

XRF 玻璃熔片法测试特殊陶瓷中 SrZrZn 元素

XRF-033

摘要：陶瓷主要是由粘性较高的高岭土、黏土、石英和长石等混合高温烧制而成，通过调整 3 者比例，可得到不同的抗电性能、耐热性能和机械性能的陶瓷。陶瓷成分组成复杂，有时加入如 Sr Zr Zn 等稀有元素来改变其性能，以达到 SZP 陶瓷的特殊用途；传统化学分析方法需要复杂的样品前处理，操作比较麻烦，性质接近的特殊元素的相互干扰无法掩蔽，而利用 XRF 荧光玻璃熔片法分析，样品处理简单方便，既可以消除矿物效应、粒度效应对结果的影响，又可以通过修正排除元素之间的干扰，提高了分析精度和准确度。本文使用岛津 XRF-1800 波长色散 X 射线荧光光谱仪，建立了特殊陶瓷的分析方法，同时验证了方法的准确度和精密度。

关键词：SZP 陶瓷 XRF 荧光光谱仪 玻璃熔片法

陶瓷主要是由粘性较高的高岭土、黏土 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、石英 (SiO_2) 和长石 ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) 等混合烧制而成，通过调整 3 者比例，可得到不同的抗电性能、耐热性能和机械性能的陶瓷。一般分为普通陶瓷、新型陶瓷、精细陶瓷和特种陶瓷。陶瓷中掺杂 Sr, Zr, Zn 元素高温烧制形成 SZP 陶瓷，可以改变陶瓷材料的微波介电性能和提高了陶瓷的抗压强度。这种 SZP 陶瓷因其有优异的绝缘性、耐腐蚀、耐高温、硬度高、密度低、耐辐射等诸多特殊性能，已在各领域得到广泛应用。

陶瓷的传统化学分析法，样品前处理复杂、性质相近元素之间干扰很难掩蔽排除，而利用 XRF 光谱仪玻璃熔片法，样品前处理简单方便，既能消除矿物效应、组织效应、颗粒度效应对分析结果的影响，同时还可以通过修正排除元素干扰，提高了方法的分析精度和准确度。

本文使用岛津 XRF-1800 X 射线荧光光谱仪，建立了特殊 SZP 陶瓷样品中主要成分 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 SrO 、 ZrO_2 、 ZnO 等元素的分析方法，并评价了该方法的精密度。

■ 实验部分

1.1 仪器

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% NH_4l 水溶液

1.2 分析条件

1.2.1 TNRV—01C 型全自动高温熔样炉工作条件

熔样用温度：1050℃

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
Fe ₂ O ₃	K _α	40	70	LiF	SC	24-84	57.50	20
SiO ₂	K _α	40	70	PET	FPC	22-82	108.84	20
CaO	K _α	40	70	LiF	FPC	34-76	113.08	20
MgO	K _α	40	70	TAP	FPC	28-80	45.11	20
Al ₂ O ₃	K _α	40	70	PET	FPC	22-84	144.68	20
K ₂ O	K _α	40	70	LiF	FPC	32-76	136.68	20
Na ₂ O	K _α	40	70	TAP	FPC	34-76	55.12	20
TiO ₂	K _α	40	70	LiF	SC	20-86	86.15	20
P ₂ O ₅	K _α	40	70	Ge	FPC	20-80	141.00	20
SO ₃	K _α	40	70	Ge	FPC	20-80	110.69	20
ZrO ₂	K _α	40	70	LiF	SC	16-78	22.55	20
SrO	K _α	40	70	LiF	SC	14-80	25.10	20
ZnO	K _α	40	70	LiF	SC	12-98	41.76	20

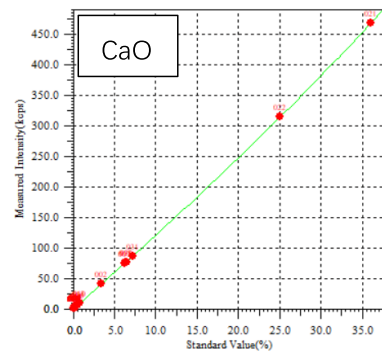
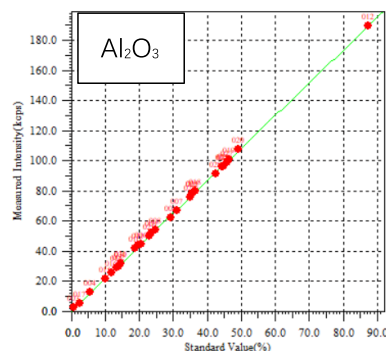
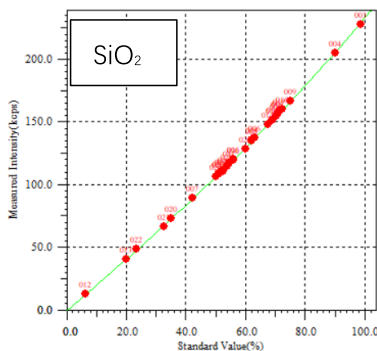
■ 样品前处理

利用玛瑙研钵把陶瓷样品研磨成粉（200 目），准确称取 1.000 克干基陶瓷样品，经高温马弗炉在 950℃灼烧至恒重，得到灼减量 L.O.I。准确称取一定量的熔剂四硼酸锂和碳酸锂，与一定量灼烧基陶瓷样品，按照合适比例混合均匀，转移至铂黄坩埚中，加入若干滴 50% 碘化铵脱模剂，放入高温自动熔样炉中，按设定好的熔样程序自动熔融制备成玻璃熔片；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 工作曲线

本方法选择有含量梯度、元素覆盖范围合适的高岭土标样，配置不同含量梯度 ZrO₂、SrO、ZnO 标样，平行操作，高温熔融制备成玻璃熔片，按照 1.2 设定的分析条件，建立特殊陶瓷工作曲线，线性范围宽，曲线线性良好，元素相关系数 r 在 0.998~1.000 之间，见下图 1。



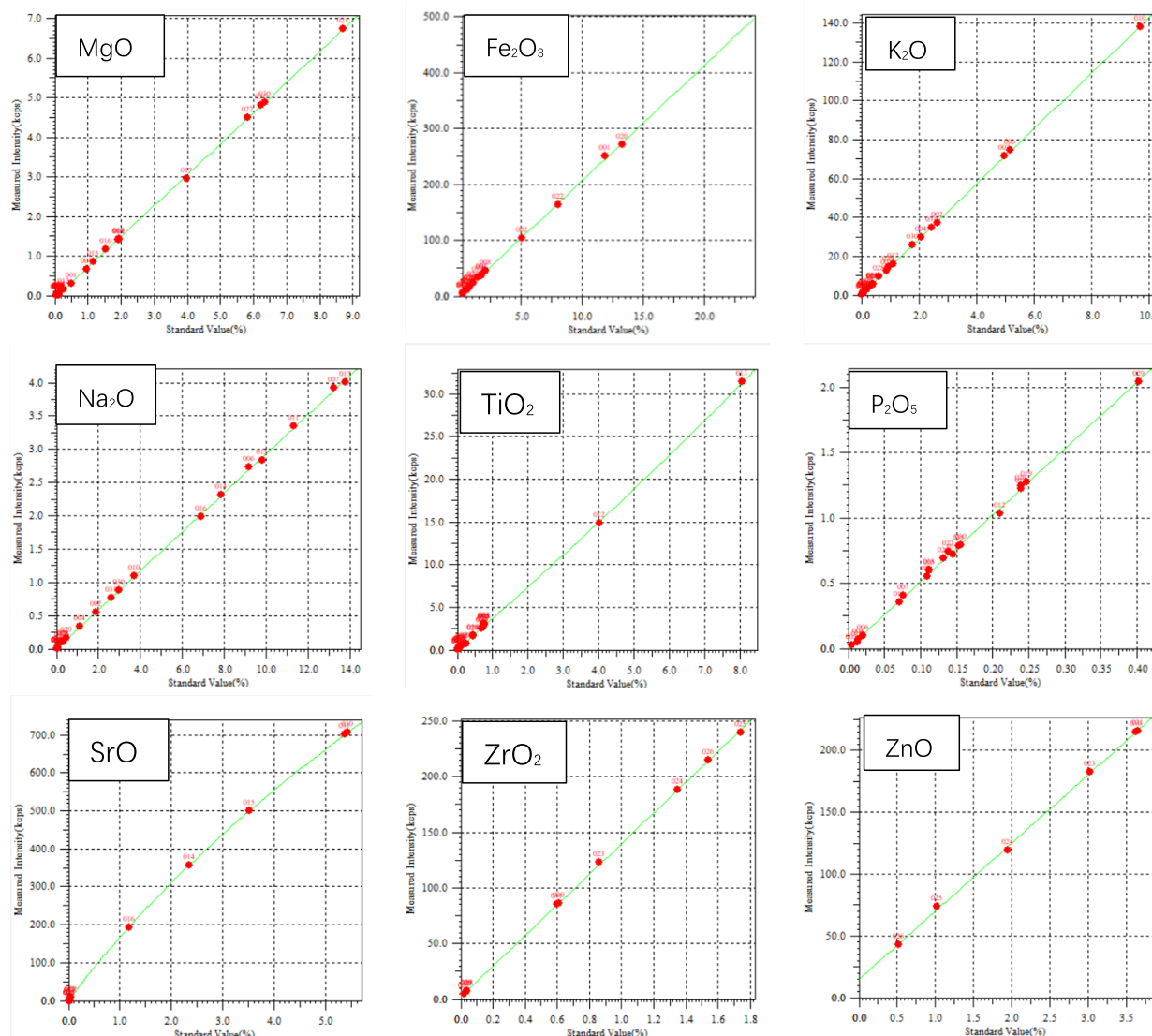


图 1 部分元素工作曲线

3.2 准确度测试

选择A-DS和B-YF陶瓷样品,利用化学方法准确值(化学测定值)和XRF玻璃熔片法测定值进行验证分析,分析误差达到GB/T 4734-1996陶瓷材料及制品化学分析方法要求范围之内,该方法准确度良好,比对见下表2。

表 2 仪器准确度试验结果 (%)

序号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SrO	ZrO ₂	ZnO
A-DS	48.60	13.01	6.39	5.54	0.15	2.16	2.33	0.068	0.13	4.78	0.53	3.23
化学值	48.46	13.06	6.43	5.49	0.138	2.13	2.30	0.064	0.13	4.81	0.55	3.23
B-YF	50.16	13.07	5.77	5.70	0.19	1.60	2.68	0.068	0.14	4.87	0.55	3.26
化学值	50.33	13.11	5.73	5.67	0.182	1.62	2.71	0.07	0.15	4.85	0.56	3.28

允许误差可参考 GB/T 4734-1996 陶瓷材料及制品化学分析方法 (国标最大允许误差 ≤0.40%)。

3.3 精度实验

用陶瓷样品 B-YF 作为精度验证样品，连续动态测量 10 次，统计标准偏差和相对标准偏差，该分析方法精度良好，见下表 3：

表 3 仪器精度试验结果 (%)

序号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SrO	ZrO ₂	ZnO
N=1	50.16	13.07	5.77	5.70	0.19	1.60	2.68	0.069	0.14	4.87	0.55	3.26
N=2	50.22	13.11	5.76	5.69	0.19	1.61	2.65	0.070	0.15	4.86	0.55	3.26
N=3	50.24	13.11	5.76	5.66	0.19	1.60	2.67	0.068	0.14	4.86	0.55	3.26
N=4	50.21	13.11	5.76	5.64	0.19	1.60	2.68	0.068	0.14	4.86	0.54	3.26
N=5	50.26	13.10	5.78	5.64	0.19	1.61	2.74	0.067	0.14	4.86	0.54	3.26
N=6	50.21	13.11	5.77	5.64	0.19	1.60	2.69	0.067	0.14	4.86	0.54	3.26
N=7	50.22	13.14	5.77	5.67	0.19	1.60	2.72	0.066	0.14	4.87	0.54	3.26
N=8	50.19	13.13	5.77	5.63	0.19	1.61	2.68	0.070	0.14	4.87	0.54	3.26
N=9	50.21	13.15	5.76	5.67	0.19	1.61	2.72	0.070	0.14	4.87	0.54	3.26
N=10	50.20	13.12	5.76	5.63	0.19	1.60	2.71	0.066	0.14	4.86	0.54	3.26
AVE	50.21	13.11	5.77	5.66	0.19	1.60	2.69	0.068	0.14	4.87	0.54	3.26
SD	0.026	0.022	0.005	0.024	0.001	0.003	0.028	0.002	0.002	0.003	0.001	0.001
RSD	0.05	0.17	0.08	0.42	0.52	0.17	1.04	2.22	1.60	0.05	0.20	0.05

■ 结论

岛津 XRF-1800 波长色散 X 射线荧光光谱仪具有可方便快捷地对 F-U 元素进行全面监控扫描，便于全面了解样品的元素组成；然后可以根据样品的半定量结果，进行合适标准样品配置，利用定量标准工作曲线法进行测定，以确保样品中待测元素分析结果的准确性。XRF-1800 可以快速准确分析特殊 SPZ 陶瓷样品中 SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO、Fe₂O₃、K₂O、Na₂O、ZrO₂、SrO 和 ZnO 等元素含量，具有灵敏度高、稳定性好的特点，是特殊 SPZ 陶瓷样品分析极佳的可行性检测方法。

岛津应用云

