方式

元素工作曲线通常采用一次线，当元素含量范围较宽时也可以用二次线，本法中硅和铝为主量元素，含量范围都比较宽且含量具有一定的关联性，采用二次线时正确度明显优于一次线，因此，依据经验采用二次线。一次线与二次线对比数据见表 3。

表 3 曲线计算方式对比数据

项目	SiO <sub>2</sub>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	一次线	二次线	一次线	二次线
正确度	0.54	0.36	0.35	0.20
最大偏差	1.10	0.58	0.63	0.33

### 3.5 试样预处理方法

粘土类样品常含有结晶水、碳酸盐、少量有机质等，这些成分在高温下会挥发损失，挥发损失的量即为烧失量。采用熔融制样 X 射线荧光光谱分析时烧失量会影响分析结果，必须予以考虑。对于成分比较复杂的样品，采用预先灼烧再熔融的方式不仅可以保证制备的玻璃片质量，而且还可以消除烧失量对分析结果的影响。烧失量的测定温度一般为 950℃ ~1000℃，具体操作步骤如下：

称取 1.0000 g 试样于灰皿中，将试样平铺于灰皿底部，置于 950℃ 的马弗炉中灼烧 1 小时，根据试样灼烧前后的质量变化计算烧失量。当试样烧失量过高时应适当增加称样量，以保证灼烧后残留物质量满足样品前处理称样量的需求（大于 0.6 克）。利用灼烧后的试样按样品前处理方法制样，制备好的样片直接在荧光光谱仪上用相应工作曲线测定，此测定结果为灼烧基含量。报告结果应将灼烧基含量根据烧失量回算成干燥基含量，计算方法如下式（4）：

$$C_0 = \frac{C \times (100 - LOI)}{100} \quad (4)$$

式中：

$C_0$  ——干燥基试样中元素含量（单位：%）

$C$  ——灼烧基含量（单位：%）

LOI ——灼减（单位：%）

仪器软件具有附加计算功能，可以通过输入烧失量，编辑计算公式，自动计算出干燥基试样中元素含量。

### 3.6 精度实验

同一试样制备多个玻璃片，每个玻璃片测定 10 次取平均值，对平均值进行统计，计算其标准偏差及相对标准偏差，统计结果见表 4。依据标准 GB/T 21114-2019 计算各元素相应浓度下熔样精度允许偏差，结果表明精度符合标准要求。

表 4 方法精度 (%)

元素	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO
平均值	70.11	14.04	5.69	3.38	1.94	2.61	1.87	0.68	0.089
SD	0.23	0.074	0.019	0.0084	0.0086	0.015	0.0054	0.0027	0.0004
RSD	0.33	0.53	0.34	0.25	0.44	0.68	0.29	0.40	0.49
$f_T$	0.26	0.078	0.035	0.021	0.020	0.017	0.030	0.0080	0.0051

取任意一个制备好的样片连续测定 10 次，对测定结果进行统计，计算标准偏差及相对标准偏差，结果见表 5。

表 5 测定精度 (%)

元素	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO
平均值	70.21	13.94	5.69	3.38	1.93	2.62	1.88	0.68	0.089
SD	0.063	0.031	0.0046	0.0055	0.025	0.0046	0.029	0.0018	0.0004
RSD	0.090	0.22	0.082	0.16	1.30	0.18	1.52	0.26	0.48

通过以上两个表格数据比较可以看出本方法中高含量元素（SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）精度受试样制备因素影响较大，因此，主量元素可以通过增加试样制备次数提高分析结果的可靠性；轻元素（Na、Mg 等）由于灵敏度低，测定结果受测定过程中仪器波动影响相对较大，增加测定次数可以降低轻元素分析结果的偶然误差。

### 3.7 准确度实验

以本方法测定标准样品 GBW03103，将测定结果与标准值进行比较，偏差均在 GB/T 21114-2019 规定的允许范围之内，结果见表 6。

表 6 准确度验证结果 (%)

元素	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	烧失量
标准值	66.64	13.28	5.44	3.23	1.84	2.50	1.81	0.66	0.088	5.10
测定值	66.53	13.32	5.40	3.21	1.84	2.48	1.77	0.65	0.084	5.10
偏差	0.106	0.044	0.040	0.022	0.001	0.023	0.035	0.015	0.004	
2 f <sub>r</sub>	0.517	0.157	0.070	0.042	0.041	0.035	0.060	0.016	0.010	

## ■ 结论

本方法参考《GB/T 21114-2019 耐火材料 X 射线荧光光谱化学分析 熔铸玻璃片法》标准，通过试样预处理扣除了烧失量对分析结果的影响，同时避免了某些试样熔融时腐蚀坩埚或不能很好成片的可能性。用标样扣除烧失量建立工作曲线，测定试样灼烧基元素含量，确保试样与标样基体相近，从而保证了分析结果的可靠性。本方法精密度良好，准确度良好，可用于测定硅、铝为主量的黏土类样品的主成分含量分析。

岛津应用云

