

# X 射线荧光光谱熔片法测试硅砂主成分

## XRF-032

**摘要：**硅砂样品和特定混合溶剂按合适比例混匀，加入合适脱模剂置于铂黄坩锅中，在高温熔融炉中熔融制成玻璃熔片，用 X 射线荧光光谱法（XRF）测试硅砂主成分  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  等元素，实验结果表明，该方法能消除矿物效应、组织效应和颗粒度效应对分析结果的影响，利用有含量梯度的硅石标样建立标准工作曲线，元素曲线线性良好，相关系数都在 0.997 以上，该分析方法的准确度和分析精度都能够达到国标 GB/T 3404-82 和 GB/T 7143-2010 规定要求。

**关键词：**玻璃熔片 XRF 硅砂样品

硅砂，又名二氧化硅或石英砂，是以石英为主要矿物成分、粒径在 0.020mm-3.350 mm 的耐火颗粒物。天然硅砂分为水洗砂、擦洗砂、精选（浮选）砂等，水洗砂主要用于铸造业，擦洗砂主要用于建筑级玻璃和玻璃容器的生产，浮选砂是生产浮法玻璃的原料。硅砂是一种坚硬、耐磨、化学性能稳定的硅酸盐矿物，主要成分是  $\text{SiO}_2$ 。根据  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量不同，硅砂有普通硅砂、精制硅砂和高纯硅砂之分；纯度较高的硅砂为乳白色的，当杂质含量较多时，会呈现褐红色、浅棕色等颜色。

硅砂是重要的工业矿物原料，广泛用于玻璃、铸

造、陶瓷及耐火材料、冶金、建筑、化工、塑料、橡胶、磨料等工业。

对于硅砂样品成分测定，多数采用传统的湿法分析方法，分析周期长、污染环境，逐渐被仪器分析所替代。

本文选用特定溶剂与硅砂试样按一定比例混匀，在高温熔融炉中制成玻璃熔片，在 X 射线荧光仪器上建立工作曲线，经实验验证，该方法简单快速、准确可靠、方便可行。同时玻璃熔片法不仅能消除试样的矿物效应、组织效应和颗粒度效应，并且准确度和重复性良好。



## ■ 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

X 射线荧光光谱仪：XRF-1800 型

全自动熔样炉：TNRV-01C 型

无水四硼酸锂：优级纯

碳酸锂：优级纯

脱模剂：50%  $\text{NH}_4\text{I}$  水溶液

### 1.2 分析条件

#### 1.2.1 自动高温熔样炉工作条件

熔样温度：1050°C

前静置时间：120 秒

炉体摆动时间：720 秒

后静置时间：10 秒

#### 1.2.2 元素测定分析条件见表 1

表 1 元素测定分析条件

元素	分析谱线	电压 /kV	电流 /mA	分光晶体	探测器	PHA	2θ/°	测量时间 /s
SiO <sub>2</sub>	Kα	40	70	PET	FPC	14-96	108.80	20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kα	40	70	LiF	SC	14-100	57.52	20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kα	40	70	PET	FPC	16-80	144.6	20
CaO	Kα	40	70	LiF	FPC	20-86	113.12	20
MgO	Kα	40	70	TAP	FPC	14-80	45.00	20
TiO <sub>2</sub>	Kα	40	70	LiF	SC	20-76	86.14	20
MnO	Kα	40	70	LiF	SC	16-86	62.97	20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Kα	40	70	Ge	FPC	18-78	140.95	20
K <sub>2</sub> O	Kα	40	70	LiF	FPC	18-96	136.69	20
Na <sub>2</sub> O	Kα	40	70	TAP	FPC	16-98	55.10	20

## ■ 样品前处理

称取适量熔剂、适量硅微粉混合均匀，转移至铂黄坩锅中，加入碘化铵脱模剂，放入自动高温熔样炉中，按设定好的熔样程序自动熔融制成玻璃熔片；取出冷却后按仪器设定的工作条件进行测定。

## ■ 结果与讨论

### 3.1 标准样品

本方法选用硅石标样、国家标准物质、行业标准物质、配制成分合适的梯度标准样品，按照设定的分析条件制作工作曲线，元素分析线性范围宽，适用性广。

表 2 部分标样成分表

标样编号	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
YSBC28761-95	99.42	0.05	0.25	0.045	0.0083	0.077	0.055	0.0073	0.0015	0.00074
YSBC28762-95	98.5	0.192	0.596	0.105	0.174	0.13	0.124	0.013	0.003	0.003
93-28	98.5	0.188	0.593	0.102	0.171	0.14	0.128	0.012	0.004	0.0029
YSBC28764-94	94.92	0.37	2.42	0.043	0.042	1.41	0.32	0.0083	0.0045	0.005
YSBC13804-94	97.23	1.14	0.26	0.56	0.067	0.067	0.018	0.017	0.0044	0.017
GBW03114	89.59	0.48	5.48	0.34	0.16	2.07	1.09	0.102	0.014	0.01
PZ-1	99.364	0.079	0.2491	0.043	0.0718	0.0588	0.0538	0.005	0.00168	0.00122
PZ-2	92.911	0.323	3.69	0.23	0.11	1.39	0.73	0.0686	0.00942	0.00673
PZ-3	99.816	0.010	0.0499	0.009	0.0017	0.0154	0.011	0.0015	0.0003	0.00015

### 3.2 工作曲线

选用硅石标准样品按本方法分析条件建立工作曲线，曲线线性良好，相关系数在 0.998~1.000 之间；部分元素曲线如图 1:

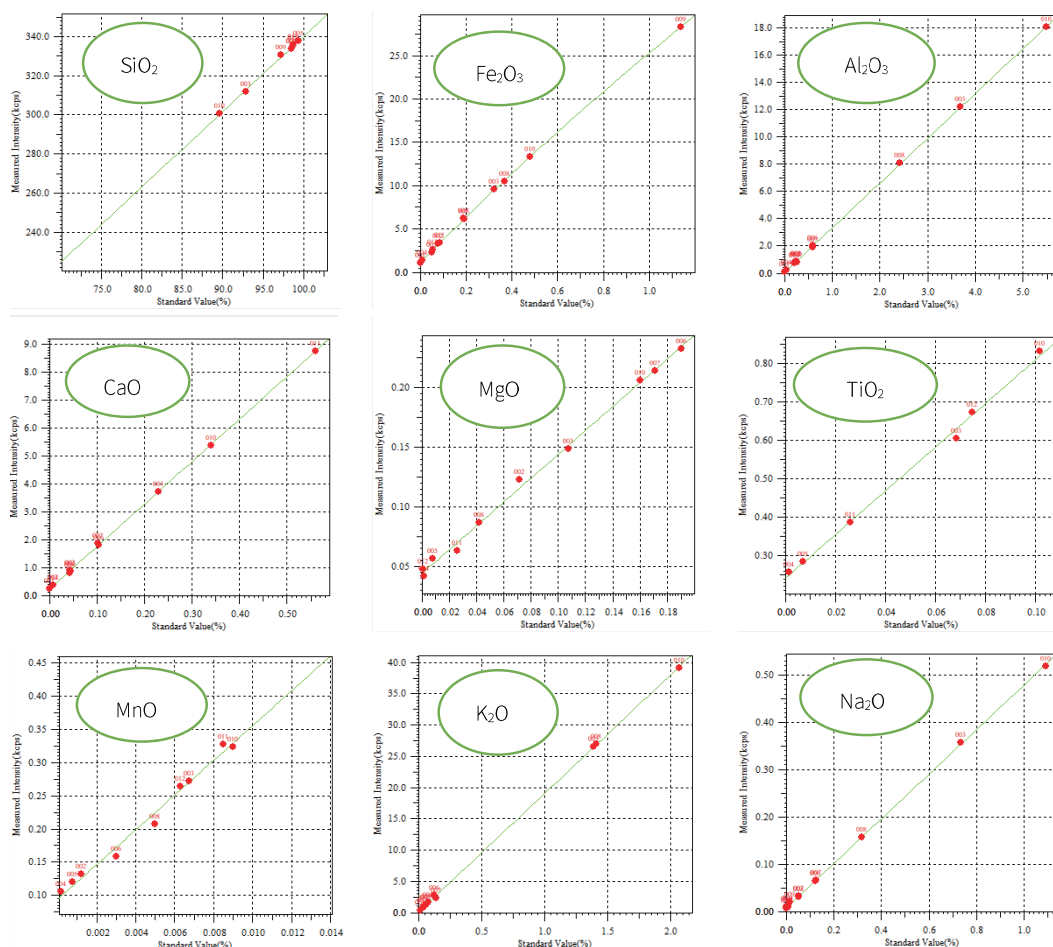


图 1 部分元素工作曲线

### 3.3 精度实验

选用 GS1 0201 硅砂样品作为验证样，连续动态测试 10 次，统计标准偏差和相对标准偏差，见表 3。

表 3 GS10201 硅砂样品方法精度试验结果 (%)

序号	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
N=1	99.84	0.0192	0.223	0.0082	0.0134	0.0052	0.0022	0.0556	N.D.
N=2	99.87	0.0194	0.217	0.0089	0.0135	0.0052	0.0023	0.0545	N.D.
N=3	99.84	0.0191	0.216	0.0087	0.0137	0.0056	0.0022	0.0546	N.D.
N=4	99.88	0.0186	0.217	0.0088	0.0134	0.0054	0.0024	0.0553	N.D.
N=5	99.84	0.0190	0.224	0.0083	0.0133	0.0052	0.0023	0.0562	N.D.
N=6	99.87	0.0192	0.215	0.0088	0.0136	0.0056	0.0026	0.0543	N.D.
N=7	99.86	0.0190	0.216	0.0086	0.0138	0.0055	0.0024	0.0555	N.D.
N=8	99.87	0.0186	0.217	0.0086	0.0135	0.0054	0.0023	0.0562	N.D.
N=9	99.86	0.0188	0.218	0.0085	0.0139	0.0054	0.0023	0.0547	N.D.
N=10	99.86	0.0190	0.215	0.0086	0.0135	0.0054	0.0023	0.0553	N.D.
Ave	99.86	0.0190	0.218	0.0086	0.0136	0.0054	0.0023	0.0552	N.D.
STD	0.0156	0.0003	0.0032	0.0002	0.0002	0.0002	0.0001	0.0007	0
RSD	0.02	1.37	1.45	2.71	1.40	2.93	5.63	1.23	0

N.D.: 表示未检出

### 3.4 准确度实验

利用硅石工作曲线，测试不同硅砂样品，得到分析结果，和手工湿法分析的化学结果对比见下表 4。从表 4 可以看出，差值都小于国标 GB/T 7143-2010《铸造用硅砂化学分析方法》中规定元素分析误差要求的范围。

表 4 准确度结果 (%)

样品	方法	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O
GS10101	XRF 值	0.016	99.42	0.30	0.0145	0.019	0	0.0023	0.083
	化学值	0.015	99.54	0.31	0.015	0.018	0	0.0019	0.078
	差值	0.0011	-0.116	-0.013	-0.0005	0.0013	0	0.0004	0.005
GS10201	XRF 值	0.019	99.84	0.23	0.0084	0.013	0.0057	0.0025	0.055
	化学值	0.02	99.75	0.23	0.0075	0.013	0.0050	0.0029	0.054
	差值	-0.0007	0.085	-0.004	0.0009	0.0004	0.0007	-0.0004	0.0014

## ■ 结论

硅砂样品经高温熔融制成玻璃熔片，使用岛津 XRF-1800 顺序扫描型 X 射线荧光光谱仪分析，工作曲线线性良好，方法精密度高，不产生化学污染，对环境友好；同时采用玻璃熔片法处理硅砂样品，克服了矿物结构对分析结果的影响，降低了共存元素之间的干扰，从而可以提高分析硅砂样品的检测效率，可作为硅砂类样品主量元素测定的一种高效、可靠、环保的检测手段。

## ■ 参考文献

- 1、国家技术监督局 GB/T 3404-82《硅质玻璃原料化学分析方法》
- 2、国家技术监督局 GB/T 7143-2010《铸造用硅砂化学分析方法》
- 3、国家技术监督局 GB/T 9442-2010《铸造用硅砂》
- 4、国家技术监督局 GB/T 12214-2019《熔模铸造用硅砂、粉》
- 5、国家技术监督局 GB/T 26659-2011《铸造用再生硅砂》

岛津应用云

