

XRF 玻璃熔片法测试钛硅分子筛催化剂中多元素含量

XRF-038

摘要：钛硅分子筛催化剂属于新材料领域，是一种具有选择性特征的氧化还原催化剂，在选择氧化还原领域具有巨大的应用潜力。本方法采用钛硅分子筛样品与特定熔剂按比例混匀，高温熔融成玻璃熔片，用X射线荧光光谱法（XRF）测试了 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 P_2O_5 、 K_2O 和 Na_2O 等元素含量，实验表明，该方法曲线线性良好，相关系数都在0.999以上，方法精度、准确度良好。

关键词：玻璃熔片 XRF 钛硅分子筛催化剂

钛硅分子筛催化剂是一种具有选择性特征的氧化还原催化剂，属于新材料领域，自1983年TS-1型钛硅分子筛催化剂问世以来，因其具有选择性氧化还原的独特性能，催化氧化制备精细化工产品，反应过程无环境污染，属于绿色化学反应，随着科技的不断发展，钛硅分子筛催化剂发展了很多种类，除TS-1、TS-2系列外常见的还有Ti-MWW型钛硅分子筛等，广泛应用于烯烃环氧化、烷烃等部分氧化、醇类氧化、苯酚及苯的羟基化等石油、化工领域。

钛硅分子筛用硅源、钛源、模板剂、碱和蒸馏水，按一定摩尔比配成胶液，混匀、水热晶化制得。氧化物选自 TiO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 PbO 或相关混合物。通过挤条或喷涂成型法

制成的球状或不规则颗粒的复合催化剂。钛硅分子筛骨架中钛含量的多少与催化活性有一定的关系，硅钛比的变化对催化活性影响很大；还有钛硅分子筛催化剂的颗粒度大小与催化活性也有关系， Na^+ 和其他碱金属离子的存在能抑制分子筛的催化特性，钛硅分子筛合成原料组成比较复杂，成分检测用传统化学分析费时费力，操作繁琐，样品前处理的化学试剂污染环境，逐步被仪器分析所替代。

本文选用特定熔剂与钛硅分子筛试样按比例混匀，高温熔融制成玻璃熔片，用X射线荧光仪建立工作曲线进行测试分析，经验证，该法操作简单、准确可靠、方便可行。同时玻璃熔片法消除了试样矿物效应、组织效应和颗粒度效应，提高了准确度和精度。

■ 实验部分

1.1 仪器与试剂

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% NH_4l 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℃

前静置时间：120秒

1.2.2 元素测定分析条件见表1

炉体摆动时间：720秒

后静置时间：10秒



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	2 θ /°	测量时间 /s
SiO ₂	K _a	40	70	PET	FPC	12-98	108.80	20
Fe ₂ O ₃	K _a	40	70	LiF	SC	14-102	57.52	20
Al ₂ O ₃	K _a	40	70	PET	FPC	16-86	144.6	20
CaO	K _a	40	70	LiF	FPC	16-90	113.12	20
MgO	K _a	40	70	TAP	FPC	14-84	45.10	20
TiO ₂	K _a	40	70	LiF	SC	16-80	86.14	20
P ₂ O ₅	K _a	40	70	Ge	FPC	16-80	140.95	20
K ₂ O	K _a	40	70	LiF	FPC	14-98	136.69	20
Na ₂ O	K _a	40	70	TAP	FPC	16-98	55.10	20

■ 样品前处理

准确称取适量溶剂、适量钛硅分子筛催化剂样品混合均匀，转移至铂黄坩埚中，加入适量碘化铵脱模剂，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，取出冷却待分析。

■ 结果与讨论

3.1 标准样品

本方法选用有成分梯度的硅石标准样品，标样中未提供的元素，利用标准物质及相关标样、配制含量合适的梯度标准样品，按照设定的分析条件制作钛硅分子筛工作曲线，元素分析线性范围宽，适用性广。

表 2 部分硅石相关标样成分表

标样编号	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
YSBC28761-95	0.05	0.0073	99.42	0.25	0.045	0.0083	0.077	0.055	0.0015
YSBC28762-95	0.192	0.013	98.5	0.596	0.105	0.174	0.13	0.124	0.003
93-28	0.188	0.012	98.5	0.593	0.102	0.171	0.14	0.128	0.004
YSBC28764-94	0.37	0.0083	94.92	2.42	0.043	0.042	1.41	0.32	0.0045
YSBC13804-94	1.14	0.017	97.23	0.26	0.56	0.067	0.067	0.018	0.0044
GBW03114	0.48	0.102	89.59	5.48	0.34	0.16	2.07	1.09	0.014
P-Ti-1	0.33	4.99	93.04	0.78	0.249	0.015	0.15	0.056	0.0039
P-Ti-2	0.61	9.97	86.67	1.32	0.453	0.021	0.22	0.056	0.0062
P-Ti-3	0.735	2.50	95.14	0.52	0.40	0.041	0.11	0.037	0.0041
P-Ti-4	0.897	1.51	95.97	0.42	0.47	0.051	0.09	0.029	0.0042
PZ-1	0.079	0.005	99.36	0.25	0.043	0.072	0.059	0.054	0.0017
PZ-2	0.323	0.069	92.91	3.69	0.23	0.11	1.39	0.73	0.0094
PZ-3	0.01	0.0015	99.82	0.05	0.009	0.0017	0.015	0.011	0.0003

3.2 工作曲线

使用表 2 标样, 按选定的分析条件制作钛硅分子筛催化剂工作曲线, 元素曲线线性良好, 相关系数在 0.999~1.000 之间, 部分元素曲线如图 1:

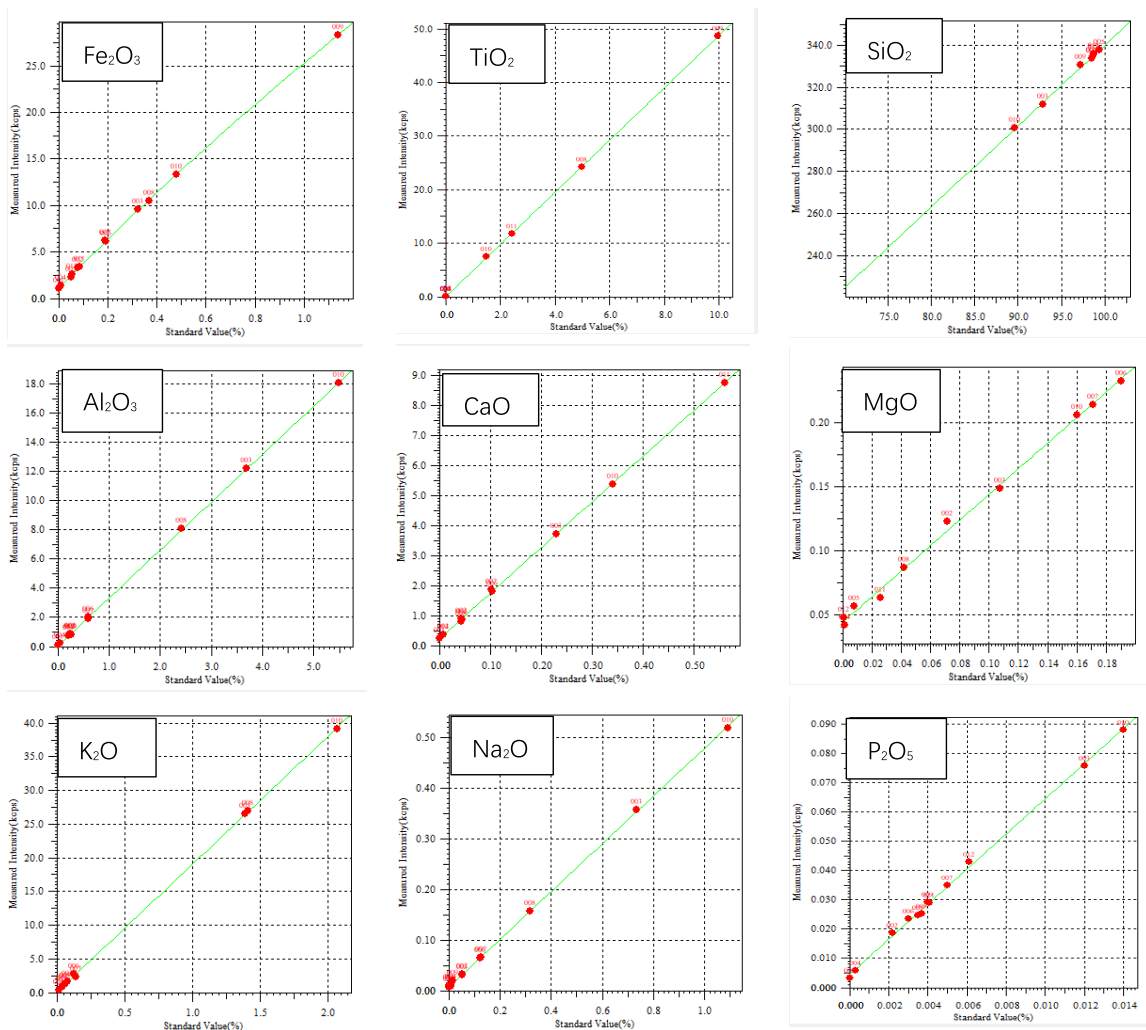


图 1 部分元素工作曲线

3.3 精度实验

选用钛硅分子筛催化剂 1# 样品作为精度验证样, 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 钛硅分子筛催化剂 1# 样品方法精度试验结果 (%)

序号	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
N=1	0.0252	2.983	95.83	0.0318	0.0104	0.0099	0.0030	0.0081	0.0099
N=2	0.0247	3.006	95.76	0.0321	0.0099	0.0105	0.0026	0.0084	0.0105
N=3	0.0252	3.004	95.87	0.0312	0.0098	0.0106	0.0028	0.0082	0.0116
N=4	0.0245	2.987	96.00	0.0310	0.0109	0.0105	0.0031	0.0082	0.0105

N=5	0.0251	2.985	95.89	0.0314	0.0098	0.0099	0.0031	0.0082	0.0097
N=6	0.0243	3.008	96.02	0.0312	0.0098	0.0111	0.0028	0.0080	0.0131
N=7	0.0248	3.006	96.01	0.0312	0.0100	0.0103	0.0028	0.0081	0.0128
N=8	0.0243	2.989	95.98	0.0310	0.0112	0.0112	0.0031	0.0083	0.0112
N=9	0.0252	2.983	95.77	0.0325	0.0114	0.0099	0.0030	0.0081	0.0099
N=10	0.0247	3.005	95.84	0.0321	0.0099	0.0105	0.0026	0.0084	0.0105
Ave	0.025	2.996	95.90	0.0316	0.0103	0.0104	0.0029	0.0082	0.0110
STD	0.0004	0.0111	0.0982	0.0005	0.0006	0.0005	0.0002	0.0001	0.0012
RSD	1.51	0.37	0.10	1.70	6.09	4.43	6.68	1.67	10.93

3.4 准确度实验

利用钛硅分子筛工作曲线，测试钛硅分子筛 1# 和 2# 样品。该方法与手工分析的化学结果对比，结果符合性良好，见下表 4。参考《YS/T 869-2013 4A 佛石化学成分分析方法 X 射线荧光法》标准，对比结果远远小于标准允许差（国标允许最大误差 ≤0.60%）。

表 4 准确度结果 (%)

样品	方法	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	L.O.I
钛硅 分子筛 1#	XRF 值	0.025	2.98	95.63	0.043	0.014	0.009	0.003	0.008	0.010	0.96
	化学值	0.024	3.00	95.54	0.039	0.013	0.009	0.004	0.008	0.009	0.96
	差值	0.001	-0.02	0.09	0.003	0.001	-0.000	-0.001	0.000	0.001	-
钛硅 分子筛 2#	XRF 值	0.027	3.32	93.98	0.034	0.021	0.010	0.004	0.020	0.010	1.59
	化学值	0.028	3.29	94.05	0.031	0.020	0.010	0.004	0.019	0.010	1.59
	差值	-0.001	0.03	-0.07	0.003	0.001	0.000	-0.000	0.001	-0.000	-

■ 结论

采用玻璃熔片法制备玻璃熔片样品，克服了矿物效应、组织效应对分析结果的影响，使用岛津 XRF-1800 顺序扫描型 X 射线荧光光谱仪进行测试，该方法工作曲线线性和方法精密度良好，测定结果准确可靠，大大提高了分析钛硅分子筛样品的检测效率，可作为钛硅分子筛催化剂样品元素成分测定的一种高效、可靠的检测手段。

岛津应用云

