

玻璃检测整体解决方案



前言

中国是玻璃生产大国，玻璃产量及品种繁多。目前中国玻璃及玻璃制品业已经发展成为产品较为齐全的工业部门。

玻璃是非晶无机非金属材料，一般是用多种无机矿物(如石英砂、硼砂、硼酸、重晶石、碳酸钡、石灰石、长石、纯碱等)为主要原料，另外加入少量辅助原料制成的。主要原料指引入玻璃形成网络的氧化物、中间体氧化物和网络外氧化物；辅助原料包括澄清剂、助熔剂、乳浊剂、着色剂、脱色剂、氧化剂和还原剂等。

玻璃有石英玻璃、硅酸盐玻璃、钠钙玻璃、氟化物玻璃、高温玻璃、耐高压玻璃、防紫外线玻璃、防爆玻璃等。通常所说的玻璃指硅酸盐玻璃，以石英砂、纯碱、长石及石灰石等为原料，经混和、高温熔融、匀化后，加工成形，再经退火而得。广泛用于建筑、日用、艺术、医疗、化学、电子、仪表、核工程等领域。

我国玻璃工业经历了改革开放 30 多年的发展，产业规模不断扩大，已形成了自己完整的产业链，产品质量及工艺技术等方面发生了质的飞跃，特别是进入新世纪以来，玻璃工业取得了辉煌成就。

正在制订的《日用玻璃工业污染物排放标准》和《玻璃工业大气污染物排放标准》，对于控制玻璃工业大气污染物的排放，促进玻璃工业的技术进步及可持续发展具有重要意义。

岛津公司作为著名的分析仪器厂商，为了人类和地球的健康，长期以来一直关注国内外各行业标准法规的颁布与实施，积极应对，及时提供全面、有效的解决方案。依据玻璃行业相关标准，以及玻璃生产质控检测的要求，岛津公司特整理编辑了《玻璃检测整体解决方案》。本方案针对玻璃原材料成分、玻璃制品成分及其重金属有害物质、玻璃制品的光学及力学性能、玻璃行业有害元素及大气污染物排放标准等，建立了快速有效的检测方法，希望我们的工作能为您带来有益的帮助。

岛津企业管理（中国）有限公司
分析中心

目录

前言.....	1
一、中国玻璃产业发展概述.....	4
二、玻璃制造工艺概述.....	8
三、玻璃组成及特点概述.....	10
四、玻璃检测相关标准.....	13
五、玻璃原材料主次成分及杂质元素含量检测.....	16
1、X 射线光谱法测定硅石中的杂质元素.....	17
2、X 射线荧光光谱法测定石灰石中主次成分的含量.....	20
3、X 射线荧光光谱法测定镁质耐火材料.....	24
4、X 射线荧光光谱法分析铝质耐火材料.....	30
5、X 射线荧光光谱法分析硅质耐火材料.....	35
6、EDX-8000 真空条件分析高铝耐火材料中各元素含量.....	40
7、ICP-AES 法测定石英砂岩中的常微量元素含量.....	43
8、ICPE-9820 测定玻璃、釉料及其原料中氧化物的含量.....	49
9、ICP-AES 法测定灰岩矿石中的氧化钙及其它常微量元素含量.....	54
10、偏硼酸锂碱熔-ICP-AES 法测定石灰岩中硅酸盐相的主成分.....	59
11、空气-乙炔火焰发射法测定玻璃粉末中钡的含量.....	63
六、玻璃制品主次成分及杂质元素含量检测.....	67
1、X 射线荧光光谱分析钠钙硅玻璃中的多元素含量.....	68
2、X 荧光在玻璃行业的分析应用.....	68
3、X 荧光光谱法测定液晶玻璃基板中元素含量.....	72
4、波长色散 X 射线荧光光谱仪在法庭科学玻璃物证中的分析应用.....	78
5、多层 CIGS 太阳能玻璃镀膜的 XRF 分析.....	82
6、能量色散型 X 射线荧光分析玻璃的成分.....	85
7、硅酸盐玻璃的岛津电子探针定量分析.....	88
8、红外光谱法测定石英灯管中的羟基含量.....	93
9、玻璃条纹缺陷的 SPM-EPMA 分析.....	96
10、SPM & EPMA 技术用于玻璃表面气泡分析.....	102
七、玻璃制品光学性能及力学性能检测.....	108
1、分光光度法测定医用护目镜透射比.....	109
2、玻璃表面强度评价.....	112
3、手机外屏玻璃四点弯曲试验.....	115

4、医用硼硅玻璃安瓿瓶折断力试验.....	120
5、中空玻璃球压缩试验.....	123
6、玻璃纤维增强塑料的三点弯曲试验.....	126
7、玻璃纤维 PCB 基板的拉伸试验	130
八、玻璃中重金属检测及大气污染物排放检测	134
1、包装材料中有害元素的 X 射线荧光筛选分析.....	135
2、ICPMS-2030 测定玻璃药包材中浸出金属元素含量	138
3、ICP-AES 法测定空气细颗粒物中的有害元素	142
4、大气悬浮颗粒物 (PM) 中无机元素的 X 射线荧光分析方法	149
5、GC-MS/MS 法测定 PM2.5 大气颗粒物中 16 种邻苯二甲酸酯含量.....	155
6、离子色谱法测定环境空气中氯化氢的含量.....	162
7、离子色谱法检测空气细颗粒物中六种阴离子.....	166
8、挥发性有机物在线检测系统.....	173

一、中国玻璃产业发展概述

中国玻璃产业发展概述

对于中国玻璃产业而言，从 1922 年秦皇岛耀华玻璃初具规模开始，至今已有近百年的历史，而其真正实现快速发展基本上是与新中国成立后同步，尤其是在改革开放四十年，中国玻璃取得了巨大的成就。

20 世纪 70 年代后期和 80 年代初，中国玻璃工业重新焕发生机，首先得益于洛阳玻璃厂开发了洛阳浮法技术。由于浮法技术的推广和不断发展提高，我国平板玻璃工业的面貌也为之一新，浮法技术所形成的先进生产力已经成为当代中国玻璃工业的主体。从而实现了中国浮法工艺与英国皮尔金顿浮法工艺、美国 PPG 浮法工艺齐名的世界公认的三大浮法工艺。

同时也迎来了中国玻璃大企业崛起的时代。福耀玻璃、耀皮玻璃和南玻集团、信义玻璃、旗滨集团、深圳光华中空玻璃等一大批玻璃大企业像雨后春笋般地茁壮成长起来。

尤其在改革开放之后的 80、90 年代，我国玻璃企业通过技术的自主研发拉开了行业的快速发展的序幕，逐步打破国外垄断，取代进口。

进入到 21 世纪，中国玻璃的工业化和国际化，开始在世界逐步取得话语权，在国际上刷新了中国玻璃的招牌。中国玻璃也开始走向国门，2018 年上半年中国出口平板玻璃就高达 7574 万立方米，出口金额高达 6.7 亿美元。伴随着国家“一带一路”战略的不断推进，中国公司投资海外市场的玻璃项目也逐渐增多。

中国玻璃，全程伴生于中国企业和中国商业的这一伟大复兴历程，产能、产量、出口量、从业人员等多项指标均领先。

目前中国玻璃及玻璃制品业(包括建筑用玻璃制品业、工业技术用玻璃制造业、光学玻璃制造业、玻璃仪器制造业、日用玻璃制造业、玻璃保温容器制造业和其他玻璃及玻璃制品业)已经发展成为产品较为齐全的工业部门。

中国玻璃行业的特点

受多方面影响，玻璃行业出现以下特点：

1. 受房地产市场影响大

玻璃需求主要来自房地产、汽车和电子三大领域，其中地产占比很大，约占 70%-80%，是影响玻璃需求的主要因素。

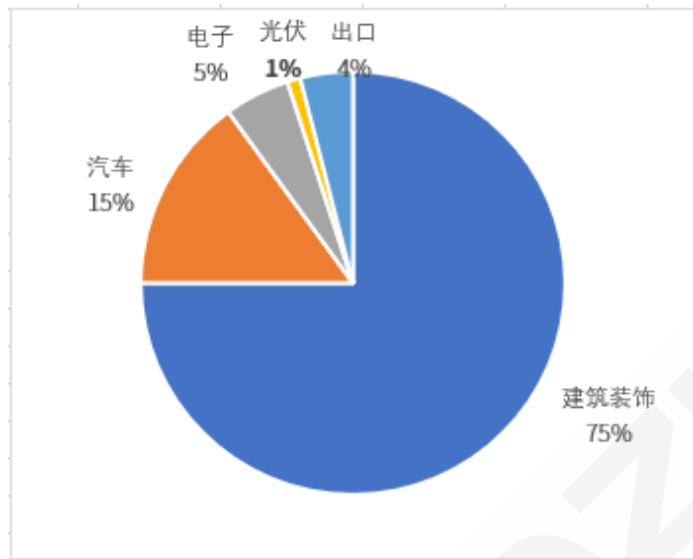


图1 玻璃市场需求分布

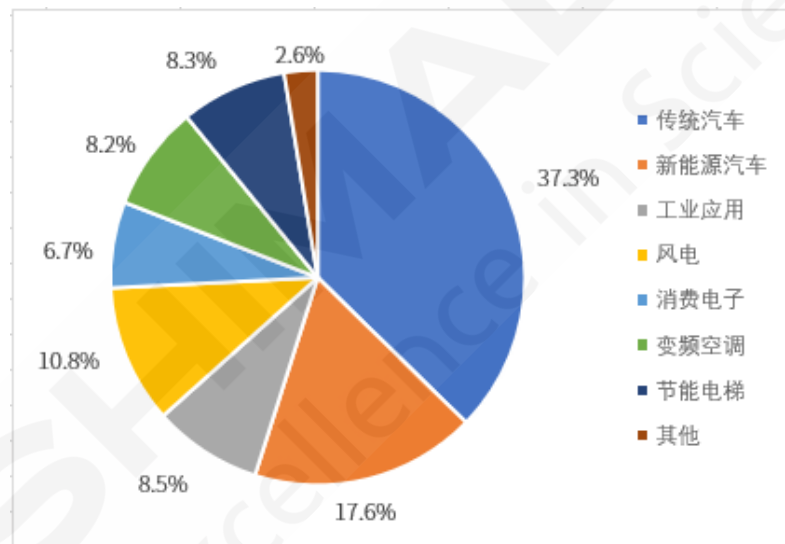


图2 浮法玻璃应用分布

2. 生产集中度不高

由于大多集中于玻璃原片生产，深加工能力有限，因此市场集中度不高。

3. 市场需求玻璃周期性明显（平均 3-4 年），预计 2021-2022 属于产量峰值区。生产工艺决定了一旦开工就须持续运行，2009，2012，2016 年出现了三个产量低谷。

4. 环保需求将淘汰部分中小企业，龙头企业将不断做大做强

自 2018 年 6 月 1 日起，平板玻璃行业开始执行的大气污染物特别排放限值要求，开始淘汰污染高的中小企业，生产集中度开始提升。

表 1 玻璃工业大气污染物排放标准

标准现状	标准编号	标准名称
现行污染排放标准	GB 26453-2011	平板玻璃工业大气污染物排放标准
	GB 29495-2013	电子玻璃工业大气污染物排放标准
正在起草排放标准	20160964-Q-467	玻璃工业大气污染物排放标准
	-	玻璃工业污染物排放标准

中国平板玻璃的现状

平板玻璃也称白片玻璃或净片玻璃，是主要建材产品之一。近年来，在深入推进供给侧改革的背景下，我国平板玻璃行业总体运行平稳，产量稳步增长。国内平板玻璃的生产基地主要分布在河北、山东、江苏、广东等地。总体来看，玻璃产能主要集中在华北、华南、华东地区，合计占比 80%左右。从趋势上看，随着西南、西北地区经济不断发展，未来玻璃产能的占比或能提升。

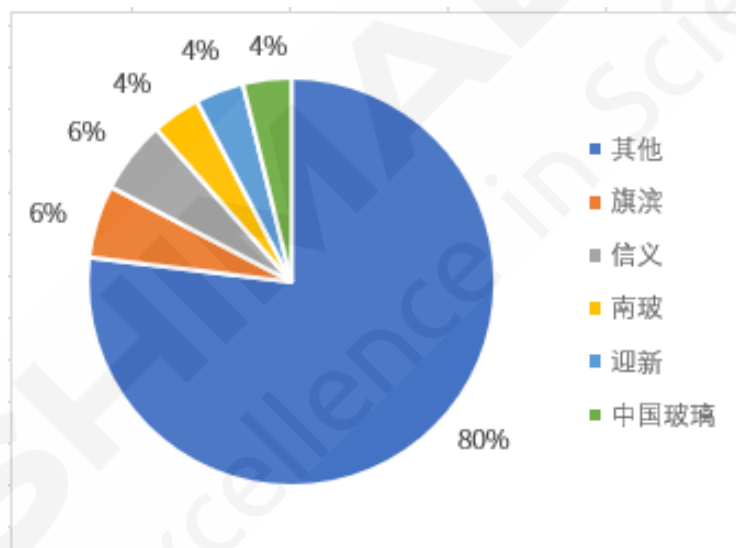


图 3 浮法玻璃行业集中度占比

中国玻璃产业链

玻璃有石英玻璃、硅酸盐玻璃、钠钙玻璃、氟化物玻璃、高温玻璃、耐高压玻璃、防紫外线玻璃、防爆玻璃等。通常所说玻璃指硅酸盐玻璃，以石英砂、纯碱、长石及石灰石等为原料，经混和、高温熔融、匀化后，加工成形，再经退火而得。广泛用于建筑、日用、艺术、医疗、化学、电子、仪表、核工程等领域。



图 4 玻璃产业链

玻璃简单分为平板玻璃和深加工玻璃。平板玻璃主要分为三种：即引上法平板玻璃(分有槽/无槽两种)、平拉法平板玻璃和浮法玻璃。由于浮法玻璃具有厚度均匀、上下表面平整平行，再加上劳动生产率高及利于管理等方面的因素影响，浮法玻璃正成为玻璃制造方式的主流。玻璃公司排名前十的企业分别是台湾玻璃工业股份有限公司、福耀玻璃工业集团股份有限公司、中国南玻集团股份有限公司、信义玻璃控股有限公司、上海耀皮玻璃集团股份有限公司、金晶（集团）有限公司、中国洛阳浮法玻璃集团有限责任公司、沙玻玻璃集团有限公司、株洲旗滨集团股份有限公司、中国玻璃控股有限公司,占市场产能的 55% 以上。

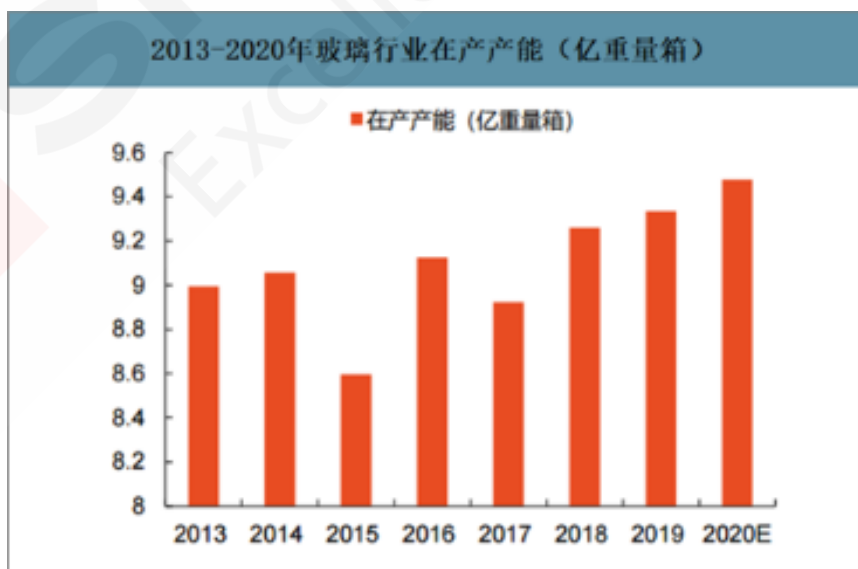


图 5: 2013-2020 年玻璃行业在产产能（亿重量箱）（数据来源：公开资料整理）

二、玻璃制造工艺概述

玻璃是非晶无机非金属材料，一般是用多种无机矿物(如石英砂、硼砂、硼酸、重晶石、碳酸钡、石灰石、长石、纯碱等)为主要原料，另外加入少量辅助原料制成的。玻璃生产的主要原料有玻璃形成体、玻璃调整物和玻璃中间体，其余为辅助原料。主要原料指引入玻璃形成网络的氧化物、中间体氧化物和网络外氧化物；辅助原料包括澄清剂、助熔剂、乳浊剂、着色剂、脱色剂、氧化剂和还原剂等。玻璃态物质一般是由熔融体快速冷却而得到，从熔融态向玻璃态转变时，冷却过程中黏度急剧增大，质点来不及做有规则排列而形成晶体，没有释出结晶潜热，因此，玻璃态物质比结晶态物质含有较高的内能，其能量介于熔融态和结晶态之间，属于亚稳状态。从力学观点看，玻璃是一种不稳定的高能状态，比如存在低能量状态转化的趋势，即有析晶倾向，所以，玻璃是一种亚稳态固体材料。

玻璃生产过程是一个复杂的过程。从配料、熔制、成形、退火、制成玻璃原片、深加工成品，需要经过多道复杂的工艺过程。下面以浮法玻璃生产工艺为例进行玻璃生产介绍。

浮法玻璃是因玻璃液漂浮在熔融金属表面获得抛光成型而得名的，是熔融的玻璃液从熔窑内连续流入充有保护气体 (N_2 和 H_2) 的锡槽内漂浮在金属锡液面上，经过摊平、抛光形成厚度均匀、两表面平行、平整和抛光的玻璃带的玻璃，是平板玻璃（板状的硅酸盐玻璃）的一种。

由加工合格的各种原料按照配方制备的配合料经熔化、澄清并冷却至 $1150\sim 1100^{\circ}C$ 左右的玻璃液，通过与锡槽连接的流道及深入锡槽内的流槽，连续流入锡槽内并漂浮在相对密度大的锡液表面上，在自身重力、表面张力、拉边机以及过渡辊台拉力的共同作用下，玻璃液在锡液面上铺开、摊平、拉薄（积厚），成型为上下表面平整的玻璃带，在锡槽尾部外过渡辊台及与之连接的退火窑传动辊的牵引下，被引上过渡辊台，传入退火窑，进退火、切裁，就得到了浮法玻璃产品。

1. 配合料的制备：经过料单的计算，按一定比例进行原料称量、混合、输送等工艺过程。
2. 配料熔制过程：将合格的配合料经过高温加热形成均匀、纯净、透明并符合成型要求的玻璃液的过程，是浮法玻璃制造过程中的主要过程之一。

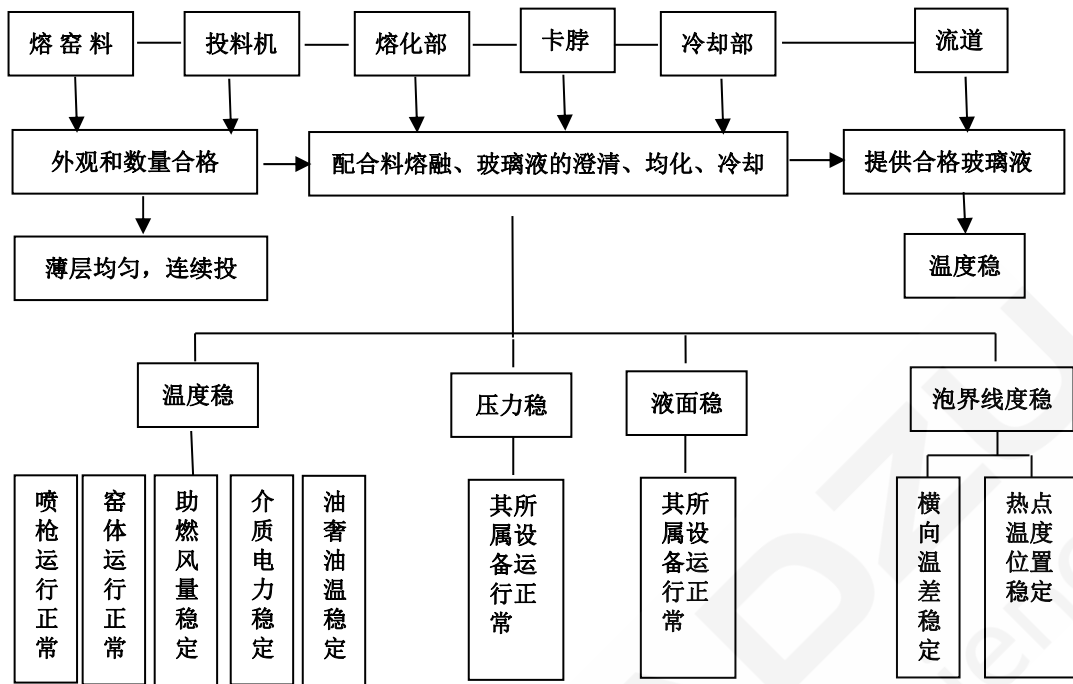


图1 浮法玻璃熔制技术工艺流程示意图

3. 玻璃成型过程：熔化、澄清、冷却的优质玻璃液在调节闸板的控制下经流道平稳连续地流入锡槽，在锡槽中漂浮在熔融锡液表面，在自身重力的作用下摊平、在表面张力作用下抛光、在主传动牵引力作用下向前漂浮，通过挡边轮控制玻璃带的中心偏移，在拉边机的作用下实现玻璃带的展薄或积厚并冷却、固型等过程，成为优于磨光玻璃的高质量的平板玻璃。玻璃液在前进的过程中经历了在锡液面上的摊开、达到平衡厚度、自然抛光以及拉薄或积厚四个过程。

4. 浮法玻璃的退火：指熔融玻璃液在锡槽中成型后，于退火窑中通过适当控制温度降低速度，以消除或减少玻璃中热应力到允许范围内，保证玻璃制品的机械强度、热稳定性、光学均匀性以及其它各种性质。

5. 冷端设备：主要执行生产工艺过程中退火后的玻璃带（板）的各种检测、切裁掰断、表面保护、堆垛装箱以及完成这些工艺过程的输送。从冷端设备的功能及其工作先后顺序来划分，可以概略地将其分为3个主要区段：玻璃带检测和预处理区段，切裁掰断区段，分片、堆垛及装箱区段。

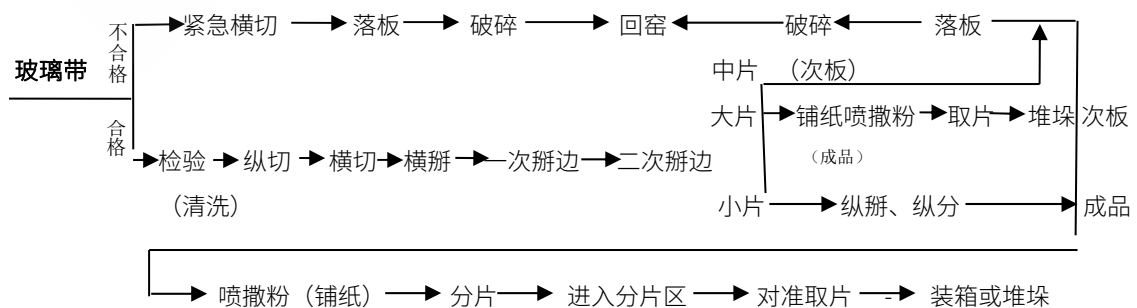


图3 冷端工艺示意图

三、玻璃组成及特点概述

玻璃的组成成分概述

对于浮法玻璃来说，主要原料引入 SiO_2 、 Na_2O （或 K_2O ）、 CaO 、 Al_2O_3 、 MgO 等，决定了玻璃的物理及化学性质。

辅助原料是使玻璃获得某些必要的特性和加速熔制过程的原料，用量虽然少，但作用却很重要。根据作用的不同，辅助原料分为澄清剂、助熔剂、氧化剂与还原剂、着色剂、脱色剂与乳浊剂等。

1. SiO_2 的原料

SiO_2 是形成浮法玻璃最主要的氧化物。 SiO_2 以硅氧四面体的结构单元形成不规则的连续网络，成为玻璃的“骨架”。它能赋予玻璃一系列优良性能，能增加玻璃的粘度，提高玻璃的热稳定性和化学稳定性；玻璃的密度和热膨胀系数随 SiO_2 含量增加而降低。其缺点是熔点高、粘度大，使玻璃熔化、澄清和均化困难，能耗增加。

硅质原料是玻璃制造中主要的和用量较大的原料，它主要引入玻璃成分中的 SiO_2 。是配合料中较难熔化的原料。其颗粒的大小、粒度分布，甚至颗粒的形状对于配合料的混匀、分聚、熔化和均化都有重要影响。

表 1 SiO_2 的原料 单位：%

No.	原料名称	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O
1	硅砂	90~98	1~5	0.1~0.2	0.1~1	0~0.2	1~3
2	砂岩	95~98	0.3~0.5	0.1~0.3	0.05~0.15	0.1~0.15	0.1~0.15

2. Al_2O_3 的原料

Al_2O_3 能降低玻璃的析晶倾向和结晶速度，降低玻璃的膨胀系数，提高玻璃的粘度、表面张力、软化温度、化学稳定性、热稳定性和机械强度，是最有效的玻璃稳定剂； Al_2O_3 对增加玻璃液粘度的影响程度比 SiO_2 大，随 Al_2O_3 增加，玻璃液粘度和表面张力增大，不仅使玻璃的熔化速度减慢和使澄清时间延长，也不利于均化，容易在玻璃板面形成玻筋及线道；而且对玻璃液在锡槽中摊平、抛光、展薄也不利，因此应对玻璃成分中的 Al_2O_3 含量严格控制。

当玻璃配合料中由硅质原料引入的 Al_2O_3 不能满足玻璃成分需要时，一般就用长石或高岭土来补充。

表 2 Al_2O_3 的原料 单位：%

No.	原料名称	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O
1	长石	55~65	18~21	0.15~0.4	0.15~0.8	-	13~16
2	高岭土	40~60	30~40	0.1~0.45	0.15~0.8	0.05~0.5	0.1~0.35

3. Na₂O (或 K₂O) 的原料

Na₂O 能降低玻璃的熔化温度，大幅度降低玻璃液的粘度，增加玻璃液的高温流动性，是良好的助熔剂。含量过多，则会降低玻璃的机械强度、化学稳定性以及热稳定性，增大膨胀系数，使玻璃发脆；而且还容易使玻璃析碱、发霉，并使玻璃生产成本增加。因此，玻璃成分中 Na₂O 含量不能太高。

纯碱 (Na₂CO₃) 和芒硝 (Na₂SO₄)，引入玻璃成分中的 Na₂O。纯碱熔点低，化学性质活泼，是玻璃生产过程中的 Na₂O 的主要原料，玻璃工业使用的纯碱分为轻质纯碱和重质纯碱。考虑到重质纯碱粒度与硅砂的粒度匹配，减少飞料和分层、混合的均匀性，减少对耐火材料的侵蚀，改善操作环境，浮法玻璃配合料一般都选用重质纯碱。

K₂O 和 Na₂O 作用基本一样；用少量的代替 Na₂O，具有“双碱效应”，能够提高玻璃的化学稳定性，显著减少玻璃析晶，改善玻璃的析晶倾向。在浮法玻璃生产中引入 K₂O 主要是由于它能够大大降低玻璃的表面张力，有利于玻璃液在锡槽中的摊平和抛光，获得高质量的玻璃表面。

4. CaO 的原料

CaO 能加速玻璃的熔化和澄清过程，并提高玻璃的机械强度、硬度及化学稳定性。适量的 CaO 在高温时能降低玻璃液的粘度，有利于熔化和澄清，低温时增加玻璃液的粘度，即可以调整玻璃的料性，加快玻璃硬化速度，有利于玻璃的快速成型。因此浮法玻璃成分中采用较高含量的 CaO 来适应浮法生产工艺高速拉引、快速成型的要求。但 CaO 会增加玻璃的析晶倾向，因此玻璃中 CaO 的含量也不宜太大，如大于 10% 则会使玻璃发脆，成型难度增大。

浮法玻璃配合料中引入的 CaO 原料主要有白云石、石灰石、方解石和白垩 (CaCO₃) 等，由于需要引入 MgO，所以又以用白云石为主。白云石主要成分是 CaCO₃ 和 MgCO₃，它主要引入玻璃成分中的 CaO 和 MgO。

CaO 不足部分用石灰石或方解石补充。石灰石主要成分是 CaCO₃，主要引入玻璃成分中的 CaO。当玻璃成分要求氧化铁含量极严格时，可用方解石代替，它比石灰石纯度高得多，方解石是生产浮法玻璃的优质原料。

白云石、石灰石、方解石和白垩，要求 CaO ≥ 50%，Fe₂O₃ < 0.15%。

5. MgO 的原料

适量的 MgO 可降低玻璃的高温粘度，降低玻璃的析晶倾向和析晶速度，提高机械强度和化学稳定性，对提高玻璃的热稳定性也有良好的影响。MgO 对玻璃的粘度有复杂的作用：当温度高于 1200℃ 时，会使玻璃液的粘度降低；而在 1200~900℃ 之间，又有使玻璃液的粘度增加的倾向；低于 900℃ 反而使玻璃的粘度下降。因此，玻璃中的 MgO 含量也不宜太大。

白云石，主要成分是 CaCO₃ 和 MgCO₃，它主要引入玻璃成分中的 CaO 和 MgO。要求 MgO ≥ 20%，CaO ≤ 32%，Fe₂O₃ < 0.15%。

6. 澄清剂

在玻璃熔制过程中能分解产生气体，或能降低玻璃粘度，促使玻璃液中气泡排除的物质，如氧化砷、氧化锑、硫酸盐、氟化物，用的最多的是硫酸钠。

7. 着色剂

离子着色剂，如锰、钴、铬、镍、钒、铁等的化合物；硫、硒及其化合物类分子着色剂；胶体着色剂。

8. 乳浊剂

在玻璃中溶解度不大，随着温度下降，重新析出使玻璃产生乳浊现象的物质，主要有氟化物，磷酸盐等。

浮法玻璃的成分特点

浮法玻璃化学成分基础系统为 Na-Ca-Si 三元系统。

基本含量： Na_2O ：12%~15%； CaO ：8%~12%； SiO_2 ：69%~73%。

在无色透明浮法玻璃生产中， Fe_2O_3 纯属有害杂质，它能使玻璃着色成黄绿色而影响玻璃的光学性能。玻璃成分中的铁含量不仅影响到玻璃的色泽，而且影响到玻璃液的粘度、透热性、硬化速度等性能。钠-钙-硅玻璃中的 Fe 一般以 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 状态存在。 Fe^{3+} 离子着色很弱，使玻璃产生淡黄色。而 Fe^{2+} 会使玻璃产生淡蓝色，着色能力比 Fe^{3+} 高 10 倍左右。因此，在生产无色透明浮法玻璃时，成分中的含量及稳定性要严加控制。目前高档无色浮法玻璃制品中 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0.08\%$ 。

四、玻璃检测相关标准

玻璃原料相关检测标准

玻璃原料的成分需要进行一定的质量控制，以减少成分的波动范围。也就需要进行玻璃原料的组分分析，以达到生产过程中的质量控制。因此从原材料的成分就需要进行成分分析，来更好地进行配料的各组成成分的比例控制。

表 1 原料检测标准

No.	标准编号	标准名称
1	GB/T 5195.15-2017	萤石 钙、铝、硅、磷、硫、钾、铁、钡、钾、铁、钡、铅含量分析 波长色散 X 荧光光谱法
2	GB/T 5195.14-2017	萤石 镁含量的测定 火焰原子吸收光谱法
3	GB/T 5195.7-2017	萤石 锌含量的测定 原子吸收光谱法
4	GB/T 5195.12-2017	萤石 砷含量的测定 原子荧光光谱法
5	GB/T 5195.16-2017	萤石 硅、铝、铁、钾、镁和钛含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法
6	SN/T 2764-2011	萤石中多种成分的测定 X 射线荧光光谱法
7	GB/T 6609.11-2004	氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法 火焰原子吸收光谱法测试一氧化锰的含量
8	GB/T 6609.13-2004	氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法 火焰原子吸收光谱法测试氧化钙的含量
9	SN/T 2780-2011	氧化铝中铅、镉、铬的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法
10	GB/T 3286.4-2012	石灰石及白云石化学分析方法 第 4 部分：氧化铁含量的测定 分光光度法和原子吸收法
11	GB/T 3286.4-2012	石灰石及白云石化学分析方法 第 1 部分：氧化钙和氧化镁含量的测定 滴定法和火焰原子吸收法
12	SN/T 3321.3-2015	石灰石和白云石分析方法 第 3 部分：主次成分含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法
13	YS/T 703-2014	石灰石化学分析方法 元素含量的测定 X 射线荧光光谱法
14	DB34/T 3082-2018	方解石中钙、镁、硅、铁、铝、锰、钾含量的测定 X 射线荧光光谱法
15	JC/T 873-2000	长石的化学分析方法
16	GB/T 32179-2015	耐火材料化学分析 湿法、原子吸收光谱法 (AAS) 和电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 的一般要求
17	GB/T 6901-2017	硅质耐火材料化学分析方法
18	GB/T 5069-2015	镁铝系耐火材料化学分析方法
19	GB/T 6900-2016	铝硅系耐火材料化学分析方法
20	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
21	T/CBMF 99-2021	玻璃、釉料及其原料的化学分析方法 电感耦合等离子体原子发射光谱法
22	JC/T 2507-2019	釉料用钾长石粉

另外，玻璃原料颗粒的大小、粒度分布，甚至颗粒的形状对于配合料的混匀、分聚、熔化和均化都有重要影响。原料的粒度控制是通过筛分法控制粒度的上限即可。

玻璃制品相关检测标准

由于不同的原料配方决定了玻璃的物理化学特性，因此玻璃制成品，需要进行玻璃物理化学性能的检测。

表 2 玻璃制品检测标准

No.	标准编号	标准名称
1	GB/T 3284-2015	石英玻璃化学成分分析方法
2	GB/T 1347-2008	钠钙硅玻璃化学分析方法
3	GB/T 33503-2017	含铅玻璃化学成分分析方法
4	GB/T 28209-2011	硼硅酸盐玻璃化学分析方法
5	GB/T 12442-2019	石英玻璃中羟基含量检验方法
6	GB/T 15489.7-1995	滤光玻璃测试方法 化学稳定性
7	GB/T 38214-2019	中空玻璃惰性气体含量测试方法
8	GB/T 15489.1-1995	滤光玻璃测试方法
9	GB/T (征求意见稿)	X 射线荧光光谱法测定钠钙硅玻璃中 SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、Fe ₂ O ₃ 、K ₂ O、Na ₂ O、CaO、MgO 含量
10	GB/T 6581-2007	玻璃在 100°C耐盐酸浸蚀性的火焰发射或原子吸收光谱法
11	GB/T 30020-2013	玻璃缺陷检测方法 光弹扫描法

表 3 玻璃制品力学性能及光学性能检测标准

No.	标准编号	标准名称
1	GB/T 2680-1994	建筑玻璃 可见光透射比、太阳光直接透射
2	GB/T 5433-2008	日用玻璃光透射比测定方法
3	GB/T 33234-2016	光热发电玻璃反射镜反射比测试方法
4	GB/T 16920-2015	玻璃 平均线热膨胀系数的测定
5	GB/T 10701-2008	石英玻璃热稳定性试验方法
6	GB/T 34554-2017	建筑玻璃幕墙粘接结构可靠性试验方法
7	GB/T 4547-2007	玻璃容器抗热震性和热震耐久性试验方法
8	GB/T 18144-2008	玻璃应力测试方法
9	GB/T 37781-2019	玻璃材料弯曲强度试验方法
10	GB/T 37780-2019	玻璃材料弹性模量、剪切模量和泊松比试
11	GB/T 14866-2006	个人用眼护具技术要求
12	GB/T 36405-2018	平板玻璃应力检测方法
13	GB/T 4545-2007	玻璃容器耐内压力试验方法
14	JC/T 23730-2016	玻璃管材弹性模量和弯曲强度试验方法 缺口环法
15	GB/T 4548.2-2018	玻璃制品 玻璃容器内表面耐水侵蚀性能 用火焰光谱法测定和分级
16	GB/T 6552-2015	玻璃容器 抗机械冲击试验方法
17	GB/T 4546-2008	玻璃容器 耐内压力试验方法
18	GB/T 32061-2015	夹层玻璃中间层材料剪切模量的测量方法
19	GB/T 8452-2008	玻璃瓶罐垂直轴偏差试验方法
20	GB/T 12415-2015	药用玻璃容器内应力检验方法

21	GB/T 30199-2013	搪玻璃层抗划伤性能的测定
22	GB/T 7991.9-2014	搪玻璃层试验方法 第 9 部分：抗拉强度的测定
23	GB/T 7991.4-2019	搪玻璃层试验方法 第 4 部分：耐机械冲击性能的测定
24	GB/T 38686-2020	超薄玻璃柔韧性试验方法 两点弯曲法
25	GB/T 37991-2019	超薄玻璃再热线收缩率测试方法 膨胀仪法
26	GB/T 34171-2017	薄与超薄玻璃弯曲性能试验方法 三点弯曲法
27	GB/T 37900-2019	超薄玻璃硬度和断裂韧性试验方法 小负荷
28	GB/T 5137.1-2020	汽车安全玻璃试验方法 第 1 部分：力学性能
29	GB/T 5137.2-2020	汽车安全玻璃试验方法 第 2 部分：光学性能
30	GB/T 7962.18-2010	无色光学玻璃测试方法 第 18 部分：克氏硬度
31	GB/T 7962.1-2010	无色光学玻璃测试方法 第 1 部分：折射率和色散系数
32	GB/T 7962.17-2010	无色光学玻璃测试方法 第 17 部分：紫外、红外折射率
33	GB/T 7962.6-2010	无色光学玻璃测试方法 第 6 部分：杨氏模量、剪切模量及泊松比
34	YBB 0033-2002	低硼硅玻璃安瓿
35	YBB 0032-2005-2	中硼硅玻璃安瓿
36	ASTM C158-02	玻璃弯曲强度的标准测试方法（弹性模量的测定）1

玻璃中重金属及大气污染物排放标准

为了保护地球环境及人类的健康，对玻璃中的重金属及有害元素进行限制，并对玻璃工业污染物及大气污染物的排放规范化，国家发布了玻璃工业污染物及大气污染物排放标准。

表 4 玻璃中重金属及大气污染物排放标准

No.	标准编号	标准名称
1	GB/T 19778-2005	包装玻璃容器 铅、镉、砷、锑溶出允许限量
2	GB/T 35595-2017	玻璃容器 砷、锑溶出量的测定方法
3	GB/T 21170-2007	玻璃容器铅、镉溶出量的测定方法
4	GB/T 7991.10-2014	搪玻璃层试验方法 第 10 部分：铅、镉溶出量的测定方法
5	GB/T 36406-2018	平板玻璃表面渗锡量的测试方法
6	GB/T 36269-2018	平板玻璃中微量镍的测定方法
7	GB/T 29495-2013	电子玻璃工业大气污染物排放标准
8	GB/T 26453-2011	平板玻璃工业大气污染物排放标准
9	JC/T 2167-2013	玻璃釉料（与 RoHS 规定 Cd,Pb,Hg,Cr ⁶⁺ ,PBB,PBDE 一致）
10	HJ 830-2017	环境空气 颗粒物中的无机元素的测定 X 射线荧光光谱法
11	HJ 549-2016	环境空气和废气氯化氢的测定
12	YBB00172005-2015	药用玻璃砷、锑、铅、镉浸出量限度
13	20160964-Q-467	玻璃工业大气污染物排放标准（正在起草标准）
14	GB/T xxx	日用玻璃工业污染物排放标准（正在起草标准）

五、玻璃原材料主次成分及杂质元素含量检测

玻璃原料成分含量及杂质元素分析

主要分析:SiO₂、金属氧化物、碱性氧化物, 杂质及可迁移元素如镍、锡、铅、汞、镉、砷等

主要仪器及特点:

仪器	特点	仪器图片
能量色散型 X 射线荧光光谱仪 (EDX-7000)	<ol style="list-style-type: none"> 1) 宽广的元素和浓度测量范围: $_{11}\text{Na}$-$_{92}\text{U}$; ppm-100% 2) 大气/真空/充氮氛围切换, 广泛适用于各种样品状态 3) 多种尺寸准直器, 灵活对应大型样品和微小异物 4) 多种滤光片, 应对多元素高灵敏度分析 5) 专利背景 FP 法, 可提升少量有机物样品的准确度 	
扫描型 X 射线荧光光谱仪 (XRF-1800)	<ol style="list-style-type: none"> 1) 稳定耐用的保护功能, 屏蔽外部干扰和影响 2) 精密的气体控制系统, P10 气体耗量低至 5ml/min 3) 可实现 250um 微区分析 4) 超高速扫描, 可进行简单而快速的定性定量分析 5) 利用高次线解析可以进行准确的定性定量分析 6) 配置有高分子薄膜的膜厚测定与无机成分分析的背景基本参数 	
原子吸收分光光度计 (AA-6800)	<ol style="list-style-type: none"> 1) 出色的安全防护技术 2) 高效稳定的火焰分析 3) 出色灵敏度的石墨炉分析 4) 可配备高灵敏度长寿命的高性能空心阴极灯 5) 火焰石墨炉原子化器灵活切换 	
电感耦合等离子体发射光谱仪 ICPE-9800	<ol style="list-style-type: none"> 1) 低运行成本: 可使用工业氩气; 迷你炬管保证分析能力同时节省一半以上的氩气消耗; ECO 节能模式 2) 真正的全谱型 ICP: 100 万像素 CCD 检测器; 测试完成后可以用测试元素的谱线进行重新分析 3) 智能化软件保证分析无忧: 分析方法开发智能助手; 测试结果诊断智能助手 4) 高稳定性: 独特的无需蠕动泵进样和排废液有效消除泵老化对稳定性的影响; 以及真空光室减少氩气消耗亦可提高光室稳定性, 同时对于 S,P,B,As 等元素的测定具有更高的灵敏度和抗干扰能力 	
电子探针显微分析仪 EPMA-8050G	<p>玻璃表面镀膜元素 (样品类型包括钠钙硅酸盐、钠硼硅酸盐、建筑玻璃、日用玻璃、光学玻璃等)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 52.5°高 X 射线取出角, 元素的分析灵敏度高 2) 全聚焦型分光晶体, 实现素灵敏度、高分辨率和高精度度分析 3) 固定光阑, 从图像观察 (小电流) 至定量分析 (大电流) 切换时, 无需手动更换光阑, 操作便捷 4) 软件搭载导航模式, 指引分析, 全部分析操作简单易懂 	

另外, 玻璃原料颗粒的大小、粒度分布, 甚至颗粒的形状对于配合料的混匀、分聚、熔化和均化都有重要影响。原料的粒度控制是通过筛分法控制粒度的上限即可。

1、X 射线荧光光谱法测定硅石中杂质元素

摘要: 本文利用岛津 XRF-1800 波长色散 X 射线荧光光谱仪, 采用玻璃熔片制样方法, 测定了硅石中主要杂质元素。结果表明, Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 、 MnO 、 TiO_2 等主要杂质元素标准曲线线性良好, 相关系数 r 均在 0.99 以上。平行 10 次测定各组分 RSD 在 10.0% 以下, 满足工业硅生产对硅石主要杂质成分的检测要求。

关键词: 硅石 X射线荧光 玻璃熔片

石是脉石英、石英岩、石英砂岩的总称, 主要用于冶金工业用的酸性耐火砖。纯硅石可作石英玻璃或提炼单晶硅, 化学工业上用于制备硅化合物和硅酸盐, 也可作硫酸塔的填充物, 建材工业上用于玻璃、陶瓷、硅酸盐水泥等, 冶炼工业上还可用作工业硅、硅铁等铁合金冶炼的原材料。

作为冶炼工业硅的原料, 硅石的纯度直接关系到产品的级别, 因此, 工业硅冶炼对硅石杂质的含量要求比较苛刻, 通常硅石的主要杂质为 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 MnO 、 TiO_2 等。

硅石一般硬度较高, 粘结性较差, 荧光分析中采用粉末压片法比较困难, 在 300MPa 的压力下直接压片, 很难加压成型, 无法获得满足荧光分析要求的有一定机械强度的样片。采用加入粘结剂的方式可以获得机械强度良好的样片, 但是, 加入粘结剂通常要求粘结剂与样品一起研磨, 以保证粘结剂与样品充分混匀, 研磨过程相对费时、费事, 并可能会引入研磨材料的污染。另外, 自然界中硅石有不同的结晶状态, 采用粉末压片法分析时, 由于结晶状态等矿物结构的差异会影响荧光强度, 无法获得满意的分析结果。因此, 硅石样品不太适合使用粉末压片法分析。为了获得满意的分析结果, 我们进行了玻璃熔片制样方法实验, 采用特殊熔剂与样品按一定比例混合, 高温熔融并混合均匀, 可以制备成良好的玻璃片。玻璃熔片法破坏了试样原有的矿物结构, 使所有元素形成统一的玻璃体结构, 适合荧光光谱准确定量分析, 通过标样以及标样之间的配比, 可以建立适合样品含量范围的工作曲线。实验证明工作曲线线性良好, 方法可用于工业硅生产中硅石样品分析。

1. 实验部分

1.1 仪器与试剂

波长色散 X 射线荧光光谱仪: XRF-1800 型;

全自动熔融制样机: TNRY-01 型;

铂黄坩埚: 材质 95%Pt+5%Au, 形状规格与熔样炉配套;

四硼酸锂: 优级纯;

碳酸锂: 优级纯;

脱模剂: 30%碘化铵水溶液。



1.2 分析条件

X 荧光光谱仪条件:

光谱室温度: 35°C

光谱室环境: 真空

光阑: 30mm

元素测定条件: 见表 1

表 1 元素测定条件

元素	管电压	管电流	狭缝	晶体	检测器	PHA	背景	2 θ	时间
Fe ₂ O ₃	40kV	80mA	Std	LiF	SC	24-88	1BG	57.54	20s
Al ₂ O ₃	40kV	80mA	Std	PET	FPC	25-75	1BG	144.68	20s
CaO	40kV	80mA	Std	LiF	FPC	34-70	1BG	113.14	20s
MgO	40kV	80mA	Std	TAP	FPC	25-75	1BG	45.10	20s
Na ₂ O	40kV	80mA	Std	TAP	FPC	25-75	1BG	55.10	20s
K ₂ O	40kV	80mA	Std	LiF	FPC	32-74	1BG	136.69	20s
MnO	40kV	80mA	Std	LiF	SC	18-80	1BG	62.97	20s
TiO ₂	40kV	80mA	Std	LiF	SC	24-80	1BG	86.14	20s

熔样炉条件:

熔样温度: 1050°C

前静置时间: 180s

熔样时间: 720s

后静置时间: 10s

2. 样品前处理

准确称取四硼酸锂6.0000克、碳酸锂1.0000克、样品1.0000克于铂黄坩锅中, 混匀, 加入脱模剂5滴, 放入已恒温至1050°C的熔样炉中, 启动熔样程序, 熔样炉开始计时, 自动完成熔融制样过程。计时结束, 打开熔样炉, 取出坩锅, 放置于水平的耐火板上, 自然冷却至室温, 取出样片, 编号备测。

3. 结果与讨论

3.1 工作曲线

按样品前处理方法制备所有标样, 按设置好的仪器条件测定标准样品, 元素强度将自动登记至分析组。所有标样测定完毕, 按程序计算曲线, 通常采用一次直线方程, 由于杂质元素含量很低, 样品间基体差异很小, 通常不需要共存元素校正。典型元素工作曲线见图 1

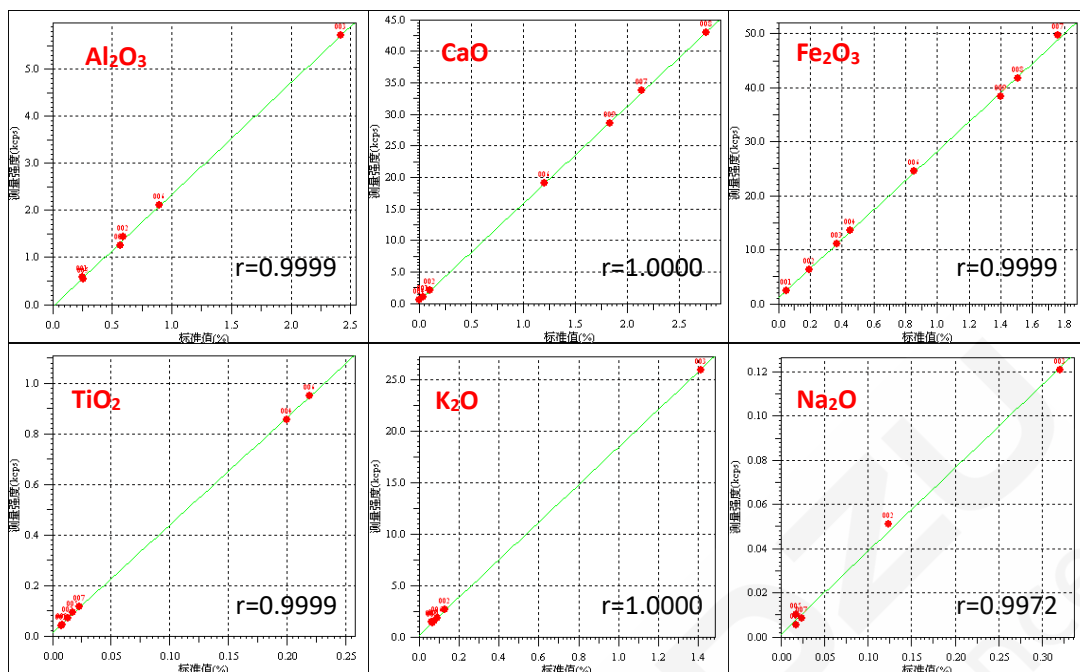


图 1. 元素工作曲线

3.2 测量精度

同一样片按设置好的测定条件连续测定10次，计算标准偏差及相对标准偏差。

表2 样品测试精度 (%)

项目	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂
Average	0.165	0.271	0.012	0.043	0.143	0.041	0.0054	0.011
SD	0.0010	0.0035	0.0006	0.0042	0.0088	0.0007	0.0003	0.0010
RSD(%)	0.6	1.3	5.1	9.8	6.1	1.8	5.6	8.6

3.3 样品测试

按样品前处理方法制备生产样品的玻璃样片，用做好的工作曲线测量样片，测定结果见下表3。由测试数据可以看出，不同产地的硅石样品杂质含量有较大差异，所有测试结果均在工作曲线适用的含量范围之内，分析结果满足用户对生产样品检测的需求。

表 3 样品测定结果

样品	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂
产地 1	0.013	0.099	0.023	0.026	0.080	0.015	0.003	0.002
产地 2	0.034	0.114	0.611	0.392	0.047	0.008	0.004	0.001
产地 3	0.071	0.102	0.008	0.017	0.034	0.017	0.008	N.D.
产地 4	0.041	2.451	0.024	0.029	0.037	0.053	0.004	0.055
产地 5	0.043	0.414	0.017	0.015	0.024	0.121	0.003	0.026

N.D.为未检出。

4. 结论

本文利用岛津 XRF-1800 波长色散 X 射线荧光光谱仪，结合玻璃熔片制样方法，建立了硅石主要杂质成分分析方法。结果表明，标准曲线线性良好，相关系数均在 0.99 以上，样品测定精度良好，RSD 均在 10.0%以下，该方法可用于工业硅生产中硅石样品杂质元素分析。



2、X 射线荧光光谱法测定石灰石中主次成分的含量

摘要: 熔融制样 X 射线荧光光谱 (XRF) 法要求样品的烧失量基本一致, 而常见石灰石的烧失量变化不大, 因烧失量变化带来的影响有限。本文以市售石灰石、石灰岩标样, 建立了熔融制样 XRF 分析石灰石中的 CaO、SiO₂、MgO 和 Al₂O₃ 等主次元素的分析方法, 并验证了该方法的准确性。

关键词: 熔融制样 XRF 石灰石 烧失量

石灰石是重要的建筑材料和工业的原料, 在玻璃制造、钢铁冶炼、制造纯碱、干燥剂等领域有大量的应用。石灰石主要成分是碳酸钙, 在较高温度下会分解成氧化钙和二氧化碳, 引起质量损失。

石灰石化学成分的检测, 分为经典化学法和仪器分析法两大类。XRF 法具有可测元素范围广、浓度范围宽, 同时具有快速、准确、操作简单等特点, 已广泛应用于多个行业的分析领域。熔融制样 XRF 法能消除试样的颗粒效应和矿物效应, 减小基体效应对分析结果的影响, 是准确度和重复性良好的分析方法。熔融制样要求样品的烧失量要基本一致, 常见石灰石的烧失量在 42%~44% 之间, 变化并不大, 对分析准确度的影响有限。

本方法以市售石灰石、石灰岩标样, 利用岛津 X 射线荧光光谱建立了石灰石的分析方法, 并验证了该方法的准确性。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 MXF-N3 Plus 多道同时型 X 射线荧光光谱仪
TNRV-01C 型全自动熔样炉

1.2 分析条件

熔样炉工作条件

熔样温度: 1050°C

前静置时间: 180 s

炉体摆动时间: 720 s

后静置时间: 10 s

仪器工作条件见表 1



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	测量时间 /s
Ca	K α	40	70	LiF	Ne Multitron	20-135	40
Si	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	15-140	40
Mg	K α	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	20-145	40
Al	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-140	40
Fe	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	20-105	40

2. 样品前处理

准确称取一定量的试样和混合熔剂混匀，置于铂金坩锅中并加入适量脱模剂，然后放入熔样炉中，按熔样程序熔融制样。取出冷却后按仪器设定的工作条件测定。

3. 结果与讨论

3.1 标准样品

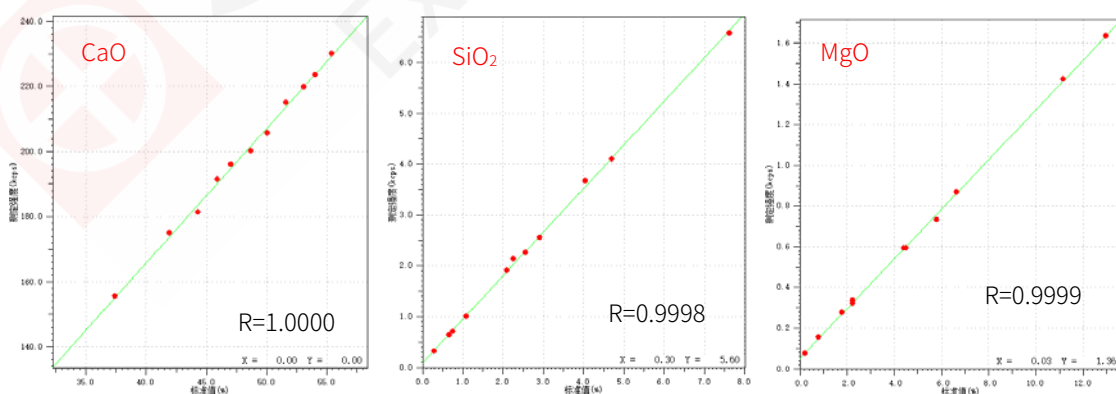
本方法选用市售石灰石、石灰岩标样制作工作曲线，标样化学成分见表 2。

表 2 标样化学成分 (%)

标样	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
GBW03105A	54.03	1.09	0.81	0.24	0.11
GBW03106A	51.61	2.09	2.25	0.33	0.17
GBW03107A	50.09	4.05	1.79	0.94	0.58
GBW03108A	47.07	2.25	5.81	0.60	0.38
YSBC28702a-2013	55.43	0.29	0.22	0.078	0.057
YSBC28703a-2013	53.08	0.66	2.24	0.18	0.103
YSBC28704b-2013	41.91	0.76	11.15	0.272	0.316
YSBC28710a-2013	45.90	2.56	6.65	0.47	0.235
YSBC28710b-2013	48.69	2.92	4.42	0.473	0.195
YSBC28712a-2013	37.44	4.70	12.97	0.523	0.30
YSBC28713a-2013	44.30	7.62	4.51	1.90	1.01

3.2 工作曲线

用选定标样按本方法条件建立工作曲线，各曲线线性良好，相关系数大于 0.999，主要元素工作曲线见下图：



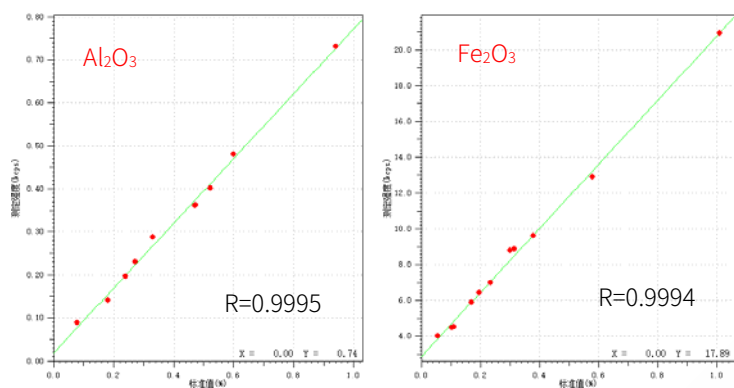


图 1 主要元素工作曲线

3.3 精密度实验

选用石灰石标样 YSBC28710a-2013 作为验证样，连续测试 11 次，统计极差、标准偏差和相对标准偏差，见表 3。

表 3 精密度试验结果 (%)

项目	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
平均值	46.18	2.58	6.66	0.47	0.234
R	0.06	0.04	0.13	0.02	0.002
SD	0.017	0.012	0.033	0.0055	0.0007
RSD (%)	0.037	0.45	0.50	1.16	0.29

3.4 准确度实验

利用市售的石灰石、石灰岩标样，验证准确度，验证数据见下表 4。

表 4 准确度试验结果 (%)

标样名称	化合物	标准值	分析值	偏差
GBW03105A	CaO	54.03	54.05	0.02
	SiO ₂	1.09	1.07	0.02
	MgO	0.81	0.85	0.04
	Al ₂ O ₃	0.24	0.23	0.01
	Fe ₂ O ₃	0.11	0.09	0.02
GBW03106A	CaO	51.61	51.87	0.26
	SiO ₂	2.09	2.18	0.09
	MgO	2.25	2.36	0.11
	Al ₂ O ₃	0.33	0.37	0.04
	Fe ₂ O ₃	0.17	0.17	0
YSBC28702a-2013	CaO	55.43	55.64	0.21
	SiO ₂	0.29	0.26	0.03
	MgO	0.22	0.22	0
	Al ₂ O ₃	0.078	0.103	0.025

	Fe ₂ O ₃	0.057	0.064	0.007
YSBC28704b- 2013	CaO	41.91	42.16	0.25
	SiO ₂	0.76	0.74	0.02
	MgO	11.15	11.20	0.05
	Al ₂ O ₃	0.272	0.301	0.029
	Fe ₂ O ₃	0.316	0.336	0.020
	YSBC28712a- 2013	CaO	37.44	37.33
SiO ₂		4.70	4.77	0.07
MgO		12.97	12.97	0
Al ₂ O ₃		0.523	0.522	0.001
Fe ₂ O ₃		0.30	0.33	0.03

从准确度验证数据来看，CaO 的结果偏差，能满足一般的分析要求。

4. 结论

使用熔融制样 XRF 法分析石灰石，烧失量对 CaO 的影响有限，各元素工作曲线线性良好，CaO 的准确度较高，完全满足日常对石灰石样品的分析要求。

3、X 射线荧光光谱法测定镁质耐火材料

摘要：采用 X 射线荧光光谱仪熔融玻璃片法测定镁质耐火材料中元素，以镁砂及镁石标样建立工作曲线，可用于分析多种镁质耐火材料。玻璃熔片法消除和减小了矿物结构、样品粒度等对分析结果的影响，不同类别的镁质耐火材料可以采用统一的分析方法；考虑到烧失量对分析结果的影响，对制样方法进行了优化，提高了分析结果的准确度；不同类别的镁质样品采用了有差异的样品前处理方法，使得所有此类样品可以共用一套工作曲线。本方法适用于镁砂、镁石、镁砖等多种镁质耐火材料及其原料的分析。

关键词：X 射线荧光光谱仪 镁质耐火材料 玻璃熔片法

耐火材料应用于钢铁、有色金属、玻璃、水泥、陶瓷、石化、机械、锅炉、轻工、电力、军工等国民经济的各个领域，是保证上述产业生产运行和技术发展必不可少的基本材料，在高温工业生产发展中起着不可替代的重要作用。镁质耐火材料由于具有耐火性能高、高温强度大和抗碱性熔渣浸蚀的特点，成为冶金行业中广泛应用的辅料之一。镁质耐火材料是以菱镁矿、海水镁砂和白云石等作为原料，采用不同的工艺烧制而成，其氧化镁含量在 80%以上，属于碱性耐火材料。镁质耐火材料可分为冶金镁砂和镁质制品两大类。依化学组成及用途可分为冶金镁砂、镁砖、镁硅砖、镁铝砖、镁钙砖、镁碳砖及其它品种等。影响镁质耐火材料性能的主要因素是其化学成分，其性能受 CaO/SiO_2 比和杂质的影响很大。为了保证产品质量，生产中需要对 MgO 、 CaO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 等成分进行检测。

耐火材料成分分析有传统的化学分析方法和仪器分析方法，采用 X 射线荧光光谱法相对传统的化学分析方法具有分析速度快、稳定性好等显著特点，在保证标样合适、分析方法正确的前提下准确度良好。X 射线荧光光谱法分析耐火材料的方法已经普遍应用于各大钢厂、耐火材料企业以及检测机构等，在使用过程中存在一些容易被忽视的问题，可能造成分析结果的偏差。通过对操作细节的把控可以提高检测准确度，从而保证分析结果的可靠性。

1. 实验部分

1.1 仪器及试剂

X 射线荧光光谱仪：XRF-1800 型

自动熔样机：TNRV-1C

铂黄坩埚：95% Pt +5% Au

混合熔剂：67%四硼酸锂+33%偏硼酸锂

脱模剂 A：30% NH_4I 水溶液

脱模剂 B：30% NH_4Br 水溶液



1.2 分析条件

光谱仪条件

光谱室气氛：真空

X 射线管：端窗铑靶

积分时间：20s

积分方式：峰值积分

光管电压：40kV

光管电流：70mA

仪器室温度：35±0.5℃

晶体：LiF、PET、TAP

检测器：SC、FPC

PHA：根据元素具体设定

熔样条件

样温度：1050℃

前静止时间：120s

熔样时间：720s

后静置时间：10s

样片冷却时间：自然冷却至室温

2. 样品前处理

试样用玛瑙研钵或专用打粉机制成细于150微米的粉末。称取混合熔剂6.000克，样品0.6000克（当样品有烧失量时，采用校正量），在50ml陶瓷坩埚中混匀，倒入铂黄坩埚内，加脱模剂5滴；将铂黄坩埚放入熔样机，按设置好的熔样程序熔融制备成分析用玻璃片，自然冷却后编号，从铂黄坩埚中倒出备测，制备好的样片见图1。

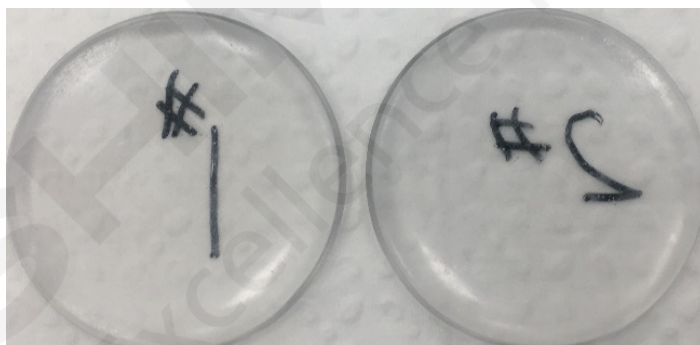


图1. 制备好的待测样片

3. 结果与讨论

3.1 熔融制样方法的确定

熔样条件参考GB/T 21114《耐火材料X荧光光谱化学分析熔铸玻璃片法》，本方法采用四硼酸锂与偏硼酸锂的混合熔剂，熔剂与样品按10:1比例，熔融温度1050℃。熔融玻璃片直径为33mm，在保证能够形成完整玻璃片的前提下，应选择尽量少的熔剂使用量，本实验使用6克熔剂加0.6克样品。熔样时间为熔融炉厂家推荐时间，保证在这样的条件下可以获得均匀的玻璃熔片。按以上条件制备的玻璃片均匀且表面平整无气泡，满足测定需求。

3.2 脱模剂的选择

采用玻璃熔片法制备样品时，为了使玻璃片能够顺利从铂黄坩埚上剥离下来，需要使用脱

模剂。常用的脱模剂有 NH_4I 、 NH_4Br 、 LiBr 等卤素的盐类，其中起脱模效果的是卤素。熔融好的样品中会残留少量卤素，这些卤素会对有些元素的分析产生影响，当采用溴盐做脱模剂时， BrLa 线会与 AlKa 线重叠，从而影响 Al 的分析，图 1 是同一样品采用两种不同脱模剂时 Al 的谱线对比，左图为采用溴化铵做脱模剂的扫描图，右图为采用碘化铵做脱模剂的扫描图，由图可以看出溴对铝有明显的重叠影响，据此，本方法采用碘化铵做脱模剂。

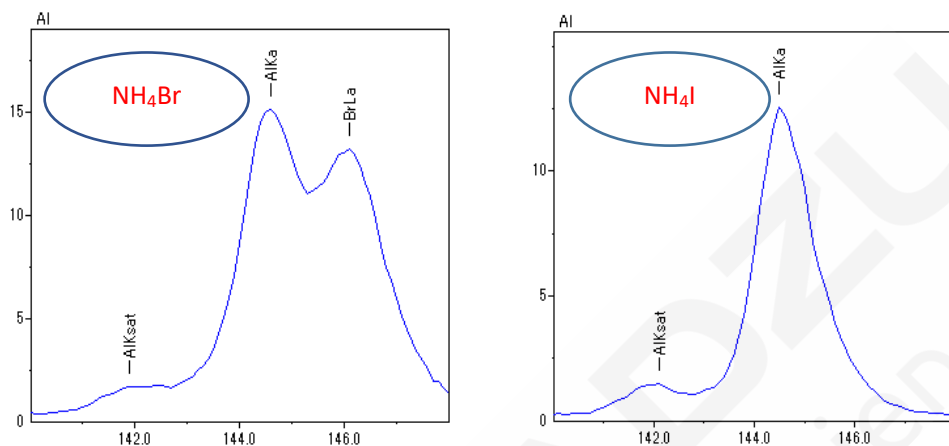


图 1. 不同脱模剂 Al 的谱图对比

3.3 校准曲线标准样品的制备

采用镁砂、镁石等标准样品，以及标样之间按不同比例配制的样品，按样品前处理方法制成一组标准样品玻璃熔片，标样成分范围见表 1。

表 1 标样成分范围 (单位: %)

元素	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2
含量	0.59~	0.069~	0.19~	0.58~	81.86~	0.02~
范围	6.09	1.98	7.3	6.81	98.36	2.05

3.4 烧失量校正

采用玻璃熔片法烧失量会影响熔样稀释比，为保证所有样品熔融后稀释比的一致性，使用中要根据烧失量校正称样量，称样量按公式 (1) 进行计算，相应标样元素含量均采用灼烧基 (干基) 含量，含量按公式 (2) 进行计算。镁砂标样长期存放在空气中会由于吸收水分而变质，使用时需要进行烧失量验证，并根据实测烧失量校正含量和称样量，否则将引入很大偏差；水镁石或菱镁石等镁石标样均含有很高的烧失量，但其性能相对稳定，烘干使用就可以，根据标样给定烧失量计算含量和称样量即可。

称样量按式 (1) 进行计算：

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

式中：

M_c ——校正后的称样量；

M ——原始称样量 (0.6000 克)；

LOI ——烧失量 (单位: %)。

标样灼烧基（干基）含量按式（2）进行计算：

$$C_1 = \frac{C_0 \times 100}{100 - LOI} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

C_1 ——校正后含量；

C_0 ——校正前含量；

LOI ——烧失量（单位：%）。

3.5 测定结果的计算

测定试样时称样量需要按式（1）进行计算，这样仪器直接给出的测定结果为试样灼烧基（干基）元素含量，报告结果往往需要换算为原始含量，其计算方法按下式（3）进行。仪器软件具有附件计算功能，通过输入烧失量，编辑计算公式，可以自动计算出试样中元素原始含量。

$$C_0 = \frac{C \times (100 - LOI)}{100} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

C_0 ——试样中元素原始含量；

C ——仪器测定含量；

LOI ——烧失量（单位：%）。

3.6 工作曲线

按设置好的测定条件测定每一个标准样片，根据登记强度与元素含量之间的关系计算每个元素的工作曲线。由于采用熔融制样方法，并且试样中重元素含量很低，元素间的基体影响很小，因此，所有元素的工作曲线均不需要共存元素校正，元素工作曲线见图 2。

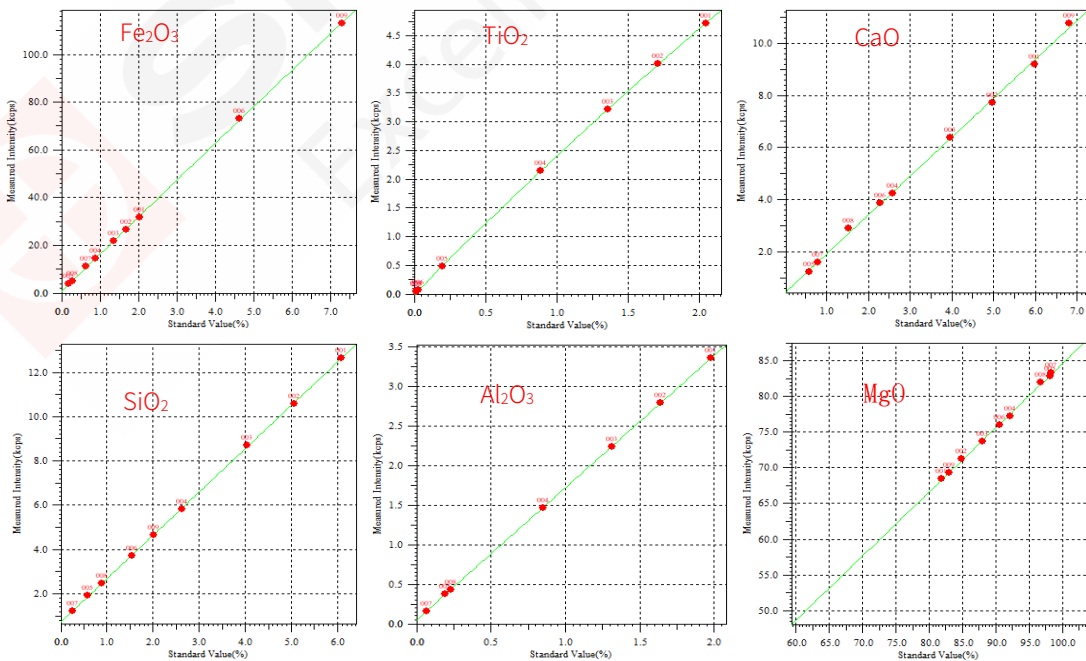


图 2. 元素工作曲线

3.7 精密度试验

同一样片连续测定十次获得精度数据，见表2。

表2 测试精度 (单位: %)

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃
镁砂-1	4.17	0.83	89.96	0.041	2.42	0.68
镁砂-2	4.17	0.83	89.95	0.038	2.41	0.67
镁砂-3	4.18	0.83	89.99	0.040	2.42	0.67
镁砂-4	4.18	0.85	89.93	0.039	2.40	0.67
镁砂-5	4.18	0.84	89.97	0.039	2.41	0.67
镁砂-6	4.18	0.84	89.98	0.039	2.41	0.68
镁砂-7	4.17	0.84	89.97	0.041	2.42	0.67
镁砂-8	4.17	0.85	89.93	0.036	2.41	0.67
镁砂-9	4.16	0.84	89.98	0.042	2.40	0.67
镁砂-10	4.15	0.84	89.98	0.040	2.41	0.67
Average	4.17	0.84	89.96	0.039	2.41	0.67
Std. Dev.	0.0095	0.0092	0.0211	0.0017	0.0063	0.0019
C.V.(%)	0.227	1.0971	0.0234	4.2691	0.263	0.2797

4. 结论

利用岛津 XRF-1800 单道扫描型 X 射线荧光光谱仪可以准确测定镁质耐火材料中多种元素，方法快速准确，适合工厂、企业及第三方检测；本方法采用镁砂及镁石标准样品合成一系列样品，解决了镁质耐火材料分析中标准样品数量不足的问题；将多种镁质材料合并为一个分析方法，简化了操作流程；采用硼酸盐玻璃熔片法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，从而可以提高分析结果的准确度。本方法适用于镁砂、镁石、镁砖、轻烧氧化镁等多种镁质材料的成分分析。

4、X 射线荧光光谱法分析铝质耐火材料

摘要：采用X射线荧光光谱仪熔融玻璃片法测定高铝耐火材料中元素，具有较高的耐火度，耐压强度和荷重软化温度，用来砌筑各种大型高炉，如炼钢炉,热风炉,电炉，回转窑等热工设备的高温部位。采用熔剂大比例稀释熔融样品,消除了样品的粒度和成分的不均匀性等影响,消除了矿物效应大大降低了共存元素的干扰,精密度好,准确度高,分析速度快,应用范围广。

关键词：X射线荧光光谱仪 高铝耐火材料 熔融玻璃片法

铝质耐火材料,是指以 Al_2O_3 为主要材质的耐火材料, 又称高铝质耐火材料, 主要是指 Al_2O_3 含量大于 48%的硅酸铝质耐火材料统称为高铝质耐火材料, 有铝矾土, 刚玉, 粘土等。按 Al_2O_3 含量的多少划分为三个等级:1) I 等: $w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 75\%$; 2) II 等: $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=60\%\sim 75\%$; 3) III 等: $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=48\%\sim 60\%$ 。根据矿物组成为: 低莫来石及莫来石质 ($w(\text{Al}_2\text{O}_3) =48\%\sim 71.8\%$)、莫来石-刚玉质及刚玉-莫来石质 ($w(\text{Al}_2\text{O}_3) =71.8\%\sim 95\%$)、刚玉质 ($w(\text{Al}_2\text{O}_3) =95\%\sim 100\%$) (注: 刚玉质品是指以刚玉为主晶相的耐火制品, 不同文献对 Al_2O_3 含量的限定范围不同, 有些文献指出刚玉制品是指 Al_2O_3 大于 90%的高铝质制品)。在 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 小于 71.8%的范围内, 随 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 含量的增加, 高铝质制品中主晶相莫来石增加; 在 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 大于 71.8%的范围内, 随 Al_2O_3 含量的增加, 莫来石数量减少而刚玉数量增加。制品的耐火性随 Al_2O_3 含量提高而提高。耐火材料成分分析有传统的化学分析方法和仪器分析方法, 采用 X 射线荧光光谱法相对传统的化学分析方法具有分析速度快、稳定性好等显著特点, 在保证标样合适、分析方法正确的前提下准确度良好。X 射线荧光光谱法分析耐火材料的方法已经普遍应用于各大钢厂、耐火材料企业以及检测机构等, 在使用过程中存在一些容易被忽视的问题, 可能造成分析结果的偏差。通过对操作细节的把控可以提高检测准确度, 从而保证分析结果的可靠性。

1. 实验部分

1.1 仪器及试剂

X 射线荧光光谱仪: XRF-N3 Plus

自动熔样机: TNRV-1C

铂黄坩埚: 95% Pt +5% Au

混合熔剂: 67%四硼酸锂+33%偏硼酸锂

脱模剂: 30% NH_4Br 水溶液



1.2 分析条件

光谱仪条件

光谱室气氛：真空

X 射线管：端窗铑靶

积分时间：20s

积分方式：峰值积分

光管电压：40kV

光管电流：70mA

仪器室温度：35±0.5°C

晶体：LiF、PET、TAP

检测器：SC、FPC

PHA：根据元素具体设定

熔样条件

样温度：1050°C

前静止时间：120s

熔样时间：720s

后静置时间：10s

样片冷却时间：自然冷却至

2. 样品前处理

试样用玛瑙研钵或专用打粉机制成细于150微米的粉末。称取混合熔剂6.000克，样品0.6000克（当样品有烧失量时，采用校正量），在50ml陶瓷坩埚中混匀，倒入铂黄坩埚内，加脱模剂5滴；将铂黄坩埚放入熔样机，按设置好的熔样程序熔融制备成分析用玻璃片，自然冷却后编号，从铂黄坩埚中倒出备测。制备好的样片见图1。



图1. 制备好的待测样片

3. 结果与讨论

3.1 标准样品

使用国家标准样品及使用这些标样配制标样。

3.2 烧失量校正

采用玻璃熔片法烧失量会影响熔样稀释比，为保证所有样品熔融后稀释比的一致性，使用中要根据烧失量校正称样量，称样量按公式（1）进行计算，相应标样元素含量均应采用灼烧基（干基）含量，含量按公式（2）进行计算。镁砂标样长期存放在空气中会由于吸收水分而变质，使用时需要进行烧失量验证，并根据实测烧失量校正含量和称样量，否则将引入很大偏差；水镁石或菱镁石等镁石标样均含有很高的烧失量，但其性能相对稳定，烘干使用就可以，根据标样给定烧失量计算含量和称样量即可。

称样量按式（1）进行计算：

$$M_c = \frac{M \times 100}{100 - LOI} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

M_c ——校正后的称样量；

M ——原始称样量（0.6000 克）；

LOI ——烧失量（单位：%）。

标样灼烧基（干基）含量按式（2）进行计算：

$$C_1 = \frac{C_0 \times 100}{100 - LOI} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

C_1 ——校正后含量；

C_0 ——校正前含量；

LOI ——烧失量（单位：%）。

3.3 测定结果的计算

测定试样时称样量需要按式（1）进行计算，这样仪器直接给出的测定结果为试样灼烧基（干基）元素含量，报告结果往往需要换算为原始含量，其计算方法按下式（3）进行。仪器软件具有附件计算功能，通过输入烧失量，编辑计算公式，可以自动计算出试样中元素原始含量。

$$C_0 = \frac{C \times (100 - LOI)}{100} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

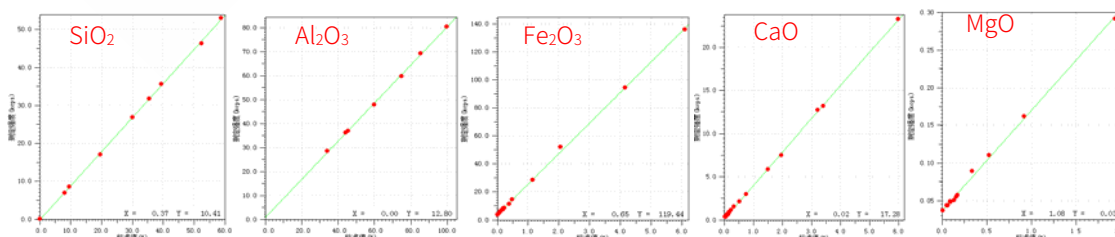
C_0 ——试样中元素原始含量；

C ——仪器测定含量；

LOI ——烧失量（单位：%）。

3.4 工作曲线

按设置好的测定条件测定每一个标准样片，根据登记强度与元素含量之间的关系计算每个元素的工作曲线。由于采用熔融制样方法，并且试样中重元素含量很低，元素间的基体影响很小，因此，所有元素的工作曲线均不需要共存元素校正，元素工作曲线见图 2。



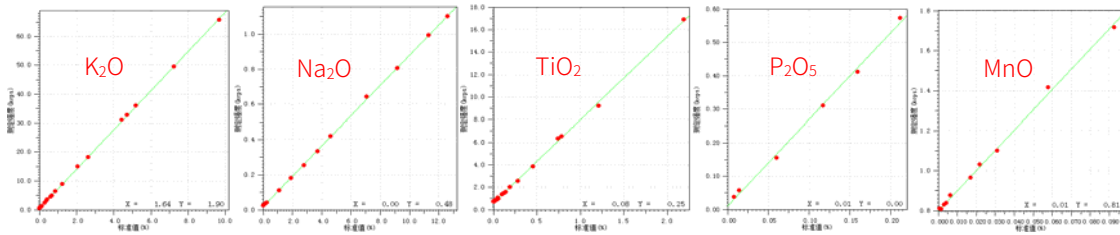


图 3: 各元素的工作曲线

3.5 精密度验证

按同样操作制作 GWB03133 熔片，动态连续测试 10 次结果。

表 3: 精密度分析结果

单位: %

No.	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
1	8.12	85.49	1.268	0.254	0.365	0.464	0.257	3.809	0.147	0.002
2	8.15	85.43	1.270	0.254	0.388	0.462	0.240	3.804	0.148	0.002
3	8.11	85.49	1.267	0.255	0.354	0.465	0.267	3.805	0.148	0.002
4	8.13	85.48	1.269	0.253	0.361	0.463	0.269	3.811	0.145	0.002
5	8.14	85.46	1.268	0.253	0.387	0.464	0.247	3.808	0.147	0.003
6	8.14	85.36	1.269	0.255	0.363	0.464	0.258	3.810	0.147	0.002
7	8.13	85.47	1.268	0.254	0.373	0.463	0.253	3.802	0.148	0.003
8	8.13	85.38	1.268	0.253	0.380	0.463	0.276	3.798	0.147	0.003
9	8.12	85.52	1.266	0.253	0.350	0.461	0.260	3.809	0.149	0.002
10	8.12	85.47	1.268	0.253	0.374	0.463	0.262	3.803	0.149	0.001
平均值	8.13	85.45	1.268	0.254	0.369	0.463	0.259	3.806	0.148	0.002
参考值	8.19	85.32	1.183	0.241	0.211	0.441	0.080	3.771	/	/

3.6 重复性验证

按同样操作制作配样熔片，连续动态测试 10 次结果。

表 4: 短期重复性分析结果

单位: %

No.	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
1	16.678	73.724	4.147	0.068	0.219	0.284	0.592	0.264	0.060	0.022
2	16.682	73.831	4.147	0.068	0.217	0.284	0.620	0.262	0.058	0.021
3	16.631	73.794	4.149	0.069	0.214	0.283	0.599	0.263	0.058	0.021
4	16.659	73.781	4.148	0.069	0.216	0.282	0.621	0.263	0.059	0.021
5	16.620	73.636	4.148	0.069	0.211	0.282	0.614	0.262	0.059	0.021
6	16.608	73.787	4.152	0.068	0.205	0.283	0.596	0.264	0.058	0.022
7	16.657	73.735	4.150	0.068	0.216	0.283	0.646	0.264	0.058	0.022
8	16.628	73.689	4.153	0.067	0.216	0.281	0.634	0.264	0.059	0.021
9	16.635	73.679	4.147	0.069	0.206	0.282	0.609	0.265	0.058	0.021
10	16.658	73.737	4.151	0.069	0.217	0.280	0.636	0.263	0.058	0.021
平均值	16.646	73.739	4.149	0.068	0.214	0.282	0.617	0.263	0.058	0.021
RSD	0.148	0.081	0.053	1.217	2.351	0.410	2.947	0.367	0.969	1.961

4. 结论

本方法使用岛津MXF-N3 Plus波长色散型X射线荧光光谱仪对铝质耐火材料进行熔片法光谱分析，灵敏度高、精确度及重复性较好，操作简单，方便快捷，是一种行之有效的快速光谱定量分析方法。



5、X射线荧光光谱分析硅质耐火材料

摘要：本文参照《耐火材料-X射线荧光光谱化学分析-熔铸玻璃片法》(GB/T21114-2019)标准，使用岛津 MXF-N3 Plus 波长色散型 X 射线荧光光谱法对硅质耐火材料进行了定量分析，并进行了检出限、重复性、精确度试验，建立了一种方便快捷的硅质耐火材料荧光定量分析方法。

关键词：波长色散型 X 射线荧光光谱法 硅质耐火材料 熔铸玻璃片法

硅质耐火材料,是指以二氧化硅为主要成分的耐火材料。其主晶相为鳞石英和方石英,基质为石英玻璃相。如含氧化硅在 93%以上的耐火材料,属于酸性耐火材料。主要有烧成普通硅砖、高密度高纯硅砖、含铬硅砖、熔融 石英制品和不烧砖、硅质捣料等。硅质耐火材料具有良好的高温抗酸性渣侵蚀的能力(但与碱性熔渣起化学反应)和很高的荷重软化温度,广泛用于砌焦炉、炼钢炉、电炉、加热炉、玻璃熔窑和耐火材料烧成窑的炉衬。制高硅砖用硅质原料要求 $\text{SiO}_2 > 96\%$ 。主要有害组分 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 总量小于 4%,含量高则严重地降低硅砖的耐火度。有工业价值的硅质耐火材料主要是晶质型石英,如 α 和 β 石英、鳞石英和方石英等。下面使用岛津 MXF-N3 Plus 来进行硅质耐火材料的光谱定量分析。

1. 实验部分

1.1 仪器及试剂

X 射线荧光光谱仪: XRF-N3 Plus

自动熔样机: TNRY-1C

铂黄坩埚: 95% Pt +5% Au

混合熔剂: 67%四硼酸锂+33%偏硼酸锂

脱模剂: 30% NH_4Br 水溶液



1.2 分析条件

光谱仪条件

光谱室气氛: 真空

X 射线管: 端窗铑靶

积分时间: 20s

积分方式: 峰值积分

光管电压: 40kV

光管电流: 70mA

仪器室温度: $35 \pm 0.5^\circ\text{C}$

晶体: LiF、PET、TAP

检测器: SC、FPC

PHA: 根据元素具体设定

熔样时间

样温度: 1050°C

前静止时间: 120s

熔样时间: 720s

后静置时间: 10s

样片冷却时间: 自然冷却

2. 样品前处理

试样用玛瑙研钵或专用打粉机制成细于150微米的粉末。称取混合熔剂6.000克, 样品0.6000克 (当样品有烧失量时, 采用校正量), 在50ml陶瓷坩埚中混匀, 倒入铂黄坩埚内, 加脱模剂5滴; 将铂黄坩埚放入熔样机, 按设置好的熔样程序熔融制备成分析用玻璃片, 自然冷却后编号, 从铂黄坩埚中倒出备测。制备好的样片见图1.



图1. 制备好的待测样片

3. 结果与讨论

3.1 标准样品

使用国家标准样品及使用这些标样配制标样。

3.2 烧失量校正

采用玻璃熔片法烧失量会影响熔样稀释比, 为保证所有样品熔融后稀释比的一致性, 使用中要根据烧失量校正称样量, 称样量按公式 (1) 进行计算, 相应标样元素含量均采用灼烧基 (干基) 含量, 含量按公式 (2) 进行计算。镁砂标样长期存放在空气中会由于吸收水分而变质, 使用时需要进行烧失量验证, 并根据实测烧失量校正含量和称样量, 否则将引入很大偏差; 水镁石或菱镁石等镁石标样均含有很高的烧失量, 但其性能相对稳定, 烘干使用就可以, 根据标样给定烧失量计算含量和称样量即可。

称样量按式 (1) 进行计算:

$$M_c = \frac{M \times 100}{100 - LOI} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

M_c —校正后的称样量;

M —原始称样量 (0.6000 克);

LOI —烧失量 (单位: %).

标样灼烧基 (干基) 含量按式 (2) 进行计算:

$$C_1 = \frac{C_0 \times 100}{100 - LOI} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

C_1 ——校正后含量；

C_0 ——校正前含量；

LOI ——烧失量（单位：%）。

3.3 测定结果的计算

测定试样时称样量需要按式（1）进行计算，这样仪器直接给出的测定结果为试样灼烧基（干基）元素含量，报告结果往往需要换算为原始含量，其计算方法按下式（3）进行。仪器软件具有附件计算功能，通过输入烧失量，编辑计算公式，可以自动计算出试样中元素原始含量。

$$C_0 = \frac{C \times (100 - LOI)}{100} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

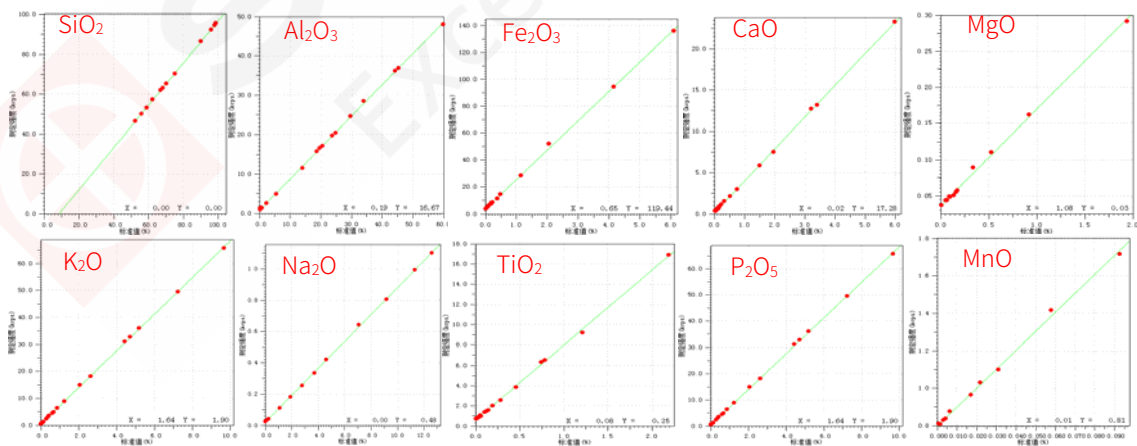
C_0 ——试样中元素原始含量；

C ——仪器测定含量；

LOI ——烧失量（单位：%）。

3.4 工作曲线

按设置好的测定条件测定每一个标准样片，根据登记强度与元素含量之间的关系计算每个元素的工作曲线。由于采用熔融制样方法，并且试样中重元素含量很低，元素间的基体影响很小，因此，所有元素的工作曲线均不需要共存元素校正，元素工作曲线见图 2。



3.4 工作曲线的检出限

使用空白熔样连续进行 10 次分析，空白的 3 倍标准偏差即为工作曲线的检出下限。

表 2: 检出下限

单位: %

No.	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
检出下限	0.156	0.129	0.001	0.003	0.019	0.002	0.015	0.007	0.001	0.001

3.5 精密度验证

按同样操作制作 GWB03134 熔片, 动态连续测试 10 次结果。

表 3: 精密度分析结果

单位: %

No.	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
1	68.12	19.55	0.115	0.545	0.0196	0.0838	11.260	0.0637	0.1593	0.0057
2	68.18	19.57	0.1151	0.543	0.0181	0.0834	11.346	0.0639	0.159	0.0052
3	68.14	19.52	0.1155	0.548	0.0149	0.0841	11.334	0.0631	0.1575	0.0062
4	68.20	19.53	0.1159	0.543	0.0191	0.0832	11.219	0.064	0.1573	0.0061
5	68.14	19.56	0.1162	0.542	0.0249	0.083	11.263	0.063	0.1571	0.0052
6	68.17	19.53	0.1154	0.547	0.0114	0.0831	11.288	0.0612	0.1581	0.0057
7	68.20	19.55	0.1158	0.547	0.0256	0.0838	11.192	0.0639	0.1575	0.0057
8	68.17	19.55	0.115	0.543	0.0054	0.0832	11.299	0.0633	0.157	0.0059
9	68.14	19.60	0.1153	0.544	0.0138	0.0838	11.165	0.0638	0.1579	0.0057
10	68.17	19.56	0.1148	0.542	0.0144	0.0835	11.152	0.0632	0.159	0.0053
平均值	68.16	19.55	0.1154	0.544	0.0167	0.0835	11.251	0.0633	0.1580	0.0057
参考值	68.21	19.69	0.100	0.482	0.015	0.098	11.301	0.054	/	/

3.6 重复性验证

按同样操作制作 GWB03103 熔片, 连续动态测试 10 次结果。

表 4: 短期重复性分析结果

单位: %

No.	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
1	70.327	13.709	5.104	3.393	1.944	2.623	1.823	0.649	0.121	0.092
2	70.269	13.763	5.111	3.384	1.983	2.623	1.891	0.651	0.12	0.093
3	70.199	13.773	5.111	3.392	1.941	2.616	1.85	0.648	0.118	0.091
4	70.188	13.778	5.108	3.392	1.94	2.615	1.928	0.651	0.118	0.092
5	70.21	13.758	5.109	3.376	1.975	2.614	1.869	0.649	0.119	0.092
6	70.181	13.761	5.112	3.383	1.935	2.625	1.877	0.65	0.122	0.092
7	70.24	13.714	5.114	3.388	1.958	2.619	1.92	0.65	0.119	0.093
8	70.305	13.818	5.115	3.389	1.955	2.62	1.819	0.65	0.117	0.091
9	70.224	13.783	5.114	3.384	1.966	2.62	1.877	0.652	0.119	0.092
10	70.257	13.809	5.109	3.384	1.945	2.627	1.852	0.651	0.12	0.092
平均值	70.24	13.766	5.111	3.386	1.954	2.62	1.871	0.65	0.119	0.092
C.V	0.0706	0.2554	0.064	0.1571	0.8302	0.1707	1.9511	0.1732	1.1113	0.8079

4. 结论

本方法使用岛津 MXF-N3 Plus 波长色散型 X 射线荧光光谱仪对硅质耐火材料进行熔片法光谱分析，灵敏度高、精确度及重复性较好，操作简单，方便快捷，是一种行之有效的快速光谱定量分析方法。



6、EDX-8000 真空条件分析高铝耐火材料中各元素含量

摘要：耐火材料种类繁多，按化学矿物质组成进行分类有：硅质（氧化硅质）、硅酸铝质、刚玉质、镁质、镁钙质、铝镁质、镁硅质、碳复合耐火材料、锆质耐火材料、特种耐火材料等。耐火材料的成分是决定其性能的主要指标之一，常用的化学成分分析方法也是多种多样的，为了确认能量色散型 X 射线荧光光谱仪分析耐火材料的可能性，我们以高铝质耐火材料为例做了相关 EDX-800 实验。

关键词：能量色散型 X 射线荧光光谱仪 高铝质耐火材料

铝质耐火材料,是指以 Al_2O_3 为主要材质的耐火材料, 又称高铝质耐火材料, 主要是指 Al_2O_3 含量大于 48%的硅酸铝质耐火材料统称为高铝质耐火材料, 有铝矾土, 刚玉, 粘土等。

岛津EDX-8000能量色散型X射线荧光光谱仪采用新型硅漂移检测器 (SDD), 实现了高灵敏度、高分辨率的分析要求, 能够快速无损分析电子陶瓷的成分、有害元素、生产配方控制、镀层分析等, 方便快捷、无需化学前处理。

1. 实验部分

1.1 仪器及试剂

岛津 EDX-8000 能量色散型 X 射线
荧光光谱仪

自动熔样机: TNRV-1C

铂黄坩埚: 95% Pt +5% Au

混合熔剂: 67%四硼酸锂+33%偏硼酸锂

脱模剂: 30% NH_4Br 水溶液



图 1 EDX-8000

1.2 分析条件

分析元素: C-U

DT (%): 30

氛围: 真空

滤光片: 1~5#

电压 (kV): 15,50

分析时间 (s): 100

电流 (μA): 自动

熔样时间

样温度: 1050°C

熔样时间: 720s

前静止时间: 120s

后静置时间: 10s

样片冷却时间：自然冷却

1.3 样品处理

称取混合熔剂6.000克，样品0.6000克，在50ml陶瓷坩埚中混匀，倒入铂黄坩埚内，加脱模剂5滴；将铂黄坩埚放入熔样机，按设置好的熔样程序熔融制备成分析用玻璃片，自然冷却后编号，从铂黄坩埚中倒出备用。

3. 结果与讨论

3.1 标准样品

使用国家标准样品及使用这些标样配制标样。

3.2 烧失量校正

采用玻璃熔片法烧失量会影响熔样稀释比，为保证所有样品熔融后稀释比的一致性，使用中要根据烧失量校正称样量，称样量按公式（1）进行计算，相应标样元素含量均应采用灼烧基（干基）含量，含量按公式（2）进行计算。镁砂标样长期存放在空气中会由于吸收水分而变质，使用时需要进行烧失量验证，并根据实测烧失量校正含量和称样量，否则将引入很大偏差；水镁石或菱镁石等镁石标样均含有很高的烧失量，但其性能相对稳定，烘干使用就可以，根据标样给定烧失量计算含量和称样量即可。

称样量按式（1）进行计算：

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

式中：

M_c ——校正后的称样量；

M ——原始称样量（0.6000 克）；

LOI ——烧失量（单位：%）。

标样灼烧基（干基）含量按式（2）进行计算：

$$C_1 = \frac{C_0 \times 100}{100 - LOI} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

C_1 ——校正后含量；

C_0 ——校正前含量；

LOI ——烧失量（单位：%）。

3.3 测定结果的计算

测定试样时称样量需要按式（1）进行计算，这样仪器直接给出的测定结果为试样灼烧基（干基）元素含量，报告结果往往需要换算为原始含量，其计算方法按下式（3）进行。

仪器软件具有附件计算功能，通过输入烧失量，编辑计算公式，可以自动计算出试样中元素原始含量。

$$C_0 = \frac{C \times (100 - LOI)}{100} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

C_0 ——试样中元素原始含量；

C ——仪器测定含量；

LOI ——烧失量（单位：%）。

3.4 工作曲线

耐火材料的标样相对较少，为了获得合适梯度的标样，采用少量标样与基准物质进行配制。由于采用的是玻璃熔片法，配制标样不影响分析结果，元素工作曲线见图 2。

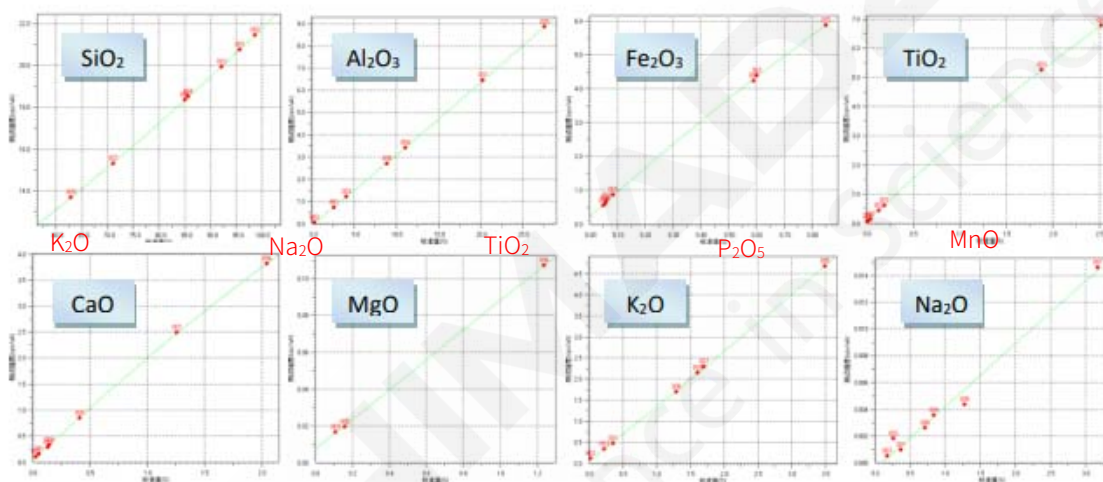


图 2 各元素工作曲线

3.4 重复性验证

利用工作曲线法对 P-7 样品进行了 10 次简单重复分析。再现性结果如下表 1 所示。

表 1 P-7 重复性分析结果 (%)

No.	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
平均值	4.16	0.58	70.20	20.21	1.72	1.26	0.04	0.58
SD	0.120	0.023	0.063	0.019	0.006	0.005	0.001	0.002
C.V	2.89	3.96	0.09	0.10	0.37	0.42	3.56	0.36

4. 结论

本方法使用岛津EDX-8000能量色散型X射线荧光光谱仪对高铝质耐火材料进行熔片法光谱分析，灵敏度高、精确度及重复性较好，操作简单，方便快捷，是一种行之有效的快速光谱定量分析方法。

7、ICP-AES法测定石英砂岩中的常微量元素含量

摘要：采用混合酸（硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸）敞开消解方法前处理石英砂岩样品，ICP-AES法测定了石英砂岩GBW07106（GSR-4）标准物质中的10种常微量金属元素的含量。实验结果表明，该方法线性相关系数良好， $r>0.9995$ ，可同时测定石英砂岩石中的多种金属元素，该方法检出限低，精密度高， $RSD<2.0\%$ ，分析结果与标准值相吻合。

关键词：地质 石英砂岩 常微量元素 ICP-AES 四酸消解

石英砂岩是一种由硅质胶结物胶结石英砂粒而形成的固结的砂质岩石，主要成分是 SiO_2 。根据颗粒大小分为粗粒砂岩、中粒砂岩与细粒砂岩；按胶结物不同分为钙质砂岩、硅质砂岩、长石质砂岩等。石英砂岩在玻璃工业、水泥工业中有广泛的应用，也可作为冶金工业中的原料、添加剂或熔剂等，部分石英砂岩甚至可以制成精美的工艺品。准确、快速地测定石英砂岩矿石中的常微量元素含量，对地质勘探和采矿利用都起着至关重要的科研和经济作用。本文使用 ICP-AES 法研究测定了石英砂岩 GBW07106 标准物质中的多种常微量元素含量。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9000 全谱发射光谱仪。

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液（1+1）浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HNO_3 、HF、 HClO_4 和HCl试剂为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

准确称取 0.5000 g 样品，精确至 0.0002 g，于 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中，滴加几滴水润湿，加入 5 mL 硝酸，10 mL 氢氟酸和 2 mL 高氯酸。轻摇后将聚四氟乙烯烧杯置于低温电热板上蒸发至高氯酸冒烟约 3 min，取下冷却；再依次加入 5 mL 硝酸，10 mL 氢氟酸和 2 mL 高氯酸，于低温电热板上加热至高氯酸烟冒尽。趁热加入 6 mL 盐酸和 2 mL 硝酸，在电热板上加热至溶液体积剩约 2~3 mL，用少量去离子水冲洗烧杯壁，微热约 10 min 至溶液清亮，取下冷却，将溶液转移至 25 mL 容量瓶，用去离子水稀释至刻度，摇匀，澄清。同时将溶液分别稀释 10 倍和 100 倍，以测定部分常量元素。

1.4 仪器参数

对于主含量元素的检测，适合采用轴向和纵向观测方式，可获得较大线性范围，实现高低元素含量同时分析。本试验的仪器工作条件如表 1 所示。

表 1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向/纵向	同心	Mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

使用 2%王水溶液配制 Ba、Co、Cr、Ni、Mn、Sr、Ti、V、Fe 和 Mg 的不同浓度标准溶液于 100 mL 容量瓶中，如表 2。

表 2 各元素标准曲线浓度及波长

元素	观测方向	波长 (nm)	标准曲线浓度(mg/L)						
			Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Ba	纵向	455.403	0.00	0.04	0.20	1.00	2.00	5.00	--
Co	轴向	228.616	0.00	--	0.20	1.00	2.00	5.00	--
Cr	轴向	267.716	0.00	0.04	0.20	1.00	2.00	5.00	--
Ni	轴向	231.604	0.00	0.04	0.20	1.00	2.00	5.00	--
Mn	纵向	260.569	0.00	0.04	0.20	1.00	2.00	5.00	--
Sr	纵向	407.771	0.00	--	0.20	1.00	2.00	5.00	--
Ti	轴向	337.280	0.00	--	0.20	1.00	2.00	5.00	10.0
V	轴向	290.882	0.00	0.04	0.20	1.00	2.00	5.00	--
Fe	轴向	259.940	0.00	--	0.20	1.00	2.00	5.00	10.0
Mg	纵向	279.553	0.00	0.04	0.20	1.00	2.00	--	--

2.2 各元素标准曲线如下:

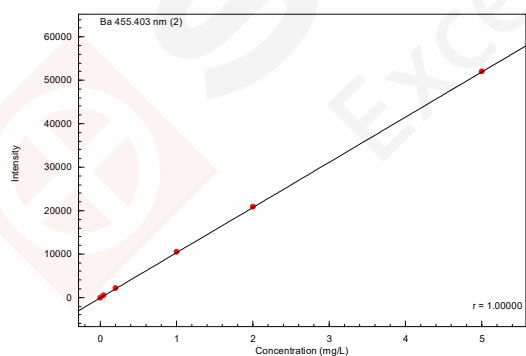


图 1 Ba 元素的标准曲线

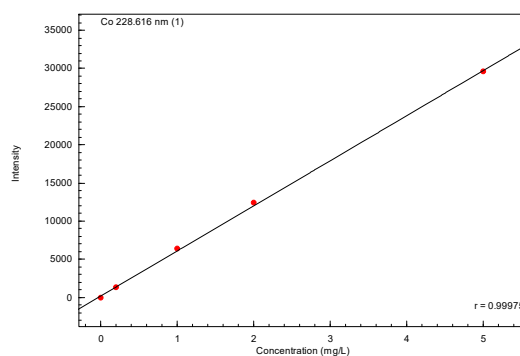


图 2 Co 元素的标准曲线

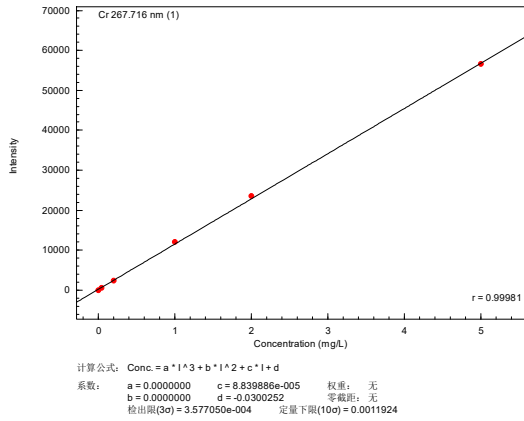


图 3 Cr 元素的标准曲线

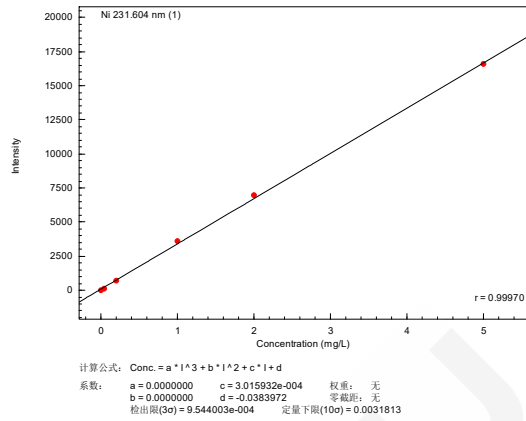


图 4 Ni 元素的标准曲线

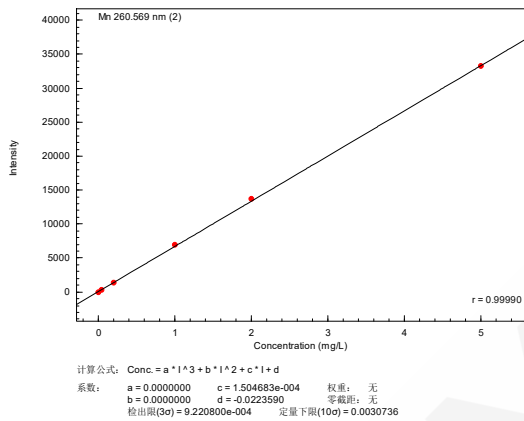


图 5 Mn 元素的标准曲线

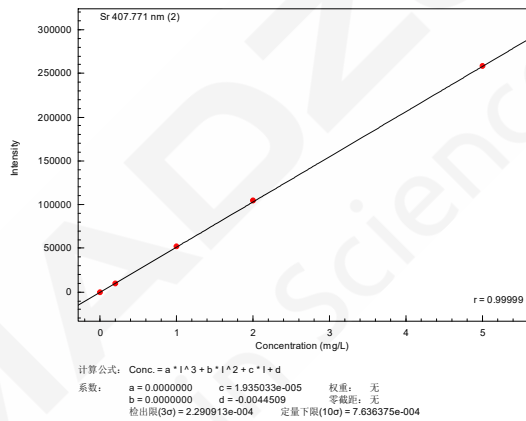


图 6 Sr 元素的标准曲线

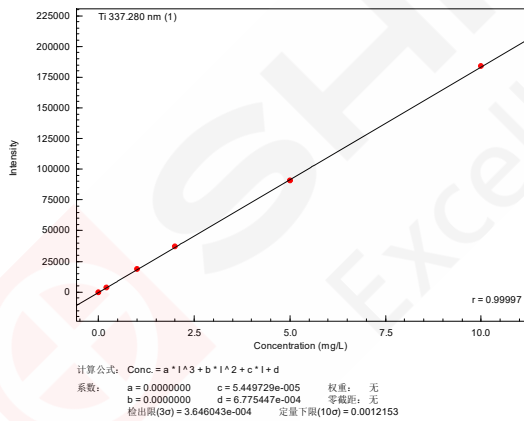


图 7 Ti 元素的标准曲线

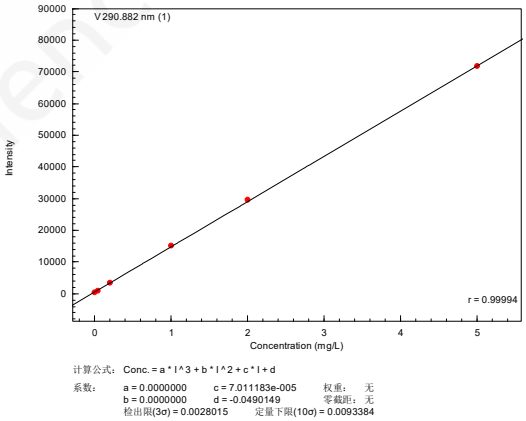


图 8 V 元素的标准曲线

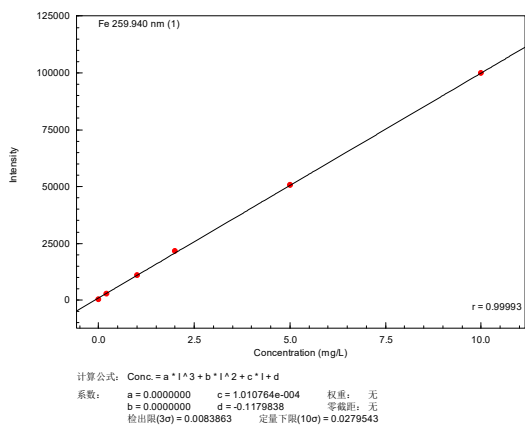


图 9 Fe 元素的标准曲线

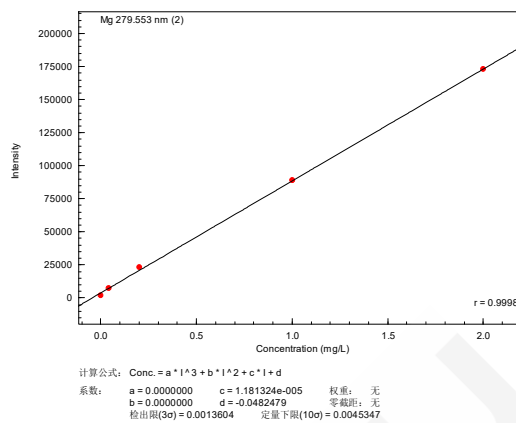


图 10 Mg 元素的标准曲线

2.3 各元素谱线轮廓

多元素同时分析时，因为发出的谱线数量非常多，所以谱线可能存在重叠（称为光谱干扰）。当样品中含多种组分并存在光谱干扰时，岛津ICPEsolution软件具有独特的“最佳波长优化”功能，可根据各元素波长灵敏度和信噪比以及谱线间相互干扰情况，自动选择最佳波长。

Ba 455.403 Best
条件2

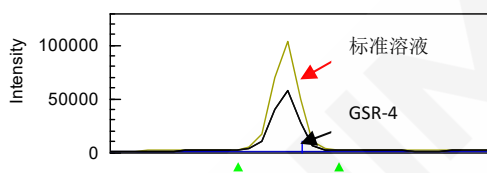


图 11 Ba 元素谱峰轮廓图

Co 228.616 Best
条件1

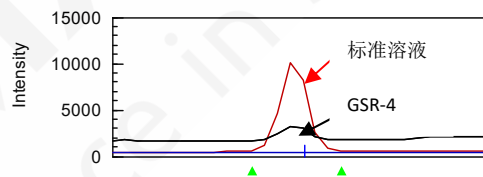


图 12 Co 元素谱峰轮廓图

Cr 267.716 Best
条件1

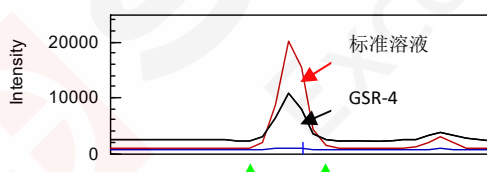


图 13 Cr 元素谱峰轮廓图

Ni 231.604 Best
条件1

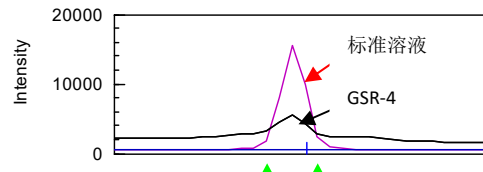


图 14 Ni 元素谱峰轮廓图

Mn 260.569 Best
条件2

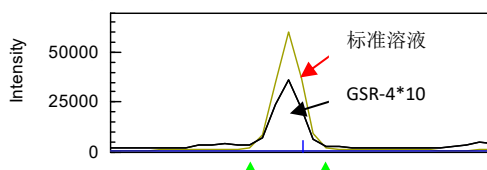


图 15 Mn 元素谱峰轮廓图

Sr 407.771 Best
条件2

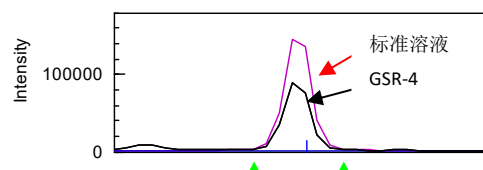


图 16 Sr 元素谱峰轮廓图

Ti 337.280 Best
条件1

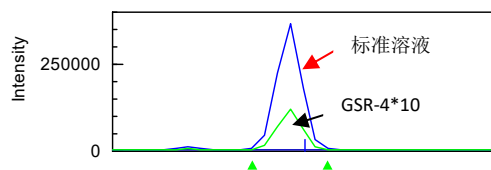


图 17 Ti 元素谱峰轮廓图

V 290.882 Best
条件1

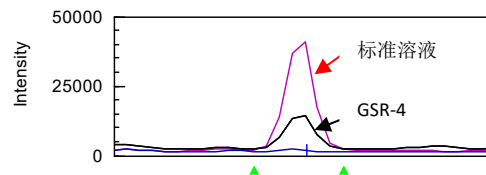


图 18 V 元素谱峰轮廓图

Fe 259.940 Best
条件1

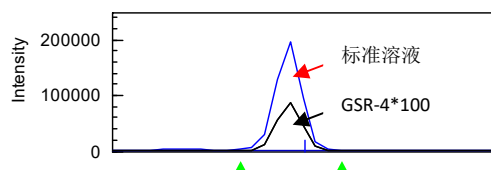


图 19 Fe 元素谱峰轮廓图

Mg 279.553 Best
条件2

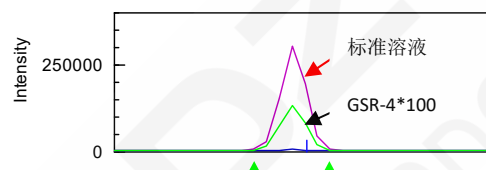


图 20 Mg 元素谱峰轮廓图

2.4 样品分析结果及检出限

使用 ICP-AES 法直接测量石英砂岩矿石中多金属元素的含量。对样品空白的分析元素进行 10 次测定，软件中设置[显示定量下限]，标准曲线自动计算各元素的检出限 (3σ)。实验结果见表 3。

表 3 石英砂岩 GBW07106 样品分析结果

元素	方法检出限 (mg/L)	GBW07114 标准值	测定结果	单位	RSD (%)
Ba	0.007	143±14	139	μg/g	0.47
Co	0.0003	6.4±0.6	6.8	μg/g	0.63
Cr	0.001	20±3	20.6	μg/g	1.48
Ni	0.003	16.6±1.1	16.6	μg/g	0.60
Mn	0.003	155±7	148	μg/g	0.50
Sr	0.0007	58±5	57.2	μg/g	0.56
Ti	0.001	1580±80	1640	μg/g	0.32
V	0.009	33±3	30.1	μg/g	0.98
TFe ₂ O ₃	0.03	3.22±0.07	3.20	%	1.39
MgO	0.005	0.082±0.020	0.102	%	0.30

3. 结论

本实验采用湿法消解石灰岩矿石样品，利用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-AES），采用内标法和基体匹配法相结合测定了石灰岩标准物质中高达 54%的氧化钙主量元素含量及其它常微量元素的含量。该方法一次溶样，无需稀释，同时测定了主量和微量元素的含量，减少了样品前处理和分析测定的工作量。该方法精密度高，样品测定分析结果与标准值相吻合，适用于大批量地质调查灰岩样品的定量分析。



8、ICPE-9820 测定玻璃、釉料及其原料中氧化物的含量

摘要：本文参考标准T/CBMF 99-2021《玻璃、釉料及其原料的化学分析方法 电感耦合等离子体原子发射光谱法》，采用湿法消解玻璃、釉料及其原料样品，利用岛津电感耦合等离子体发射光谱仪ICPE-9820测定了样品中多种氧化物的含量。分析结果表明，各元素的方法检出限为0.1mg/kg -92mg/kg；仪器精密度优良，RSD值小于2.00%（n=3）；样品加标回收率为95.2%-105%。该方法灵敏度高，重复性良好，适用于玻璃、釉料及原料中氧化物含量的批量测定。

关键词：电感耦合等离子体原子发射光谱法 玻璃釉料 氧化物

玻璃和釉料作为一种刚硬内在和柔美外表的特殊材料，广泛应用于社会生活的方方面面。随着科技的进步，具有特殊功能的玻璃、釉料化学成分越来越复杂，除了普通的钠钙硅玻璃、铅玻璃、硼硅酸盐玻璃，还包括微晶玻璃、光学玻璃、陶瓷玻璃、高温耐高压玻璃、防火玻璃等新型玻璃，它们在航天、军工、医疗、生活等各个领域发挥着重要的作用。玻璃、釉料及其原料的化学成分对玻璃和釉料的性能有着至关重要的影响，因此，准确分析玻璃、釉料及其原料的化学成分对其进行质量监控具有重要的意义。

目前，我国对玻璃的化学成分分析主要执行标准 GB/T 1347-2008《钠钙硅玻璃化学分析方法》、GB/T 1549-2008《纤维玻璃化学分析方法》和 GB/T 33503-2017《含铅玻璃化学成分分析方法》。以上标准中只有部分元素采用了电感耦合等离子体光谱法（ICP-AES），分光光度法、化学滴定法、火焰光度计法和原子吸收光谱法等传统方法仍然大量的使用，这些方法试验周期长、操作步骤繁琐，随着科技的进步，玻璃及其原料的组成越来越复杂，如 B、La、Bi、Nb 等元素在玻璃及其原料的化学成分中时有出现，因此以上化学成分分析标准已经不能满足玻璃及其原料日益发展的要求。

电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES）以其测定元素范围广、线性分析范围宽、分析精密度高、干扰较少、同时可测多元素等众多优点而受到分析工作者青睐。

本文参考标准 T/CBMF 99-2021《玻璃、釉料及其原料的化学分析方法 电感耦合等离子体原子发射光谱法》，采用湿法消解玻璃釉料及原料样品，利用岛津电感耦合等离子体发射光谱仪 ICPE-9820 测定了玻璃、釉料及原料中多种氧化物的含量。

1 实验部分

2 仪器设备

岛津 ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪。



图 1. 岛津 ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪

3 仪器条件

表 1. ICP-OES 分析条件

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
高频功率	1.20 kW	等离子体气流速	14.0 L/min
辅助气流速	1.20 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	标准炬管	雾化器类型	同轴
雾化室	旋流雾化室	高频频率	27.12 MHz

4 样品前处理

称取试样 0.10 g，精确至 0.0001g，置于铂金皿或者聚四氟乙烯器皿中，用少量水润湿，加入 (20~25) mL 氢氟酸和约 0.5 mL 高氯酸后，将器皿置于电热板上于 (100~130) °C 加热。蒸发至糊状后，于 (170~180) °C 加热蒸发至干，冷却。加入 4 mL 盐酸或硝酸及适量水，加热溶解至溶液澄清。冷却后，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀待测。若溶液不澄清，可用快速定性滤纸过滤后定容。同法制备空白。

5 结果与讨论

6 部分标准曲线和谱峰轮廓图

使用 4% 的盐酸配制 Al、Mn、Ca、Na、Fe、K、Li、Mg、Cu、Zr、Ti、Zn、As、Be、Bi、Ce、Cd、Co、Cr、Y、La、Sc、W、Nb、Ni、P、Pb、Sr、Sb、Sn、S、V、Er、Pr、Nd、Ba、Hf、Se 混合标准溶液，浓度为 0 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、25.0 mg/L、50.0 mg/L、100 mg/L，标准曲线浓度可以根据样品含量进行适当调整。部分元素标准曲线和谱峰轮廓图如下图。

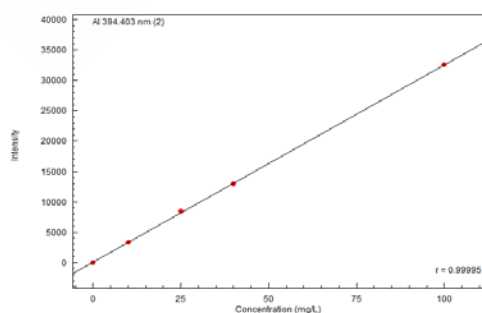


图 2. 铝 (Al) 标准曲线 $r=0.99995$

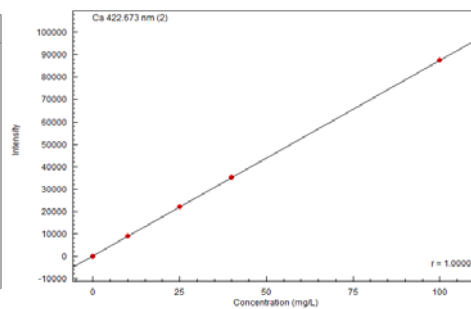


图 3. 钙 (Ca) 标准曲线 $r=1.00000$

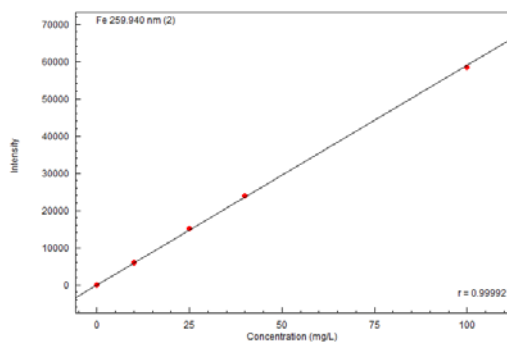


图 4. 铁 (Fe) 标准曲线 $r=0.99992$

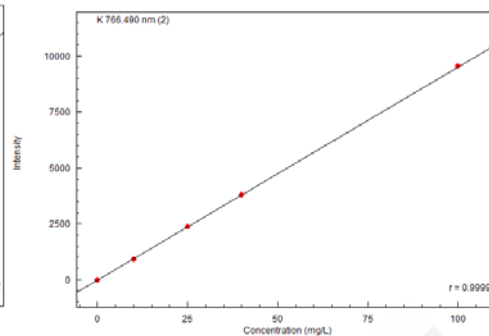


图 5. 钾 (K) 标准曲线 $r=1.00000$

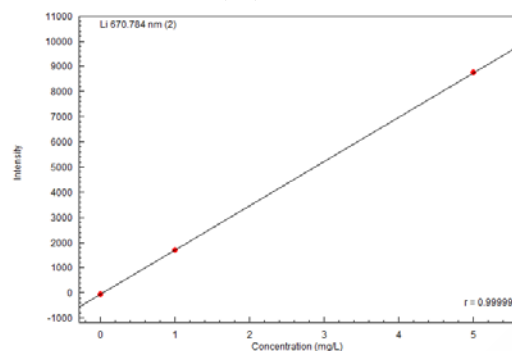


图 6. 锂 (Li) 标准曲线 $r=0.99999$

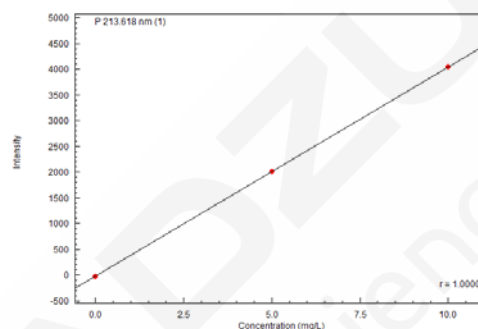


图 7. 磷 (P) 标准曲线 $r=1.00000$

Al 394.403 Best
条件2

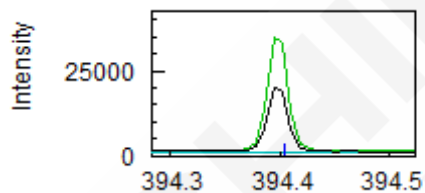


图 8. 铝 (Al) 谱峰轮廓图

Ca 422.673 Best
条件2

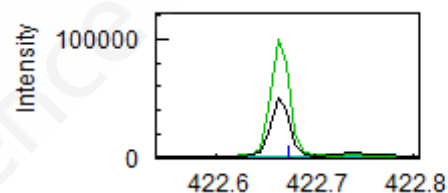


图 9. 钙 (Ca) 谱峰轮廓图

K 766.490 Best
条件2

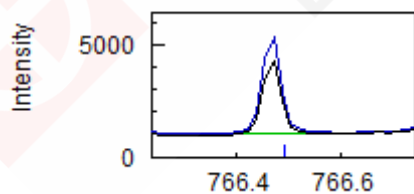


图 10. 钾 (K) 谱峰轮廓图

Na 589.592 Best
条件2

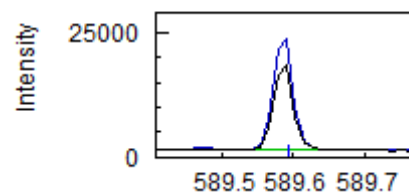


图 11. 钠 (Na) 谱峰轮廓图

7 检出限

以方法空白溶液连续测定 10 次, 计算仪器检出限 (IDL), 以称样 0.10 g 稀释到 100 mL 计算, 得到该方法的检出限 (MDL), 各元素的检出限如表 2 所示。

表 2. 检出限

元素	波长 (nm)	IDL (mg/L)	MDL (mg/kg)	元素	波长 (nm)	IDL (mg/L)	MDL (mg/kg)
*Al	394.403	0.021	21	*Mn	257.610	0.00032	0.32
*Ca	422.673	0.012	12	*Na	589.592	0.033	33
*Fe	259.940	0.013	13	*Li	670.784	0.0016	1.6
*K	766.490	0.092	92	Cu	324.754	0.0072	7.2
*Mg	285.213	0.0019	1.9	Ti	334.941	0.00011	0.11
*Zr	339.198	0.0037	3.7	*Zn	213.856	0.0011	1.1
As	193.759	0.0052	5.2	*Be	234.861	0.00055	0.55
Bi	223.061	0.0020	2.0	Ce	413.380	0.0032	3.2
Cd	226.502	0.00012	0.12	Co	228.616	0.00022	0.22
Cr	267.716	0.00029	0.29	Y	371.030	0.00051	0.51
La	408.672	0.00021	0.21	Sc	361.384	0.00056	0.56
W	220.448	0.0020	2.0	Nb	309.418	0.0011	1.1
Ni	231.604	0.00027	0.27	P	213.618	0.0058	5.8
Pb	220.353	0.0040	4.0	*Sr	407.771	0.00034	0.34
Sb	206.833	0.0041	4.1	Sn	189.989	0.0032	3.2
S	182.037	0.0079	7.9	V	309.311	0.0011	1.1
Er	337.271	0.00021	0.21	Pr	414.311	0.0015	1.5
Nd	401.225	0.0013	1.3	*Ba	455.403	0.00089	0.89
Hf	339.980	0.0016	1.7	Se	196.090	0.0075	7.5

备注：*为径向观测模式，测定时可以根据实际样品元素含量选择合适的观测模式

8 样品结果

按照样品前处理程序，对玻璃、釉料及制品样品进行分析测定，分析结果见表 3。同时对样品进行样品加标回收率实验，加标回收率为 95.2%-105%之间。每份样品测定 3 次，RSD 值小于 2.00%，仪器精密度优良。

表 3. 分析结果及加标回收率

元素	测试结果 (mg/L)	RSD (%)	氧化物			加标量 (mg/L)	回收率 (%)
			化合物	转换系数	样品结果(%)		
Al	55.9	0.99	Al ₂ O ₃	1.89	10.6	20.0	98.2
Ca	50.2	1.10	CaO	1.399	7.02	20.0	98.0
Fe	1.19	0.08	Fe ₂ O ₃	1.43	0.17	1.00	97.6
K	29.9	0.53	K ₂ O	1.205	3.60	20.0	98.5
Mg	8.25	0.76	MgO	1.658	1.37	10.0	102
Zr	63.6	0.81	ZrO ₂	1.351	8.59	20.0	105
As	N.D.	-	As ₂ O ₃	1.32	N.D.	0.50	102
Bi	N.D.	-	Bi ₂ O ₃	1.115	N.D.	0.50	96.9
Cd	N.D.	-	CdO	1.142	N.D.	0.50	104

元素	测试结果 (mg/L)	RSD (%)	氧化物			加标量 (mg/L)	回收率 (%)
			化合物	转换系数	样品结果(%)		
Cr	N.D.	-	Cr ₂ O ₃	1.461	N.D.	0.50	103
La	N.D.	-	La ₂ O ₃	1.173	N.D.	0.50	99.1
W	N.D.	-	WO ₃	1.261	N.D.	0.50	97.2
Ni	N.D.	-	NiO	1.409	N.D.	0.50	100
Pb	3.28	1.10	PbO	1.077	0.35	1.00	96.7
Sb	N.D.	-	Sb ₂ O ₃	1.197	N.D.	0.50	105
S	1.72	1.78	SO ₃	2.497	0.43	1.00	103
Er	N.D.	-	Er ₂ O ₃	1.143	N.D.	0.50	97.0
Nd	N.D.	-	Nd ₂ O ₃	1.166	N.D.	0.50	95.2
Hf	N.D.	-	HfO ₂	1.179	N.D.	1.00	102
Mn	0.51	0.41	MnO	1.291	0.07	1.00	95.7
Na	30.2	0.72	Na ₂ O	1.348	4.07	20.0	98.3
Li	2.77	0.30	Li ₂ O	2.153	0.60	1.00	103
Cu	N.D.	-	CuO	1.252	N.D.	0.50	99.7
Ti	0.74	0.31	TiO ₂	1.669	0.12	1.00	95.9
Zn	72.1	0.66	ZnO	1.245	8.98	20.0	97.2
Be	N.D.	-	BeO	2.776	N.D.	0.50	98.9
Ce	N.D.	-	CeO ₂	1.228	N.D.	0.50	102
Co	0.5	0.31	Co ₂ O ₃	1.407	0.07	1.00	97.9
Y	N.D.	-	Y ₂ O ₃	1.27	N.D.	0.50	105
Sc	N.D.	-	Sc ₂ O ₃	1.533	N.D.	0.50	104
Nb	N.D.	-	Nb ₂ O ₃	1.43	N.D.	0.50	96.7
P	2.67	0.27	P ₂ O ₅	2.292	0.61	1.00	104
Sr	N.D.	-	SrO	1.183	N.D.	0.50	103
Sn	N.D.	-	SnO	1.135	N.D.	0.50	99.0
V	N.D.	-	V ₂ O ₅	1.786	N.D.	0.50	104
Pr	N.D.	-	Pr ₆ O ₁₁	1.208	N.D.	0.50	104
Ba	0.61	1.21	BaO	1.116	0.14	1.00	95.8
Se	N.D.	-	SeO ₂	1.405	N.D.	0.50	98.2

N.D.代表未检出。

9 结论

本文采用湿法消解玻璃、釉料及原料样品，利用岛津电感耦合等离子体发射光谱仪 ICPE-9820 测定了玻璃、釉料及原料中多种氧化物的含量。该方法灵敏度高，精密度好，线性范围宽，可快速准确测定批量样品中多种氧化物的含量。

9、ICP-AES 法测定灰岩矿石中的氧化钙及其它常微量元素含量

摘要：本实验采用湿法消解石灰岩矿石样品，利用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-AES），采用内标法和基体匹配法相结合测定了石灰岩标准物质中高达54%的氧化钙主量元素含量及其它常微量元素的含量；对实际样品中微量元素进行样品加标回收率实验，对主量和常量元素采用稀释法验证。实验结果表明，样品加标回收率在94%-108%之间，稀释比率在99.4%-100.2%，标准物质测定值与标准值吻合，6次平行样测定的稳定性<4%；该方法一次溶样，纵向测定主量和常量元素，轴向测定微量元素含量，操作简单，快速，适合大批量灰岩样品的调查分析。

关键词：地矿 石灰岩 氧化钙 常微量元素

石灰岩是主要由方解石矿物组成的碳酸盐岩，是水泥工业的重要原料。石灰岩中含有高达54%的氧化钙的含量，其测定主要是利用人工劳动强度较大的酸溶 EDTA 滴定法以及需要将样品磨碎至 300 目的 X-荧光为主的仪器法。本文采用湿法消解石灰岩矿石样品，利用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-AES），采用内标法和基体匹配法相结合测定了石灰岩标准物质中高达 54%的氧化钙主量元素含量及其它常微量元素的含量。该方法中将样品磨碎至 70 目，以减少样品粉碎难度，降低人工成本，并通过增大称样量的方法来抵消研磨粒度较大而导致样品均匀性差的问题。该方法操作简单，省时，省力，适合大批量地质调查样品的快速分析。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9000 全谱发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液（1+1）浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HCl 试剂优级纯试剂，实验用水为去离子水。

1.3 样品的前处理

精确称取 1 g 样品于 100 mL 烧杯中，缓慢加入 10 mL HCl（1：1），加热微沸 1 min，加入 1 mLHF，1mL 高氯酸，微沸至近干，待冷却后利用 5%的盐酸溶解白色残渣，转移至 100 mL 容量瓶中，用 5%的盐酸定容至刻度，待测。

1.4 仪器参数

仪器工作条件如表 1 所示。

表 1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向/纵向	同心	高盐	旋流	1.2	14	0.7	27.12	1.2

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线配制

使用 5% 盐酸配制混合标准溶液，标准溶液浓度为 0, 0.1, 1.0, 10, 100 mg/L;

使用 5% 盐酸和 NaCl (99.99%) 配制 Ca 浓度为 0, 1000, 3000, 4000 mg/L 的标准溶液，并采用纵向观测模式，Be 为内标元素，低灵敏线 220.861 nm 进行定量分析。

2.2 分析条件

根据样品含量以及基体干扰选择观测模式和岛津仪器最佳波长，并对空白样品进行 10 次测定，求出该波长的检出限，见表 2。

表 2 分析条件

分析元素	分析波长 (nm)	内标波长 (nm)	检出限 (μg/L)	分析元素	分析波长 (nm)	内标波长	检出限 (μg/L)
Al	308.215	Rh 343.489	9.3	Li	670.784	-	0.1
As	193.759	Ge 209.426	23	Mn	260.569	Rh 249.077	0.4
B	208.959	Ge 209.426	5.8	Na*	589.592	-	78
Ba*	230/424	Rh 249.077	1.8	Ni	231.604	Rh 233.477	1.8
Bi	223.061	Rh 250.429	55	Pb	220.353	Rh 233.477	5.3
Cd	214.438	Rh 233.477	1.5	Sb	206.833	Ge 209.426	22
Co	228.616	Rh 233.477	1.6	Sn	189.989	Rh 249.077	4.2
Cr	267.716	Rh 343.489	0.4	Sr	421.552	Rh 249.077	1.4
Cu	324.754	Rh 343.489	2.2	Ti	337.280	Rh 339.682	1.3
Ga	417.206	Rh 233.477	9.8	V	311.071	Rh 343.489	1.5
K	766.490	-	6.3	Zn	213.856	Rh 249.077	0.4

备注：*为纵向

2.3 部分元素的标准曲线

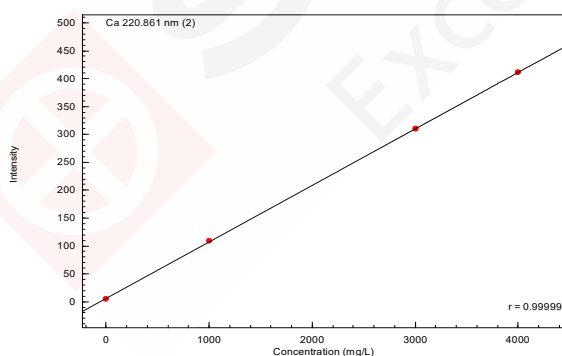


图 1 Ca 的标准曲线

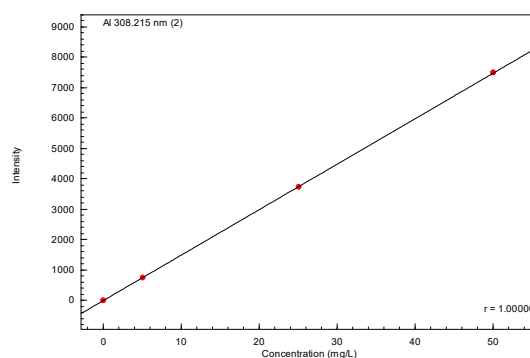


图 2 Al 的标准曲线

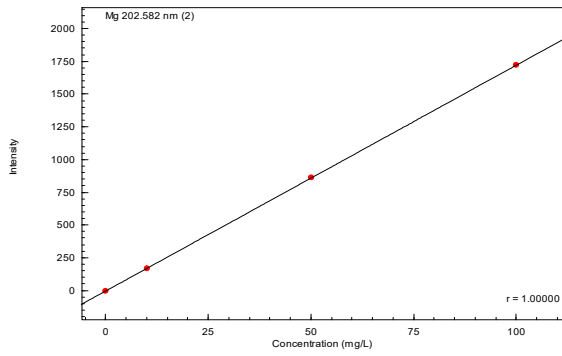


图 3 Mg 的标准曲线

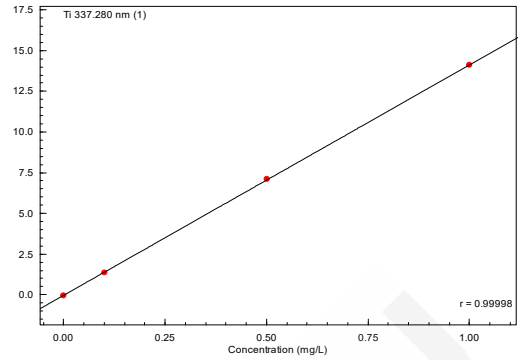


图 4 Ti 的标准曲线

2.4 部分元素谱峰轮廓图

Ca 220.861 Best
条件2

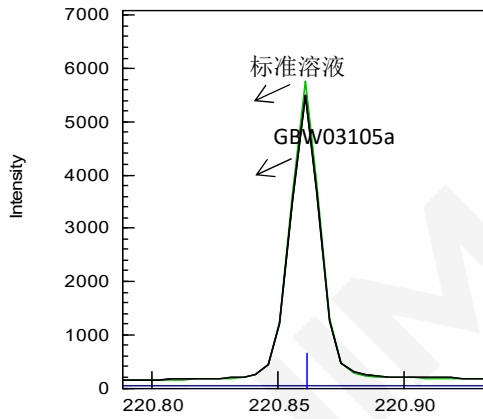


图 5 Ca 的谱峰轮廓图

Al 308.215 Best
条件2

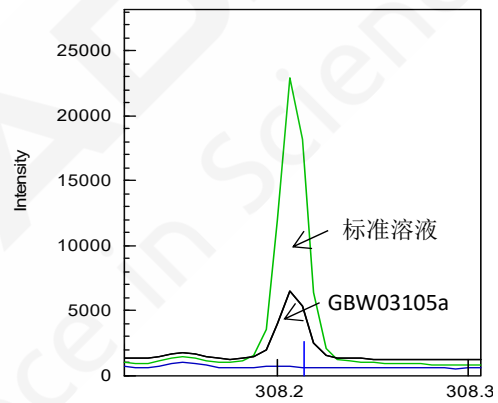


图 6 Al 的谱峰轮廓图

Mg 202.582 Best
条件2

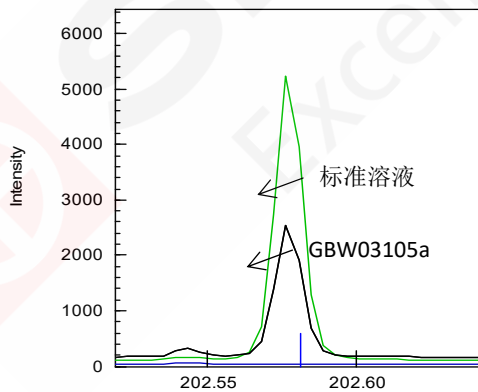


图 7 K 的谱峰轮廓图

Ti 337.280 Best
条件1

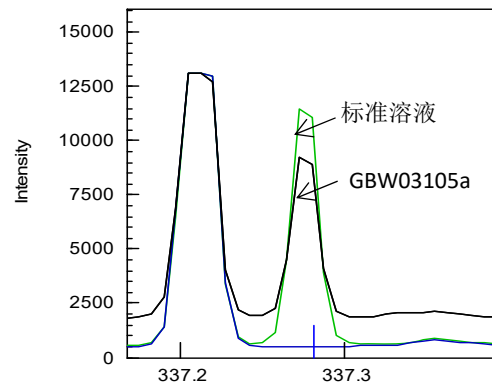


图 8 Ti 的谱峰轮廓图

2.5 灰岩矿石样品分析结果

使用 ICP-AES 法直接测量灰岩矿石标准品 GBW03105a 中的主量和常微量元素的含量，测定结果见表 3。

表 3 石灰岩矿石样品分析结果 (%)

元素	GBW03105a		
	标准值	测定值	RSD (%)
Al ₂ O ₃	0.24±0.02	0.24	0.86
Fe ₂ O ₃	0.11±0.02	0.10	0.09
TiO ₂	0.010±0.002	0.009	0.64
CaO	54.03±0.09	54.04	0.16
K ₂ O	0.084±0.003	0.085	1.06
MgO	0.81±0.06	0.84	1.06
Na ₂ O	0.017±0.007	0.018	0.93
MnO	0.0067±0.0013	0.0064	0.61

2.6 样品加标回收率及稀释法验证试验

根据 EPA(美国环境保护署)方法中对高含量元素干扰情况的判别方法，把样品稀释 10 倍，再进行测定，并与原样品测定结果进行比较，根据稀释试验系数，验证样品基体对主量和常量元素的干扰影响。

$$\text{稀释试验系数} = A \times C / B \times 100$$

原样品测定结果：A；样品稀释后测定结果：B；稀释因子：C (此样品为 10)

表 4 为实际样品高含量元素的测定结果及 10 倍稀释实验结果。

表 5 为实际样品微量元素加标回收率实验结果，以验证样品基体对微量元素的干扰情况。

表 4 主常量元素稀释实验结果

元素名称	Ca	Mg
样品测定值(mg/L): A	3871	50.1
10%样品测定值(mg/L):B	387.7	4.98
稀释试验系数(%)	100.2	99.4

表 5 样品加标回收率

元素名称	Al	As	B	Ba	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Ga	K
样品测定值(mg/L)	27.5	-	0.22	2.36	-	0.002	0.001	0.028	0.042	-	8.42
添加值(mg/L)	10	0.1	1	1	1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1
添加后测定值(mg/L)	37	0.094	1.3	3.39	0.997	0.103	0.104	0.13	0.148	0.103	9.43
加标回收率 (%)	95	94	108	103	99.7	101	103	102	106	103	101

元素名称	Li	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
样品测定值(mg/L)	0.145	1.09	2.10	0.013	0.033	-	-	2.60	0.142	0.039	0.058
添加值(mg/L)	1	1	1	0.1	0.1	1	0.1	1	0.1	0.1	0.1
添加后测定值(mg/L)	1.1	2.15	3.15	0.114	0.134	1.08	0.103	3.68	0.246	0.142	0.165
加标回收率 (%)	95.5	106	105	101	101	108	103	108	104	103	107

2.7 精密度实验

分别称取 6 份平行样品，按照样品前处理方法进行处理，样品中某些元素含量较低或者未检出，则向 6 份样品中加入 1 mg/L 的标准物质，每个样品重复测定 3 次，求出 6 份样品中各元素分析结果的相对标准偏差，如表 5 所示，各元素 6 份平行样品测定的标准偏差在 0.38%-3.17%之间。

表 6 精密度实验 (n=6)

元素名称	Al	As	B	Ba	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga
相对标准偏差 RSD (%)	0.94	1.93	2.29	0.92	3.17	0.38	0.78	1.47	0.79	0.95	0.92	1.13

元素名称	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
相对标准偏差 RSD (%)	0.5	0.9	0.9	1.0	2.4	0.8	0.8	1.9	1.1	1.2	0.9	1.1	0.9
	7	0	2	9	4	1	0	3	6	1	5	2	1

3. 结论

本实验采用湿法消解石灰岩矿石样品，利用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES)，采用内标法和基体匹配法相结合测定了石灰岩标准物质中高达54%的氧化钙主量元素含量及其它常微量元素的含量。该方法一次溶样，无需稀释，同时测定了主量和微量元素的含量，减少了样品前处理和分析测定的工作量。该方法精密度高，样品测定分析结果与标准值相吻合，适用于大批量地质调查灰岩样品的定量分析。

10、偏硼酸锂碱熔-ICP-AES法测定石灰岩中硅酸盐相的主成分

摘要：采用偏硼酸锂碱熔-ICP-AES法测定了石灰岩样品中硅酸盐相的Ca、Al、Mg、K、Ti、P和Si元素的主成分含量。实验结果表明，该方法线性相关系数良好($r>0.9999$)，精密度高RSD $<4\%$ ，测定结果准确，分析结果与标准值相吻合。可满足硫化物矿石样品中硅酸盐相的主成分元素的分析要求。

关键词：地质 石灰岩 造岩元素 偏硼酸锂 ICP-AES

全岩样品中各元素的准确测试是地球科学研究的重要手段和依据。电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)技术为地矿样品中常量元素快速可靠的分析提供了手段。应用 ICP-AES 法进行矿物矿石多元素分析的首要问题是分解样品。本文采用偏硼酸锂碱熔分解岩石、土壤等地矿样品，超声波振荡提取熔盐，ICP-AES 法测定其主成分，尤其可有效解决分析 Si 和 Na 等元素酸溶前处理法无法满足分析要求的问题。该方法样品处理简单，环境污染较小，可满足硫化物矿石样品中硅酸盐相的主成分元素的分析要求。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9000 全谱发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HNO_3 、 HCl 为优级纯， $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为分析纯，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理方法讨论

对于岩石、土壤等地矿样品，目前常用消解方法是酸溶法或碱熔法。酸溶法的最大缺陷是因 HF 的使用而无法分析 Si 元素；传统碱熔法多采用碳酸钠-过氧化钠或其他氧化性熔剂熔融。由于需要大量熔剂从而引入大量的盐类，造成酸化提取后的溶液不能直接上机测定，需要进一步分离，或采用高倍稀释，这样影响了分析的准确度及较低含量元素的测定限，且无法测定 Na。

本文中使用的偏硼酸锂(LiBO_2)属于高熔点的非氧化性熔剂，对试样有很强的分解能力，使用少量即可将样品消解完全。而且使用 LiBO_2 作为熔剂可检测 Si 和 Na 等传统消解方法无法检测的元素。对于测量地质样品中常量元素，碱熔法会引入盐分。因此为了降低盐分造成的基质干扰，本文中将取样量控制在 30 mg 左右。

称取 120mg 无水 LiBO_2 置于 10mL 石墨坩锅中，再准确称取 30.0mg 样品，与无水 LiBO_2 混匀。将石墨坩锅放入瓷坩锅中，并置于 1050°C 高温炉中熔融 15min。取出坩锅，立即将赤热的熔珠倒入装有 30 mL 5% 王水的 100mL 烧杯中，熔融物立即炸裂为细小的微粒。将烧杯放

入超声波振荡器，待熔盐完全溶解，溶液清亮后(约 15min)，移入 25mL 容量瓶中，准确加入 1.0mL 250g/mL 的 Cd 溶液作为内标，用 5%的王水稀释至刻度，摇匀备用。

1.4 仪器参数

对于主含量元素的检测，适合采用轴向和纵向观测方式，可获得较大线性范围，实现高低元素含量同时分析。本试验的仪器工作条件如表 1 所示。

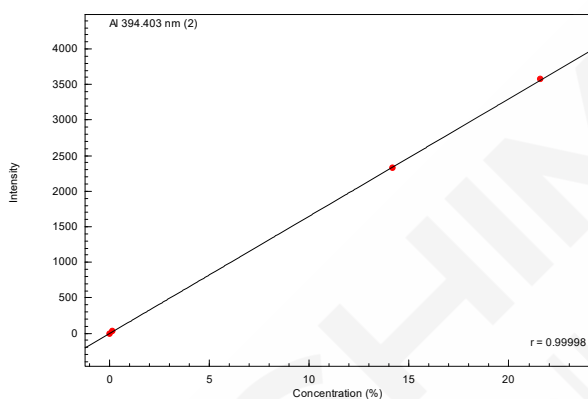
表 1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向/纵向	同心	Mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2

2. 结果与讨论

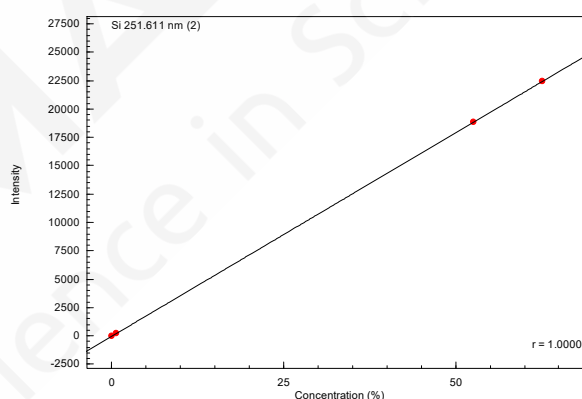
2.1 标准曲线配制

将国家标准物质 GBW 07114、GBW 07401、GBW 07405 等同时消解并制备样品空白，根据标准物质的定值，测定后得到各元素校准曲线。如图 1~4 所示。



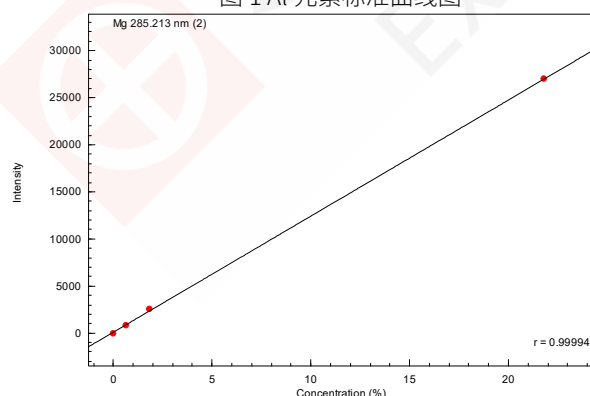
计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 0.0060611$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = -0.0373054$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 0.0274058 定量下限(10 σ) = 0.0913526

图 1 Al 元素标准曲线图



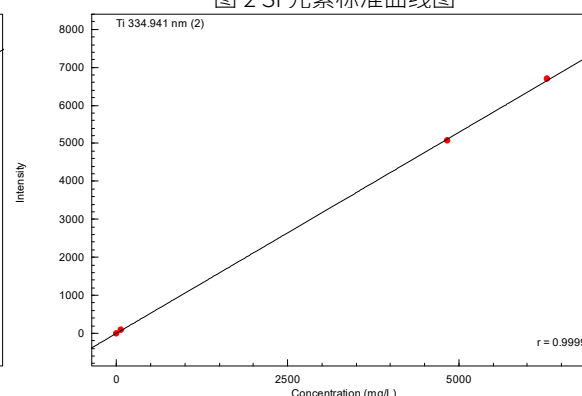
计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 0.0027863$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = 0.0000000$ 零截距: 有
 检出限(3 σ) = 0.0195562 定量下限(10 σ) = 0.0651873

图 2 Si 元素标准曲线图



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 8.110181e-004$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = -0.1158909$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 0.0042173 定量下限(10 σ) = 0.0140578

图 3 Mg 元素标准曲线图



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 0.9454983$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = -13.25631$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 4.446441 定量下限(10 σ) = 14.82147

图 4 Ti 元素标准曲线图

2.2 部分元素谱峰轮廓图

多元素同时分析时，因为发出的谱线数量非常多，所以谱线可能存在重叠（称为光谱干扰）。当样品中含多种组分并存在光谱干扰时，岛津 ICPEsolution 软件具有岛津的“仪器最佳波长优化”功能，可根据各元素波长灵敏度以及相互干扰情况，自动选择仪器最佳波长。如图 5 所示。所选各元素分析波长如图 6~9。

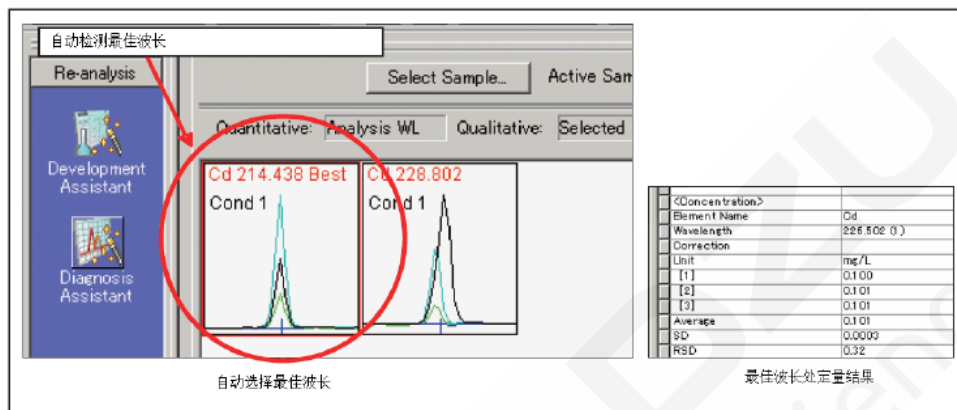


图 5 ICPEsolution 软件“自动选择最佳波长”功能示意图

Al 394.403 Best
条件2

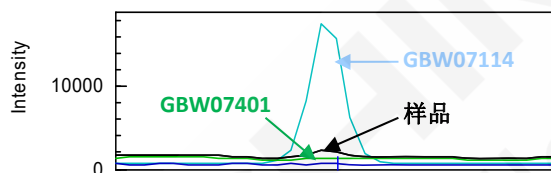


图 6 Al 元素谱峰轮廓图

Mg 285.213 Best
条件2

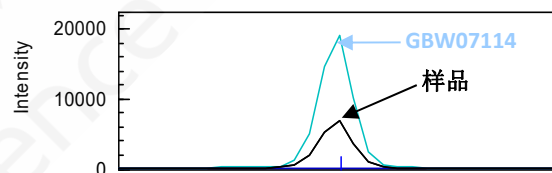


图 7 Mg 元素谱峰轮廓图

Si 251.611 Best
条件2

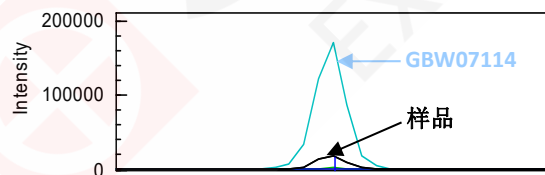


图 7 Si 元素谱峰轮廓图

Ti 334.941 Best
条件2

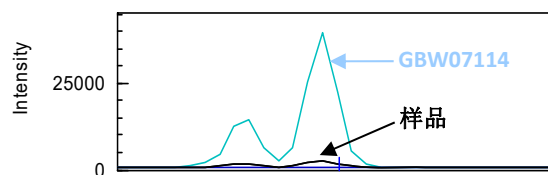


图 8 Ti 元素谱峰轮廓图

2.3 样品分析结果及检出限

使用 ICP-AES 法直接测量石灰岩样品中的主成分，同时对样品空白的分析元素进行 10 次测定，软件中设置[显示定量下限]，标准曲线自动计算各元素的检出限 (3σ)。实验结果表明，分析结果与标准值吻合。结果如表 2。

表 2 石灰岩样品分析结果

元素	波长 (nm)	观测方向	方法检出限 (%)	GBW07120 标准值(%)	测定结果 (%)	RSD (%)
CaO	317.933	纵向	0.003	51.1±0.4	51.50	0.54
Al ₂ O ₃	394.403	纵向	0.027	0.68±0.05	0.68	3.93
MgO	285.213	纵向	0.004	0.71±0.09	0.62	1.25
K ₂ O	793.867	轴向	0.01	(0.15)	0.16	2.36
SiO ₂	212.412	纵向	0.23	6.65±0.14	6.51	1.25
P	177.499	轴向	0.0027	0.0057±0.0007	0.0055	3.13
Ti	334.941	纵向	0.0004	0.023±0.003	0.0202	0.40

(): 参考标准值

3. 结论

采用偏硼酸锂碱熔法前处理石灰岩样品，ICPE-9000测定了样品中的硅酸盐相的主成分。该方法样品处理简单，环境污染较小，有效解决分析Si和Na等传统前处理方法无法满足分析要求的问题。实验结果表明，该方法线性相关系数良好($r>0.9999$)，精密度高RSD<4%，测定结果准确，分析结果与标准值相吻合。

11、空气-乙炔火焰发射法测定玻璃粉末中钡的含量

摘要: 采用空气---乙炔火焰发射法测定玻璃粉末中钡的含量,通过调节燃气、助燃气、燃烧头高度和加入适量的干扰抑制剂消除背景干扰, 得到较好的测定效果。

关键词: 火焰发射法 干扰消除 条件优化

氧化钡常用于高级器皿玻璃、化学仪器、光学玻璃、防辐射玻璃等之中,它能增加玻璃的折射率、密度、光泽和化学稳定性;少量的氧化钡能加速玻璃的熔化,但含量过多时,由于产生 $2\text{BaO} + \text{O}_2 = 2\text{BaO}_2$ 反应,使澄清困难。含氧化钡玻璃吸收辐射线的能力也加大,但对耐火材料侵蚀较严重,所以在生产的过程中需严格控制。在原子吸收光谱中钡的测定多采用氧化亚氮---乙炔火焰法,但该方法需另外配备笑气和高温燃烧头,而且在实际测定的过程中由于乙炔气燃烧不充分容易在燃烧头处产生积炭需定时清理,操作烦琐且不安全。火焰发射光谱法是一种最早的原子光谱分析方法,对于某些激发电位较低的元素,火焰发射光谱法与原子吸收光谱法有着相近的检出能力甚至更为灵敏且线性范围更宽。本文提出用空气---乙炔火焰发射法测定钡,既可消除笑气---乙炔火焰操作缺点又可提高钡测定的灵敏度。

试样经过酸消解后定容,然后将试样溶液吸喷于空气-乙炔火焰中,在 553.5nm 的波长测量钡所发出的辐射强度来定量分析钡元素的含量。

2 实验部分

1.1 仪器

火焰发射原子吸收光谱仪-AA6300C

配置: 空气压缩机, 乙炔气

1.2 实验条件

波长: 553.5nm

燃气流量: 1.6l/min

狭缝: 0.2nm

助燃气流量: 15l/min

点灯方式: 发射

燃烧器高度: 9mm

1.3 样品前处理

称约 0.05g 样品精确至 0.0001g 于聚氟乙烯烧杯中,加入 1ml HClO_4 润湿,再加入 10ml(40%)HF 于电炉上加热至 HClO_4 白烟冒完,再加 10mlHF(40%)HF 加热至白烟冒完为止。用 10ml2mol/LHCL 溶解残渣,定量洗入 50ml 容量瓶中,以纯水稀释至刻度,同时做空白实验。空白和样品同时稀释 100 倍,并加入 1%氯化锶,待测。

1.3 条件优化

在钡元素发射谱线波长范围内，空气-乙炔火焰本身有较强的发射使背景增大，而且火焰的温度、类型、原子化器高度对钡的灵敏度和测试结果重现性影响很大，所以应选择合适的仪器参数，为此，在固定钡的发射波长线 553.5nm,狭缝 0.2nm 的条件下对乙炔流量，空气流量和燃烧器高度这三个参数做三因素五水平的正交设计试验，得以下正交表：

表 1 正交设计表

水平	燃气	助燃气	燃烧器高度
1	1.6	14	5
2	1.8	14.5	7
3	2	15	9
4	2.2	15.5	11
5	2.4	16	13

正交设计实验条件对 5ppm 的钡标液连续测定 5 次。

表 2 实验条件结果

序号	乙炔	空气	高度	E	RSD%
1	1.6	14	5	0.0232	13.88
2	1.6	14.5	7	0.0174	1.45
3	1.6	15	9	0.0177	0.56
4	1.6	15.5	11	0.0124	0.67
5	1.6	16	13	0.0086	1.27
6	1.8	14	7	0.0165	2.95
7	1.8	14.5	9	0.0173	1.13
8	1.8	15	11	0.016	0.71
9	1.8	15.5	13	0.0128	0.55
10	1.8	16	5	0.0102	50.14
11	2	14	9	0.0138	0.61
12	2	14.5	11	0.0147	1.12
13	2	15	13	0.0149	0.73
14	2	15.5	5	-0.0047	77.96
15	2	16	7	0.0166	3.39
16	2.2	14	11	0.0146	8.33
17	2.2	14.5	13	0.0136	0.81
18	2.2	15	5	0.003	46.31
19	2.2	15.5	7	0.0113	12.62
20	2.2	16	9	0.015	0.73
21	2.4	14	13	0.0122	51.4
22	2.4	14.5	5	0.013	110.54
23	2.4	15	7	0.0049	48.52

24	2.4	15.5	9	0.0127	1.31
25	2.4	16	11	0.0143	1.44

从实验结果可以看出，当乙炔气流量 1.6L/min,空气流量 15L/min,燃烧器高度 9mm 时，钡的测定效果最好。

1.4 酸度的影响

对 5ppm 不同酸度的钡标液进行测试,以考察酸度对结果的影响程度。

表 3 酸度试验结果

纯水	0.5% HCl	2% HCl	5% HCl	10% HCl
5.07	4.98	4.55	3.69	2.80

从结果可以看出盐酸浓度对测定结果影响较大，需严格控制使待测液酸度与标液一致。

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线配制

配 0,0.5,1,2,10ppm 钡标准液制作 Ba 工作曲线.E=0.0030667,Conc-0.00052013,r=0.9999.

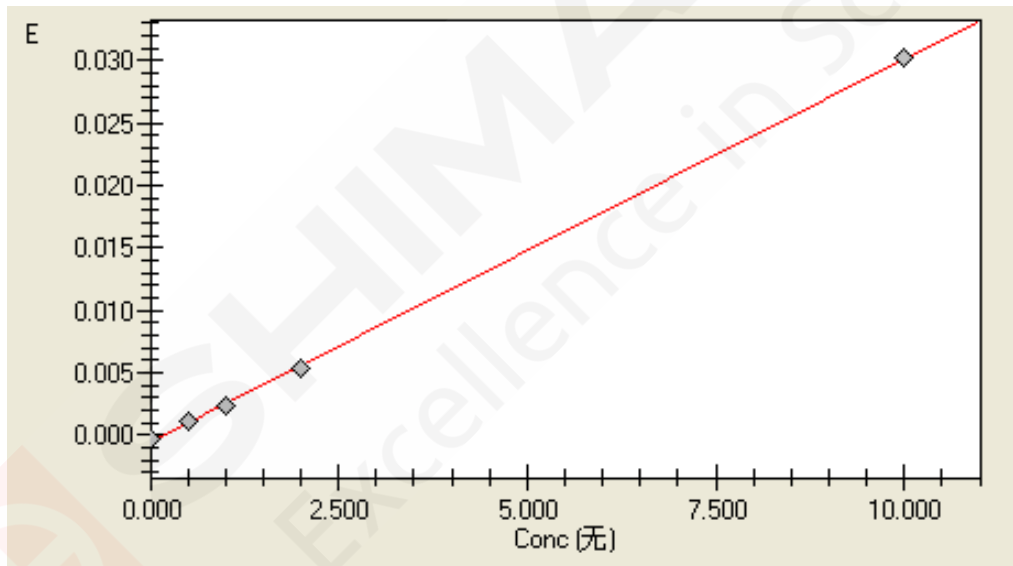


图 1 钡工作曲线图

2.2 准确度分析

结果的准确度分析完全满足要求.

表 4 Ba 准确度测试结果

Sample ID	Ture value	Conc	E
STD1	0	0.0718	-0.0003
STD2	0.5	0.5283	0.0011
STD3	1	0.9522	0.0024
STD4	2	1.9304	0.0054

STD5	10	10.0173	0.0302
BLK	-	-	0.1064
Sample-1	-	1.0174	0.0026
Sample-2	-	0.9522	0.0024

2.3 对照分析

用 ICP 方法对实验结果进行验证分析，结果一致。

表 4 Ba 对照测试结果

Sample name	AA	ICP
sample-1	1.0174	0.9884
Sample-2	0.9522	0.9303

3. 结论

对于玻璃粉末中钡的测试，采用空气---乙炔火焰发射法通过寻找仪器理想检测条件和加入适量的干扰抑制剂消除背景干扰，可获得较满意的效果，分析结果的准确度达到要求，而且该方法测虽然低浓度时发光强度较低，但由于测试结果稳定性较好，所以仍然可以获得良好的线性，具有从零点几到几百 ppm 的宽线性范围，与笑气火焰法相比，该方法不需要附加光源，操作简单安全。

六、玻璃制品主次成分及杂质元素含量检测

玻璃制品成分含量及杂质元素分析

主要分析:SiO₂、金属氧化物成分及杂质元素含量。

主要仪器及特点:

仪器	特点	仪器图片
能量色散型 X 射线荧光光谱仪 (EDX-7000)	<ol style="list-style-type: none"> 1) 广泛的元素和浓度测量范围: 11Na-92U; ppm-100% 2) 大气/真空/充氮氛围切换, 广泛适用于各种样品状态 3) 多种尺寸准直器, 灵活对应大型样品和微小异物 4) 多种滤光片, 应对多元素高灵敏度分析 5) 专利背景 FP 法, 可提升少量有机物样品的准确度 	
扫描型 X 射线荧光光谱仪 (XRF-1800)	<ol style="list-style-type: none"> 1) 稳定耐用的保护功能, 屏蔽外部干扰和影响 2) 精密的气体控制系统, P10 气体耗量低至 5ml/min 3) 可实现 250um 微区分析 4) 超高速扫描, 可进行简单而快速的定性定量分析 5) 利用高次线解析可以进行准确的定性定量分析 6) 配置有高分子薄膜的膜厚测定与无机成分分析的背景基本参数 	
原子吸收分光光度计 (AA-6800)	<ol style="list-style-type: none"> 1) 出色的安全防护技术 2) 高效稳定的火焰分析 3) 出色灵敏度的石墨炉分析 4) 可配备高灵敏度长寿命的高性能空心阴极灯 5) 火焰石墨炉原子化器灵活切换 	
电感耦合等离子体发射光谱仪 ICPE-9800	<ol style="list-style-type: none"> 1) 低运行成本: 可使用工业氩气; 迷你炬管保证分析能力同时节省一半以上的氩气消耗; ECO 节能模式 2) 真正的全谱型 ICP: 100 万像素 CCD 检测器; 测试完成后可以调用测试元素的谱线进行重新分析 3) 智能化软件保证分析无忧: 分析方法开发智能助手; 测试结果诊断智能助手 4) 高稳定性: 独特的无需蠕动泵进样和排废液有效消除泵老化对稳定性的影响; 以及真空光室减少氩气消耗亦可提高光室稳定性, 同时对于 S,P,B,As 等元素的测定具有更高的灵敏度和抗干扰能力 	
电子探针显微分析仪 EPMA-8050G	<p>玻璃表面镀膜元素 (样品类型包括钠钙硅酸盐、钠硼硅酸盐、建筑玻璃、日用玻璃、光学玻璃等)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 52.5°高 X 射线取出角, 元素的分析灵敏度高 2) 全聚焦型分光晶体, 实现高灵敏度、高分辨率和高精度分析 3) 固定光阑, 从图像观察 (小电流) 至定量分析 (大电流) 切换时, 无需手动更换光阑, 操作便捷 4) 软件搭载导航模式, 指引分析, 全部分析操作简单易懂 	

1、X 射线荧光光谱分析钠钙硅玻璃中的多元素含量

摘要：将钠钙硅玻璃粉碎后熔融制成玻璃熔片，使用岛津波长色散 X 射线荧光光谱仪建立工作条件分析玻璃中的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 含量。实验结果表明，测定结果完全能够满足国标《X 射线荧光光谱法测定钠钙硅玻璃中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 含量》（征求意见稿）要求。该方法操作简单，能够很好地消除矿物效应、组织效应和颗粒度效应，提高了钠钙硅玻璃成分分析方法的准确度。

关键词：玻璃熔片 XRF-1800 钠钙硅玻璃

钠钙硅玻璃，硅酸盐玻璃之一。主要由二氧化硅、氧化钙和氧化钠等组成。如常用的平板玻璃、瓶、罐、灯泡等。氧化钠增加玻璃的热膨胀系数，降低玻璃的热稳定性、化学稳定性和力学强度，所以比例不能引入过多，一般不超过 18%。一般在生产玻璃时以纯碱方式引入氧化钠。氧化钙在玻璃中的主要作用是增加玻璃的化学稳定性和力学强度，但含量较高时，能使玻璃的结晶倾向增大，而且使玻璃发脆。一般玻璃中氧化钙的含量不超过 12.5%。通常通过方解石、石灰石、白垩、沉淀碳酸钙等原料引入。

传统化学法逐渐被 X 射线荧光光谱法所取代。XRF 分析法具有可测元素范围广、浓度范围宽，具有快速、准确、操作简单、保护环境等优点，已广泛用于多个行业的分析检测。

XRF 玻璃熔片法能消除试样的矿物效应、组织效应和颗粒效应，准确度和重复性良好。

本方法采用玻璃熔片法制样，在 X 射线荧光光谱仪器上建立工作曲线分析，经实验验证，该方法简单快速、准确可靠、方便可行。

1. 实验部分

1.1 仪器及试剂

波长色散 X 射线荧光光谱仪：XRF-1800 型

TNRY-01C 型全自动熔样炉

无水四硼酸锂和偏硼酸锂的混合熔剂

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (66.7%) + LiBO_2 (33.3%)：优级纯

脱模剂：50% NH_4I 水溶液



X 图 1. RF-1800

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

炉体摆动时间：900 s

前静置时间：120 s

后静置时间：10 s

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	2 θ / $^\circ$	测量时间 /s
Fe ₂ O ₃	K α	40	70	LiF	SC	22-86	57.50	20
CaO	K α	40	70	LiF	FPC	30-84	113.09	20
K ₂ O	K α	40	70	LiF	FPC	30-88	136.69	20
SiO ₂	K α	40	70	PET	FPC	26-88	108.90	20
Al ₂ O ₃	K α	40	70	PET	FPC	28-92	144.70	20
MgO	K α	40	70	TAP	FPC	24-96	45.10	20
Na ₂ O	K α	40	70	TAP	FPC	24-98	55.00	20

2. 样品前处理

称取混合熔剂 6.0000g 和 0.2000g 钠钙硅玻璃粉混匀，转移至铂金坩锅中，滴加 10 滴碘化铵（50%）脱模剂，放入自动熔样炉中，按设定好的熔样程序自动熔融制成玻璃熔片；取出冷却后待用。

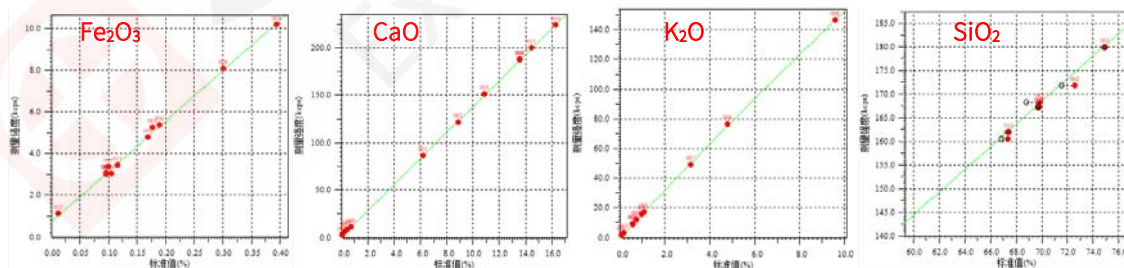
3. 结果与讨论

3.1 标准样品

本方法选用钠钙硅玻璃成分分析国家标准物质配制合适标准样品，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。

3.2 工作曲线

用选定样品按本方法条件建立工作曲线，曲线线性良好；元素曲线如图 2。



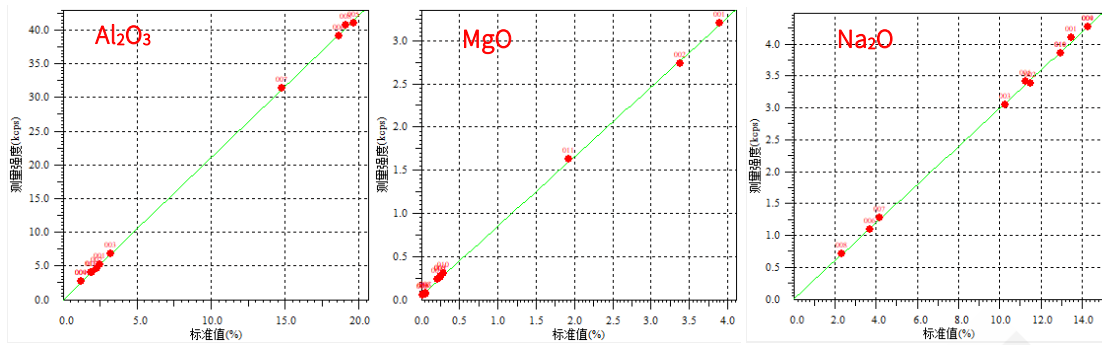


图 2. 元素工作曲线

3.3 精度实验

选用已按照 GB/T 1347-2008《钠钙硅玻璃化学分析方法》测试的钠钙硅玻璃粉样作为验证样，连续动态测试 10 次，统计标准偏差和相对标准偏差，准确度和重复性良好，见下表 2。

表 2 钠钙硅玻璃粉样方法精度试验结果 (%)

项目	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O
测定值	0.10	9.33	1.41	72.63	2.12	2.53	13.25
参考值	0.09	9.30	1.45	72.53	2.15	2.50	13.28
SD	0.003	0.061	0.06	0.438	0.011	0.03	0.108
RSD	2.8269	0.653	4.272	0.603	0.523	1.186	0.815

说明：参考值为按照 GB/T 1347-2008《钠钙硅玻璃化学分析方法》测试结果。

4. 结论

参考国标《X 射线荧光光谱法测定钠钙硅玻璃中 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、K₂O、Na₂O、CaO、MgO 含量》的要求，将钠钙硅玻璃粉碎后熔融制成玻璃熔片，使用岛津 XRF-1800 顺序扫描型波长色散 X 射线荧光光谱仪分析，工作曲线线性良好，方法准确度高，不产生化学污染；同时采用玻璃熔片法能有效克服基体效应、矿物效应及粒度效应对分析结果的影响，完全能够满足标准要求。

2、X 荧光在玻璃行业的分析应用

摘要：玻璃已经广泛应用到我们日常生活的各个方面，广泛用于建筑、日用、医疗、化学、电子、仪表、核工程等领域。随着现代工业的发展，玻璃越来越多的被应用到更多日用品行业，例如：手机屏幕、电脑显示器、电视、太阳能电池板等。不同用途的玻璃其成分也是千差万别的，其成分分析方法也有所不同，目前我们已经具备多种玻璃及相应原材料的 X 射线荧光光谱法分析玻璃方案，尤其使用玻璃熔片法定量分析精确度更高。

关键词：玻璃熔片 XRF-1800 玻璃成分分析

玻璃是由沙子和其他化学物质熔融在一起形成的（主要生产原料为：纯碱、石灰石、石英）。不结晶的硅酸盐类非金属材料。普通玻璃的化学组成是 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ ，主要成分是二氧化硅，是一种无规则结构的非晶态固体。玻璃通常按主要成分分为氧化物玻璃和非氧化物玻璃，氧化物玻璃又分为硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃等；非氧化物玻璃品种和数量很少，主要有硫系玻璃和卤化物玻璃。硫系玻璃的阴离子多为硫、硒、碲等，可截止短波长光线而通过黄、红光，以及近、远红外光，其电阻低，具有开关与记忆特性；卤化物玻璃的折射率低，色散低，多用作光学玻璃。

玻璃生产的主要原料有玻璃形成体、玻璃调整物和玻璃中间体，其余为辅助原料。主要原料指引入玻璃形成网络的氧化物、中间体氧化物和网络外氧化物；辅助原料包括澄清剂、助熔剂、乳浊剂、着色剂、脱色剂、氧化剂和还原剂等。硅酸盐玻璃通常是以石英砂、纯碱、长石及石灰石等为原料，经混和、高温熔融、匀化后，加工成形，再经退火而得，硅酸盐玻璃是目前数量和产量最多的玻璃品种。

1. 实验部分

1.1 仪器及试剂

波长色散 X 射线荧光光谱仪：XRF-1800 型

TNRY-01C 型全自动熔样炉

无水四硼酸锂和偏硼酸锂的混合熔剂

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (66.7%) + LiBO_2 (33.3%)：优级纯

脱模剂：50% NH_4I 或 NH_4Br 水溶液



X 图 1. RF-1800

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

炉体摆动时间：900 s

前静置时间：120 s

后静置时间：10 s

2. 结果与讨论

2.1 标准样品

玻璃的标准样品很少，针对特种玻璃的标准样品就更少了。X 荧光光谱分析方法是一种相对分析方法，要想获得准确分析结果必须有相应标准样品做相应的分析方法。尽管基本参数法已经发展的相当成熟，但多数情况下仍然不能满足使用者对分析结果准确度的要求。

获得玻璃标样的方法通常采用基准物质或各种原材料的标准样品进行配制，这样就分析方法就必须采用熔融法。另一种方法就是，取一些生产实物样品，采用其他准确分析方法定值，这种方法理论上虽然可行，但实际应用中遇到很多问题，首先是没有梯度，无法建立相应的比对体系；其次准确定值非常困难。最终，采用熔融法配制标样的方法被广泛采用，列表 1、表 2。

玻璃原料有些是有标样的，例如：硅石、氧化铝、石灰石等，有些没有标样的也可以采用配制的方法，例如：叶腊石，有些可以直接用基本参数法，例如：纯碱、硼酸等。

2.2 标准样品前处理

需要熔融分析的样品，要先研磨成细粉，然后与熔剂按照一定比例混合熔融制备成测量用玻璃片。研磨时要注意不能引入污染元素，例如不能用铁器等。

有些情况下可能会直接测量实物玻璃片，这时需要对玻璃进行切割，厚度不足 3mm 的应多片叠加，以达到 X 射线级别的无限厚。

也可能用到粉末压片，使用此方法时要注意控制样品粒度的一致性，且至少要达到 200 目。

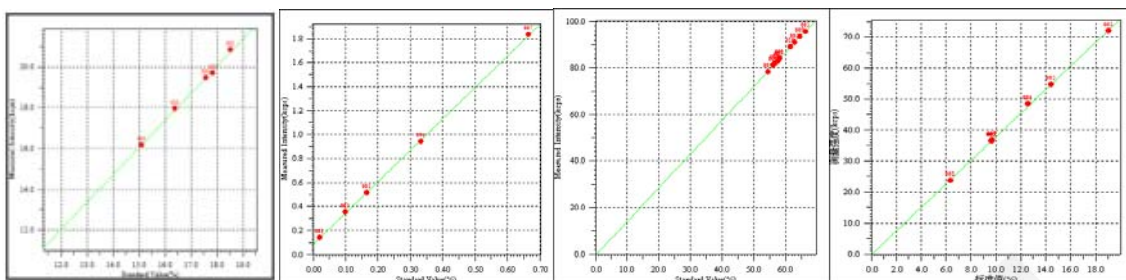
表 1 配制标样含量表

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	SrO	BaO	ZrO ₂	ZnO
1	58.07	16.83	0.008	5.49	0.042	0.011	2.92	5.44	0.07	-
2	63.06	13.52	0.009	6.40	0.049	0.012	2.34	6.48	-	-
3	66.35	15.18	0.007	4.57	0.035	0.009	3.51	3.89	0.14	-
4	56.01	12.93	0.187	7.35	0.088	0.080	4.68	4.53	-	-
5	54.49	14.34	0.207	7.36	0.091	0.087	4.68	4.53	-	0.17
6	57.53	11.51	0.168	7.35	0.084	0.073	3.51	5.83	-	0.5
7	58.07	16.83	0.008	5.49	0.042	0.011	2.92	5.44	0.07	-

表 2 金刚玻璃配样表

No.	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O
P-1	61.74	0.62	3.88	17.59	0.17	4.05	12.04
P-2	62.14	0.54	3.10	17.84	0.14	1.67	13.93
P-3	63.32	0.38	4.71	16.40	0.19	3.26	11.06
P-4	60.05	0.37	5.48	15.10	0.19	3.01	14.86
P-5	64.46	0.53	2.33	18.54	0.13	1.20	12.74

2.3 玻璃工作曲线举例

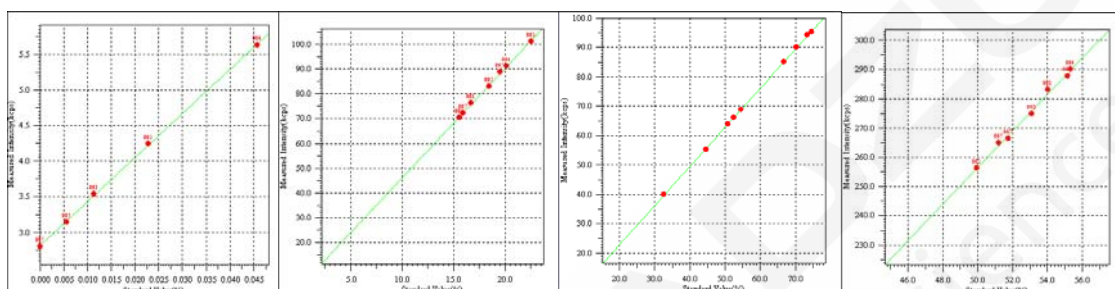


金刚玻璃氧化铝曲线

TFT 玻璃氧化硅

玻璃中 Sn 曲线

太阳能玻璃中 K₂O



氧化铝中 Fe₂O₃

玻纤中 CaO

叶腊石中 SiO₂

石灰石中 CaO

3. 结论

- ①玻璃的品种较多，不同玻璃成分也相差较多，共同特点是几乎没有相应标样，需要定量分析时需要根据成分范围用基准物质或原料标样进行配制。
- ②采用配制标样法，必须用熔融玻璃片的方法，注意计算成分的方式方法，避免计算错误。
- ③采用 FP 法一定要扣背景，准确定量通常用工作曲线法较好。
- ④玻璃原料品种也很多，能用工作曲线的尽量用工作曲线法，例如：叶腊石、氧化铝、硅石、石灰石等通常用工作曲线法。有些高纯原料主要定性杂质含量，可以采用全扫描 FP 法。
- ⑤超低含量的元素分析结果准确度较差，例如：太阳能玻璃中的 Fe₂O₃，无碱玻璃中 Na₂O。

3、X 荧光光谱法测定液晶玻璃基板中元素含量

摘要：本文采用岛津 MXF-2400 多道同时型 X 荧光光谱仪测定液晶玻璃基板中元素，建立了液晶玻璃基板生产过程及最终产品的检测方法。首先对液晶玻璃基板成分进行了解，查找相应原料，配制合适的标准样品，采用玻璃熔片法建立相应工作曲线，进而对玻璃样品进行准确成分分析。玻璃熔片法适用范围广，可满足不同形状样品的分析，玻璃熔片法消除了矿物结构对分析结果的影响，降低了共存元素间的干扰，因此方法的准确度良好。

关键词：X 荧光光谱仪 液晶玻璃基板 玻璃熔片法

玻璃是由沙子和其它化学物质熔融在一起形成的（主要生产原料为：纯碱、石灰石、石英）非结晶的硅酸盐类非金属材料。普通玻璃的化学组成是 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ ，主要成分是二氧化硅，是一种无规则结构的非晶态固体。玻璃已经广泛应用到建筑、日用、医疗、化学、电子、仪表、核工程等多个领域。随着现代工业的发展，玻璃越来越多的被应用到更多行业，例如：手机屏幕、电脑显示器、电视、太阳能电池板等。

玻璃通常按主要成分分为氧化物玻璃和非氧化物玻璃。不同用途的玻璃其成分也是千差万别，元素成分分析方法也有所不同。

液晶玻璃基板所用玻璃为氧化物玻璃，其主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 B_2O_3 、 BaO 等，因其 Na_2O 、 K_2O 含量很低，也称无碱玻璃。这种无碱玻璃具有热膨胀系数低、耐化学性好、机械强度高、密度小等特点，广泛应用于手机、液晶电视、笔记本电脑显示器等液晶显示设备上。生产过程中会根据工艺需要添加一些特殊元素以达到特定目的，常见的添加元素可以是 Sn、Sb、Zn、As 等；过程控制中由于生产工艺需求，有时还要分析 Zr 元素，用于对窑炉状况进行管控。本文对 Si、Al、Fe、Ca、Mg、K、Sr、Ba、Zr、Zn、B 等元素的分析进行了研究。

1. 实验部分

1.1 仪器及试剂

X 荧光光谱仪：MXF-2400 型

自动熔样机：TNRV-1A

铂黄坩埚：95% Pt +5% Au

混合熔剂：67%四硼酸锂+33%偏硼酸锂

脱模剂：30% NH_4I 水溶液

1.2 分析条件

光谱仪条件

光谱室气氛：真空光路

积分时间：40s



光管电压：40kV
光管电流：70mA

光谱室温度：35±0.5℃
PHA：根据元素具体设定

熔样条件

熔样温度：1050℃
前静止时间：120s
熔样时间：720s

后静置时间：10s
样片冷却时间：自然冷却至室温

2. 样品前处理

将玻璃样品用玛瑙研钵或专用打粉机制成细于150微米的粉末。称取混合熔剂6.000克，玻璃粉末0.6000克，混匀后倒入铂黄坩埚内，加脱模剂5滴；将铂黄坩埚放入熔样机，按设置好的熔样程序熔融制备成分析用玻璃片，自然冷却后贴上编号标签，从铂黄坩埚中倒出备测，制备好的样片见图1。



图1. 制备好的待测样片

3. 结果与讨论

3.1 标准样品的制备

采用硅石、氧化铝、石灰石等标准样品和基准物质，按不同比例进行配制，获得一组标准样品。考虑到生产中的成分变动调整，适当放宽了各元素的成分范围，标样成分范围见表1。

表1 标样成分范围表（单位：%）

元素	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	SrO	BaO	ZrO ₂	ZnO	B ₂ O ₃
含量	54.5~	11.5~	0.007~	4.5~	0.035~	0.01~	0.94~	3.8~	0.07~	0.17~	6.0~
范围	66.3	17.9	0.31	7.8	1.17	0.27	4.6	6.5	0.15	0.83	14.1

3.2 工作曲线

采用设定好的前处理方法熔融制备标准样品，按设置好的测定条件测定每一个标准样片，根据登记强度与元素含量之间的关系计算每个元素的工作曲线，所有元素均采用一次线。其中ZrO₂需要用SrO进行重叠校正；SiO₂和Al₂O₃含量高，受基体元素影响较大，需要用主要基体元素进行共存元素吸收增强校正，元素曲线见图2。

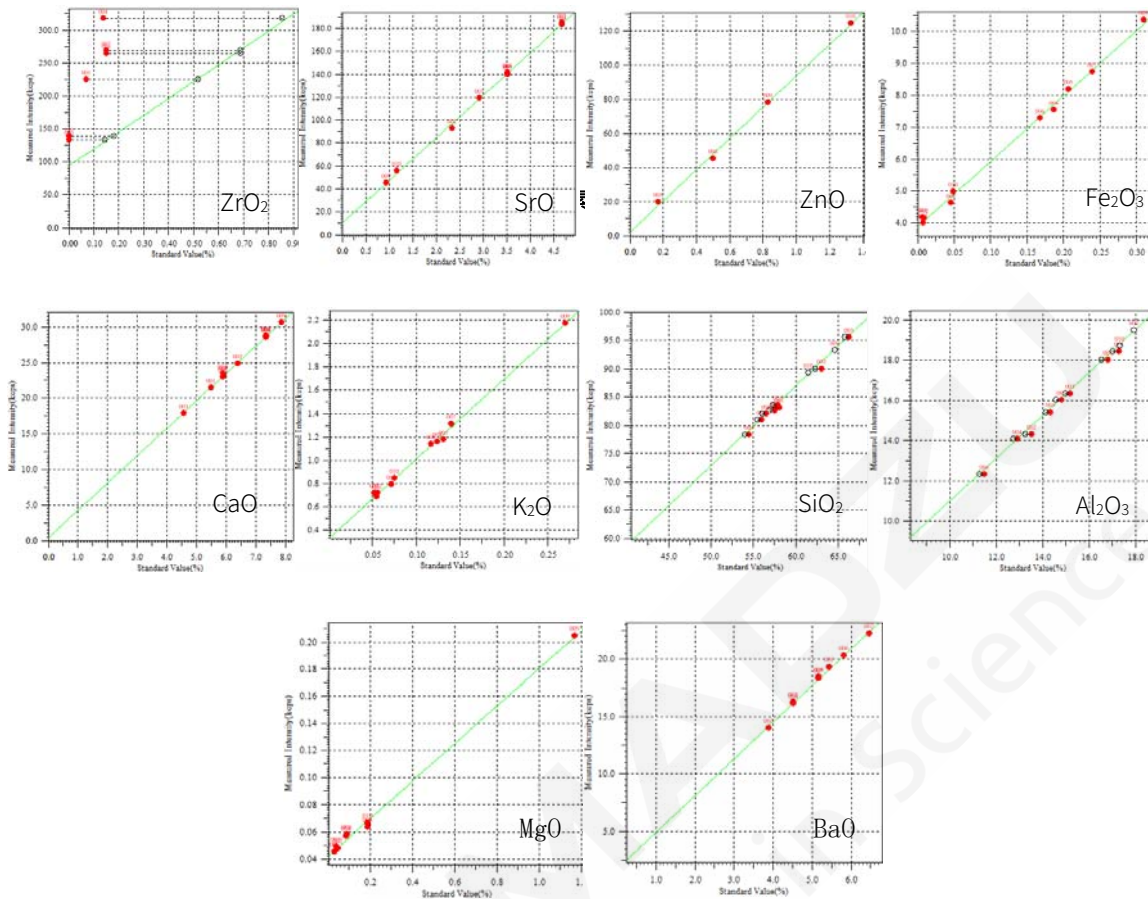


图 2.元素工作曲线

3.3 共存元素的影响

ZrKa线的 2θ 角为 22.55° ，SrK β 线 2θ 角为 22.42° ，两条谱线严重重叠，当试样中含有Sr时严重影响Zr的分析，因此需要用Sr对Zr进行重叠校正，实际应用中当样品不含Sr，或Sr含量差异很小时，可以不用校正。SiO₂、Al₂O₃是试样中含量最高的两个元素，受基体元素的吸收增强效应比较明显，因此需要用进行共存元素基体校正，考虑到试样中重元素BaO含量较高且含量梯度变化较大，所以用BaO对SiO₂、Al₂O₃进行校正。校正前后偏差对比见表2。

表2 SiO₂、Al₂O₃工作曲线校正前后偏差比对（单位：%）

元素	正确度		最大偏差	
	校正前	校正后	校正前	校正后
ZrO ₂	0.023	0.012	0.030	0.018
SiO ₂	0.32	0.23	0.60	0.42
Al ₂ O ₃	0.126	0.087	0.196	0.145

3.4 试样中硼的测定

X 荧光光谱法测定硼的灵敏度较低，并且本方法采用了硼酸盐熔融制样技术，所以试样中 B_2O_3 含量无法直接测量。考虑到玻璃样品中元素成分比较固定，且样品中除 B_2O_3 以外的所有元素均可以准确定量，因此，可以采用平衡计算的方式给出 B_2O_3 的参考值。

3.5 熔融制样方法的确定

熔样条件参考GB/T 21114《耐火材料X荧光光谱化学分析 熔铸玻璃片法》，本方法采用四硼酸锂与偏硼酸锂的混合熔剂，熔剂与样品按10:1比例，熔融温度1050℃。熔融玻璃片直径为33mm，在保证能够形成完整玻璃片的前提下，应选择尽量少的熔剂使用量，本实验使用6克熔剂加0.6克样品。熔样时间为熔融炉厂家推荐时间，保证在这样的条件下可以获得均匀的玻璃熔片。按以上条件制备的玻璃片均匀且表面平整无气泡，满足测定需求。

4. 结论

利用岛津 MXF-2400 多道同时型 X 射线荧光光谱仪可以准确测定液晶玻璃基板中多种元素，解决了液晶玻璃基板生产工艺过程成分检测问题；本方法采用基准物质及原材料标样合成配制系列标准样品，成功解决了液晶玻璃基板成分分析中没有标样的问题；采用硼酸盐玻璃熔片法可以克服表面结构对分析结果的影响，并且降低了共存元素之间的干扰，从而提高分析结果的准确度。本方法适用于产品研发及生产过程控制，另外，生产过程还可以采用更为快速便捷的玻璃原样直接分析的方法，本方法（准确度优于直接测试原样）作为质量保证手段，可以对原样直接分析的方法进行质量控制。

4、波长色散 X 射线荧光光谱仪在法庭科学玻璃物证中的分析应用

摘要：定性半定量分析是 XRF 的基本要求，结合分析者对样品的了解和分析方法的掌握，可以很好的对玻璃样品进行定性定量分析。在法庭科学玻璃物证中的分析可以很好的利用 XRF 相关仪器。本文以分析实例对“中华人民共和国公共安全行业标准 GA/T 1417-2017”标准进行应对解析，说明岛津 XRF 仪器完全可以满足该标准的要求。

关键词：XRF 波长色散型 X 射线荧光光谱法 玻璃 半定量解析

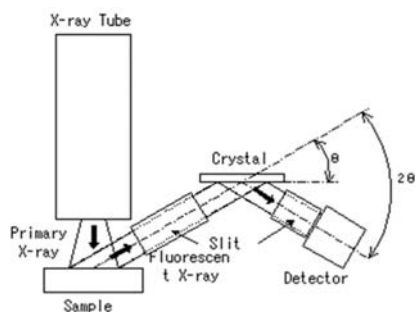
按照“中华人民共和国公共安全行业标准GA/T 1417-2017”的要求，法庭科学玻璃物证的元素成分检验可以使用波长色散X射线荧光光谱法（也就是XRF分析）。标准适用于法庭科学领域中玻璃物证的元素成分分析和样品的比对分析. 根据标准的要求，该方法主要依从XRF的基本原理，对受检样品进行定性半定量的分析，同时结合分析者的经验对样品进行比对解析。

玻璃是由沙子和其它化学物质熔融在一起形成的非晶无机非金属材料，一般是用多种无机矿物(如石英砂、硼砂、硼酸、重晶石、碳酸钡、石灰石、长石、纯碱等)为主要原料，另外加入少量辅助原料制成的。它的主要成分为二氧化硅和其他氧化物。玻璃通常按主要成分分为氧化物玻璃和非氧化物玻璃，氧化物玻璃又分为硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃等；非氧化物玻璃品种和数量很少，主要有硫系玻璃和卤化物玻璃。因在玻璃中加入不同的特种元素，所以又有铅玻璃、硼玻璃、变色玻璃、彩虹玻璃等等。

玻璃广泛用于建筑、日用、医疗、化学、电子、仪表、核工程等领域。随着现代工业的发展，玻璃越来越多的被应用到更多日用品行业，例如：手机屏幕、电脑显示器、电视、太阳能电池板等。不同用途的玻璃其成分也是千差万别的，其成分分析方法也有所不同，目前我们已经具备多种玻璃及相应原材料的分析方案。

定性半定量分析是XRF的基本要求，但是准确的判断和剔除干扰则需要分析者对样品的了解和对专业方法的掌握。下面就结合岛津XRF的分析实例进行该标准的应对解析，通过实例说明岛津XRF仪器完全可以满足该标准的要求。

X 射线荧光分析的基本原理：



X 射线管发出的白色 X 射线照射到样品上，激发样品的组成元素产生具有组成元素

特征的次级 X 射线 (X 射线荧光)，经过单色化和晶体分光，在特定的角度可以检测这些特征谱线。特征谱线代表相应的元素，据此有无可以进行定性分析；特征谱线的强度与元素在样品中的含量相关，据此可以进行定量分析。

1. 实验部分

1.1 仪器及试剂

波长色散 X 射线荧光光谱仪：XRF-1800 型

TNRY-01C 型全自动熔样炉

无水四硼酸锂和偏硼酸锂的混合熔剂

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (66.7%) + LiBO_2 (33.3%)：优级纯

脱模剂：50% NH_4I 或 NH_4Br 水溶液

1.2 样品前处理

试样用玛瑙研钵或专用打粉机制成细于150微米的粉末。称取混合熔剂6.000克，样品0.6000克（当样品有烧失量时，采用校正量），在50ml陶瓷坩埚中混匀，倒入铂黄坩埚内，加脱模剂5滴；将铂黄坩埚放入熔样机，按设置好的熔样程序熔融制备成分析用玻璃片，自然冷却后编号，从铂黄坩埚中倒出备测。制备好的样片见图2。



X 图 1. RF-1800

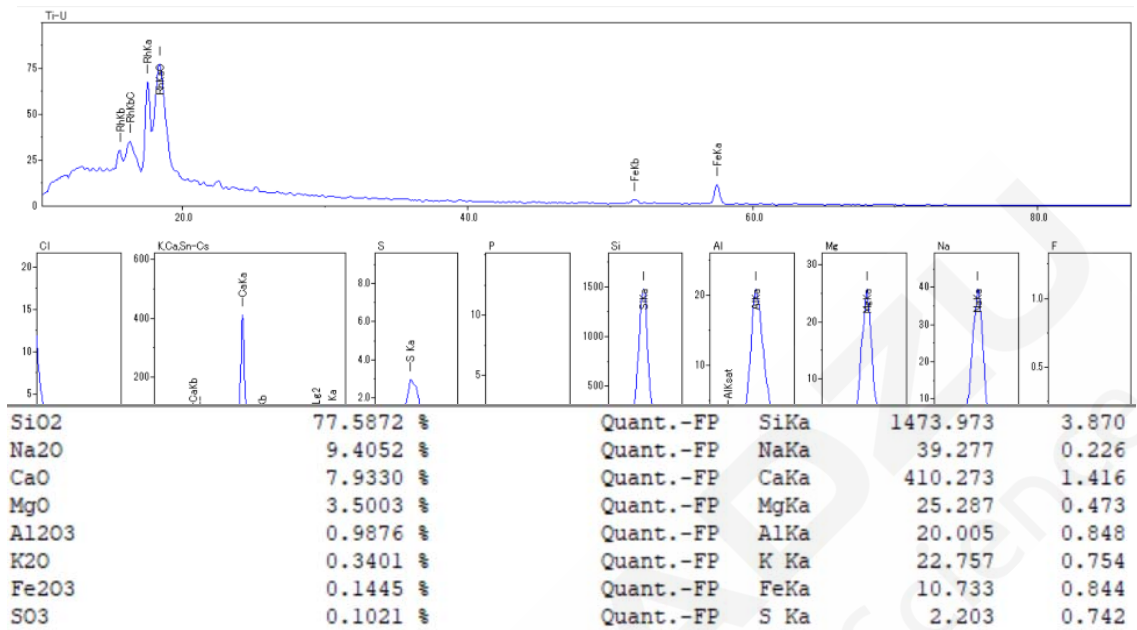


图2. 制备好的待测样片

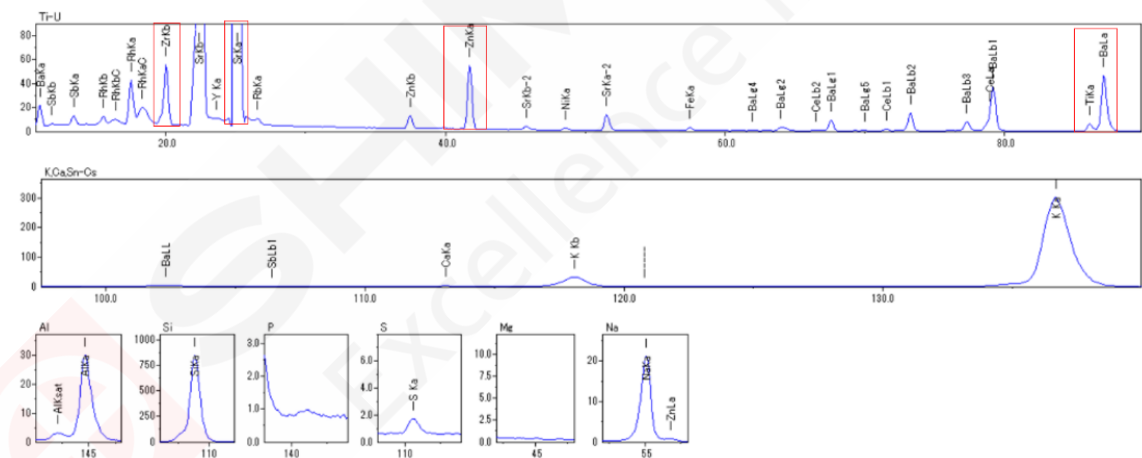
2. 结果与讨论

2.1 定性分析成分

实例一：普通碱玻璃，通过下图和分析结果可以看到，仪器可以很好的将从 F-U 的各种元素进行分析，有效给出材料的组成元素。

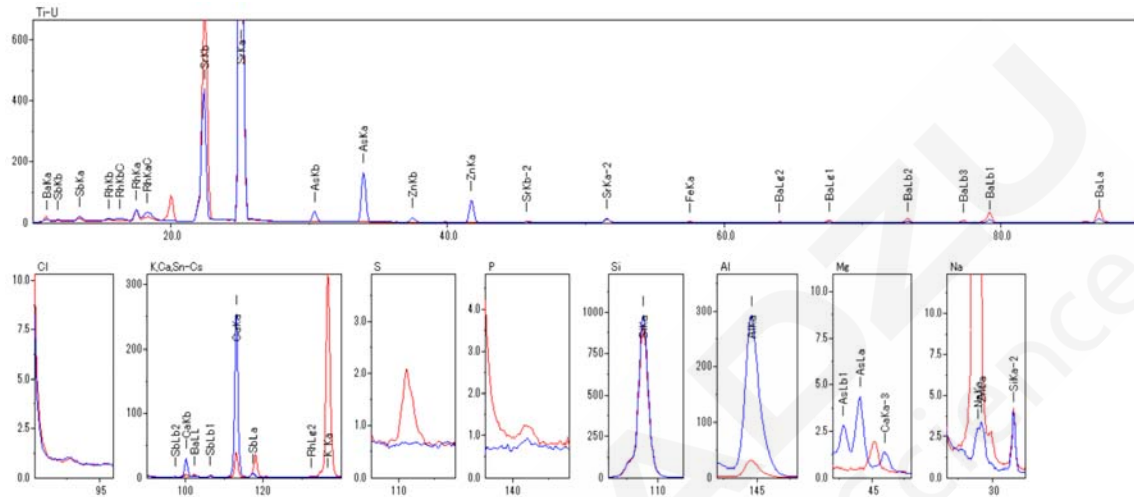


实例二：特种玻璃的分析。和普通玻璃相比，该玻璃中明显多出了 Ba、Sr、Ce 等元素，这些作为示踪元素，可以很好的提供线索，为后续的工作提供建议。



Analyte	Result
SiO2	60.9454 % Quant. -FP SiKa 844.115 2.740
BaO	10.6927 % Quant. -FP BaLa 46.212 0.442
SrO	10.5288 % Quant. -FP SrKa 1846.230 6.645
K2O	6.0158 % Quant. -FP K Ka 298.533 1.681
Na2O	5.6377 % Quant. -FP NaKa 21.018 0.246
CeO2	2.7441 % Quant. -FP CeLa 17.021 0.569
Al2O3	1.9846 % Quant. -FP AlKa 29.146 0.638
TiO2	0.5919 % Quant. -FP TiKa 5.819 0.440
ZnO	0.5903 % Quant. -FP ZnKa 52.762 1.972
SO3	0.0702 % Quant. -FP S Ka 1.169 0.567
CaO	0.0652 % Quant. -FP CaKa 2.278 0.935
Fe2O3	0.0606 % Quant. -FP FeKa 2.256 0.893
Y2O3	0.0260 % Quant. -FP Y Ka 4.500 6.687
Rb2O	0.0257 % Quant. -FP RbKa 4.755 5.969
NiO	0.0210 % Quant. -FP NiKa 1.492 1.263

实例三：谱图叠加功能。常常，我们提取到了某个物证，非常希望通过一定的技术手段告知我们，这个材料是什么？这个材料与我们掌握的某个材料是不是同一来源？等等。XRF 的定性定量功能给出了材料的成分，下边的谱图叠加功能就解决第二个疑问。取两个待比较的样品进行分析，分析后将两个样品的分析谱图叠加，非常方便的将目标物和参比物进行比对。结论一目了然！



说明：以上数据全部由岛津 XRF-1800 单道扫描型 X 射线荧光光谱仪分析。

3. 结论

岛津 XRF 类仪器可以便捷的给出材料的化学成分，适合未知物的定性定量分析。谱图叠加功能使得对存有疑问的同类样品中进行对比筛选成为可能。将两个样品的分析谱图叠加，非常方便的将目标物和参比物进行比对。在未知样品分析、对照样品分析、物证剖析等领域可以方便使用，大有可为。

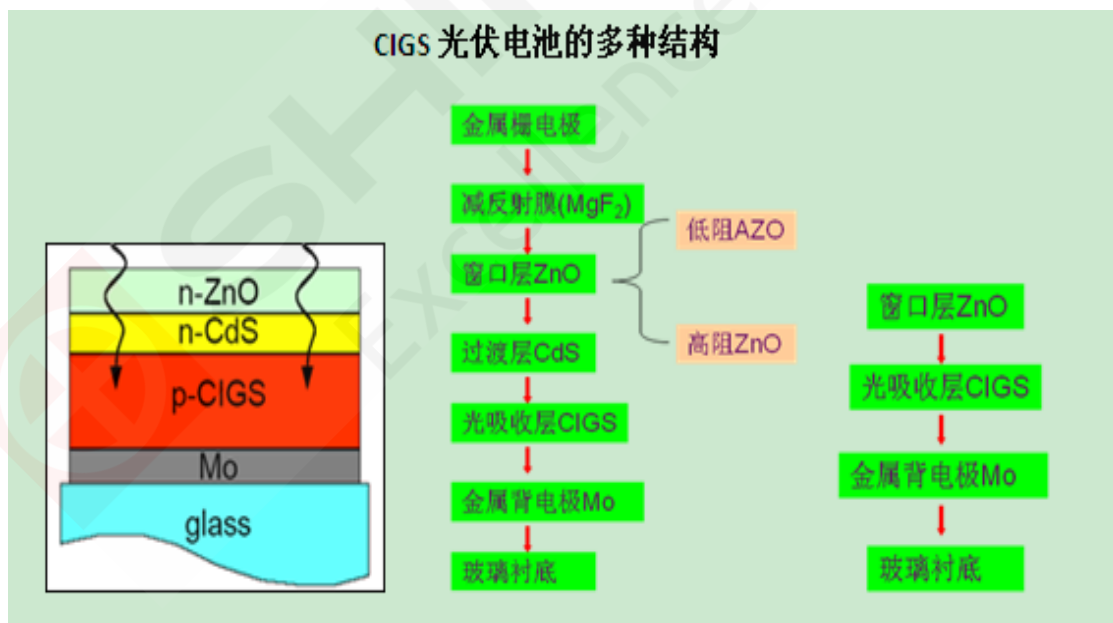
5、多层 CIGS 太阳能玻璃镀膜的 XRF 分析

摘要：CIGS 太阳能薄膜电池衬底为覆有 Mo 层的钠钙玻璃，一般采用直流磁控溅射法沉积 Mo 钼作为支持层。而 CIGS 薄膜的生长则采用三步共蒸发。再采用水浴法沉积 CdS 薄膜，接着溅射双层的 ZnO 薄膜。本文使用 XRF 波长色散型 X 射线荧光光谱法很好的解决了多层膜的膜厚和成分的分析，说明岛津 XRF 仪器完全可以满足多层 CIGS 太阳能玻璃镀膜的分析要求。

关键词：XRF 波长色散型 X 射线荧光光谱法 多层 CIGS 太阳能玻璃镀膜分析

铜铟镓硒(CIGS)薄膜太阳电池具有生产成本低、污染小、不衰退、弱光性能好等特点，光电转换效率居各种薄膜太阳能电池之首，接近晶体硅太阳能电池，而成本则是晶体硅电池的三分之一，被国际上称为“下一时代非常有前途的新型薄膜太阳电池”。CIGS 太阳能电池由 Cu（铜）、In（铟）、Ga（镓）、Se（硒）四种元素构成较佳比例的黄铜矿结晶作为吸收层，可吸收光谱波长范围广，除了晶硅与非晶硅太阳能电池可吸收光的可见光谱范围，还可以涵盖波长在 700~1200nm 之间的红外光区域，即一天内可吸收光发电的时间较长。

CIGS 太阳能薄膜电池衬底为覆有 Mo 层的钠钙玻璃，一般采用直流磁控溅射法沉积 Mo 钼作为支持层。而 CIGS 薄膜的生长则采用三步共蒸发。再采用水浴法沉积 CdS 薄膜，接着溅射双层的 ZnO 薄膜。



不同的结构可以具有不同的光伏产能,同时制造的复杂程度也各不相同.从镀层结构的关系我们知道,多层结构的下层如果是原子序数较低的元素,而上层是原子序数较高的重元素,这种结构对轻元素的分析非常困难或无法分析.所以,针对这一难题,我们只能对中间过程或部分层进行分析.

1. 实验部分

1.1 仪器及试剂

波长色散 X 射线荧光光谱仪：XRF-1800 型



图 1. XRF-1800

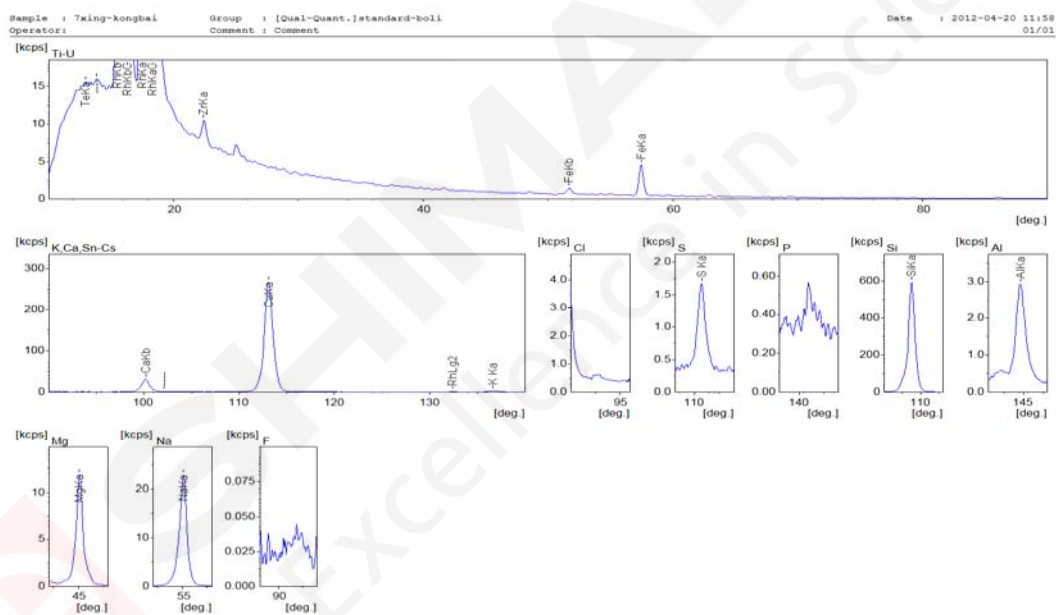
1.2 样品前处理

样品直接放样品盒中固定好直接分析。

2. 结果与讨论

2.1 定性分析成分

要确保基板的材质,如果基板材质变化,同样的镀层分析结果也不一样.所以先对基板进行定性-半定量分析,确定它的基本材质.



2.2 玻璃基板上镀锌层的分析

按以下条件设置工作条件进行 FP 法分析，条件及镀锌层结果如下表 1.

表 1 镀锌层条件及分析结果

工作条件			样品	Zn 层 1 厚度 (μm)
1	Layer1	Zn	Zn-2	0.20
B	Base	Ca Si Al Mg Na	Zn-4	0.62
			Zn-6	0.46

2.3 玻璃基板上 ZnAl 合金层的分析

按以下条件设置工作条件进行 FP 法分析，条件及 ZnAl 合金层结果如下表 2。

表 2 ZnAl 合金层条件及分析结果

工作条件				样品	层 1 厚度 (μm)	Zn(%)	Al(%)			
1	Layer1	Zn	Al	3-72	0.56	98.25	1.75			
B	Base	Ca	Si	Al	Mg	Na	7-72	0.61	98.21	1.79

2.4 玻璃基板上 CuGa 合金层的分析

按以下条件设置工作条件进行 FP 法分析，条件及 CuGa 合金层结果如下表 3。

表 3 CuGa 合金层条件及分析结果

工作条件				样品	层 1 厚度 (μm)	Ga(%)	Cu(%)			
1	Layer1	Ga	Cu	2-70	0.21	23.84	76.16			
B	Base	Ca	Si	Al	Mg	Na	3-70	0.21	24.07	75.93
				2-70	0.21	24.01	75.99			
				3-70	0.21	24.07	75.93			

2.5 玻璃基板上 CuInGa 合金层的分析

按以下条件设置工作条件进行 FP 法分析，条件及 CuInGa 合金层结果如下表 4。

表 4 CuInGa 合金层条件及分析结果

工作条件				样品	层 1 厚度 (μm)	In (%)	Ga (%)	Cu (%)	层 2 厚度 (μm)	Mo (%)			
1	Layer1	In	Se	Ga	Cu	56	0.33	37.06	15.20	47.74	0.70	100	
2	Layer2	Mo											
B	Base	Ca	Si	Al	Mg	Na	2-56	0.33	37.45	15.09	47.46	0.76	100

2.6 玻璃基板上 InSeGaCu 合金层的分析

按以下条件设置工作条件进行 FP 法分析，条件及 InSeGaCu 合金层结果如下表 5。

表 5 CuInSeGa 合金层条件及分析结果

工作条件				样 品	层 1 厚度 (μm)	In (%)	Se (%)	Ga (%)	Cu (%)	层 2 厚度 (μm)	Mo (%)			
1	Layer1	In	Se	Ga	Cu	4-51	1.64	15.45	64.55	4.64	15.37	0.83	100	
2	Layer2	Mo												
B	Base	Ca	Si	Al	Mg	Na	1-51	1.24	14.10	61.05	5.79	19.06	0.78	100

3. 结论

通过上述的结构设计,使用 XRF-1800 仪器很好的解决了多层膜的膜厚和成分的分析。

6、能量色散型 X 射线荧光分析玻璃的成分

摘要：定性半定量分析是 XRF 的基本要求，结合分析者对样品的了解和分析方法的掌握，可以很好的对玻璃样品进行定性定量分析。

关键词：岛津 XRF 能量色散型 X 射线荧光光谱法 玻璃 半定量解析

玻璃瓶及其碎片，激光唱片母片等块状样品不论样品的形状、大小规则与否，EDX都能分析。此外，使用一次X射线滤光片，还可以检测玻璃中的微量元素。以下为硼硅酸盐玻璃的定性、定量分析与特种玻璃中的微量元素的定性分析。

1. 实验部分

1.1 仪器及试剂

X 荧光光谱仪：EDX-7000

自动熔样机：TNRV-1A

铂黄坩埚：95% Pt +5% Au

混合熔剂：67%四硼酸锂+33%偏硼酸锂

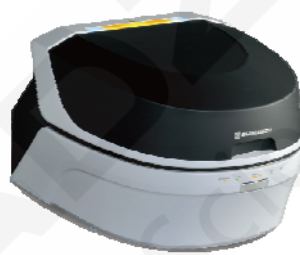


图 1 EDX-7000

脱模剂：30% NH₄I 水溶液

1.2 分析条件

光谱仪条件

靶 材：Rh

光管电压：15, 50 KV

光管电流：0-1000 uA 自动

氛 围：真空

滤 光片：1#~5#, None

准直器：10 mm

测试时间：100 s

1.3 样品

- 1) NBS标准样品93a硼硅酸盐玻璃
- 2) 特种玻璃A, B。

1.4 样品前处理

样品直接装在样品室样品台上。

2. 结果与讨论

2.1 定性分析成分

硼硅酸盐玻璃的定性·定量分析结果

下左图为使用与不使用Al滤波片检测结果的重叠图，使用Al滤波片检测出元素Cl的存在。

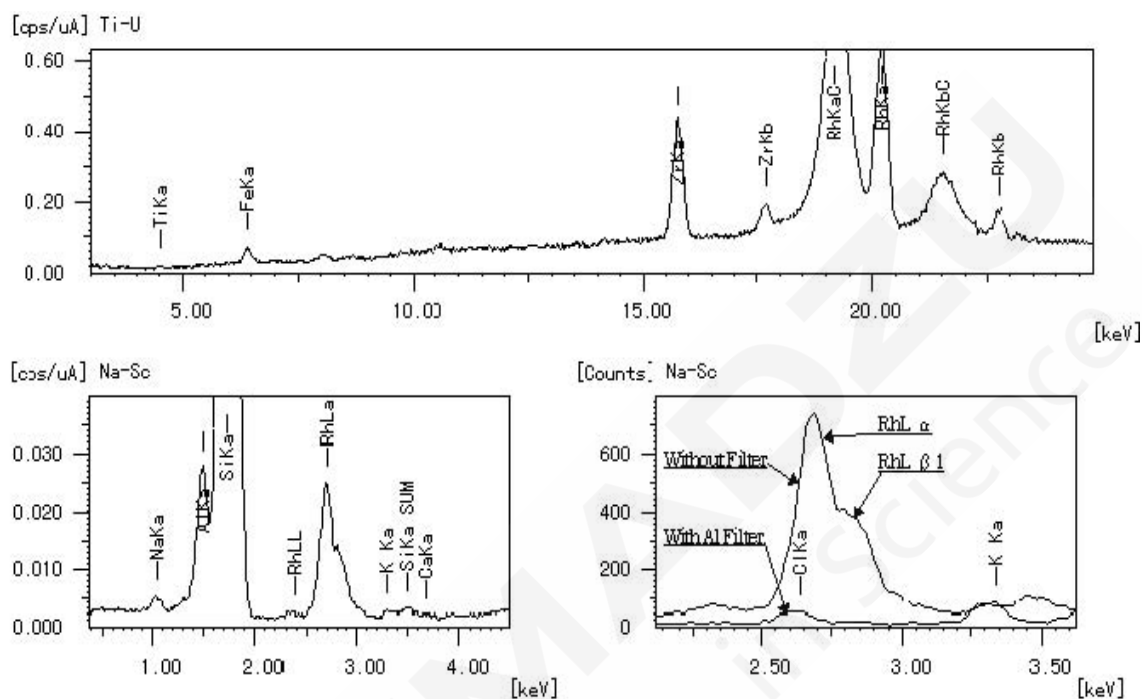


图 2 NBS93a 硼玻璃定性分析谱图

表 1 为利用 FP 法的定量分析结果。因为不能检测 B 元素，将 B 的标准值作为固定值进行定量计算。

表 1 FP 法分析玻璃的结果 NBS93a

成分	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Cl	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	B ₂ O ₃
分析结果(%)	80.80	3.43	2.93	0.086	0.054	0.040	0.039	0.036	0.027	(12.56)
标准值(%)	80.8	3.98	2.28	0.060	0.042	0.044	0.014	0.01	0.014	12.56

2.2 使用一次滤光片

使用一次滤波片检测特种玻璃中微量元素的定性分析

有效地使用滤波片，减少X光管发射的一次 X射线的漫散射，达到高S/N比的分析。图3为使用1#滤波片，对两种特种玻璃中微量元素成分的定性分析结果，并与不使用滤波片的分析结果重迭显示。

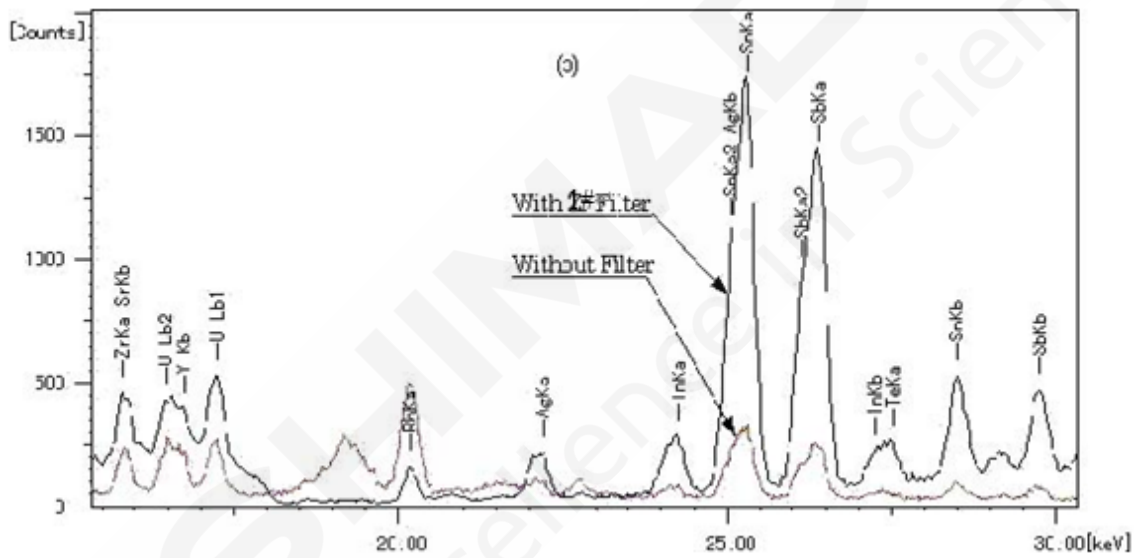
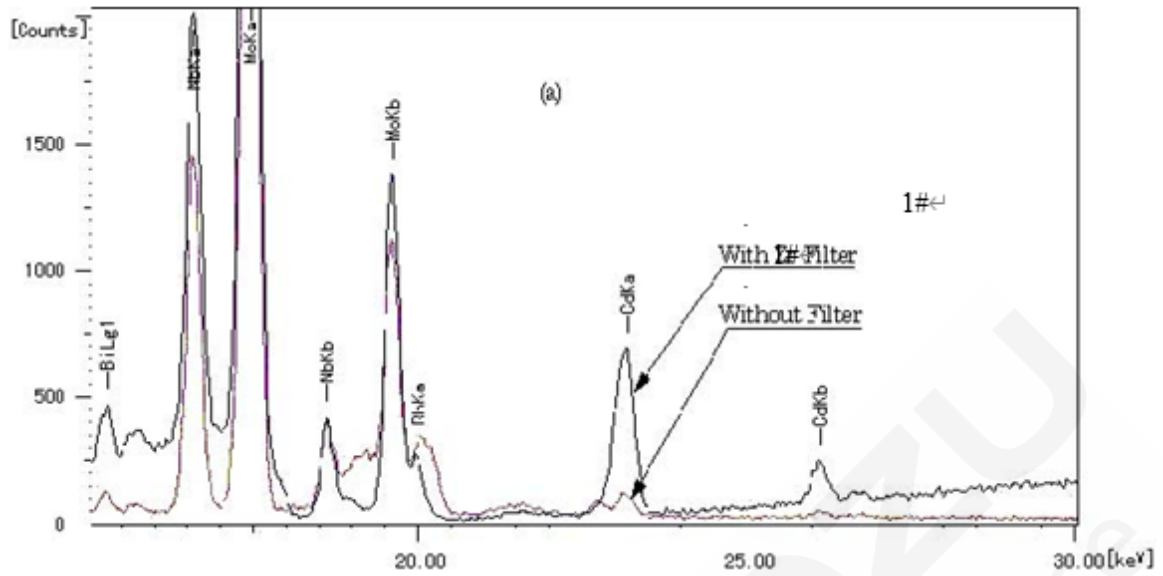


图3 特种玻璃中微量元素的分析 (a)Glass A (b)Glass B

3. 结论

岛津XRF类仪器可以方便快捷给出材料的化学成分，适合未知物的定性定量分析。谱图叠加功能使得对存有疑问的同类样品中进行对比筛选成为可能。将两个样品的分析谱图叠加，非常方便的将目标物和参比物进行比对。

7、硅酸盐玻璃的岛津电子探针定量分析

摘要：本文使用岛津电子探针显微分析仪 EPMA-1720 依据讨论的检测方法对两类硅酸盐玻璃试样进行了定性谱图的测试解析和微区定量测试，获得了理想的测试结果。针对硅酸盐玻璃的微区成分定量测试难点和分析方法进行了探讨，同时对加速电压的选择和含有电子束照射敏感的碱金属元素测试等注意事项进行了说明。

关键词：硅酸盐玻璃 微区定量 加速电压 离子迁移 电子探针

玻璃是一种非晶无机非金属材料，具有优异的力学性质、高透光率及易加工性等特点，被广泛的应用于日常生活和生产的各个领域。玻璃的种类很多，按工艺可以分为热熔玻璃、浮雕玻璃、钢化玻璃、晶彩玻璃等。按照成分可分为氧化物玻璃和非氧化物玻璃。常见的硅酸盐玻璃即属于氧化物玻璃，主要成分由二氧化硅和其它氧化物组成。

硅酸盐玻璃中一般含有 Na、K 等碱金属元素，这类碱金属元素在聚焦加速的电子束照射下会发生离子迁移现象，这给微区的测试带来一定的困难。本文使用岛津电子探针 EPMA-1720 对此类硅酸盐玻璃试样进行了微区定量测试，对测试过程中的注意事项进行了探讨。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 EPMA-1720 电子探针显微分析仪

1.2 分析条件

加速电压： 定性分析 15kV、定量测试 10 kV

束 流： 定性分析 100nA、定量测试 20nA

束斑直径： 30 μ m

测试时间： 定性分析 6min、定量测试 10s



2. 样品处理

选取待测样品时应有一定的代表性，表面应平整、光洁、无污染，必要时可使用超声波清洗机清洗。测试区域无缺陷、无划痕、无刮伤。由于玻璃试样本身不导电，表面应蒸镀厚度 20nm 左右的碳膜。安装于样品夹具上时，可使用导电胶或导电碳浆或银浆把喷镀碳膜的表面与样品做导通连接，避免测试分析过程中产生荷电效应。

3. 结果与讨论

由于早期的电子探针主要用于 Na 以后的元素定量测试，对于轻元素和超轻元素的测试有较大的误差，测试时也不够重视，所以以往各种标准中会推荐用到较大的加速电压 15~25kV，测试合金甚至推荐到 25kV。岛津的电子探针仪器具有较高的灵敏度，通常使用 10~15kV 反而可

以兼顾轻元素，获得更好的测试结果。不同加速电压下的测试结果显示，对于不含重元素的常规硅酸盐试样，甚至5kV都能获得较为理想的结果，见表1。本次硅酸盐玻璃试样测试的定性分析中，加速电压选择为15kV，定量测试时为10kV。

表1 不同加速电压下硅酸盐试样ZAF定量测试结果，(wt%)

AccV	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO
5.0kV	64.70	17.39	17.36	0.34	0.00
15.0kV	64.75	17.69	16.87	0.30	0.01
20.0kV	64.40	17.92	16.87	0.32	0.01

硅酸盐玻璃试样中通常含有碱金属元素，如Na、K等，这类元素在电子束的照射下很容易发生离子迁移，表现为同一个位置连续测试时，其产生的特征X射线信号强度越来越低，如图1的硼硅酸盐玻璃、图2中的钠钙硅酸盐玻璃，其Na元素的特征X射线计数强度随着电子束轰击时间的延长急剧下降，并且不同的化学组成变化的趋势都会有所差异。

另外，由于电子束具有一定的能量，轰击试样时只有极少部分激发出可供分析的信号，大部分入射电子能量将转化为热能，这会对某些低熔点的玻璃产生局部烧熔，给准确定量测试带来一定的困难。

解决方法是，遇到这些碱金属元素要优先测量，电子束要使用散焦斑，即放大电子束直径。推荐使用20~50μm的电子束直径。如果观察到元素对电子束照射极为敏感，原始计数有1%的波动，需要降低加速电压、降低电子束流。另外如果待测试样区域比较大且成分均匀，可以在测试过程中不断地移动样品台，减少电子束照射损伤。

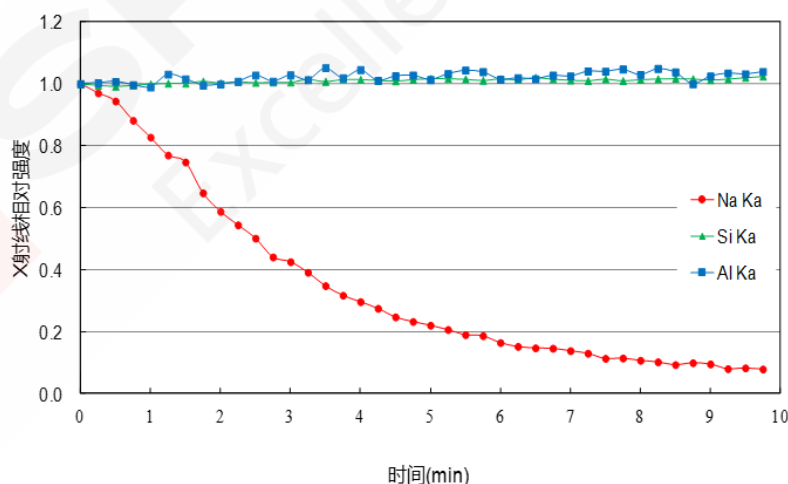


图1 硼硅酸盐玻璃中元素信号强度随时间的变化

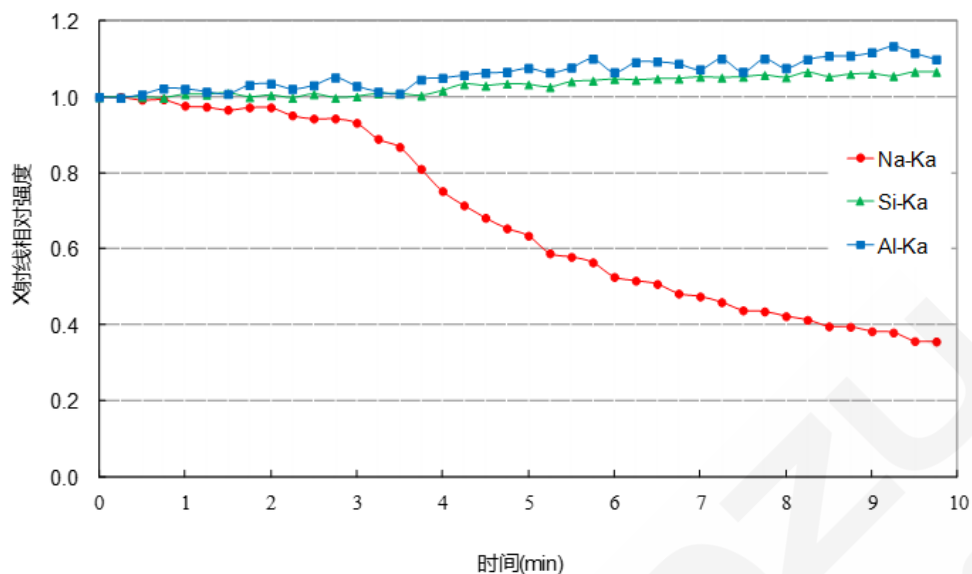


图2 钠钙硅酸盐玻璃中元素信号强度随时间的变化

首先使用定性分析对硅酸盐玻璃进行测试，以确认其元素组成，定性分析谱图见图3。对谱图中所检出的全部元素进行定量分析，标样选择为SPI矿物套标，即Na选择为钠长石、K为钾长石、Fe为磁铁矿、Mg为方镁石、Si为钠长石、Al为钠长石、S为黄铁矿、Ca为钙蔷薇辉石、Sn为锡石。获得特征X射线计数后，使用仪器软件自带的ZAF基体效应修正程序进行定量修正，最终定量的结果如表2所示。

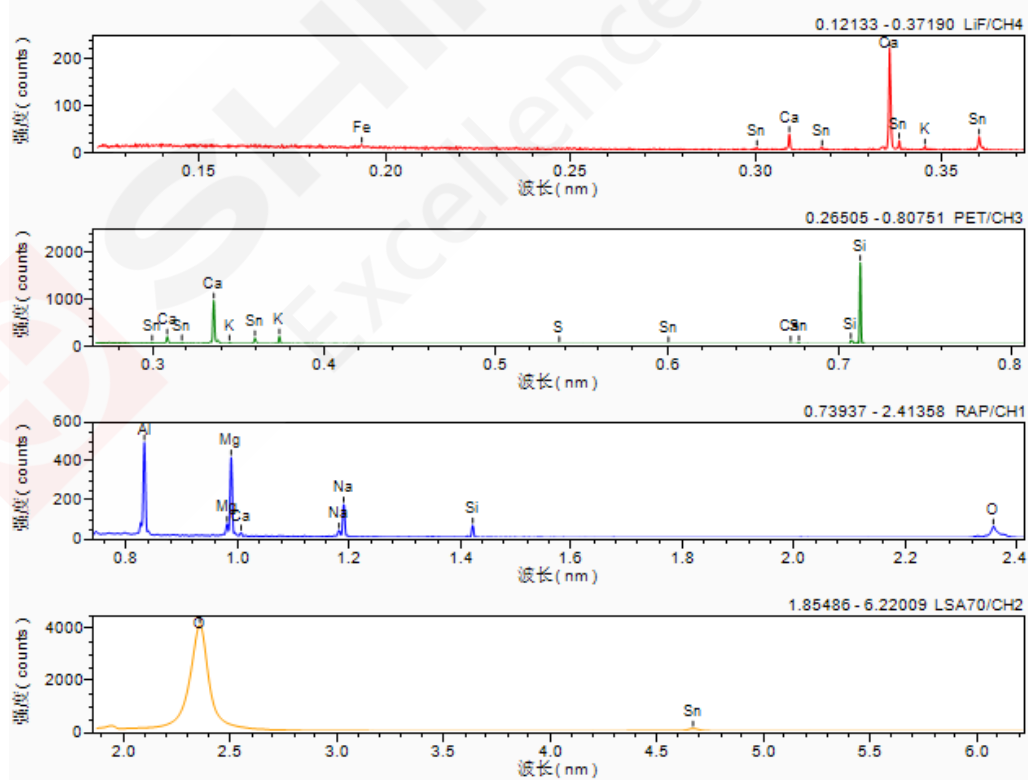


图3一种硅酸盐玻璃的定性分析谱图

表2 一种硅酸盐玻璃的定量测试结果, (Wt%)

Data	Na ₂ O	K ₂ O	FeO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	CaO	SnO ₂	Total
1	12.02	1.06	0.08	4.36	69.83	4.98	0.15	5.75	2.98	101.21
2	12.13	1.06	0.10	4.34	69.07	4.93	0.12	5.82	3.07	100.63
3	12.18	1.06	0.07	4.36	69.85	4.88	0.13	5.72	2.99	101.24
4	12.21	1.08	0.05	4.33	69.01	4.97	0.12	5.82	2.95	100.53
5	12.24	1.09	0.07	4.33	68.90	4.94	0.14	5.79	2.96	100.45
Average	12.16	1.07	0.07	4.34	69.33	4.94	0.13	5.78	2.99	100.81
SD	0.09	0.02	0.02	0.01	0.47	0.04	0.02	0.04	0.05	0.34
RSD	0.71	1.37	28.24	0.32	0.68	0.77	11.87	0.74	1.60	0.34

同样的测试方法, 测试另一种硅酸盐玻璃。定性分析谱图解析后见图4, 基体效应ZAF修正后的定量测试结果见表3。

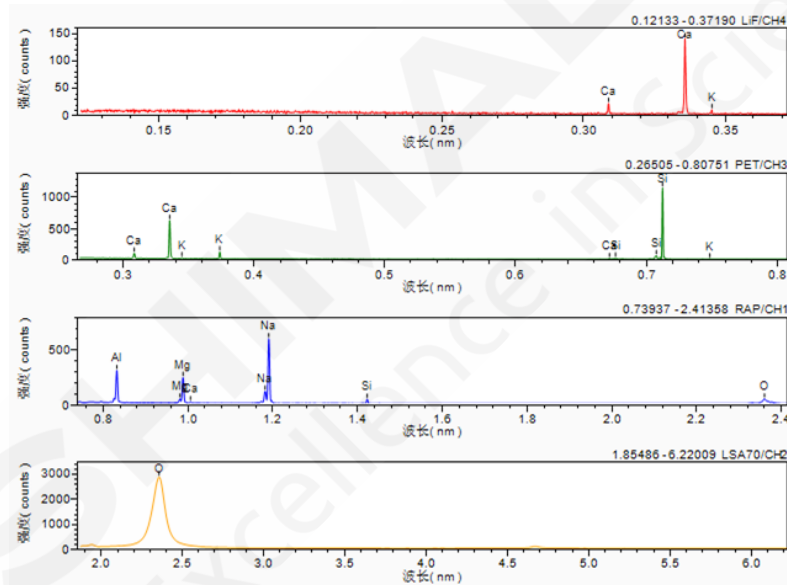


图4 另一种硅酸盐玻璃的定性分析谱图

表3 另一种硅酸盐玻璃的定量测试结果, (Wt%)

Data	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Total
1	11.37	1.27	4.33	73.08	5.10	5.41	100.56
2	11.63	1.17	4.46	72.94	4.97	5.42	100.60
3	11.71	1.18	4.33	72.93	5.13	5.28	100.56
4	11.52	1.18	4.34	73.28	5.02	5.30	100.64
5	11.83	1.10	4.48	73.00	5.14	5.34	100.89
Average	11.62	1.18	4.39	73.05	5.07	5.35	100.65
SD	0.18	0.06	0.08	0.14	0.08	0.07	0.12
RSD	1.52	5.27	1.76	0.20	1.48	1.22	0.12

两种硅酸盐玻璃的定性分析和定量测试结果表明，在现代仪器的高灵敏度性能基础上，使用优化的分析参数，规避可能对测试结果造成干扰的因素，对于常规的硅酸盐玻璃的微区成分测试，都可以获得很好的测试结果。在全元素测试的情况下，理想的测试总量可控制在99.5%~101%范围。

4. 结论

硅酸盐玻璃的成分测试相对于常规的材料试样，特别是相对于金属试样，有其特殊的地方，主要表现为其含有的碱金属元素Na、K等在电子束的照射下会发生离子迁移现象，并且不同的成分构成，其影响的趋势并不一致，所以测试过程中会有更多的注意事项和测试技巧。类似地，如果试样中含有低熔点元素，如非氧化物玻璃中的卤化物玻璃这一类，卤族元素对于电子束的照射轰击也非常敏感，测试时亦可以参考文中是使用的方法。本文也说明了对于不含有重元素的常规试样，使用较低的加速电压也可以获得理想的结果。

8、红外光谱法测定石英灯管中的羟基含量

摘要：本文参考国标《石英玻璃中羟基含量检验方法》(GB/T 12442-2019)，使用傅立叶变换红外光谱仪测试电光源用石英灯管中的羟基含量。分别对热处理前后的石英灯管样品进行测试，测试方法简单快速，结果符合要求。

关键词：傅立叶变换红外光谱仪 石英灯管 羟基含量

石英玻璃的主成分是二氧化硅，通常二氧化硅含量可达99.99%。石英具有一系列优良的物理和化学性质，使得其被广泛应用于制作照明光源的灯管，如家用钨灯、汽车灯、汞灯、霓虹灯等。工业生产的石英玻璃大多都含有羟基，而羟基的存在对灯管的寿命和质量具有极大影响。因为光源在发光的同时会发热，高温使得羟基从石英管壁中以水的形式释放，水在高温下经一系列变化生成氧气和氢气，氧气继而会跟光源材料（如钨丝）起反应，降低光源强度，缩短光源的使用寿命。因此，控制石英玻璃中的羟基含量对于光源的质量有重要意义。标准《电光源用透明石英玻璃管》(JC/T 598-2007)就规定高压汞灯管和金属卤化物灯管中羟基含量分别不高于10.0 μg/g 和 3.0 μg/g。

本次参考国标《石英玻璃中羟基含量检验方法》(GB/T 12442-2019)，使用岛津傅立叶变换红外光谱测试脱羟前后的石英灯管样品中羟基含量，测试快捷，结果与实际相符。

1. 原理

石英玻璃中的羟基在 2.73 μm 处有吸收峰，当石英玻璃厚度一定时，羟基含量越高，此处吸收值越大。经红外光谱仪测试一定厚度的石英玻璃在 2.73 μm 处的校正透过率或吸光度后，代入国标规定的计算公式即可获得羟基含量。计算公式如下：

$$C = 965 \times \frac{1}{d} \times Lg \frac{T_0}{T} \text{ 或 } C = 965 \times \frac{1}{d} \times (A - A_0)$$

其中：C——试样的羟基含量，μg/g

d——试样厚度，mm

T₀, A₀——2.73 μm 基线处透射比、吸光度

T, A——2.73 μm 处吸收峰的透射比、吸光度

2. 仪器及条件

2.1 分析仪器

岛津傅立叶变换红外光谱仪 IRTracer-100

2.2 测试条件

波数范围：5000~3030 cm⁻¹（对应波长范围为：2.00~3.30 μm）

分辨率： 8 cm^{-1}

扫描次数：40

变迹函数：Happ-Genzel

3. 实验部分

参考国标的试样制备方法，将具有一定形状的石英灯管切割、研磨成合适尺寸大小的块状。制备完成后，将样品直接置于红外光谱仪上进行透过率测试。

4. 结果与讨论

4.1 石英灯管样品红外光谱测试

分别对2个脱羟处理前后的石英灯管进行红外光谱测试，光谱图见下图1和图2。

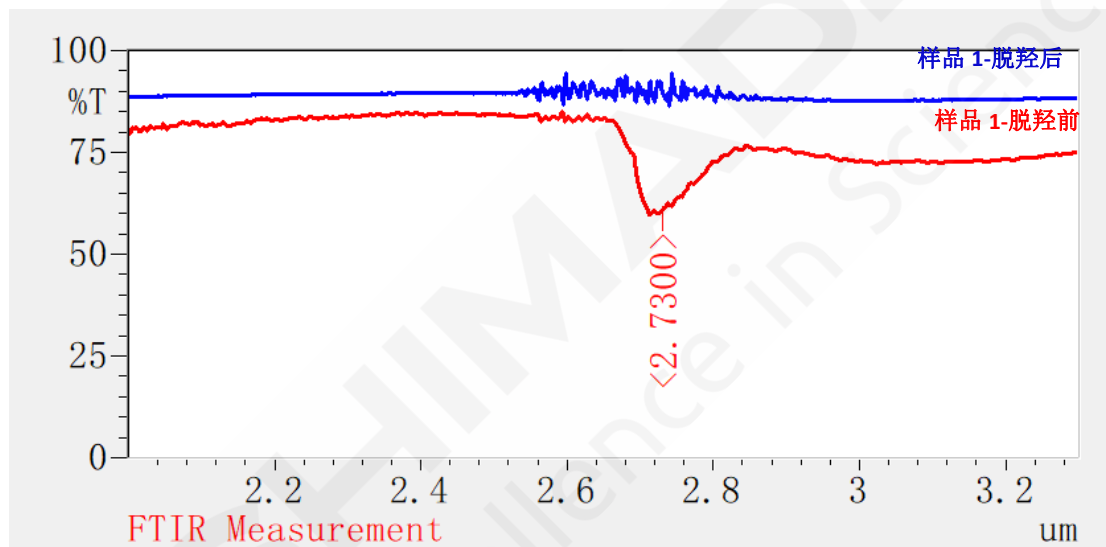


图1 石英灯管样品1脱羟处理前后光谱图对比

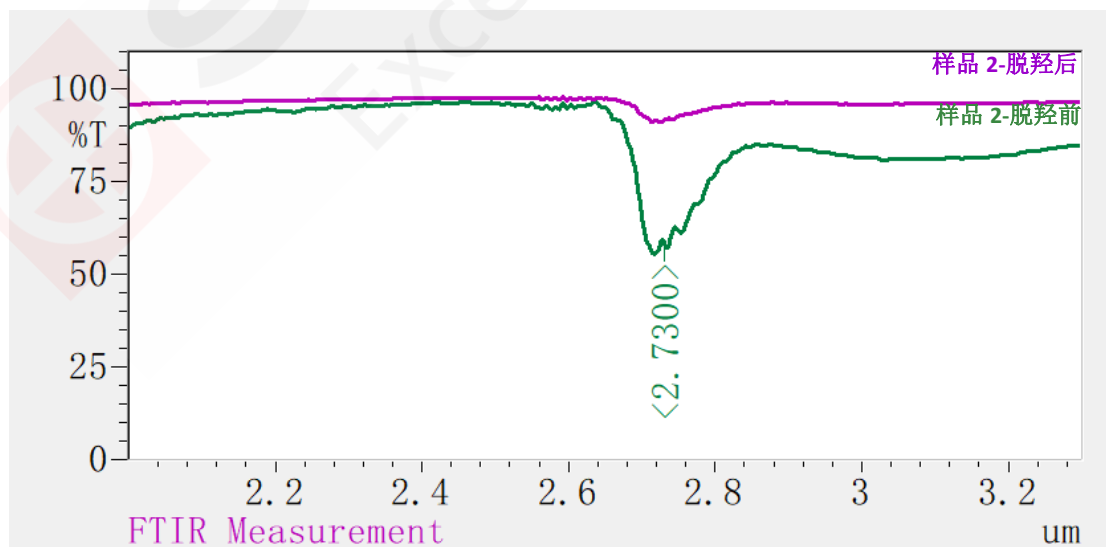


图2 石英灯管样品2脱羟处理前后光谱图对比

4.2 石英灯管样品羟基含量计算

2 个石英灯管样品中羟基含量计算结果如下表 1 所示。

表 1 石英灯管样品羟基含量计算结果

样品 编号	2.73 μm 处透射比 T (%)		基线处透射比 T_0 (%)		样品厚度 d (mm)	$\text{Lg}(T_0/T)$		羟基含量 ($\mu\text{g/g}$)	
	脱羟前	脱羟后	脱羟前	脱羟后		脱羟前	脱羟后	脱羟前	脱羟后
1	61.29	88.32	80.46	88.97	2.00	0.118	0.003	57.0	1.50
2	58.77	91.43	91.71	96.83	3.00	0.193	0.025	62.2	8.00

5. 结论

本文参考国标《石英玻璃中羟基含量检验方法》(GB/T 12442-2019)，使用岛津傅立叶变换红外光谱仪测定石英灯管中的羟基含量，可明显发现脱羟处理后，石英灯管的羟基含量显著降低，测试结果与实际相符。实验表明，使用岛津红外光谱仪能满足石英灯管中羟基含量检验方法的要求。

9、玻璃条纹缺陷的 SPM-EPMA 分析

摘要：条纹是玻璃产品中比较普遍存在的一种不均匀性缺陷，属于玻璃三大常见缺陷之一。本文使用岛津扫描探针显微镜 SPM 和电子探针 EPMA 对三类玻璃条纹缺陷进行了测试和分析。在玻璃制品生产过程中，产生条纹的因素有很多，对于玻璃条纹缺陷形态、成分及元素分布特征的表征可以为条纹缺陷产生的原因提供分析思路和针对性的解决方案，为质量管控和工艺优化提供指导。

关键词：玻璃 条纹缺陷 元素分布 SPM EPMA

玻璃已成为我们生活中不可或缺的一部分，理想的玻璃质地均匀、表面光滑、洁净无暇。在实际的生产中，玻璃经常会出现多种缺陷，常见的三大缺陷包括气泡、结石和条纹，其中气泡主要是玻璃融化及成型过程汇总形成的气体夹杂物；结石主要是玻璃生产过程中存在于玻璃内无法去除的固体物质夹杂物；而条纹是玻璃主体内存在和玻璃相近的物质，它主要以深浅或粗细不同的条纹状纹路出现，属于不均匀性方面的缺陷，在化学组成和物理性质上与玻璃主体不同。当透射光线通过这些缺陷的边缘时会发生折射，从而形成肉眼可见或细微到需仪器检测才能确认的条纹状反差。这类缺陷主要原因是混合料或熔融体在流动过程中及物理、化学熔解过程出现不均质所导致，如原料称量误差、原料来源不同所含杂质差异、原料储存环境波动、融化不均匀、温控波动、耐火材料侵蚀、机械搅拌设备和工艺不合理等。本文使用岛津扫描探针显微镜 SPM 和电子探针 EPMA 对某玻璃制品表面肉眼可见的白亮条纹、黑色条纹和玻璃内细小条纹进行了测试，可为不同类型条纹缺陷原因分析提供参考。

1. 实验部分

1.1 测试仪器



图 1. 岛津扫描探针显微镜 SPM-9700HT
(带环境控制舱)



图 2. 岛津电子探针显微分析仪
EPMA-1720H

1.2 测试条件

SPM 测试条件:

功能模式: 动态模式

扫描器: 125 μm x 125 μm x 13 μm
(扫描范围、深度)

探针: 9 N/m

像素: 512 x 512

EPMA 测试条件:

加速电压: 15kV

电子束流: 100nA

束斑直径: Min

面分析时间: 45ms/point

线分析时间: 1s/point

1.3 样品前处理

SPM: 用玻璃刀将表面带有条纹缺陷区域的玻璃切成约 1 x1 cm 大小, 再用双面胶固定到样品台上, 先让带有条纹的一面朝上, 测试完后测试对应条纹的反面。

EPMA: 切割下来的小块试样, 使用导电胶带固定在样品台上, 同时取相对平整的横截面试样固定在样品夹具上, 表面蒸镀碳膜。

2. 结果与讨论

2.1 SPM 测试结果

用于 SPM 测试的样品表面肉眼可见细长而笔直的“刻痕”状白亮条纹, 其光学显微镜下观察到的结果见图 3。



图 3. 光学图像下玻璃表面的条纹

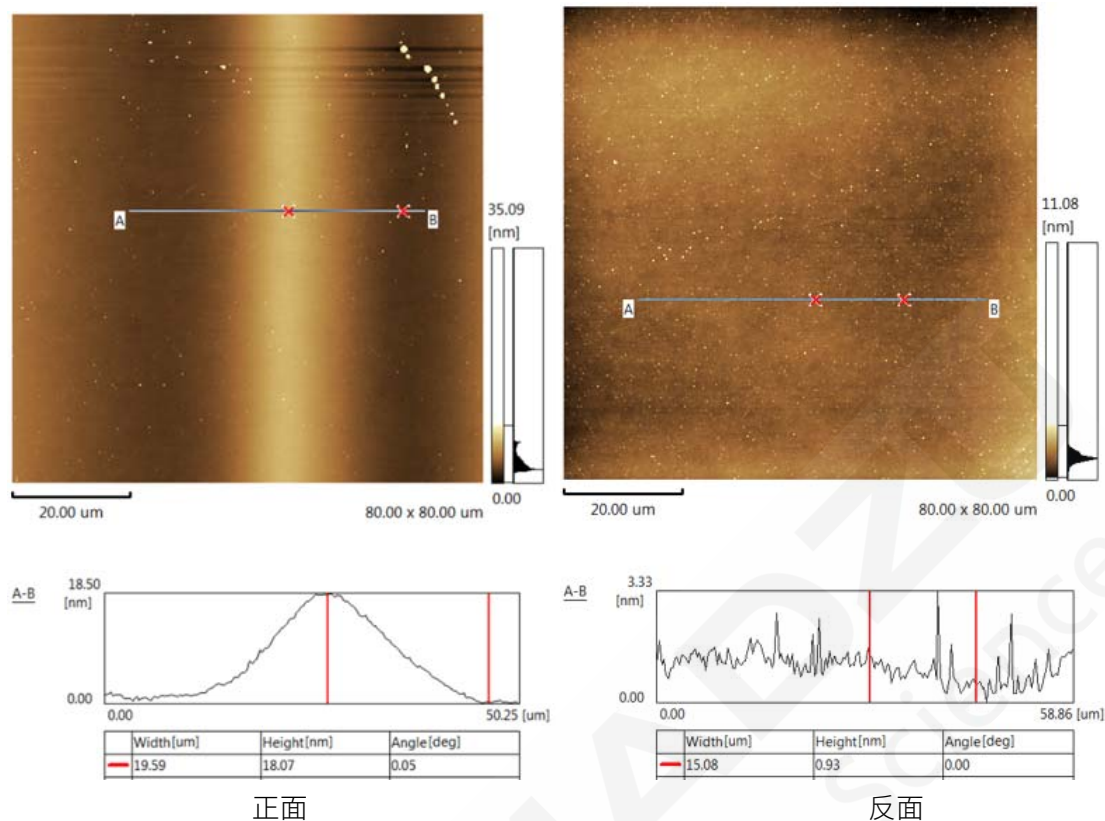


图 4. 二维形貌图及其剖面线数据

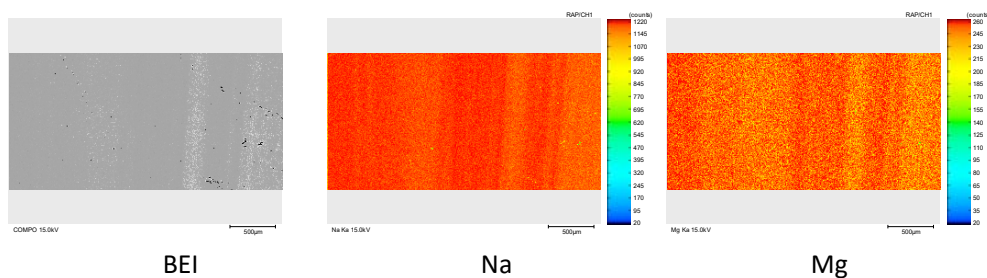
使用 SPM 分别对正反面二维形貌图及其剖面线数据进行分析，结果如图 4 所示。左图为样品正面的形貌图，图中颜色亮的部分表示高的部分，颜色暗的部分表示低的部分（图中的小亮点为样品表面的杂质小颗粒）。从图中可以看到扫描区域范围内中间有一条凸起的部分，从剖面线数据可以得到凸起部分的高度为 18.07 nm，宽度为 39.18 nm。右图为样品反面的形貌图，从图中可以看到扫描区域范围内很平整，没有大的凸起，表面的起伏约为 0.93 nm，没有类似于正面的凸起。

从 SPM 测试的结果看，正面条纹缺陷处的表面有较大的凸起，而缺陷对应的反面表面则是正常的，没有大的起伏（与周围区域相同）。

2.2 EPMA 测试结果

2.2.1 玻璃表面黑色条纹

测试试样有肉眼可见的黑色条纹排列，冷镶嵌制样后测试元素的面分布（测试中心位置为表观黑线处）。由于进行了制样处理，面分析结果中的 BEI 图像可以避免表面起伏所带来的影响，图像衬度可以直观反映出成分上的差异。元素线分布可以显示在黑线处各元素的波动变化。结果分别如下：



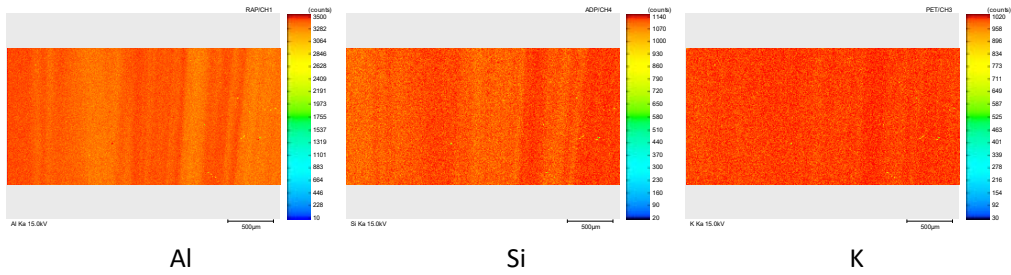


图 5. 玻璃表面黑色条纹元素面分布特征

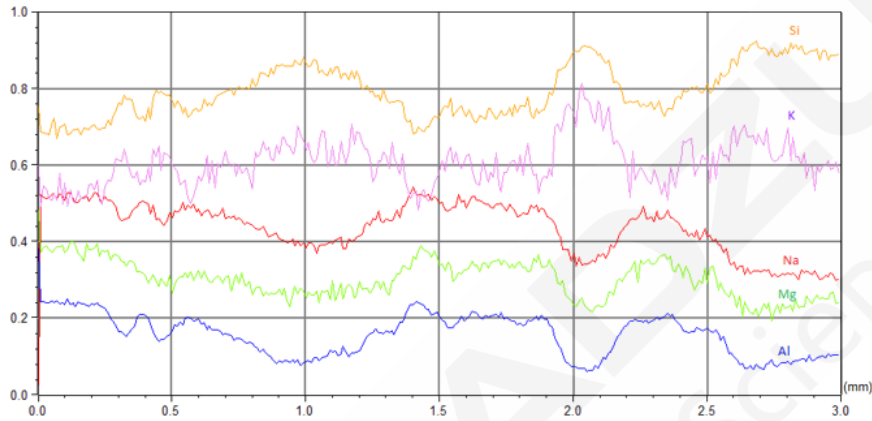
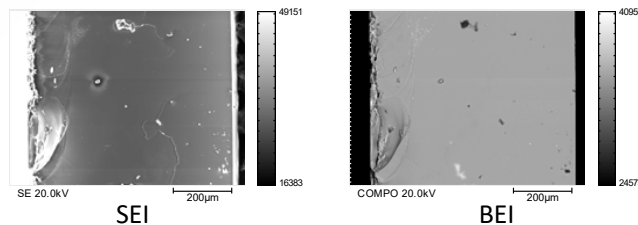


图 6. 玻璃表面黑色条纹元素线分布特征

元素面分布和线分布特征符合，结果显示，黑色条纹对应元素扩散分布不均匀，实际上玻璃熔体很难达到完全均匀。玻璃液熔制不良、耐火材料熔入、结石熔化等原因造成的局部元素含量起伏，只有充分搅拌和反复熔化才能得到比较满意的结果，对相应的工艺控制都有要求。

2.2.2 玻璃内细小条纹

玻璃试样在透射光或倾斜反射光下，观察到条纹排列特征缺陷。使用电子探针 EPMA 对玻璃正反面进行大范围的线分布特征分析时，并没有发现在可能的缺陷处有明显的元素含量波动。推测这种折射率差异或来自于试样内部。对玻璃横截面进行取样分析，观察到局部的元素富集，结果见图 7。横跨整个横截面的元素线分布结果与面分布结果也相互印证，确认了局部的微量元素不均匀富集，如图 8 所示。



线分析位置

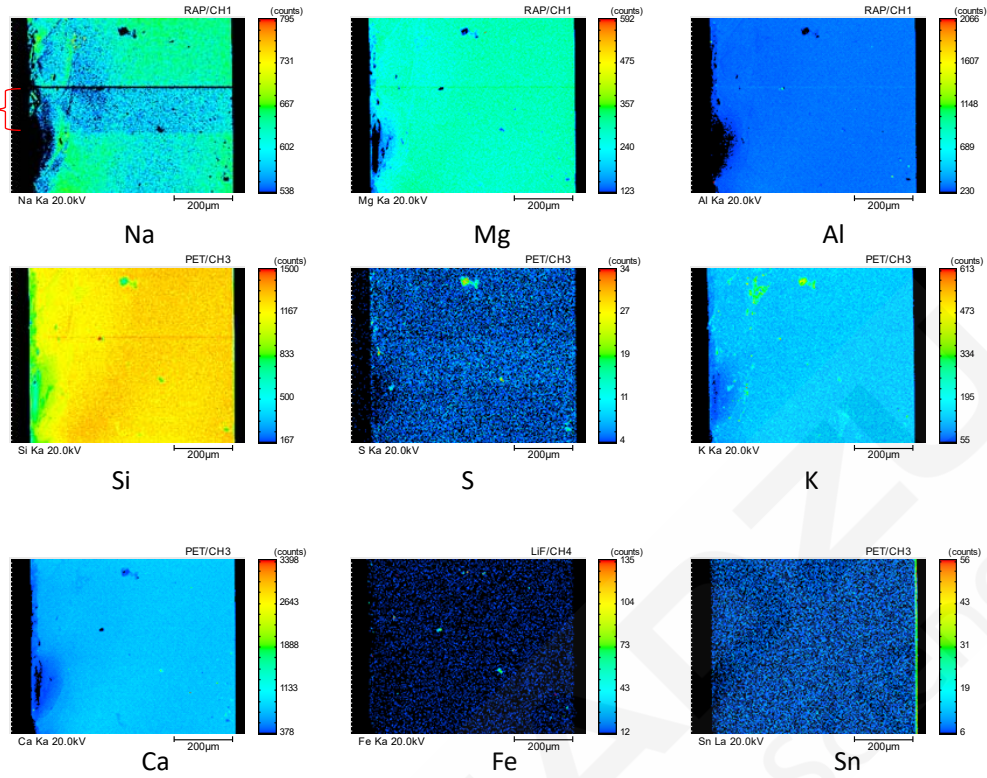


图 7. 玻璃横截面元素面分布特征

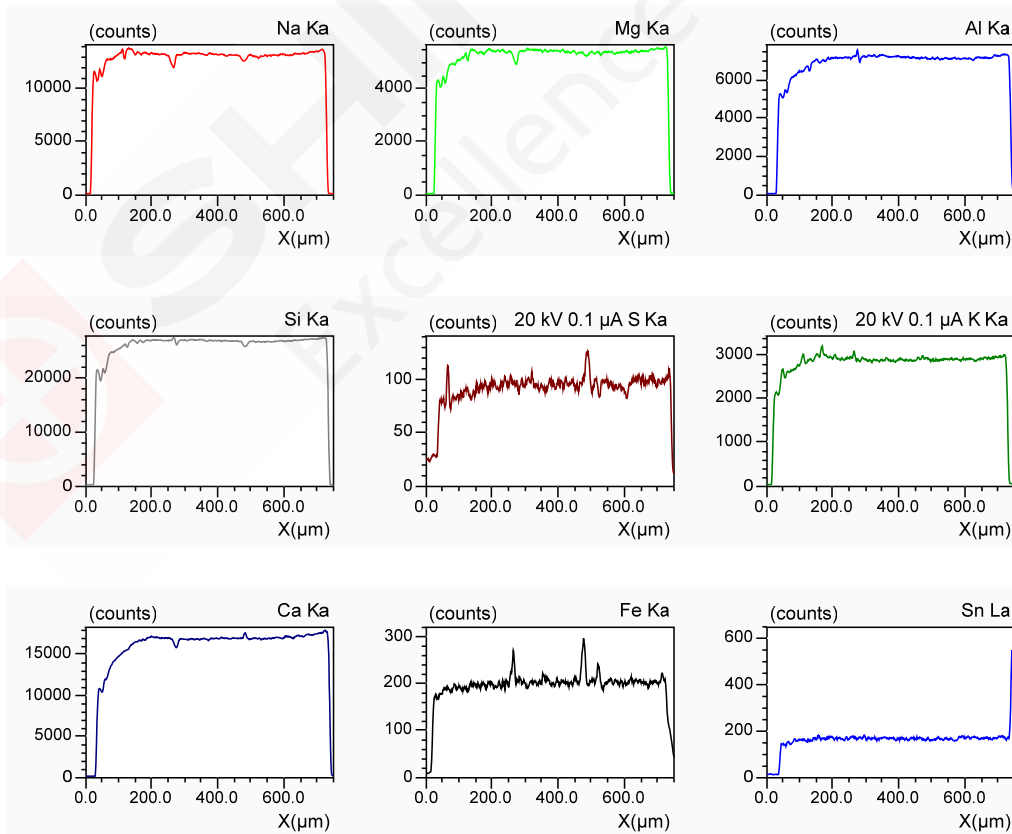


图 8. 玻璃横截面元素线分布特征

元素线、面分布特征均显示，元素 Na、Mg、Si、Ca 含量低的区域，Al 和 Fe 元素分布较高；而且 Fe 也有单独的异常分布，其它位置也观察到尺寸不等的 K 和 S 的局部富集区域。异常的局部富集来自于玻璃中的结晶物熔解后未能完全扩散均匀化，其可能来源于混合原料或结石夹杂物。

面分析结果中，元素 Sn 的分布特征显示，玻璃横截面中右侧为富 Sn 面。对于元素 Na，面分析结果中，由于先进行的大范围元素线分布测试，由于碱金属的电子束敏感特性，相对于其他位置有含量降低现象。

3. 结论

采用岛津 SPM-9700HT 和 EPMA-1720H 对玻璃制品中不同类的条纹缺陷进行了测试和分析。SPM 可用于表面微、纳米级别的形貌扫描分析，EPMA 可对玻璃表面或内部由于元素含量波动或元素局部富集导致的条纹缺陷进行直观地表征。

对于玻璃中出现的表面或内部条纹缺陷，结合仪器测试结果，可以从配料、熔解、搅拌等工序的工艺和设备方面进行调整以降低或消除条纹缺陷影响。

岛津具备丰富的产品线，对于玻璃制品中的条纹缺陷，无论是物理形貌起伏变化，还是化学元素含量起伏波动均有相应的仪器进行测试，可以全面分析提供方案。

10、SPM & EPMA 技术用于玻璃表面气泡分析

摘要：玻璃由于具有优异的力学性质、高透光率及易加工性，被广泛的应用于建筑、日用、艺术、电子、仪表等领域。玻璃中如果存在气泡、划痕、夹杂物缺陷时，会严重影响玻璃的质量。对于玻璃的缺陷检测，目前常用的检测方法利用偏振光扫描，但该方法很难判断玻璃表面缺陷的凸凹类型，也无法进行缺陷处的元素分布分析。在本文采用扫描探针显微镜（SPM）和电子探针显微分析（EPMA）技术，观测玻璃表面的缺陷类型及缺陷处的元素分布，对玻璃生产加工工艺及质量控制可以起到一定的指导作用。

关键词：玻璃缺陷 缺陷类型 元素分布 SPM EPMA

在我们日常生活中随处都能看见玻璃制品的身影，如高楼上的玻璃窗户、商业街上的巨幅显示屏、惊艳的玻璃艺术品以及人们办公用的电脑手机屏幕等，玻璃中如果存在气泡、划痕或夹杂物等缺陷时，会严重影响玻璃的质量，如玻璃显示屏上的一个缺陷会导致一个显示坏点、钢化玻璃上的一个缺陷会行程应力集中从而降低力学性质。因此如何避免玻璃生产加工中的缺陷具有十分重要的研究意义。

对于透明平板玻璃、钢化玻璃的缺陷检测是按照国家标准 GB/T 30020-2013 执行的，该方法利用偏振光扫描，可以准确快速的确定缺陷的位置，但该方法无法判断玻璃表面上肉眼不可见的缺陷的凸凹类型及缺陷处的元素分布。本文采用 SPM 与 EPMA 分析技术相结合，对玻璃表面的气泡缺陷进行观测分析。

1. 实验部分

1.1 仪器



图 1. 岛津扫描探针显微镜 SPM-9700HT
(带环境控制舱)



图 2. 岛津电子探针显微分析仪
EPMA-1720H

1.2 测试条件

SPM 测试条件：

功能模式：动态模式

EPMA 测试条件：

加速电压：15kV

扫描器：125 μm x 125 μm x 13 μm
(扫描范围、深度)

电子束流：100nA

束斑直径：MIN

探针：9 N/m

面分析时间：45ms/point

像素：512 x 512

1.3 样品

透明玻璃样品，玻璃表面有气泡，图 3 为光学显微镜下图片。从光学显微镜图中，很难确定该气泡是凸起的还是凹陷的。

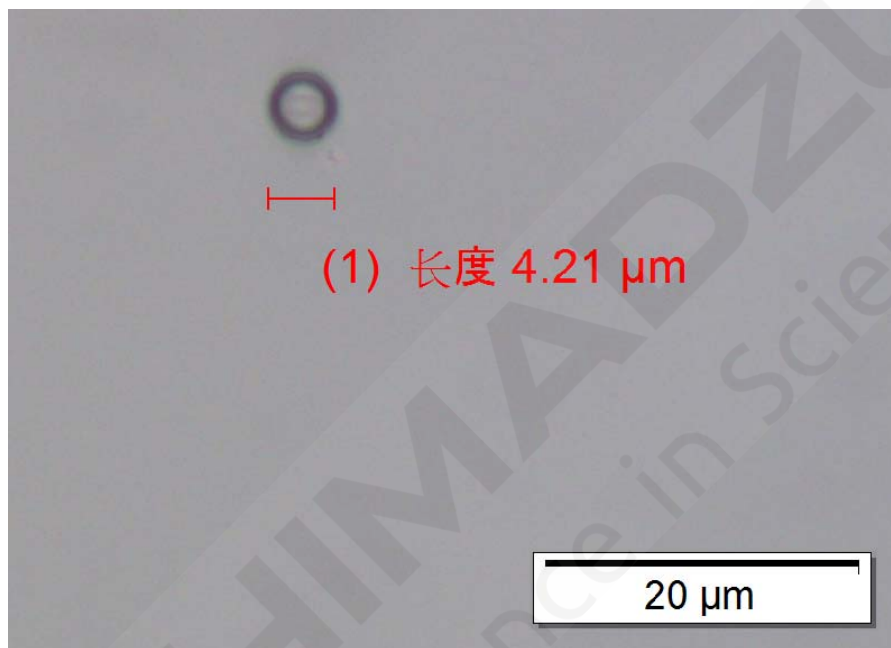


图 3. 玻璃表面的气泡

1.4 样品前处理

SPM：用玻璃刀将表面带有气泡区域的玻璃切成约 1 cm x 1 cm 大小，再用双面胶固定到样品台上，其中带有气泡的一面朝上；

EPMA：切割下来的小块试样，气泡面朝上使用导电胶带固定在样品台上，同时取相对平整的横截面试样固定在样品夹具上，表面蒸镀碳膜。

2. 结果与讨论

2.1 SPM 测试结果

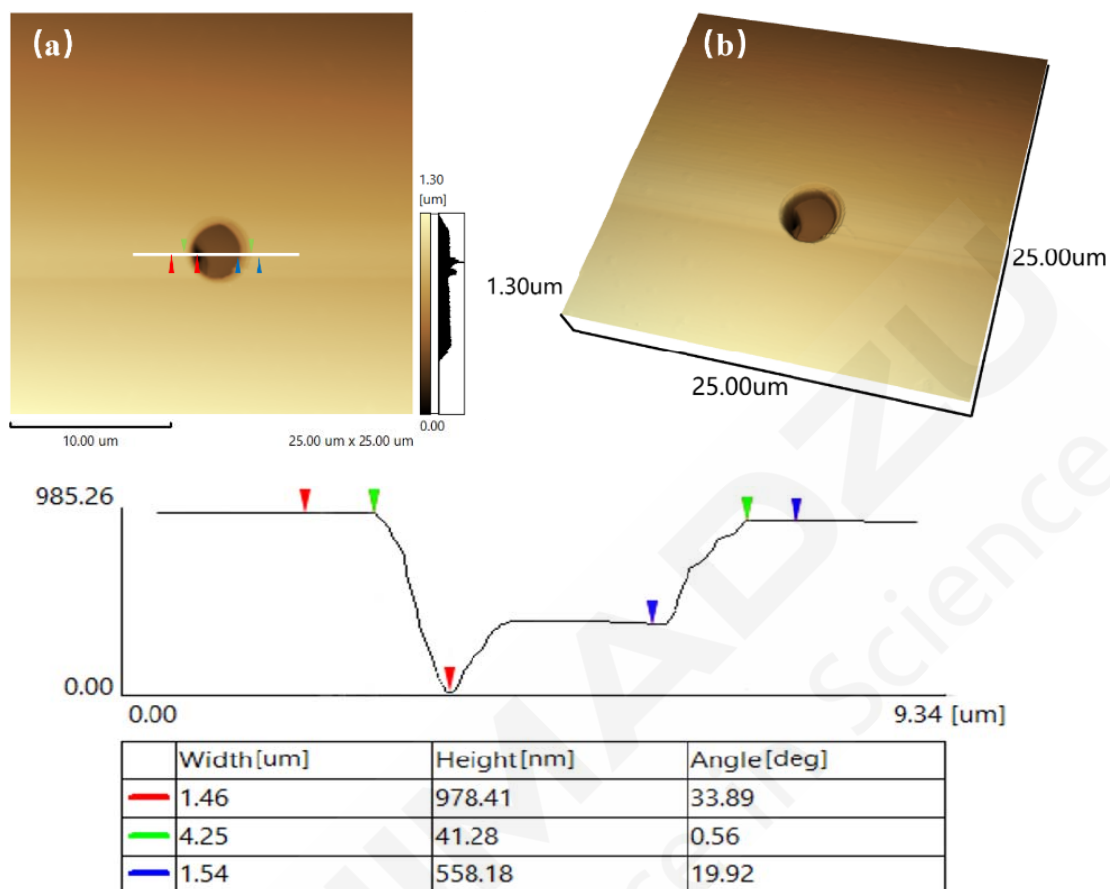


图 4. 玻璃表面气泡的 SPM 图及剖面线数据（左：二维图；右：3D 图）

从 SPM 图中，可以看到玻璃表面的气泡实际为一个凹陷的圆孔，其孔径为 $4.25\ \mu\text{m}$ ，与光学显微镜下测量的尺寸相符；其孔内深度也有所差异，最深的区域为 $978.41\ \text{nm}$ 。另外，从剖面线及 3D 图中，还发现孔边缘有台阶状结构，其可能是在加工过程中玻璃表面气泡破裂形成的。

2.2 EPMA 测试结果

2.2.1 定性分析

首先把含有气泡的一面正常位置处进行元素的定性分析和谱图解析，结果见图 5；在玻璃背面同样的条件测试，其定性分析谱图和结果见图 6。结果显示，气泡位于玻璃含锡 (Sn) 面。其他元素含量相差不大。

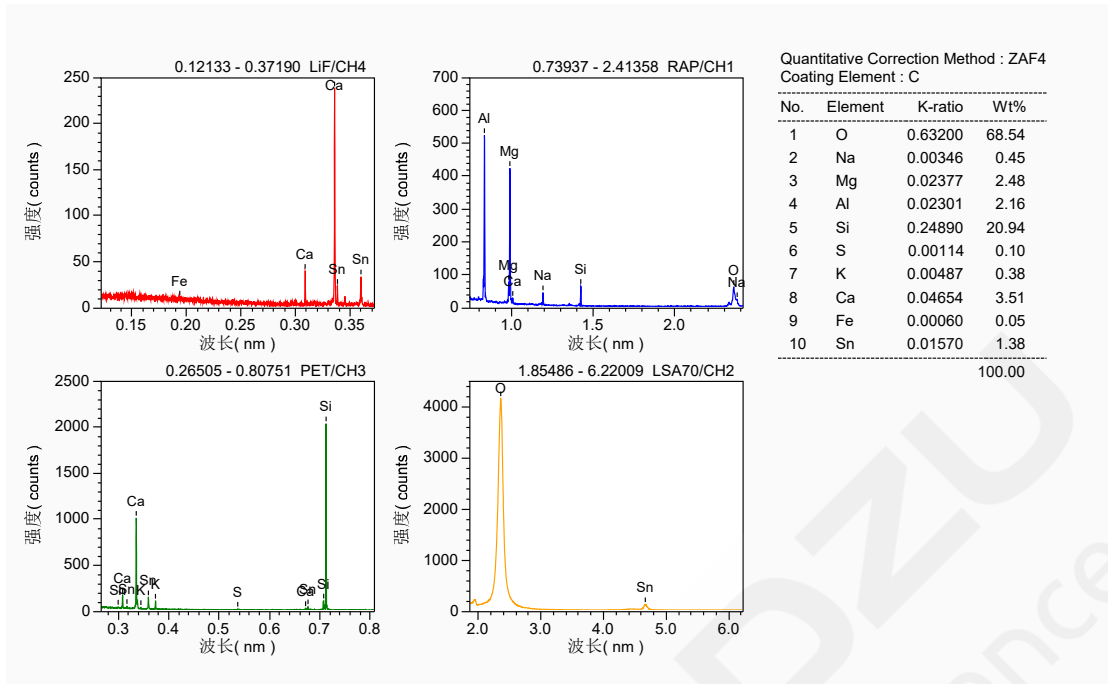


图 5. 含有气泡缺陷一侧定性分析谱图及结果

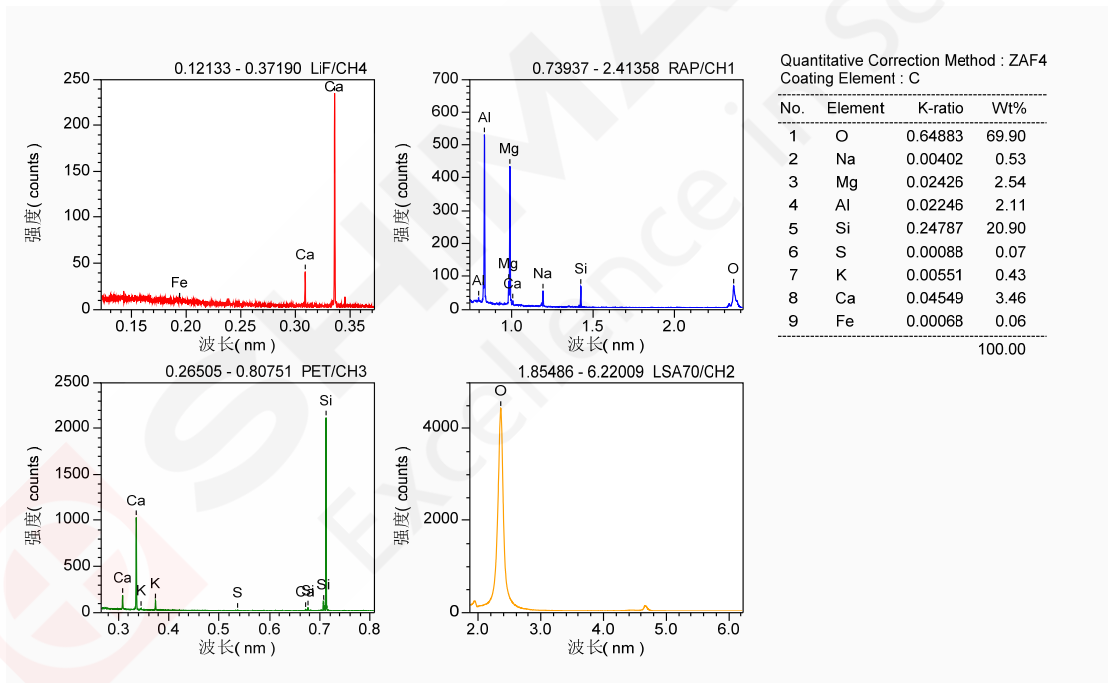


图 6. 气泡缺陷背面玻璃一侧定性分析谱图及结果

2.2.2 元素面分布特征分析

以气泡为中心，使用元素面分析功能对定性分析检出的元素进行元素分布特征测试，结果显示于图 7。对相对平整的横截面元素面分析结果见图 8。

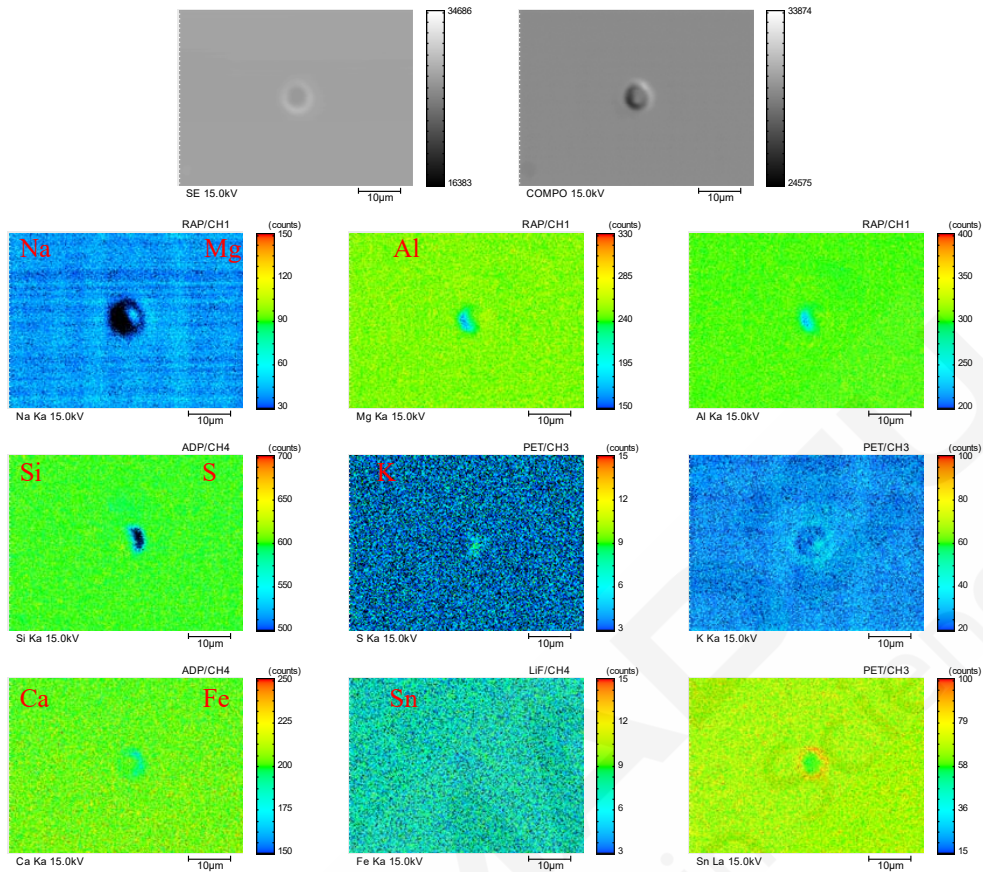


图 7. 气泡处元素面分布特征

从面分析结果可以看出，气泡周围 K, Sn 略高，气泡中间 S 略高。元素 Na、K 略有轻微条带分布，其它元素分布较均匀。同时也对气泡反面进行了面分析，结果显示，除 Na 和 K 元素具有同样轻微的条带分布外，其他所有元素分布都相对均匀。

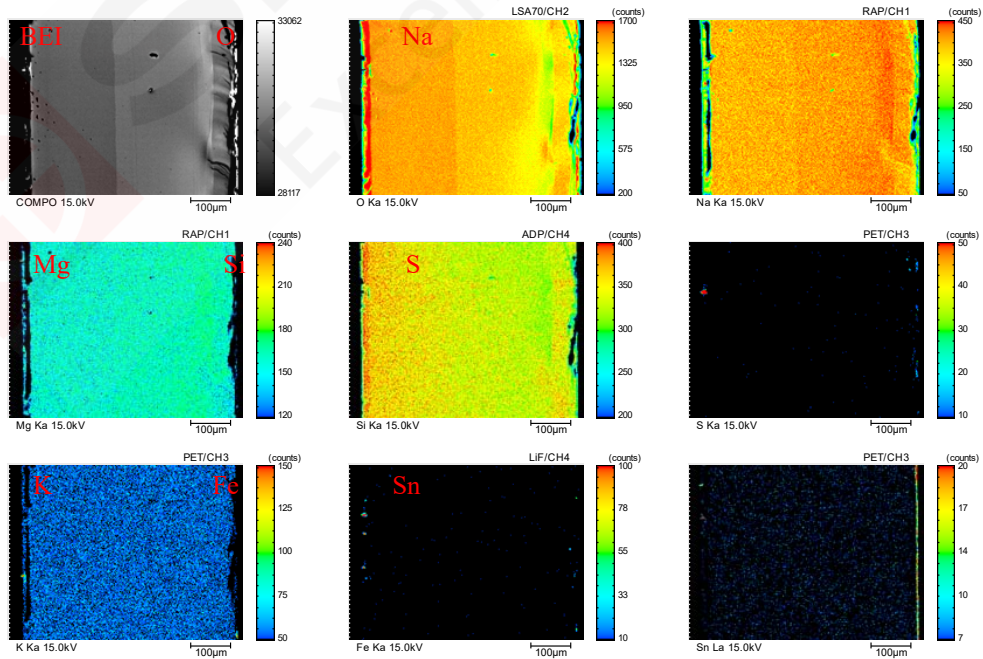


图 8. 玻璃横截面元素分布特征

横截面背散射图像观察到分层现象，背散射电子图像衬度差异反映出不同区域平均原子数的差异，也就是说横截面的分层现象是由于部分元素分布不均导致。另外，含量较低元素有个别区域富集，Sn 面一侧（横截面右侧）可清晰分辨。岛津电子探针 EPMA 配置全聚焦分光晶体和 52.5°高 X 射线检出角，对这些低含量轻微变化的异常元素分布都具有高灵敏度特性。

3. 结论

采用岛津 SPM-9700HT 和 EPMA-1720H 对表面气泡区域进行了测量与分析，证实该气泡实际是孔径为 4.25 μm 的凹陷圆孔，其内部深度深浅不一，最深的区域为 978.41nm。进一步采用 EPMA 对气泡周围区域进行分析，确认了气泡位于含 Sn 面，气泡周围 K, Sn 略高，气泡中间 S 略高，以及元素 Na、K 略有轻微条带分布，而其它元素分布较均匀。对玻璃横截面的测试反映了低含量元素有个别区域富集，相对于明显的气泡，这些还未表现出宏观缺陷的局部不均匀分布，也是生产工艺环节需要加强把控的环节。岛津具备丰富的产品线，能够为玻璃表面气泡及其它异物的分析提供全面的检测方案。

七、玻璃制品光学性能及力学性能检测




玻璃制品光学性能检测主要有透过率、反射率、色度、雾度、透射比、反射比、吸收比、传热系数等的检测；涉及仪器主要有：UV、IR。

玻璃制品力学性能检测主要有力学性能、弯曲强度、弹性模量、剪切模量、应力、硬度、拉伸疲劳/拉伸断裂、老化性能等；涉及仪器主要有：AGX、AGS、DUH、MCT、EHF。

玻璃主要光学性能检测仪器及特点

仪器	特点	仪器图片
紫外-可见-近红外分光光度计 UV-3600Plus	<ol style="list-style-type: none"> 1) 宽测试范围：185-3300 nm 2) 高分辨率：0.1 nm 3) 较低杂散光：<0.00005% 340nm 4) 高灵敏度：标配三检测器：PMT、InGaAs、PbS 5) 丰富的附件满足各种测试要求 	
紫外-可见-近红外分光光度计 SS-3700	<ol style="list-style-type: none"> 1) 大样品室：可对较大型玻璃进行无损检测 2) 高灵敏度：标配三检测器：PMT、InGaAs、PbS 3) 高重复性、高精度测量 4) 深紫外区测量：可扩展至 165nm-3300nm 	
傅立叶红外光谱仪 IRAffinity-1S	<ol style="list-style-type: none"> 1) 高防潮性能：仪器内置自动除湿装置 2) 高信噪比：配置高灵敏度控温型 DLATGS 检测器 3) 高稳定性：通过动态准直机构保持干涉仪始终处于仪器最佳状态 4) 高可靠性：软件实时监控仪器状态 	

玻璃主要力学性能检测仪器及特点

仪器	特点	仪器图片
精密电子万能试验机 AGS-X	<ol style="list-style-type: none"> 1) 出色的稳定性和可靠性 2) 全中文控制软件，操作更便捷 	
精密电子万能试验机 AGX-V	<ol style="list-style-type: none"> 1) 全新测控系统，高速数据采集、高精度自动控制 2) 智能屏幕控制器， 3) 操作更便捷 智能横梁可有效预防夹具碰撞 4) 过载检测功能 	
显微维氏硬度计 HMV-	<ol style="list-style-type: none"> 1) 内置 CCD 摄像头的紧凑型设计 2) 智能软件自动设置最佳压痕试验力 3) 断裂韧性测量 	

1、分光光度法测定医用护目镜透射比

摘要：本文参考《GB 14866-2006个人用眼护具技术要求》，使用岛津紫外可见分光光度计UV-2600及积分球附件ISR-2600Plus测试了医用护目镜的透过率数据，测试过程简单快捷，根据透过率数据计算透射比，以快速判定医用护目镜是否满足个人用眼护具技术要求。

关键词： UV-2600 ISR-2600Plus 医用护目镜 透射比

新冠肺炎疫情在国内已经得到有效控制的同时，我们已经深刻认识到传染病防治过程中医用及个人防护的重要性。随着目前新冠肺炎疫情在世界范围内的传播，医用口罩、防护服、护目镜等防护设备需求将持续增长。其中医用防护镜除了能有效防护的同时，需要考虑其对佩戴者视力影响的程度。因此，《GB 14866-2006个人用眼护具技术要求》中规定了护目镜的可见光透射比应大于0.89，以确保佩戴后视野清晰。

本文参照《GB/T2410-2008 透明塑料透光率和雾度的测试》，使用岛津UV-2600及ISR-2600Plus 测试了医用护目镜的透过率。

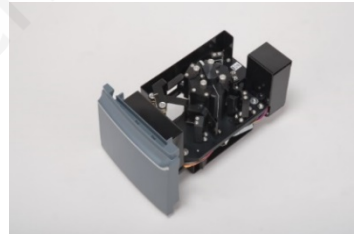
1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 UV-2600 主机 ISR-2600Plus 积分球附件



UV-2600



ISR-2600Plus

1.2 仪器参数

波长范围：380-780 nm

狭缝宽：5 nm

采样间隔：1 nm

1.3 样品



医用防护镜样品

2. 结果与讨论

2.1 测试样品的透过率数据

将医用护目镜裁剪到合适大小后，根据《GB/T 2410-2008 透明塑料透光率和雾度的测试》规定的方法二，使用分光光度计 UV-2600 及积分球附件 ISR-2600 Plus 测定了护目镜的透过率数据，从得到的透过率数据中选取需要的透过率数据见表 1。

表 1 护目镜透过率数据

波长 (nm)	透过率 (%)	波长 (nm)	透过率 (%)	波长 (nm)	透过率 (%)	波长 (nm)	透过率 (%)
380	70.124	490	96.684	600	98.212	710	96.048
390	83.054	500	96.150	610	98.375	720	95.427
400	89.865	510	95.979	620	98.589	730	94.780
410	93.413	520	95.766	630	98.612	740	94.247
420	95.583	530	95.620	640	98.455	750	93.666
430	96.825	540	95.918	650	98.401	760	93.300
440	97.645	550	96.225	660	98.101	770	92.849
450	97.939	560	96.510	670	97.814	780	92.406
460	97.861	570	96.934	680	97.416		
470	97.597	580	97.385	690	96.858		
480	97.052	590	97.776	700	96.462		

2.2 可见光透射比计算

根据《QB 2457-1999》等标准要求，光透射比是透射光通量与入射光通量之比，计算按照以下公式进行：

$$\tau_V = \frac{\sum_{\lambda=380}^{780} \tau(\lambda) V(\lambda) S_C(\lambda) \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=380}^{780} V(\lambda) S_C(\lambda) \Delta\lambda}$$

其中：

波长单位：nm

$\tau(\lambda)$ ：镜片的光谱透射比；

$V(\lambda)$: 明视觉光谱光视效率

$S_c(\lambda)$: 标准照明体C光源的相对光谱功率分布

$V(\lambda)*S_c(\lambda)$ 的值见表2.

表2 明视觉光谱光视效率与C光源的乘积

波长 (nm)	$V(\lambda)*S_c(\lambda)$	波长 (nm)	$V(\lambda)*S_c(\lambda)$	波长 (nm)	$V(\lambda)*S_c(\lambda)$	波长 (nm)	$V(\lambda)*S_c(\lambda)$
380	0	490	0.2384	600	0.5375	710	0.0014
390	0	500	0.3439	610	0.4223	720	0.0006
400	0.0002	510	0.4887	620	0.3188	730	0.0003
410	0.0009	520	0.6533	630	0.2215	740	0.0002
420	0.0037	530	0.8023	640	0.1459	750	0.0001
430	0.0124	540	0.925	650	0.0896	760	0.0001
440	0.0265	550	0.9941	660	0.0509	770	0
450	0.0447	560	0.995	670	0.0262	780	0
460	0.0701	570	0.9249	680	0.0136		
470	0.1070	580	0.8081	690	0.0062		
480	0.1635	590	0.6700	700	0.0030		

已知透过率为光谱透射比的百分率表达, 所以 $\tau(\lambda) = T\%/100$ 。

带入公式计算, 得到医用防护镜的透射比数据为 0.97, 大于 0.89 的标准要求, 判定该医用护目镜透射比测试结果满足要求。

3. 结论

岛津UV-2600拥有卓越的光学特性, 低杂散光等性能, 本文参照《GB 14866-2006 个人用眼护具技术要求》和《GB/T 2410-2008 透明塑料透光率和雾度的测试》标准, 使用岛津UV-2600及ISR-2600Plus 测试了医用护目镜的的透过率数据, 根据透过率数据计算可见光透射比可快速判定护目镜的质量。

2、玻璃表面强度评价

摘要：本文利用岛津公司的 AGS-X 电子万能试验机，配合特制环弯曲试验夹具，根据美国材料试验学会（ASTM C1499-01）标准要求，对玻璃进行环弯曲试验，测试玻璃的力学性能。试验证明，使用岛津公司特制玻璃环弯曲测量系统，可准确评价玻璃环弯曲性能。

关键词：环弯曲试验 玻璃 表面强度

近年来，使用玻璃的智能手机、平板电脑和其他移动设备越来越多。移动产品常受到弯曲、跌落和其他外力，因此移动产品的玻璃件必须足够强度与韧性。通常需评价两种强度，用不同的方法测量的。一种是边缘强度，通过三点（或四点）弯曲试验获得，切割制作玻璃样品时，切割表面会出现微观损伤（微裂纹），3点（或4点）弯曲试验强度取决于这些裂纹，换句话说，边缘强度可以称为断裂表面损伤程度的指标。另一种是表面强度，由环弯曲试验确定。在这种方法中，断裂开始于玻璃中心附近，因此没有切割表面的冲击。换句话说，表面强度可以称为玻璃表面本身强度的指标。针对此类试验，岛津公司设计与之相匹配的试验夹具。

本文介绍了一个应用实例：使用岛津公司特制环弯曲夹具，按美国材料试验学会制订的标准 ASTM C1499-01，对玻璃表面强度进行测试。

1. 实验部分

1.1 仪器

AGS-X 电子万能试验机 环弯曲测试夹具

1.2 分析条件

速度控制方式：横梁位移控制

试验温度：室温

弯曲加载试验速率：1mm/min

传感器容量：1KN

试样与夹具参数：详见下文

试验夹具：环形弯曲夹具（带防护门）

2. 试验夹具介绍

图1表示夹具的原理简单示意图，此夹具为了配合ASTM C1499-01设计，按照标准的相关要求，测量与夹具的精确规范有以下几点：环形尖端部分半径为样品厚度的0.5-1.5倍，负载环与支承环直径比在0.2-0.5之间，对于高强度 ($\sigma > 1$ GPa)，低弹性模量 ($E < 100$ GPa) 的被测物，建议将直径比设置为0.2。对于负载环与支承环需与水平面保持垂直，使用90°V块对正。为了观察玻璃裂纹是如何形成的，在测量之前将胶带粘到负载环上。

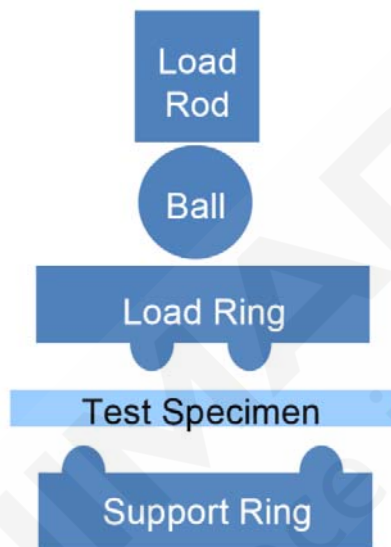


图 1. 试验夹具简单示意图

3. 结果与讨论

3.1 试验过程讨论

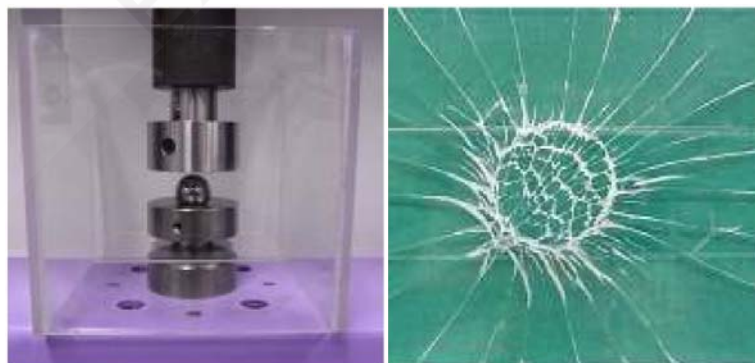


图 2. 试验加载过程

有图2中可以看出，由于使用了透明胶带粘在负载环上，当玻璃爆裂的一瞬间裂纹的形成被清楚地观察到。可以发现，在环弯曲加载的过程中断裂是开始与玻璃中间位置，并向外部延伸。

3.2 试验结果曲线

试验结果曲线如下图3，岛津公司AGS-X配套的TRAPEZIUMX软件编辑公式并计算出相应的环弯曲强度。其平均环弯曲强度为144MPa。

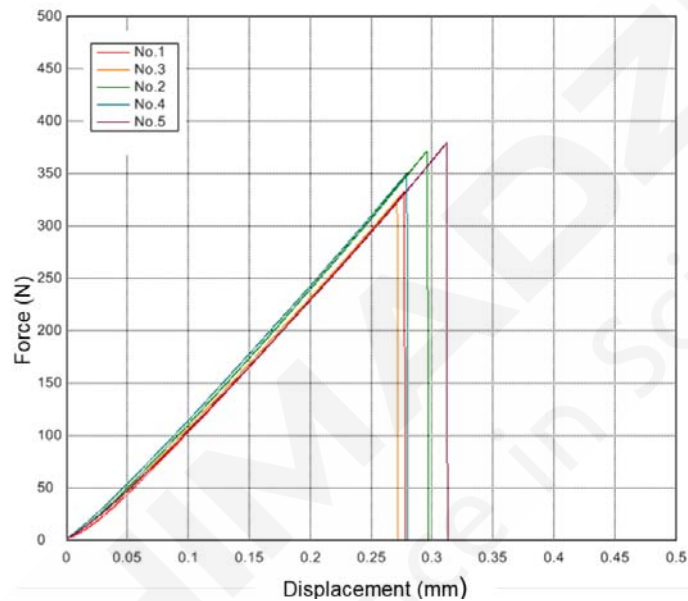


图3. 载荷-行程曲线

4. 结论

国内大部分厂商对玻璃表面强度测试时也参考 ASTM C1499-01，岛津公司可针对不同标准配置相应夹具，使得试验各方面的条件更贴合标准。对于本试验基于 ASTM C1499-01 标准设计的夹具能很好对应该实验，试验的高采样频率、灵敏的断裂检测，安全的实验条件与便利的试验结果操作能很好地满足玻璃表面强度测试这一试验。

3、手机外屏玻璃四点弯曲试验

摘要：本文参考《ASTM C158-02 Standard Test Methods for Strength of Glass by Flexure (Determination of Modulus of Rupture)1》（《ASTM C158-02 玻璃弯曲强度的标准测试方法（弹性模量的测定）1》）中的部分测试要求与手机外屏玻璃生产厂家的行业做法，使用岛津电子万能试验机 AGX-V 对手机外屏玻璃进行四点弯曲测试。试验证明，岛津 AGX-V 电子万能试验机配合岛津开发的玻璃四点弯曲夹具，可以满足手机外屏玻璃弯曲强度测试的要求。

关键词：万能试验机 手机外屏玻璃 四点弯曲试验

随之智能手机的问世与普及，对高强度，高耐磨性的化学钢化玻璃的需求越来越大，如康宁（Corning）公司的 Gorilla（大猩猩）玻璃，从第 1 代到第 7 代，每一代的性能均有改进与提高，此外，德国肖脱（Schott）研发的 Xensation Cover & Touch，旭硝子（AG）开发的 Dragontrail，电气硝子（NEG）Dinorex，以及国内企业也相继投入到手机盖板玻璃的研发与生产中。

智能手机外屏玻璃主要起保护手机触摸屏与显示器的作用，它是一种化学强化玻璃，其玻璃的原材料为特殊的钠硅酸盐玻璃材料（通过钠钾离子交换来提升强度，达到玻璃强化的目的，具有耐冲击性、它们的 DOL 抗冲击值可以达到 50um，cs 值可达到 500mpa 的表面硬度得到显著提升）。手机屏幕是有很多零件组成，其中还包含着大量的电路，所以目前只有玻璃是最适合做手机屏幕面板的材料。为了让手机保持轻薄，手机外屏玻璃在越做越薄的同时，对本身强度的要求也越来越高。

手机外屏玻璃对力学强度的基本要求主要为：弹性模量，玻璃最大强度，玻璃最大应变，维氏硬度，断裂韧性等，通过四点弯曲试验，可以获取手机外屏玻璃的弯曲弹性模量，玻璃最大弯曲应力与应变等数据，在评估其抗弯曲能力上具有重要意义。

1. 实验部分

1.1 仪器与夹具

AGX-V 100N 电子万能试验机

岛津玻璃四点弯曲夹具

TRAPEZIUM V 软件（单一试验四点弯曲）



图 1. 手机外屏玻璃

1.2 分析条件

试验温度：室温 20°C 左右

载荷传感器：10KN（0.5 级）

试验夹具：玻璃四点弯曲夹具

试验速率：10mm/min

1.3 样品及处理

测试试样为 2 款常见手机外屏玻璃，无需加工，可直接放在夹具上测试。



图 2.使用玻璃四点弯曲夹具进行试验



图 3.手机外屏玻璃试样

表 1. 试样信息

试样名称	试样数量	厚度	试样宽度
试样 1	2	0.67mm	71.90mm
试样 2	3	0.77mm	63.80mm

2 拉伸试验介绍

参考《ASTM C158-02 Standard Test Methods for Strength of Glass by Flexure (Determination of Modulus of Rupture)1》(《ASTM C158-02 玻璃弯曲强度的标准测试方法 (弹性模量的测定) 1》) 中的部分测试要求与手机外屏玻璃生产厂家的行业做法,将岛津玻璃四点弯曲夹具上跨距调整为 25mm,下跨距调整为 50mm,将手机外屏玻璃放在下支辊中间,设定预加载为 1N,以 10mm/min 的速度施加弯曲载荷直到试样断裂试验结束。

3.结果与结论

3.1 弯曲强度试验结果与分析

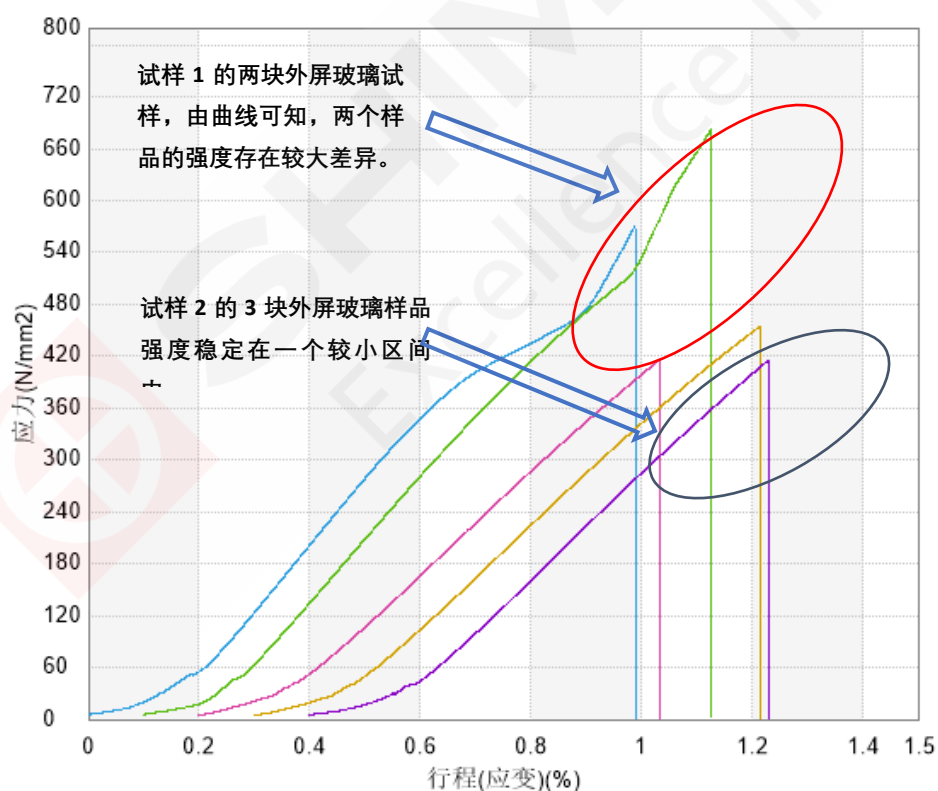


图 4.弯曲测试获取的应力-应变曲线

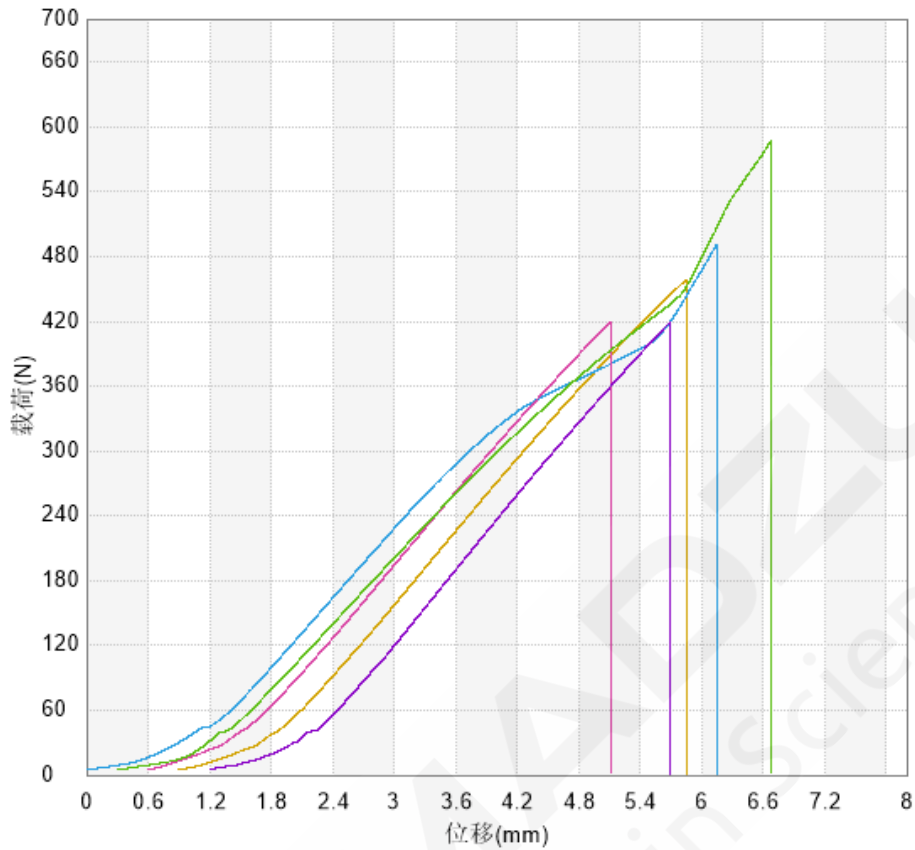


图 5.弯曲测试获取的载荷-位移曲线

表 2. 测试结果

试样名称	最大载荷 N	最大应力 N/mm ²	最大行程应变%
1_1	491.43	570.98	0.99
1_2	587.18	682.22	1.03
2_1	419.58	415.95	0.83
2_2	458.68	454.72	0.91
2_3	418.91	415.29	0.83

观察以上的曲线与数据，客户可以获取所需的载荷-位移曲线与应力-应变曲线作为直观的检测参照，观察 2 组试样的曲线，同组试样的形态保持了一致。试样 1 的 2 个样品强度偏差较大，而试样 2 的外屏玻璃强度分布在一个比较接近的范围内，且弯曲行程应变也比较接近。

4.结论

综上所述，参考《ASTM C158-02 Standard Test Methods for Strength of Glass by Flexure (Determination of Modulus of Rupture)1》（《ASTM C158-02玻璃弯曲强度的标准测试方法（弹性模量的测定）1》）中的部分测试要求与手机外屏玻璃生产厂家的行业做法，使用岛津电子万能试验机AGX-V 对手机外屏玻璃进行四点弯曲测试能够准确获取手机外屏玻璃的最大弯曲应力与应变等数据，并获取稳定可靠的测试曲线，这对手机外屏玻璃的开发与工艺改进都具有重要的参考意义与价值。



4、医用硼硅玻璃安瓿瓶折断力试验

摘要：本文介绍了岛津 AGS-X 电子万能试验机，遵循《YBB00332002 低硼硅玻璃安瓿》和《YBB00322005-2 中硼硅玻璃安瓿》两部标准，对安瓿瓶折断力测试。本试验适用于医用硼硅玻璃安瓿质量控制、产品性能调和等方面的应用。

关键词：AGS-X 安瓿瓶 折断力

安瓿瓶的性质稳定，不易与药品发生反应，阻隔性能好，可以有效隔绝空气和水分的渗透，并且具有良好的透光性、耐高温性，因此是当前水针剂包装的主要形式之一。现如今随着直接接触药品的包装材料和容器相关标准的规范化，药包材的产品质量也备受药企等相关行业的关注。安瓿折断力是指将安瓿瓶颈与瓶身分开所施加的力值，力的大小对安瓿折断操作方面有着密切的关系。可见折断力不仅是安瓿本身质量的构成要素，而且对药品质量和用药安全造成重要影响。

1. 实验部分

1.1 仪器

AGS-X 1000N 电子万能试验机

1.2 分析条件

试验类型：三点弯曲试验

试验温度：25℃

负荷传感器容量：1000N

夹具：安瓿瓶折断力夹具

试验力精度：显示值的±0.5%

软件：单一软件

试验速度：10mm/min

2. 实验介绍

2.1 试验方法

将下夹具的跨距调整到 36mm，调整下夹具一侧支座的高度，以便安瓿瓶试样的中心轴保持水平。然后将安瓿瓶（5ml）放置到下夹具上，设置试验速度（10mm/min），开始试验。仪器折断装置开始以试验速度匀速下压，直到安瓿瓶折断，试验结束。



图1. 试样示意图

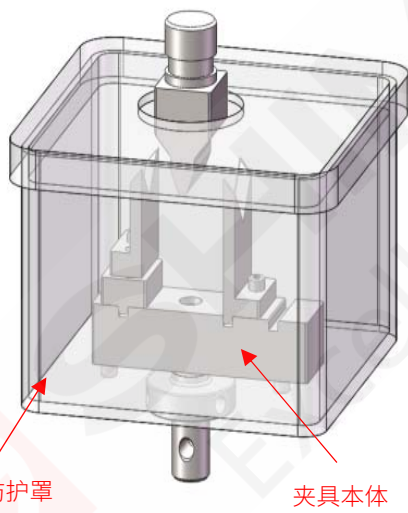


图1. 夹具示意图



图2. 实际样品测试图

2.2 试验结果

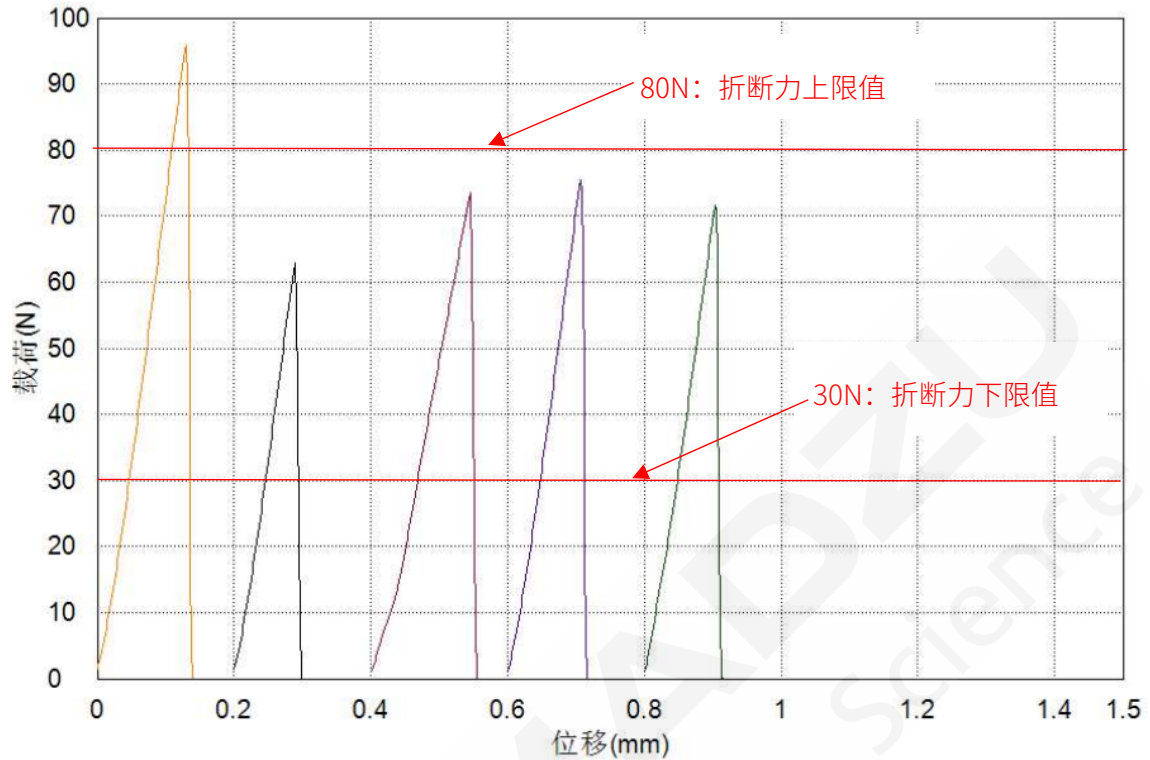


图3.试验曲线

表1.测试结果

试样	折断力
1	95.82
2	62.96
3	73.62
4	75.56
5	71.66
平均值	75.90

根据测试标准要求，5ml安瓿瓶的折断力上限值为80N，下限值为30N，通过观察图表我们可以看到除第一个试样不合格外，其余都合格，且安瓿瓶断口处平整。

3. 结论

综上所述，使用岛津 AGS-X 电子万能试验机，配合岛津非标特制夹具，可以满足标准《YBB00332002 低硼硅玻璃安瓿》和《YBB00322005-2 中硼硅玻璃安瓿》标准规定的要求，获取稳定测试曲线，同步性高，在安瓿瓶的研究与质量控制中能提供可靠的数据。

5、中空玻璃球压缩试验

摘要: 本文介绍使用岛津 MCT-W500 微小压缩试验机进行中空玻璃球试样压缩的示例。该示例主要测试无机填充材试样压缩强度。

关键词: MCT 压缩试验机 中空玻璃球 压缩试验

工业制造中，出于各种目的，经常将无机填充材料，如碳酸钙或滑石粉，混合到塑料和橡胶制品中，用来增加功能性（例如提高收缩性、耐热性和机械强度）和降低成本。由于这些无机填充材料比塑料和橡胶材料具有更大的比重，有增加了产品重量的缺点。

中空玻璃珠解决了上述无机填料的比重大的问题，又能确保此轻质产品具有隔热、保湿等新的独特功能，近年来得到广泛应用。但是，必须注意防止空心玻璃珠在混合、使用时破碎，因此必须确定其强度。下面将介绍一个使用“MCT-W500 微小压缩试验机”对中空玻璃珠进行压缩试验的示例

1. 实验部分

1.1 仪器信息

岛津 MCT-W500 超微小压缩试验机



图 1. MCT-W500 微力压缩试验机（带侧边观察套件）

1.2 分析条件

试验温度：室温 20°C左右

1.3 样品及处理

表 1. 试样信息

试样种类	中空玻璃球	
试样名称	A	B
试样球径	45-55um (标称值)	
试样颗粒形状	球体	

表 1 显示了本试验中使用的两个空心玻璃珠试样（试样 A 和试样 B）的规格和尺寸。

2. 试验介绍

表 2 试验条件（压缩加载条件）

上压头直径	200 μ m 平压头（金刚石端子）
测试类型	压缩试验
最大载荷	196mN
加载速率	12.912mn/sec
保载时间	0 秒

使用 MCT-W500 超微小压缩试验机（图 1），和表 2 中列出加载条件进行压缩试验。将中空玻璃球试样分散在下压盘上，每次压缩测试在一个珠子上进行。在加载过程中记录了载荷和上压头位移值（位移量）。同时，通过系统提供的侧边观察套件从标本侧边获取观察图像。图 2 示出了一个压缩原理图，以恒定速率向试样施加高达 196 mN 的力。

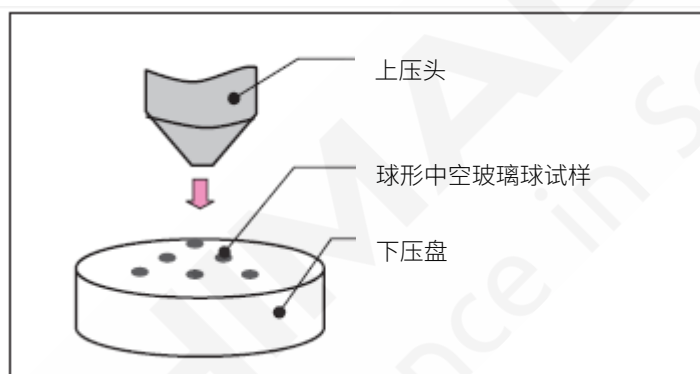


图 2. 压缩测试原理图

2. 试验结果

表 3 列出了根据试验数据计算得出的每个试样机械性能值。

表 3. 试验结果

试样名	破断载荷 (mN)	粒径 (μ m)	破断应力 (MPa)
A	25.005	53.110	7.901
B	48.957	51.100	16.710

$$St = 2.8P/\pi d^2$$

St : Breaking strength [N/mm² or MPa]

P : Breaking force [N]

d : Particle size [mm]

*参考文献：《日本矿冶研究所学报》第 81 卷（1965 年），Hiramatsu, Oka, Kiyama

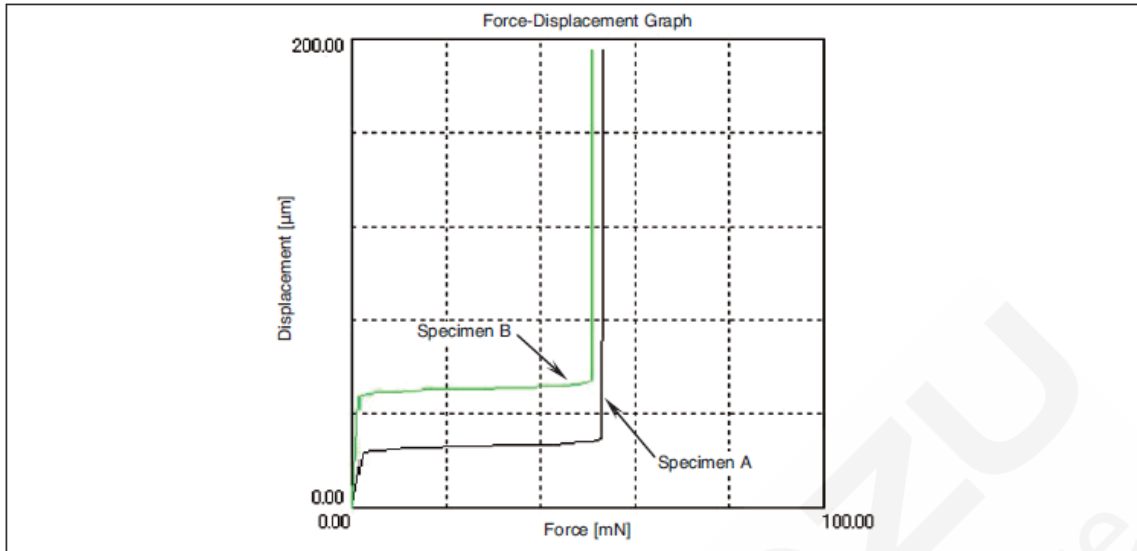


图 3. 试验结果

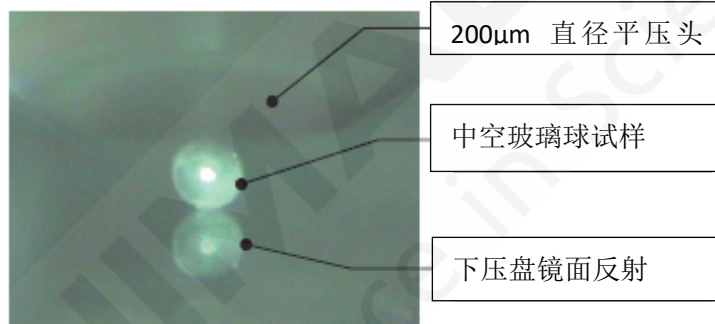


图 4. 试样观察图像示例

图 4 显示了在由侧部观察套件所拍摄的载荷期间观察到的图像的示例。

4. 结论

综上所述，使用MCT-W500微小压缩试验机，配合岛津侧部观察套件，可以获取比较全面稳定的中空填充试样的压缩测试数据、力学曲线和图像。这对于工业制造中，中空无机材料和塑料或橡胶填充的产品研究与质量控制非常重要，并可用于类似材料的测试与研究。

6、玻璃纤维增强塑料的三点弯曲试验

摘要：玻纤增强型塑料广泛应用于电工绝缘领域、建筑领域、生物医学领域等生活中方方面面。其中，使用环氧树脂作为基体与增强材料（一般使用纤维与织物等）复合而成的复合材料，使用更为广泛。本试验参考《GB/T 1449-2005 纤维增强塑料弯曲性能试验方法》对玻纤板进行三点弯曲试验，测试其弯曲模量。

关键词：玻璃钢 玻纤增强型塑料 弯曲性能

玻纤增强型塑料作为复合材料的一种，也被称之为“玻璃钢”，因其独特的性能优势，在航空航天、铁道铁路、装饰建筑、家居家具、建材卫浴和环卫工程等等相关行业中得到了广泛应用。

玻纤塑料作为一种玻纤增强型塑性，其强度较高。测试玻璃纤维样品弯曲模量等参数，若是使用横梁位移测试其挠度，则机架的刚性、连接件与夹具之间间隙都会对挠度计算有影响，存在较大的系统性误差。若要获取精确的挠度变形数据，则必须使用位移测量装置。本试验参考标准《GB/T 1449-2005 纤维增强塑料弯曲性能试验方法》，使用AGS-X 10kN试验机进行三点弯曲试验，使用高精度位移计测试其试验过程中挠度变化，获得其弯曲应力与弯曲模量等数据。

1. 实验部分

1.1 仪器

AGS-X 10kN 塑料三点弯曲夹具 挠度计

1.2 试验条件

样品名称：玻纤增强型塑料	10mm/min 横梁速度
样品数量：3 组	传感器容量：10kN
试验温度：室温	位移计主要参数：量程 10mm、分辨率 0.1um
试验类型：塑料三点弯曲试验	
试验速度：2mm/min;卸下位移计后使用	

2. 试验介绍

本试验使用 AGS-X 10kN 万能试验机，标准塑料三点弯曲夹具。位移测量装置使用三丰位移计，使用分段速率测试：2mm/min 测试弹性模量，样品屈服后，切换到 10mm/min 速度测取断裂载荷与变形。本试验使用了高精度位移测量装置，可以精准测量试验过程的样品挠度变化。

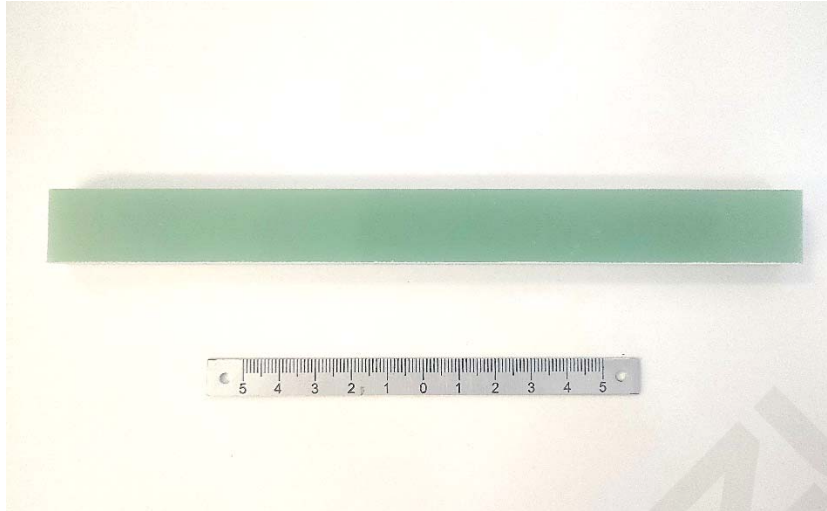


图 1. 样品尺寸图片

表 1. 样品尺寸数据

样品	厚度 (mm)	宽度 (mm)	跨距长度 (mm)
标准玻纤样品	10.32	19.89	160

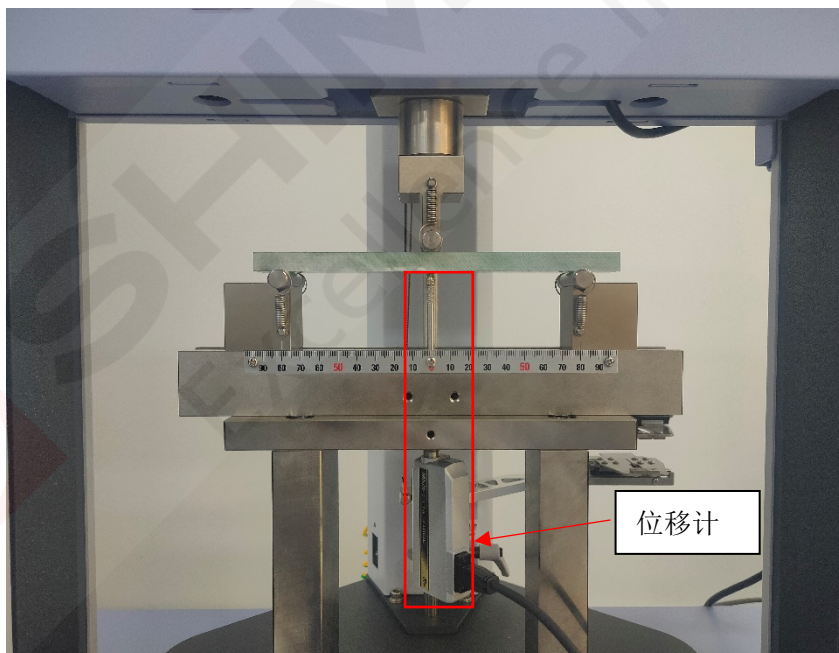


图 2. 试验过程图片

3. 试验结果

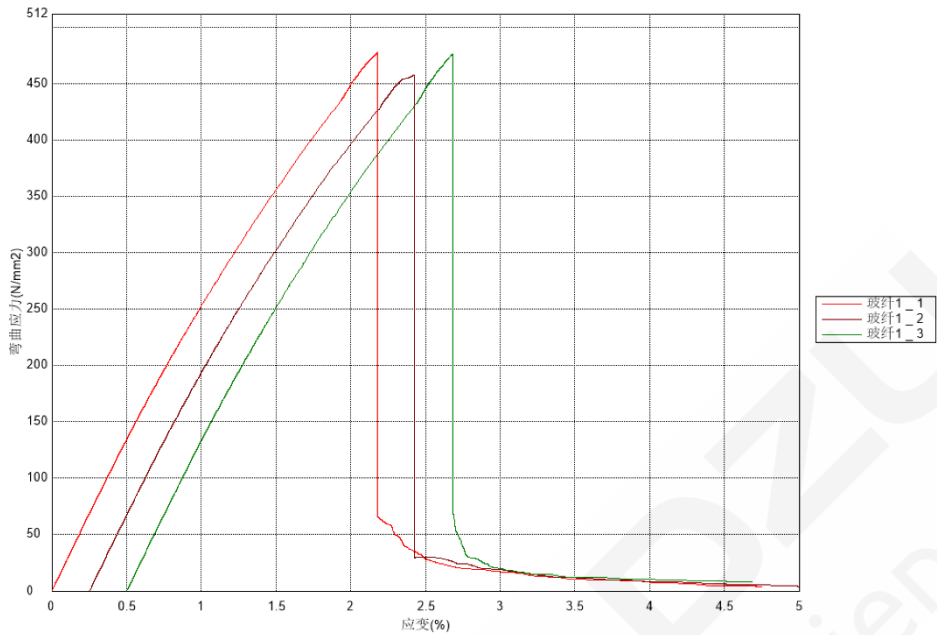


图 3. 弯曲应力-应变曲线结果图像 (重叠绘图)

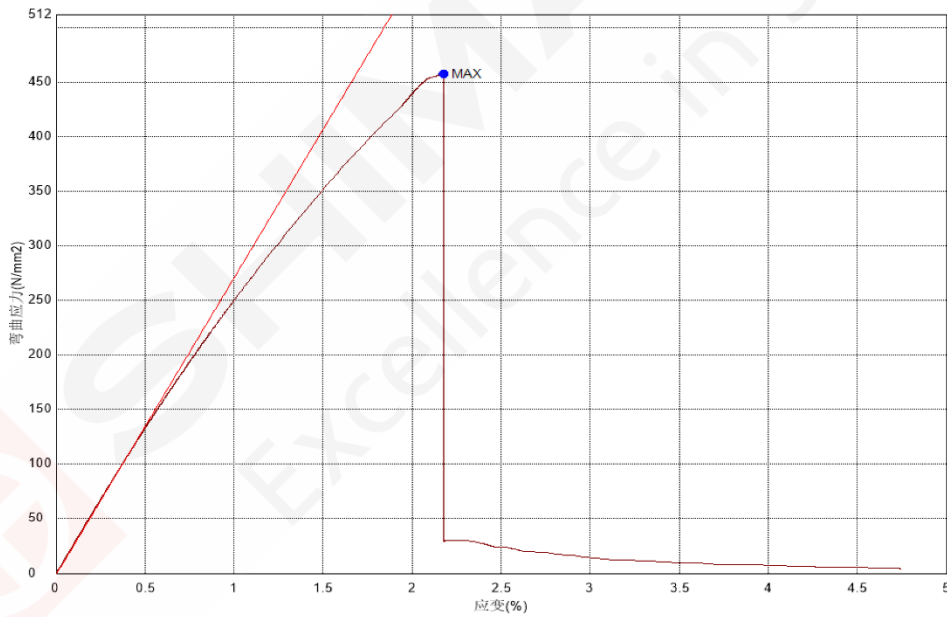


图 4. 弯曲应力-应变曲线结果图像 (弹性模量线 玻纤 1-2)

表 2. 试验数据结果

	最大弯曲强度 (Mpa)	弹性模量(GPa)
	Max	应变 0.05%-0.25%
玻纤样品 1	477.555	27.441
玻纤样品 2	457.639	27.215
玻纤样品 3	476.322	27.277

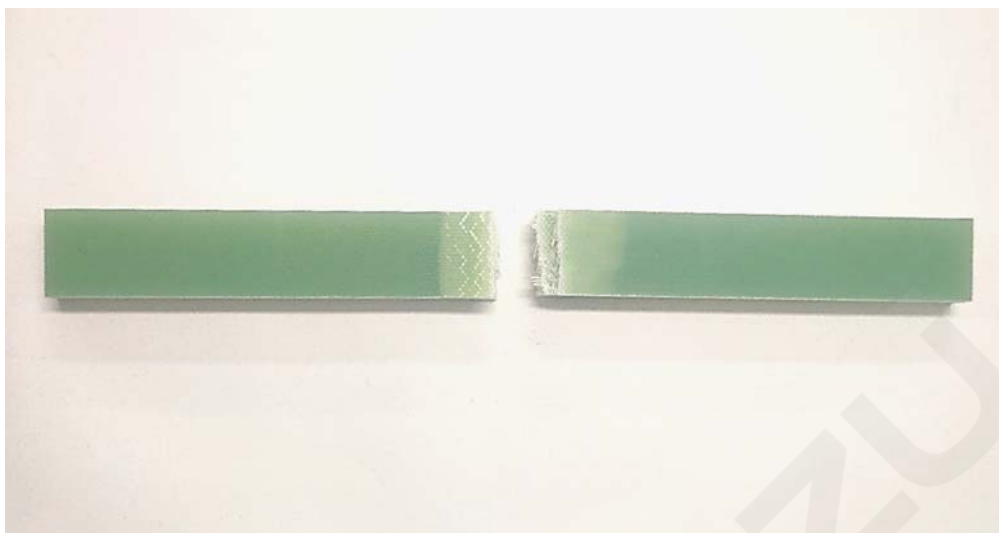


图 5. 样品断裂后图片

由试验结果图像与数据可以看出，样品最大弯曲强度存在一定差异，其中样品 1-2 的弯曲强度小于样品 1-1 与 1-3。试验的弹性模量根据标准要求，使用给定的弯曲应变 0.05%-0.25% 对应的应力进行计算，获得各个样品的弯曲模量。可以发现各个样品弯曲模量重相差较小、复性高、数据稳定，也表明整套测试系统稳定、可靠。

4. 结论

岛津 AG 系列电子万能试验机搭配高精度位移计，对玻纤塑料板进行三点弯曲试验，测试其弹性模量、最大弯曲应力等力学性能。试验结果表明，岛津试验机可以满足这类样品的试验要求，数据稳定有效。

7、玻璃纤维 PCB 基板的拉伸试验

摘要：玻纤增强型塑料广泛应用于电工绝缘领域、建筑领域、生物医学领域等生活中方方面面。其中，目前大部分的 PCB 基板都会采用玻璃纤维层压增强型塑料。本试验参考《GB/T 1040-2018 塑料 拉伸性能的测定》对玻纤板进行拉伸试验，测试其拉伸性能。

关键词：PCB基板 玻纤增强型塑料 拉伸性能

玻纤PCB基板也称为环氧板、玻纤板、FR4、纤维板等，它是环氧树脂作粘合剂，同时用玻璃纤维布作增强材料。这种电路板工作温度较高，受环境影响很小、在双面PCB经常用这种板，但是价格相对复合PCB基板价格贵,常用厚度1.6MM。

玻纤PCB板作为一种玻纤增强型塑性，其拉伸强度较高，且有一定脆性。直接使用楔形夹具进行夹持容易断在夹口位置。本试验参考标准《GB/T 1040-2018 塑料 拉伸性能的测定》，使用乙基强力胶水粘贴上受试样品，制成端柄。使用AGX-V 100kN试验机进行拉伸试验，测试其抗拉强度与弹性模量等拉伸试验数据。

1. 实验部分

1.1 仪器

AGX-V 100kN 楔形夹具 epsilon3542 引伸计

1.2 试验条件

样品名称：玻纤板材

试验速度：0.5mm/min（引伸计测应变阶段）

样品数量：1组

试验温度：室温

传感器容量：100kN

试验类型：塑料拉伸试验

2. 试验介绍

本试验使用 AGX-V 100kN 万能试验机，搭配 100kN 气动楔形夹具进行夹持。位移测量装置使用 epsilon3542-75mm 标距引伸计。测试速度使用 0.5mm/min 进行测试。为了避免拉伸时由于材料本身的脆性断裂容易断裂在夹口处，所以需要使用被测试样粘贴在端部制成端柄进行拉伸试验。



图 1. 样品尺寸图片

表 1. 样品尺寸数据

样品	厚度 (mm)	宽度 (mm)	测试标距长度 (mm)
铝样品	1.58	23.88	75

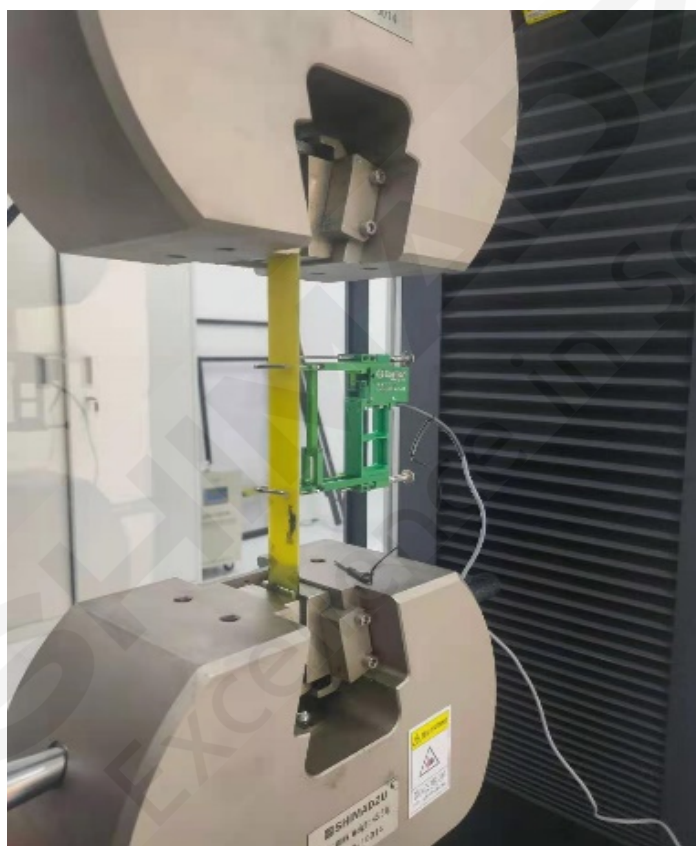


图 2. 试验过程图片

3. 试验结果

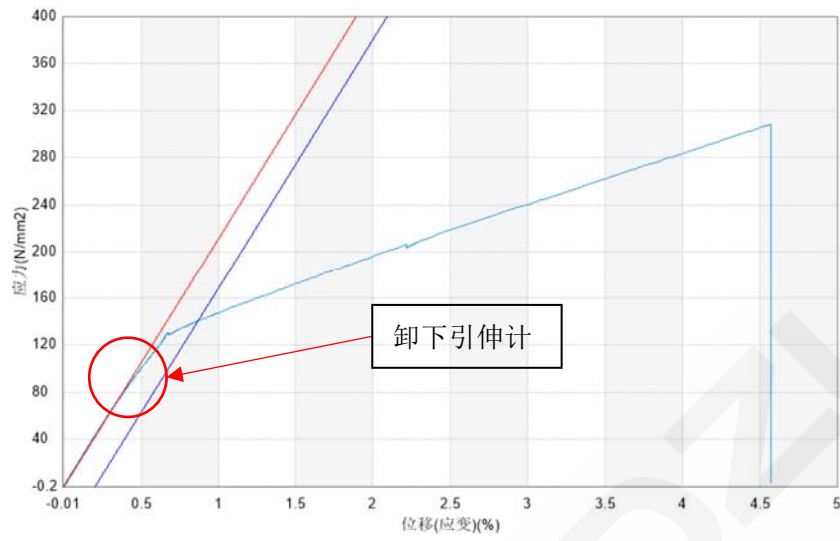


图 3. 应力-应变曲线结果图像

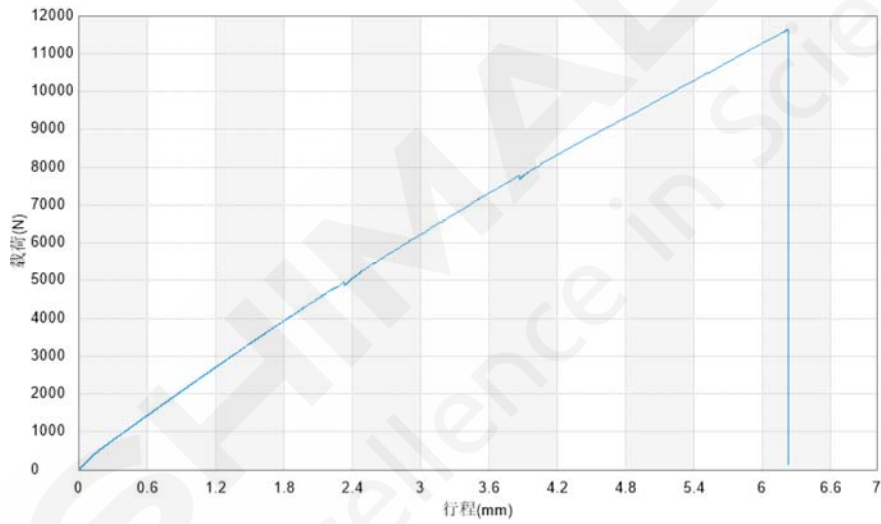


图 4. 载荷-行程曲线

	抗拉强度 (Mpa)	弹性模量(GPa)	屈服强度 (Mpa)
	Max	应变 0.05%-0.25%	Rp _{0.2}
玻纤样品	308.258	21.178	136.944

表 2. 试验数据结果



图 5. 试验断裂后图片

4. 结论

岛津 AG 系列电子万能试验机搭配 epsilon3542 引伸计，对玻纤 PCB 基板进行拉伸试验，测试其弹性模量、抗拉强度等力学性能。试验结果表明，岛津试验机可以满足这类样品的试验要求，使用 100kN 的气动楔形夹具能够保证样品夹持不打滑，数据稳定有效。



八、玻璃中重金属检测及大气污染物排放检测

主要包括玻璃重金属、杂质及可迁移元素如镍、锡、铅、汞、镉、砷等元素分析，以及大气颗粒物、大气排放污染物分析等。

主要仪器及特点：

仪器	特点	仪器图片
能量色散型 X 射线荧光光谱仪 (EDX-7000)	<ol style="list-style-type: none"> 1) 宽广的元素和浓度测量范围：$_{11}\text{Na}$-$_{92}\text{U}$；ppm-100% 2) 大气/真空/充氮氛围切换，广泛适用于各种样品状态 3) 多种尺寸准直器，灵活对应大型样品和微小异物 4) 多种滤光片，应对多元素高灵敏度分析 5) 专利背景 FP 法，可提升少量有机物样品的准确度 	
扫描型 X 射线荧光光谱仪 (XRF-1800)	<ol style="list-style-type: none"> 1) 稳定耐用的保护功能，屏蔽外部干扰和影响 2) 精密的气体控制系统，P10 气体耗量低至 5ml/min 3) 可实现 250um 微区分析 4) 超高速扫描，可进行简单而快速的定性定量分析 5) 利用高次线解析可以进行准确的定性定量分析 <p>配置有高分子薄膜的膜厚测定与无机成分分析的背景基本参数</p>	
原子吸收分光光度计 (AA-6800)	<ol style="list-style-type: none"> 1) 出色的安全防护技术 2) 高效稳定的火焰分析 3) 出色灵敏度的石墨炉分析 4) 可配备高灵敏度长寿命的高性能空心阴极灯 5) 火焰石墨炉原子化器灵活切换 	
电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICPE-9800)	<ol style="list-style-type: none"> 1) 低运行成本：可使用工业氩气；迷你炬管保证分析能力同时节省一半以上的氩气消耗；ECO 节能模式 2) 真正的全谱型 ICP：100 万像素 CCD 检测器；测试完成后可以用测试元素的谱线进行重新分析 3) 智能化软件保证分析无忧：分析方法开发智能助手；测试结果诊断智能助手 4) 高稳定性：独特的无需蠕动泵进样和排废液有效消除泵老化对稳定性的影响；以及真空光室减少氩气消耗亦可提高光室稳定性，同时对于 S,P,B,As 等元素的测定具有更高的灵敏度和抗干扰能力 	
三重四极杆型气相色谱质谱联用仪 (GCMS-TQ8050 NX)	<ol style="list-style-type: none"> 1) 搭载全新超增益检测器，配合全时三重降噪技术，为您提供“阿克级” (10^{-18}) 定量分析 2) 拥有高灵敏度，降低了长期运行成本和维护频率 3) 高质量分辨率进一步分离排除基质干扰，开启定量分析的全新应用领域 	
挥发性有机物在线监测系统 (HIC-ESP)	<ol style="list-style-type: none"> 1) 高灵敏度和可靠性 2) 紧凑的设计，开拓了实验室空间 3) 整个工作流程种提供了全面支持和易用性 	

1、包装材料中有害元素的 X 射线荧光筛选分析

摘要：根据欧盟《包装及包装废弃物94/62/EC指令》规定，包装物及包装废弃物中镉(Cd)、铅 (Pb)、汞 (Hg) 及六价铬的浓度值总和不得大于一定的限值。岛津EDX-LE Plus 能量色散型X射线荧光光谱仪能够方便快捷地对包装物及包装废弃物中镉(Cd)、铅 (Pb)、汞 (Hg) 及总铬 (TCr) 进行快速无损的筛选分析，无需化学前处理。

关键词：EDX- LE Plus 能量色散型 X 射线荧光光谱仪 包装及包装废弃物中有害元素筛选分析

欧盟《包装及包装废弃物94/62/EC指令》定义：“包装物”是指同任何性质的任何材料制成的所有产品，它们用来容纳、保护、搬运、交付的提供商品，其范围从原材料加工在的商品，从生产者到使用者或消费者。用于相同用途的“不可回收”的物品也应视为包装物。“包装废弃物”是指75/442/EEC指令中对“废弃物”的定义所涉及的任何包装物或包装材料，生产的剩余物不包括在内。欧盟《包装及包装废弃物94/62/EC指令》规定：包装物及包装物成分中镉 (Cd)、铅 (Pb)、汞 (Hg) 和六价铬 (Cr^{6+}) 的浓度值总和在第22条第一款所述日期3年之后不得大于 250×10^{-6} (质量比，即250mg/kg)，在第22条第一款所述日期5年之后不得大于 100×10^{-6} (质量比，即100mg/kg)。

岛津EDX- LE Plus 能量色散型X射线荧光光谱仪，采用新型硅漂移检测器 (SDD)，实现了高灵敏度、高分辨率的分析要求，能够对包装物及包装废弃物中镉(Cd)、铅 (Pb)、汞 (Hg) 和总铬 (TCr: TCr合格则 Cr^{6+} 合格) 进行快速无损的筛选分析，操作简单，方便快捷，无须化学前处理。

1. 实验部分

1.1 仪器：

岛津 EDX-LE Plus 能量色散型 X 射线
荧光光谱仪。



图 1. EDX-LE Plus

1.2 分析条件

氛围：大气

DT(%): 30

电压 (kV): 50

滤光片：1#, 3#, 4#

电流 (uA): 自动

分析时间(s): 100

2. 样品前处理

块状样品直接分析，疏松样品压紧压实后直接分析。

3. 结果与讨论

3.1 工作曲线

由于包装材料多为纸质、木质、塑料等，基体都属于轻基体，与塑胶材料的比重接近，所以使用塑胶标样制作校准曲线。

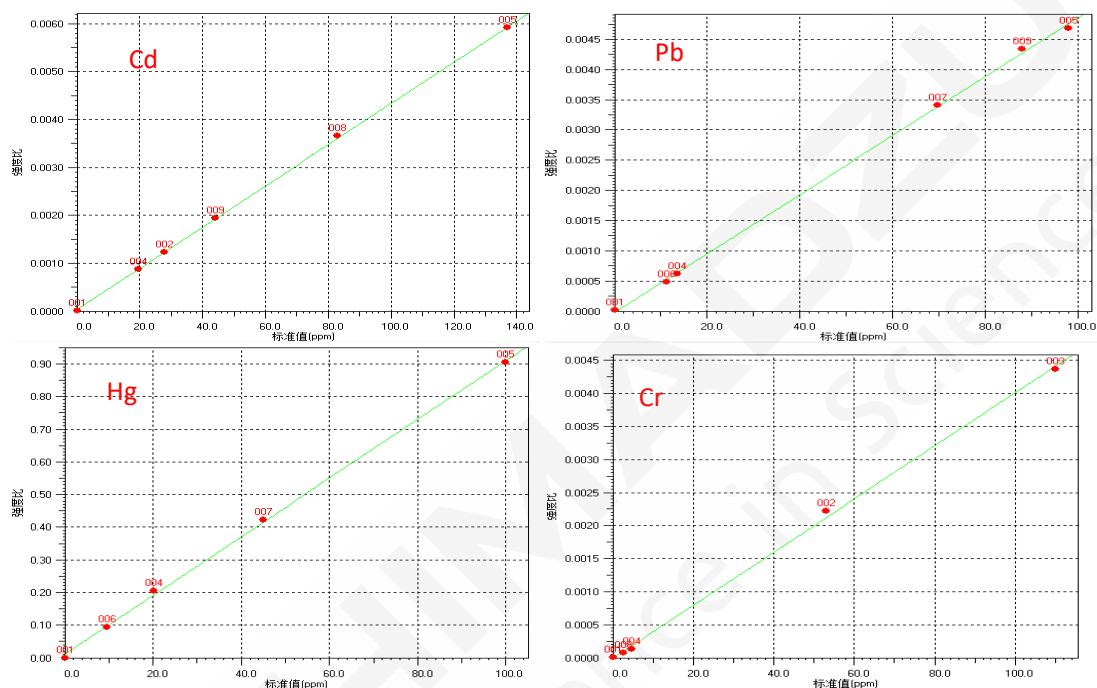


图 2. 元素校准曲线

3.2 元素检出限

连续 10 次分析空白样品，空白样品的 3 倍标准偏差即为检出限。

表 1. 元素的检出限 单位: mg/kg

元素	Cd	Pb	Hg	TCr
检出限	1.5	0.9	0.3	2.4

3.3. 复重性和精确度分析

连续10次分析样品的精确度和复重性。

表 2. 精确度和复重性 单位: mg/kg

元素	Cd	Pb	Hg	TCr
10 次平均值	26.2	56.5	55.4	52.2
CV(%)	7	1.6	1.2	1.9
参考值	28	52	53	50

3.4. 实际样品对照分析

表 3. 实际样品对照分析

单位: mg/kg

元素	Cd	Pb	Hg	TCr
样品 1	ND	5.5	ND	4.3
参考值	<2	4.8	<2	4.5
样品 2	ND	2.5	ND	2.4
参考值	<2	<2	<2	<2
样品 3	19.8	13.1	3.5	21.6
参考值	19.6	13.6	4.64	20.2

说明: 1) ND: 表示没有检测到; 2) <: 表示小于检出下限。

4. 结论

岛津EDX-EDX- LE Plus能量色散型X射线荧光光谱仪能够对包装物及包装废弃物中镉(Cd)、铅(Pb)、汞(Hg)和总铬(TCr)进行快速无损的筛选分析,操作简单,方便快捷,无须化学前处理。以上塑胶校正曲线适用于非金属类包装物及包装废弃物的有害元素快速筛选分析。

2、ICPMS-2030测定玻璃药包材中浸出金属元素含量

摘要：参考YBB00172005-2015《药用玻璃砷、锑、铅、镉浸出量限度》，采用4%乙酸在 $98\pm 1^{\circ}\text{C}$ 浸泡药用玻璃 $120\pm 2\text{min}$ ，使用岛津ICPMS-2030型电感耦合等离子体质谱仪直接测定了4%乙酸浸泡液中的As、Ba、Cd、Cu、Pb、Sb和Se 7种可迁移元素含量。实验结果表明，该方法具有分析速度快，操作简单，灵敏度高，检出限低（ $0.009\sim 0.315\ \mu\text{g/L}$ ），精密度好（ $\text{RSD}<5.5\%$ ），加标回收率在 $91\sim 110\%$ 之间，该方法可适用于药用玻璃包材中金属元素浸出量的测定。

关键词：药用玻璃 ICPMS-2030 迁移量

玻璃药包材化学稳定性高，耐药物腐蚀性，与药物相容性好。同时卫生安全，无毒无异味，吸收小，可回收利用成本低。YBB00172005-2015《药用玻璃砷、锑、铅、镉浸出量限度》中明确规定了元素测定金属元素的限度及相应的前处理方法，根据YBB00372004-2015《砷、锑、铅、镉浸出量测定法》测试浸出元素，其中砷、锑采用紫外法，铅、镉采用原子吸收法。

ICPMS测定快速、灵敏度高等优点备受测试者的青睐。本文采用岛津电感耦合等离子体质谱仪ICPMS-2030，建立了玻璃药包材中溶出的砷、钡、镉、铜、铅、锑和硒的ICP-MS测定方法，该方法具有检出限低、灵敏度高、线性范围宽、基体效应小、准确度和精密度高、简便快捷、可同时多元素分析等优点。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿为塑料材质，使用硝酸溶液（1+1）浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HNO_3 为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

根据YBB00372004-2015将玻璃药包材清洗干净，再用超纯水漂洗多次，放入干燥箱中干燥，取出后冷却至室温；并用4%醋酸溶液灌装至满口容量的99%， $98\pm 1^{\circ}\text{C}$ 蒸煮2小时，冷却后取出，溶液即为供试品溶液。

1.4 仪器参数

等离子体参数：

高频功率：1.2 kW

辅助气流速：1.1 L/min

矩管类型: Mini
 雾化室: 旋流
 采样深度: 5.0 mm
 等离子体气流速: 8.0 L/min

载气流速: 0.7 L/min
 雾化器类型: 同心
 雾室温度: 5°C
 高频频率: 27.12 MHz

碰撞池参数:

碰撞气种类: He
 池电压: -21 V

碰撞气流速: 6.0 mL/min
 能量过滤器电压: 7.0 V

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

使用4%乙酸配制As、Ba、Cd、Cu、Pb、Sb和Se的标准溶液。配制浓度如表1所示。取适量内标单元素储备液或内标多元素储备液，用2%硝酸溶液配制成合适浓度的多元素内标使用液。采用在线内标添加法测试。

表 1. 7 种金属元素标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(μg/L)			
		STD1	STD2	STD3	STD4
As	75	0	1	2	10
Ba*	137	0	5	20	60
Cd*	114	0	1	5	10
Cu	65	0	1	5	10
Pb*	207	0	1	5	10
Sb	123	0	5	20	60
Se*	78	0	5	20	60

注: *为采用氦气碰撞模式.

2.2 元素标准曲线

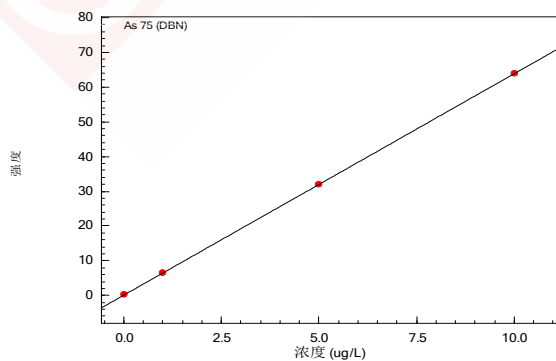


图1 As元素的标准曲线 $r=0.99999$

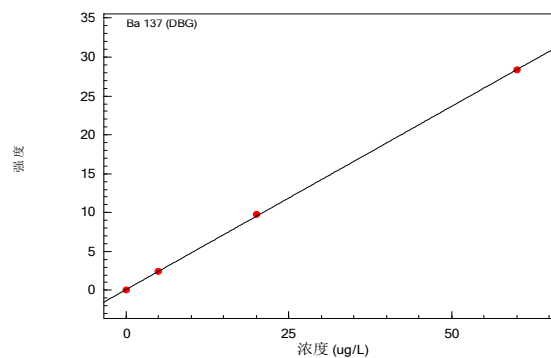


图2 Ba元素的标准曲线 $r=0.99995$

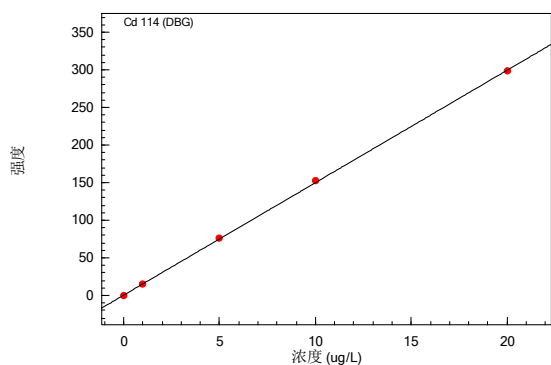


图3 Cd元素的标准曲线 $r=0.99995$

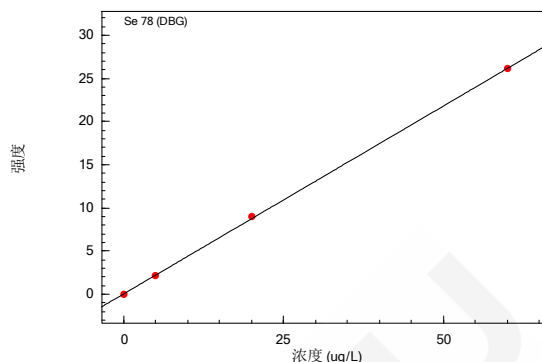


图4 Se元素的标准曲线 $r=0.99990$

2.3 部分元素质量轮廓图

质谱分析存在着同量异位素干扰、多原子离子干扰、难熔氧化物干扰、双电荷离子干扰和基体干扰等多种类型的干扰因素。ICPMS-2030的八极杆碰撞池通过引入氦气碰撞，可以有效地消除多原子离子干扰、难熔氧化物干扰和双电荷离子干扰等。当分析结果异常，需要经验去识别甄别时，岛津LabSolutions ICPMS软件具有独特的“诊断助手”功能，可根据各元素的质量灵敏度、等效背景浓度、干扰情况等因素综合判断，对结果做出“Best”，“Good”和“NG”的判断，并给出相应的诊断依据，可大大提高分析效率并保证分析结果的准确性。

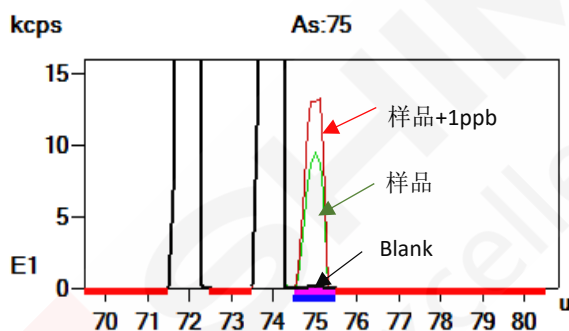


图5 As元素质量轮廓图

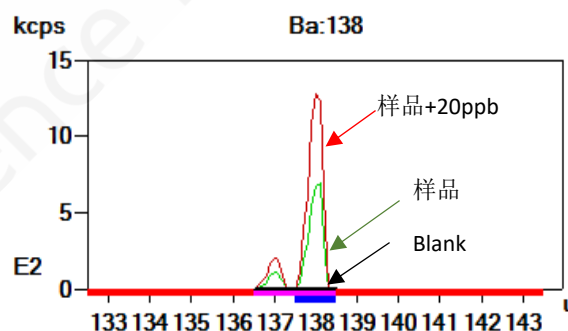


图6 Ba元素质量轮廓图

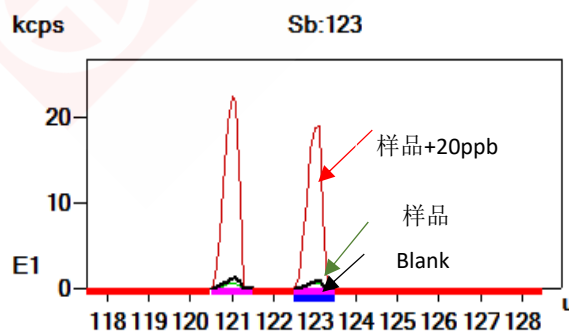


图7 Sb元素质量轮廓图

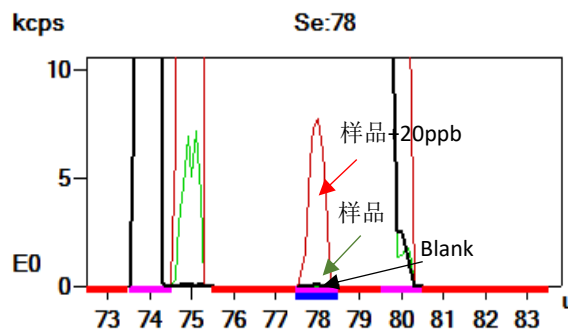


图8 Se元素质量轮廓图

2.4 样品分析结果及检出限

使用 ICPMS-2030 测定了玻璃药包材料中的 7 种可迁移元素的含量。同时对样品空白进行 11 次测定，计算各元素的方法检出限。同时进行试验，计算回收率，实验结果见表 2。

表 2. 玻璃药包材料可迁移元素分析结果

元素	校正内标	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	RSD(%) (n=3)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标后测 定结果 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
^{75}As	^{72}Ge	0.012	1.72	5.32	1.00	2.82	110
^{137}Ba	^{115}In	0.097	24.2	3.05	20	44.8	104
^{114}Cd	^{115}In	0.009	ND	--	1.00	1.05	105
^{65}Cu	^{72}Ge	0.025	ND	--	1.00	1.04	104
^{207}Pb	^{209}Bi	0.021	0.24	0.94	1.00	1.14	91
^{123}Sb	^{72}Ge	0.315	ND	--	20.00	20.4	102
^{78}Se	^{72}Ge	0.278	ND	--	20.00	20.40	102

注：1、ND：未检出

3. 结论

参考 YBB00172005-2015《药用玻璃砷、锑、铅、镉浸出量限度》，使用岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱仪直接测定了 4%乙酸浸泡液中的砷、钡、镉、铜、铅、锑、硒等 7 种可迁移元素含量。实验结果表明，该方法具有分析速度快，操作简单，灵敏度高，检出限低 (0.009~0.315 $\mu\text{g/L}$)，精密度好 (RSD<5.5%)，加标回收率在 91~110%之间，该方法可适用于药用玻璃中金属元素迁移量的测定。

3、ICP-AES 法测定空气细颗粒物中的有害元素

摘要：参考GB/T 11739方法标准，使用ICP-AES法分别测定了细颗粒物样品中重金属和硫元素含量。实验结果表明，各元素回收率和重复性良好；质控样品铅、镉、锰、锌线性关系及重复性良好，质控滤膜测定结果与标定值吻合，各元素的方法检出限良好。该方法快速高效，定量准确，适用于空气中细颗粒物无机元素的检测。

关键词：环境 空气 污染 细颗粒物 滤膜 PM_{2.5}

空气中的颗粒物里，粒径小于 2.5 微米的细粒子，被称为细颗粒物（俗称为 PM_{2.5}）。2011 年 11 月，《环境空气质量标准》将 PM_{2.5} 纳入常规空气质量评价，PM_{2.5} 年和 24 小时平均浓度限值被定为分别定为每立方米 0.035 毫克和每立方米 0.075 毫克。细颗粒物中，铅、锰、镉、锑、锆、砷、镍、硫酸盐、多环芳烃等含量较高，有害物质且在大气中的停留时间长、输送距离远。细颗粒物被吸入人体后会直接深入到肺部的气体交换器官，干扰肺部的气体交换，引发包括哮喘、支气管炎和心血管病等方面的疾病，对人健康危害极大。对于 PM_{2.5} 的重金属进行检测，一方面可以了解其有毒重金属的含量，有针对性地对可能对健康造成的危害进行防治，另一方面更重要的意义在于，重金属含量的变化对于 PM_{2.5} 的来源分析是非常有意义的提示。本文参考 GB/T 11739，使用 ICP-AES 法测定了空气细颗粒物样品中重金属和硫元素含量。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9000 等离子体发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验中所用水为超纯去离子水；玻璃器皿于硝酸溶液浸泡 24 小时；质控滤膜标准品 GBW(E) 080212（中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所）。

1.3 样品采集和样品的前处理

在建筑物顶层，使用中流量颗粒采样器及相应切割器和 Waterman 公司 90mm 石英滤膜，以 0.1 m³/min 的流量采气 288 m³(48 h)，收集细颗粒物样品。大气压和温度数据用采样器记录均值。测定前滤膜干燥恒温 24 小时，称重并记录。采样完成后，样品滤膜密封送回实验室干燥器恒温干燥 24 小时后，取出称重记录。

取细颗粒物采样滤膜置于 50mL 刻度离心管底部，加入 5% 硝酸溶液 20mL 浸没截取的滤膜，拧紧离心管的螺旋盖，于通风橱里 70°C 水浴超声浸提 3h。浸提后取出放至室温，浸提液用 0.45μm 滤头过滤，向离心管中加入少量去离子水清洗内壁并过滤，合并滤液转移至 50 mL

容量瓶中，以去离子水定容，振荡混匀，备用。同时取未采样滤膜同时制备样品空白，并另取空白滤膜做加标回收实验。

1.4 仪器参数和分析线的选择

按照表 1，制备各元素的混合标准溶液，含 5%硝酸（与样品中酸度一致）。

表 1 不同元素标准曲线浓度

元素	浓度 (mg/L)			
As	0.00	0.05	0.10	0.50
Pb	0.00	0.05	0.10	0.50
Co	0.00	0.05	0.10	0.50
Cd	0.00	0.05	0.10	0.10
Cr	0.00	0.05	0.10	0.50
Cu	0.00	0.50	1.00	5.00
Fe	0.00	0.50	1.00	5.00
Mg	0.00	0.50	1.00	5.00
Mn	0.00	0.50	1.00	5.00
Zn	0.00	0.50	1.00	5.00
Al	0.00	0.50	1.00	5.00
V	0.00	0.05	0.10	0.50
Sr	0.00	0.10	0.50	1.00
Ca	0.00	2.00	10.0	20.0
Ni	0.00	0.10	0.50	1.00
S	0.00	25.0	100	200

根据不同的元素的灵敏度和在样品中的含量，确定各元素选用观测方式等仪器参数。Zn, Fe, Mg, Mn, Ca, Sr 等 6 个元素灵敏度较高，或在样品中含量较高，使用纵向观测条件；其它金属元素在样品中含量较低，使用灵敏度较高的轴向观测条件。岛津 ICPE-9000 可以轴向、纵向两种方式同时采集数据。按表 2 仪器工作条件，使用标准曲线法计算结果。

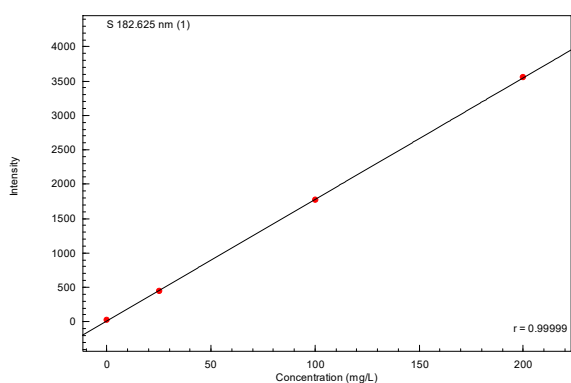
表 2 仪器工作条件

观测方向	等离子体气 (L/min)	辅助气 (L/min)	载气 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)	矩管类型	雾化器	雾化室
轴向/纵向	10	0.6	0.7	27.12	1.2	Mini	同心	旋流

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线与轮廓图

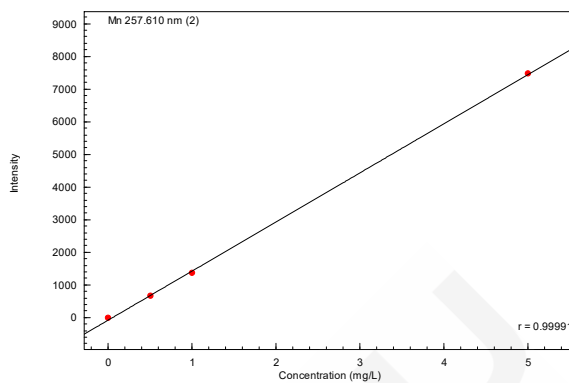
各元素的标准曲线如下：



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 0.0565949 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.9628619 零截距: 无
 检出限(3σ) = ??? 定量下限(10σ) = ???

R=0.99999

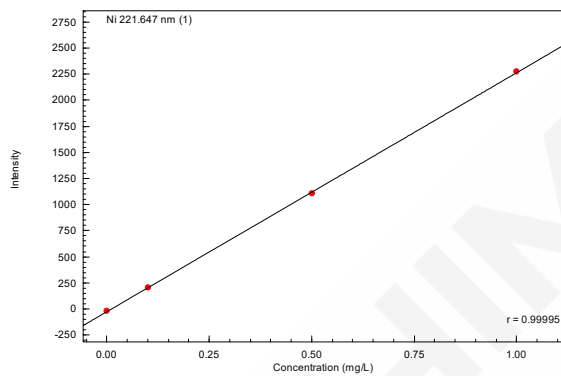
图 1 硫的标准曲线



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 6.649660e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = 0.0410757 零截距: 无
 检出限(3σ) = 0.0136053 定量下限(10σ) = 0.0453511

R=0.99991

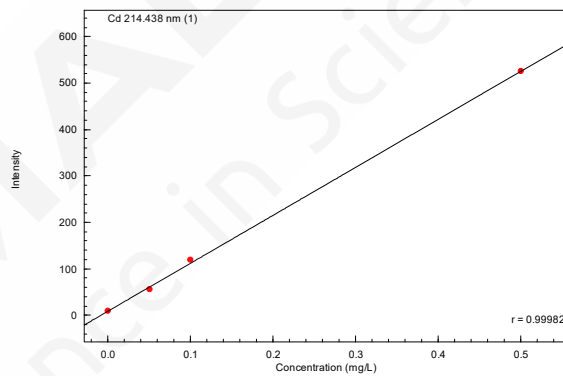
图 2 锰的标准曲线



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 4.366479e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = 0.0100414 零截距: 无
 检出限(3σ) = 0.0028697 定量下限(10σ) = 0.0095658

R=0.99995

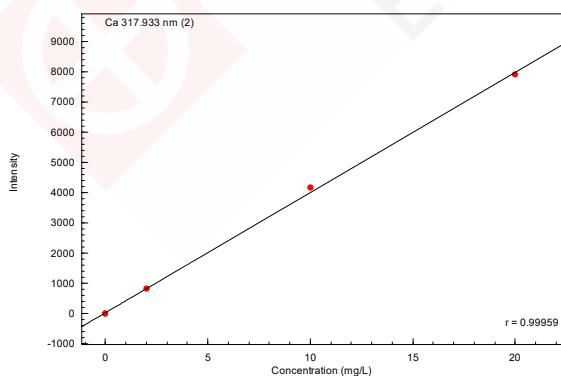
图 3 镍的标准曲线



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 9.682707e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.0094674 零截距: 无
 检出限(3σ) = 0.0058256 定量下限(10σ) = 0.0194188

R=0.99982

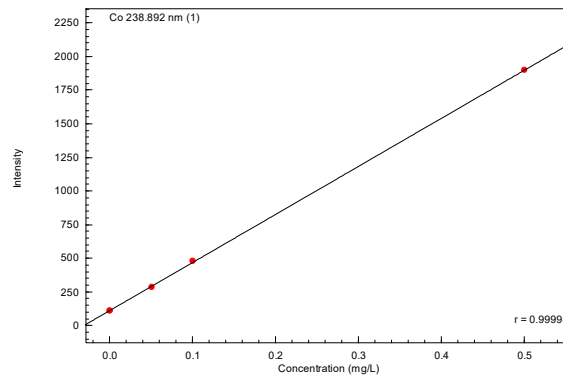
图 4 镉的标准曲线



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 0.0025181 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.1301296 零截距: 无
 检出限(3σ) = 0.0089281 定量下限(10σ) = 0.0297604

R=0.99959

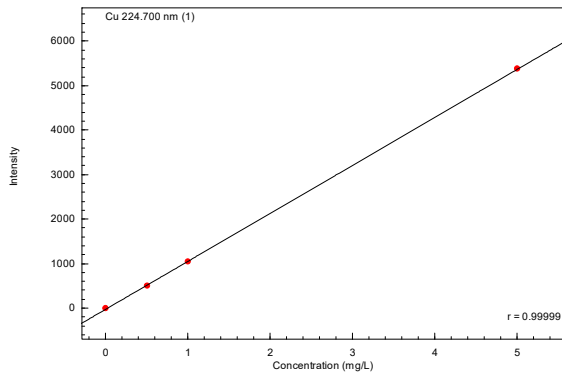
图 5 钙的标准曲线



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 2.799308e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.0322433 零截距: 无
 检出限(3σ) = 0.0029403 定量下限(10σ) = 0.0098009

R=0.99998

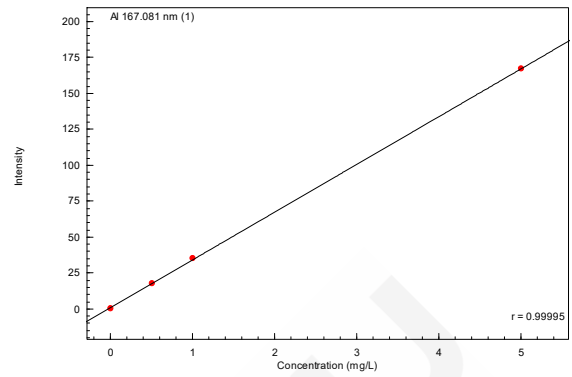
图 6 钴的标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 9.274397e-004$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = 0.0150901$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 0.2713607 定量下限(10 σ) = 0.9045357

R=0.99999

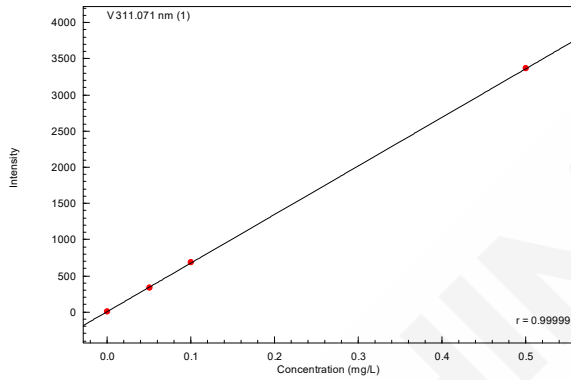
图 7 铜的标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 0.0300964$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = -0.0379033$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 0.0122276 定量下限(10 σ) = 0.0455558

R=0.99995

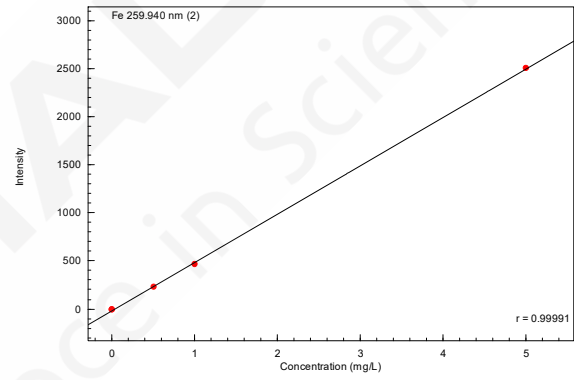
图 8 铝的标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 1.489384e-004$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = -0.0016634$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 0.0014278 定量下限(10 σ) = 0.0047595

R=0.99999

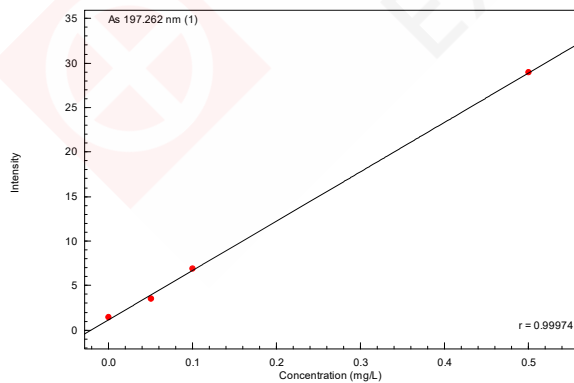
图 9 钒的标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 0.0019856$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = 0.0304736$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 0.0087768 定量下限(10 σ) = 0.0292559

R=0.99991

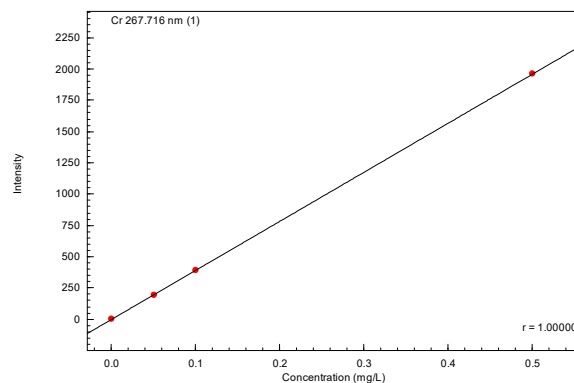
图 10 铁的标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 0.0180337$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = -0.0218011$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 0.0236603 定量下限(10 σ) = 0.0788678

R=0.99974

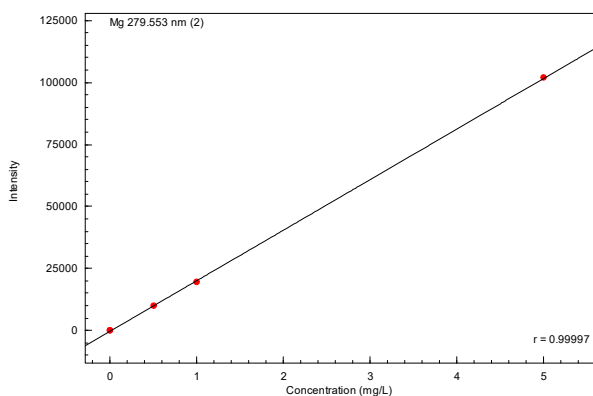
图 11 砷的标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 2.551237e-004$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = -5.044790e-004$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 0.0011388 定量下限(10 σ) = 0.0037959

R=1.00000

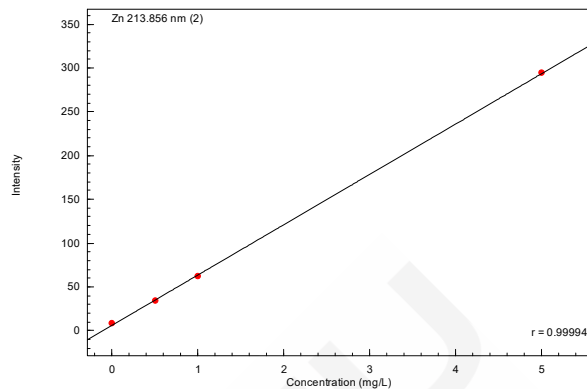
图 12 铬的标准曲线



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 4.902470e-005$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = 0.0075395$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 3.440766e-004 定量下限(10 σ) = 0.0011469

R=0.99997

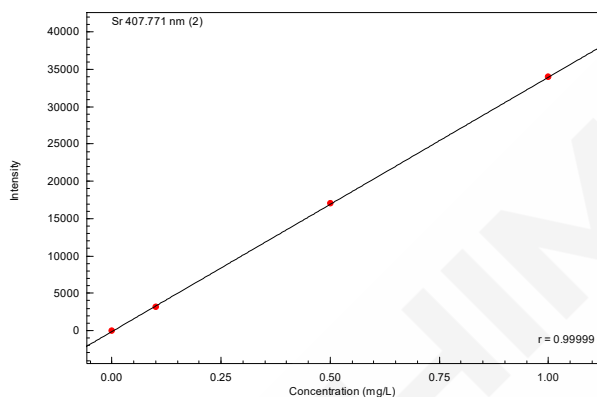
图 13 镁的标准曲线



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 0.0173938$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = -0.1150874$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 0.2284143 定量下限(10 σ) = 0.7613809

R=0.99994

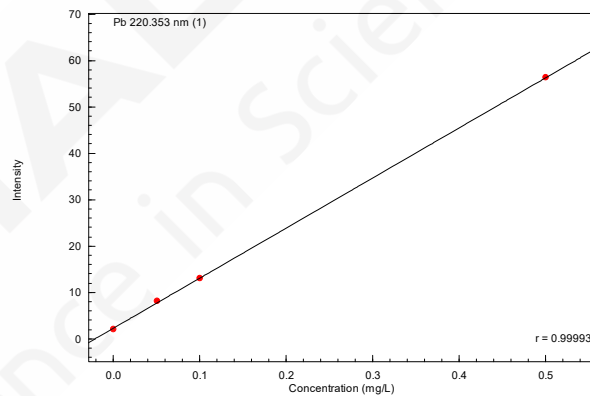
图 14 锌的标准曲线



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 2.936404e-005$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = 0.0016680$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 6.903789e-004 定量下限(10 σ) = 0.0023013

R=0.99999

图 15 锶的标准曲线



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 0.0092667$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = -0.0222517$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 0.0144933 定量下限(10 σ) = 0.0483110

R=0.99993

图 16 铅的标准曲线

2.2 各元素谱峰轮廓图

部分元素的轮廓图如下:

Mn 257.610 Best
条件2

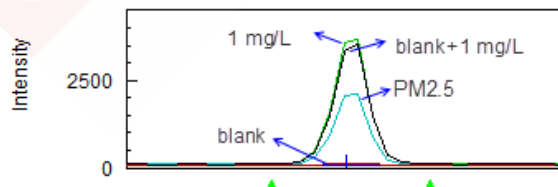


图 17 锰的谱峰轮廓图

Cd 214.438 Best
条件1

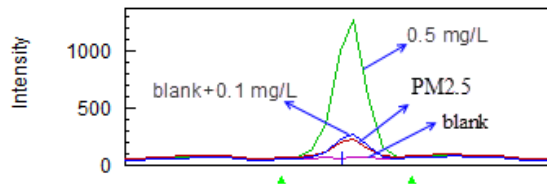


图 18 镉的谱峰轮廓图

S 182.625 Best

条件1

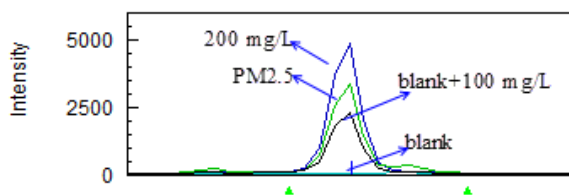


图 19 硫的谱峰轮廓图

As 197.262 Best

条件1

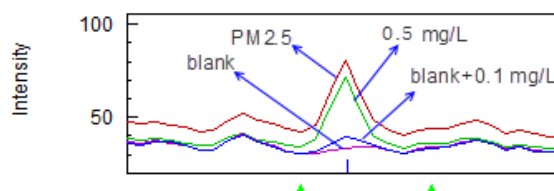


图 20 砷的谱峰轮廓图

2.3 方法的检出限

对空白标准溶液的分析元素进行 10 次测定，取 3 倍的空白标准偏差除以标准曲线斜率即为各元素的检出限，其结果见表 3。

表 3 各元素的检出限

元素	As	Pb	Cd	Cr	Cu	Co	Fe	Zn
检出限 (mg/L)	0.0085	0.0043	0.0006	0.0005	0.0011	0.0004	0.0009	0.0003
元素	Mn	Mg	Ca	Ni	Al	Sr	V	S
检出限 (mg/L)	0.0032	0.0008	0.0003	0.0009	0.0016	0.0002	0.0001	0.0106

2.4 样品测定结果

按实验方法对细颗粒物 (PM_{2.5}) 样品以及 GBW(E) 080212 质控滤膜样品进行分析。PM_{2.5} 样品分析结果见表 4，质控滤膜样品分析结果见表 5。

表 4 PM_{2.5} 中无机元素含量的测定

元素	As	Pb	Cd	Cr	Cu	Co	Fe	Zn
PM _{2.5} 测定浓度(mg/L)	0.51	3.29	0.065	0.072	2.00	0.0083	5.61	4.80
样品含量(μg/m ³)	0.089	0.57	0.012	0.0035	0.35	0.0014	0.97	0.85
RSD%	0.23	0.53	2.76	0.36	0.33	3.08	4.26	6.02
元素	Mn	Mg	Ca	Ni	Al	Sr	V	S
PM _{2.5} 测定浓度(mg/L)	0.49	1.37	4.43	0.070	1.88	0.082	0.040	134.00
样品含量(μg/m ³)	0.085	0.24	0.77	0.012	0.32	0.014	0.0069	23.30
RSD%	4.39	4.46	4.99	1.11	0.02	2.49	0.41	0.45

表 5 质控滤膜 GBW(E) 080212 测定结果及标准值

元素	Cd	Mn	Pb	Zn
测定结果 (μg/张)	16.93	68.34	15.45	293.00
GBW(E) 080212 标准值 (μg/张)	17.7±1.0	72±4	14.5±0.8	295±11
RSD (%)	0.75	0.31	0.33	1.65

2.5 样品回收率结果

按实验方法处理空白滤膜，并另作滤膜加标实验。回收率结果请见表 6。

表 6 回收率试验结果

元素	As	Pb	Cd	Cr	Cu	Co	Fe	Zn
空白测定值(mg/L)	0.0046	0.0021	0.0029	0.0202	0.080	0.0010	0.170	0.005
添加浓度(mg/L)	0.1000	0.1000	0.1000	0.1000	0.100	0.1000	0.100	1.000
添加后浓度(mg/L)	0.0978	0.0929	0.0933	0.116	0.172	0.0917	0.272	1.050
回收率 (%)	93.2	90.8	95.1	95.8	91.7	90.6	102.0	100.4
元素	Mn	Mg	Ca	Ni	Al	Sr	V	S
空白测定值(mg/L)	0.030	0.353	2.740	0.013	0.130	0.018	0.008	0.700
添加浓度(mg/L)	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.100	0.100	100.000
添加后浓度(mg/L)	0.939	1.280	3.740	0.921	1.060	0.110	0.097	94.600
回收率 (%)	90.9	92.7	100.0	90.8	93.0	92.1	96.5	93.9

3. 结论

本文参考 GB/T 11739 方法标准，使用 ICP-AES 法分别测定了细颗粒物样品中重金属元素已经硫元素的含量。实验结果表明，各元素线性关系及重复性良好，质控滤膜测定结果与标定值吻合，各元素的方法检出限良好。该方法快速高效，定量准确，适用于快速评价细颗粒物无机元素的含量。

4、大气悬浮颗粒物中无机元素的X射线荧光分析方法

摘要：大气颗粒物中无机元素的分析已经由环境保护部编制成标准准备发布，怎样建立合理的分析方法，取得正确的结果，是大气PM源解析的重要课题。本文结合实践经验对方法的建立以及方法建立中的注意事项进行了总结，供相关分析人员参考。

关键词：PM；无机元素；X射线荧光分析；方法

PM 是大气颗粒物的总称，英文全称为Particulate Matter(颗粒物)。PM100是指总悬浮颗粒物，即直径小于或等于100微米的颗粒物，也称-TSP。PM10又称为可吸入颗粒物，指直径大于 2.5 微米、等于或小于10 微米，可以进入人的呼吸系统的颗粒物；PM2.5是指大气中直径小于或等于2.5微米的颗粒物，也称为可入肺颗粒物。

随着人们生活水平的提高，城市大气质量越来越受到人们的关注。无机重金属是受到监控的大气污染物重要指标之一。大气中PM微粒中无机元素的定量分析数据为城市大气污染源解析提供重要基础数据。X-射线荧光分析技术由于其分析方法具有样品制备过程简单，样品无需消解，分析速度快，准确度好，被测元素范围广泛的特点，是测定大气颗粒物样品中无机元素的实用技术。

通常人们关注的是可吸入物以及可入肺颗粒物的总量，就是单位时间单位体积中颗粒物的重量 ($\mu\text{g}/(\text{m}^3\text{天})$)。我们并不知道究竟是什么元素超标，尤其是有没有有毒有害的元素超标，等等。使用X射线荧光光谱分析法，对颗粒物的组成成分进行分析,有利于人们对PM中各种成分的情况的了解，更有利于人们对污染源的解析、了解和预防。

国家环境保护部最新的标准《环境空气 颗粒物中无机元素的测定X射线荧光光谱法》(以下简称标准)要求对环境污染物中27种无机元素进行分析。通过检讨颗粒物的组成，评估其危害；通过其成分分析，推断其来源 源解析。

结合实际工作中的经验，本文对X射线荧光分析PM颗粒物的方法进行讨论。

1. 实验部分

1.1 仪器及试剂

波长色散 X 射线荧光光谱仪

XRF-1800 型



图 1 XRF-1800

1.2 样品采集

采样方法参考《大气颗粒物来源解析技术指南（试行）》、《HJ/T194 环境空气质量手工监测技术规范》及《HJ/T374-2007 总悬浮物采样器技术及分析方法》等标准。

1、滤膜的选择

常见的滤膜有多种，结合对测试的要求不同进行选择。

一般的滤膜有：聚丙烯膜、聚丙烯纤维膜；聚酯膜、聚酯纤维膜；聚四氟乙烯膜(特氟龙膜)、聚四氟乙烯纤维膜；石英膜、玻璃纤维膜；核微孔膜等等。

样品优选纤维膜，颗粒的吸附程度优于非纤维膜。同时，纤维膜对真空、高功率仪器的适应性也较好。

大功率波长色散仪器分析时温度、真空、高辐照等因素，对于聚酯膜、聚四氟乙烯膜、微孔膜会有一定的损伤，建议尽量回避。

源解析是要对大气颗粒中的多种成分进行分析，不同于平常环保的 PM2.5、PM10、TSP 测试（通过称重分析），也不同于对大气颗粒物中重金属元素的分析，要分析包括 Si 元素在内的成分，所以石英滤膜、玻纤滤膜由于材质本底问题，一般建议选择。

采样要考虑样品附着量的上限，一般建议不大于 100ug/cm²。还要注意滤膜样应有足够的附着力，倒置放在白纸上不应有明显粉末落下。同时注意，为了保护铍窗和检测器不受粉尘污染，可以在滤膜样表面覆盖卖拉膜或聚酯膜（此时一定要注意标样的分析也一定使用对应的膜进行覆盖，保持标样和试样分析条件的一致性。即使这样，由于保护膜的影响，轻元素的灵敏度大受影响，分析也受到限制）。

2、分析样膜的放置

分析时要注意，尤其是 X 射线从上往下照射的仪器，要将滤膜悬空安放，防止膜下面的材料对分析造成的影响。对于从下往上照射的仪器也要注意，不能在滤膜上面覆盖任何物品。

滤膜样品的大小可以根据仪器实际照射面积选择，原则上选择尽可能大的分析直径，确保分析样品的代表性。

1.3 基本参数法-FP 法

选用X射线荧光光谱仪，薄膜FP分析法，对使用专用采样器采集的滤膜进行分析，得出单位面积上某种元素的附着量信息。通过系统的校准各元素的灵敏度系数，得出适合薄膜分析的一套FP法校准系数。在同样的条件下分析未知样滤膜，可以得出经过归一计算的可分析元素的附着量。

该方法的优点：

- 1) FP法充分考虑了元素间的吸收增强关系。
- 2) 可以利用纯金属或纯的化合物校正薄膜灵敏度系数。
- 3) 对于没有标样的元素，可以利用基本参数进行插入计算，从而得出全套灵敏度系数，满足更对元素的分析要求。

该方法的不足之处：

- 1) 要求必须全元素分析。不利于样品中有不能分析的诸如C、N、有机物颗粒等样品的分析。
- 2) 元素间计算结果有互相关联性，主量元素测不准时影响其他元素。

注：元素间的重叠影响要考虑，如Pb、As；Ti、V；Br、Al等。

1.4 工作曲线法-EC 法

选用X射线荧光光谱仪，薄膜工作曲线分析法,对使用专用采样器采集的滤膜进行分析，得出单位面积上某种元素的附着量信息。

按照标准要求，选用市售单元素或化合物标准样品。一般选择两个及以上标样加上一个空白，满足三标准法的基本要求。选定各元素的分析条件，建立元素的工作曲线。有多少个元素就要考虑建立多少条工作曲线。各元素测试条件如表1。

表1.大气颗粒物颗粒物样品各元素测定条件

元素	初级滤光片	分析线	分析晶体	分析电压	分析电流	2 θ / (°)		计数时间/s		探测器
						峰值	背景	峰值	背景	
Na	No	K α	TAP	20	70	55.35		40		FPC
Mg	No	K α	TAP	20	70	45.30		40		FPC
Al	No	K α	PET	20	70	144.8		40		FPC
Si	No	K α	PET	20	70	109.1		40		FPC
S	No	K α	GE	20	70	110.6		40		FPC
Cl	No	K α	GE	20	70	92.80		40		FPC
K	No	K α	GE	20	70	69.90		40		FPC
Ca	No	K α	GE	20	70	61.95		40		FPC
Sc	No	K α	GE	30	70	55.35		40		FPC
Ti	No	K α	LiF	30	70	86.15	85.54	40	20	SC
V	No	K α	LiF	30	70	76.92	76.43	40	20	SC
Cr	Ti	K α	LiF	30	70	69.36	68.93	40	20	SC
Mn	No	K α	LiF	30	70	62.97	63.65	20	20	SC
Fe	No	K α	LiF	30	70	57.52	57.02	20	10	SC
Co	No	K α	LiF	30	70	52.80		40		SC
Ni	No	K α	LiF	30	70	48.66	48.18	20	10	SC
Cu	No	K α	LiF	30	70	45.02	44.08	20	10	SC
Zn	No	K α	LiF	30	70	41.80	41.08	20	10	SC
As	Ni	K α	LiF	40	70	34.00	33.30	20	10	SC
Se	No	K α	LiF	40	70	31.90	31.30	20	10	SC
Br	No	K α	LiF	40	70	29.98	29.52	20	10	SC
Sr	No	K α	LiF	40	70	25.16	24.50	20	10	SC
Cd	Zr	L α	GE	40	70	74.58	73.0	40	20	PC
Cd	Zr	K α	LiF	40	70	15.31		40	20	SC
Ba	No	L β 1	LiF	40	70	79.24	78.16	20	10	SC
Pb	Ni	L β 1	LiF	40	70	28.26	27.62	40	20	SC

注：X光管采用端窗 Rh 靶，标准狭缝，视野光阑直径为30mm。

该方法的优点：

- 1) 使用标样，建立相对的比较体系，有利于不同单位数据的比对。

2) 可以指定关心的元素进行分析, 不需要全元素的分析。对于样品中含有有机物、C、N等的样品分析有利。

3) 除了石英膜外其它膜的空白近似, 可以忽略膜的材质的影响。

该方法的不足:

1) 由于标样都是在滤膜上吸附纯元素或纯的化合物, 所以单位面积上的附着量往往比实际试样的数据高很多, 分析低含量试样结果会有较大偏差。

2) 标样是单一物质或化合物, 试样是多组分物质, 虽然由于表层分析可以降低基体的影响, 但是还是存在样品中各元素间的吸收增强效应。

注: 元素间的重叠影响要考虑。如Pb、As; Ti、V; Br、Al等。

2. 结果与讨论

2.1 FP 法快速定性分析

表 2 FP 法分析某大学采集大气颗粒物样品的附着量

元素	附着量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	谱线	净强度 (kcps)	背景强度 (kcps)
Pb	0.400	PbLb1	0.114	1.619
Cs	0.073	Cs La	0.061	1.412
Te	0.007	Te La	0.011	0.989
In	2.240	In Ka	0.018	0.039
Cd	0.906	Cd Ka	0.014	0.042
Br	0.100	Br Ka	0.092	1.476
Se	0.046	Se Ka	0.045	1.351
As	0.242	As Kb	0.042	1.443
Ga	0.027	Ga Ka	0.032	0.983
Cu	0.211	Cu Ka	0.166	0.561
Ni	0.068	Ni Ka	0.082	0.51
Co	0.021	Co Ka	0.028	0.696
Fe	1.016	Fe Ka	1.077	0.498
Mn	0.125	Mn Ka	0.086	0.369
Cr	0.130	Cr Ka	0.083	0.279
V	0.017	V Ka	0.008	0.199
Ti	0.072	Ti Ka	0.029	0.15
Ca	1.050	Ca Ka	2.49	0.827
K	2.187	K Ka	6.933	0.801
Cl	1.372	Cl Ka	2.217	0.247
S	6.486	S ka	33.344	0.435
Si	2.426	Si Ka	9.51	0.148
Al	0.609	Al Ka	2.73	0.207
Mg	0.111	Mg Ka	0.236	0.017
Na	0.179	Na Ka	0.21	0.007

2.2 工作曲线法准确定量

采用 MICROMMATTER 标准样品建立大气颗粒物中无机元素定量分析工作曲线，可精确定量空气颗粒物中无机元素的含量。部分元素工作曲线如图 3。



图 2 MICROMMATTER 标准样品

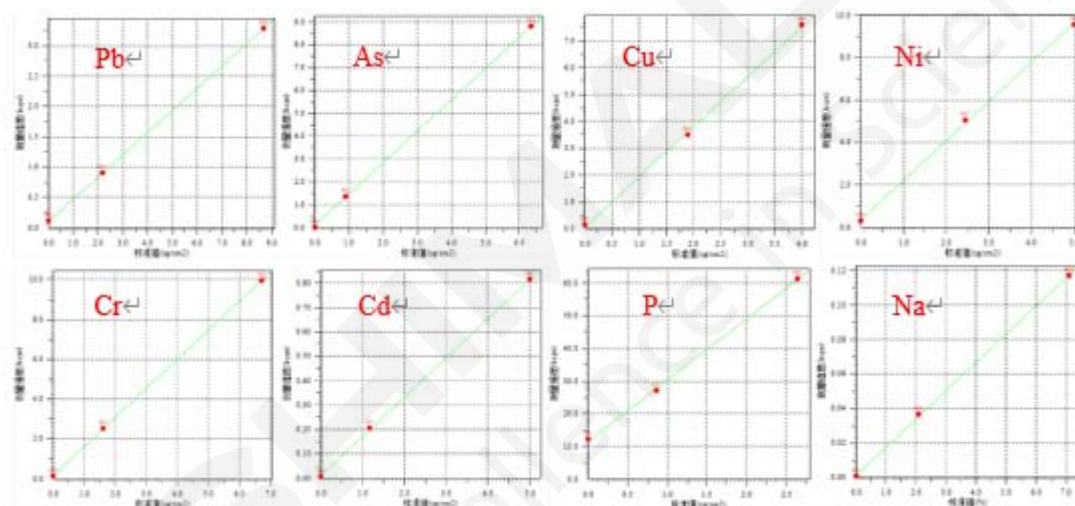


图 3 部分元素工作曲线

表 3 大气样品颗粒物中无机元素含量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

元素	样品 1	样品 2	样品 3
Na	0.58	0.36	1.34
Mg	0.89	0.49	3.20
Al	2.21	1.41	5.67
Si	9.77	6.39	24.95
P	0.04	0.024	0.10
S	1.25	0.56	1.93
K	3.63	2.19	7.37
Ca	4.25	2.95	18.46
Sc	0.098	0.10	0.097
Ti	0.27	0.18	0.72
V	N.D.	N.D.	0.019

Cr	0.005	N.D.	0.014
Mn	0.11	0.067	0.20
Fe	3.31	2.00	7.99
Co	N.D.	0.001	N.D.
Ni	N.D.	N.D.	N.D.
Cu	0.019	0.008	0.11
Zn	0.28	0.24	0.25
As	N.D.	N.D.	N.D.
Se	N.D.	N.D.	N.D.
Cd	0.043	0.089	0.049
Ba	N.D.	N.D.	N.D.
Pb	0.16	0.21	0.19
Sn	N.D.	N.D.	0.002

说明：N.D. :表示未检出。

3. 结论

针对大气颗粒中无机元素，无论进行 FP 法（基体参数法）定性分析，还是工作曲线法精确定量，岛津 XRF-1800 能够完全满足《环境空气 颗粒物中的无机元素的测定 X 射线荧光光谱法》（HJ 830-2017）标准要求。

5、GC-MS/MS法测定PM2.5大气颗粒物中16种邻苯二甲酸酯含量

摘要: 本文介绍了一种气相色谱-三重四极杆质谱法 (GC-MS/MS) 测定 PM2.5 大气颗粒物中邻苯二甲酸酯类物质含量的分析方法。结果表明, 在 1.0~50.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内, 各组分相关系数 R 均在 0.999 以上, 线性关系良好。方法检出限为 0.002~0.416 $\mu\text{g/L}$ 。5.0 $\mu\text{g/L}$ 标准品溶液进样 6 针, 峰面积 RSD 均小于 4.32%, 精密度良好。在 0.118 ng/m^3 的加标水平下, 各组分的基质加标回收率为 68.9-124%。本方法操作简单、灵敏度高, 具有较强的基质抗干扰能力, 可为 PM2.5 中邻苯二甲酸酯类物质的测定提供参考。

关键词: 三重四极杆气质联用仪 PM2.5 邻苯二甲酸酯

大气细颗粒物 (PM2.5) 指环境空气中空气动力学当量直径小于等于 2.5 微米的颗粒物。它能较长时间悬浮于空气中, 其在空气中含量浓度越高, 就代表空气污染越严重。虽然 PM2.5 只是地球大气成分中含量很少的组分, 但它对空气质量和能见度等有重要的影响。PM2.5 粒径小, 面积大, 活性强, 易附带有毒、有害物质, 且在大气中的停留时间长、输送距离远, 因而对人体健康和大气环境质量有着非常大的影响。

邻苯二甲酸酯 (PAEs) 是一类内分泌干扰物质, 具有雌激素活性, 能够产生生殖毒性、胚胎毒性和遗传毒性, 目前被广泛应用于塑料、清洁剂、润滑油、个人护理品等产品中。塑料中的 PAEs 易于向环境释放, 从而进入空气、水、土壤和生物等环境载体介质中, 大气中的 PAEs 通常吸附在大气颗粒物 (特别是 PM2.5) 中, 因此, 测定大气 PM2.5 中的 PAEs 便可了解大气中 PAEs 的污染情况。

本文利用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪, 采用 MRM 模式建立分析 PM2.5 大气颗粒物中邻苯二甲酸酯物质的含量的检测方法, 该方法操作简单、灵敏度高, 具有较强的基质抗干扰能力。

1 实验部分

1.1 仪器条件

岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX

1.2 分析条件

GCMS 条件

色谱柱: Rxi-5Sil MS (30 m \times 0.25 mm I.D.
 \times 0.25 μm)

进样口模式: 不分流进样

进样体积: 1 μL

进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

进样时间: 1 min

柱温程序: 60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) \rightarrow (20 $^{\circ}\text{C}$ /min) \rightarrow 220 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) \rightarrow (5 $^{\circ}\text{C}$ /min) \rightarrow 280 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)

控制模式: 恒线速度控制

线速度: 36.5 cm/sec

离子化方式: EI

离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度: 280°C

CID 气压力: 150 kPa

采集模式: MRM 模式

检测器电压: 调谐电压+0.4 kV

CID 气: 氩气

1.3 样品前处理

将采样后的滤膜剪碎, 放入玻璃样品瓶中, 加入正己烷-丙酮混合溶液 (1:1) 10 mL, 超声提取 30 min, 超声结束后将提取液过滤至氮吹管中, 氮吹浓缩, 定容至 1mL。

2 结果讨论

2.1 标准品总离子流图和化合物信息

邻苯二甲酸酯类物质色谱图如图 1 所示, 化合物详细信息如表 1 所示。

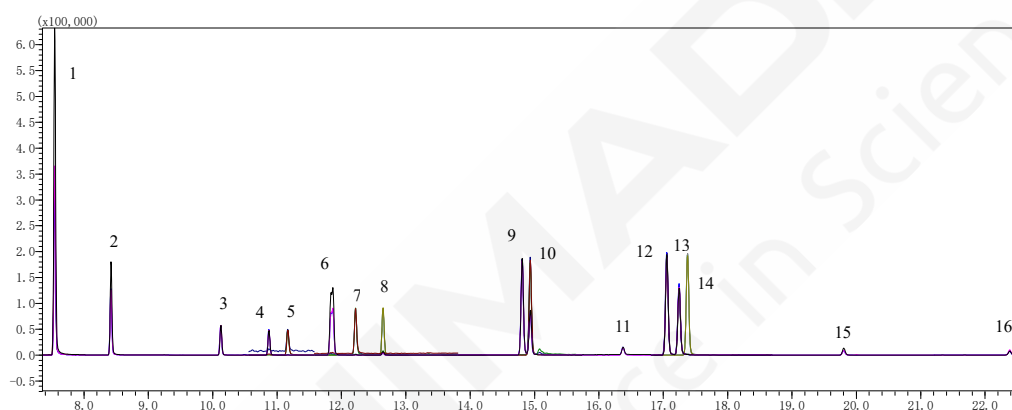


图 1. 16 种邻苯二甲酸酯类物质谱图, 峰号对应目标物参见表 1.

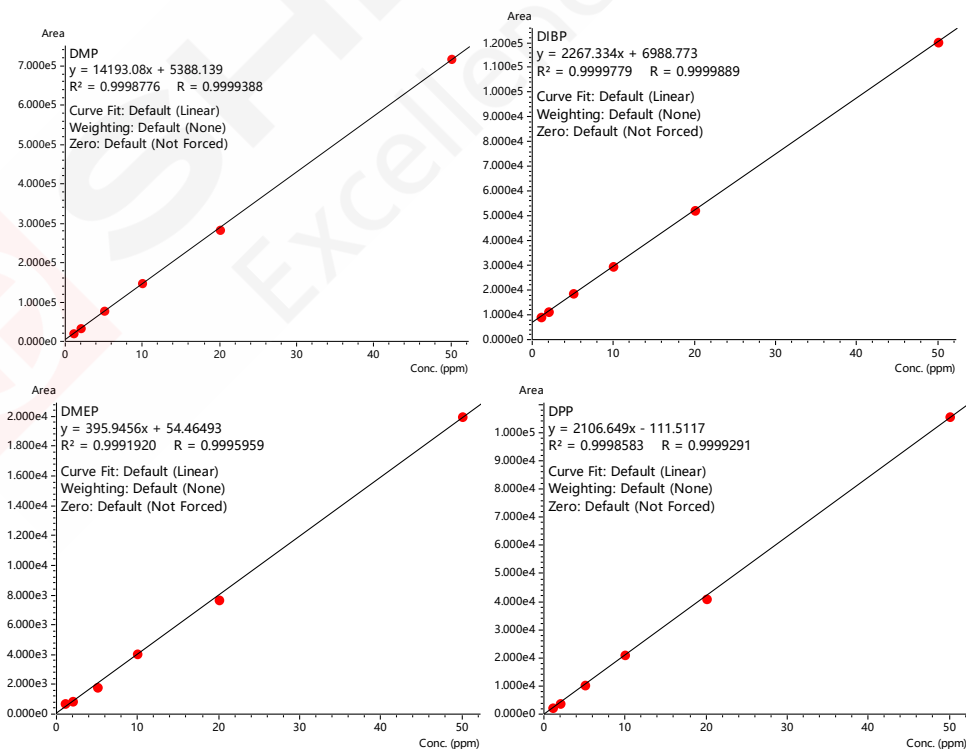
表 1. 16 种邻苯二甲酸酯类物质的保留时间及 MRM 条件设置

峰号	化合物	CAS 号	保留时间 (min)	目标离子对	CE (V)	参考离子对	CE (V)
1	邻苯二甲酸二甲酯(DMP)	131-11-3	7.549	163.00>77.10	24	163.00>133.10	9
2	邻苯二甲酸二乙酯(DEP)	84-66-2	8.423	177.00>149.10	6	177.00>93.10	24
3	邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)	84-69-5	10.128	223.00>149.00	12	167.00>149.10	9
4	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	84-74-2	10.873	223.00>149.10	6	205.00>149.10	6
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)	117-82-8	11.169	176.00>149.00	12	207.00>59.00	15
6	邻苯二甲酸二-4-甲基-2-戊基酯(BMPP)	146-50-9	11.864	167.00>149.10	9	167.00>93.00	27
7	邻苯二甲酸二乙氧基乙基酯(DEEP)	605-54-9	12.222	193.00>149.00	18	176.00>149.00	9
8	邻苯二甲酸二正戊酯	131-18-0	12.646	237.00>149.00	9	219.00>149.10	12

	(DPP)						
9	邻苯二甲酸二己酯 (DHXP)	84-75-3	14.807	149.00>65.10	24	149.00>93.10	18
10	邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)	85-68-7	14.935	206.00>149.10	9	206.00>93.10	30
11	邻苯二甲酸二丁氧基乙 基酯(DBEP)	117-83-9	16.377	193.00>149.10	15	176.00>149.10	9
12	邻苯二甲酸二环己酯 (DCHP)	84-61-7	17.055	167.00>149.10	9	167.00>93.10	24
13	邻苯二甲酸二庚酯(DHP)	117-81-7	17.246	167.00>149.10	9	149.00>65.10	24
14	邻苯二甲酸二苯酯 (DPHP)	84-62-8	17.379	225.00>77.10	21	225.00>141.10	18
15	邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP)	117-84-0	19.804	279.00>149.10	6	261.00>149.10	9
16	邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)	84-76-4	22.379	293.00>149.00	21	293.00>149.00	21

2.2 校准曲线和检出限

以正己烷为溶剂，配制 16 种邻苯二甲酸酯类物质混标溶液，浓度分别为 1.0、2.0、5.0、10、20、50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。以浓度为横坐标，定量离子峰面积为纵坐标进行线性拟合，部分组分标准曲线如下所示。根据 1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 标准溶液数据，计算仪器检出限（3 倍信噪比计算），检出限和标准曲线相关系数如下表 2 所示：



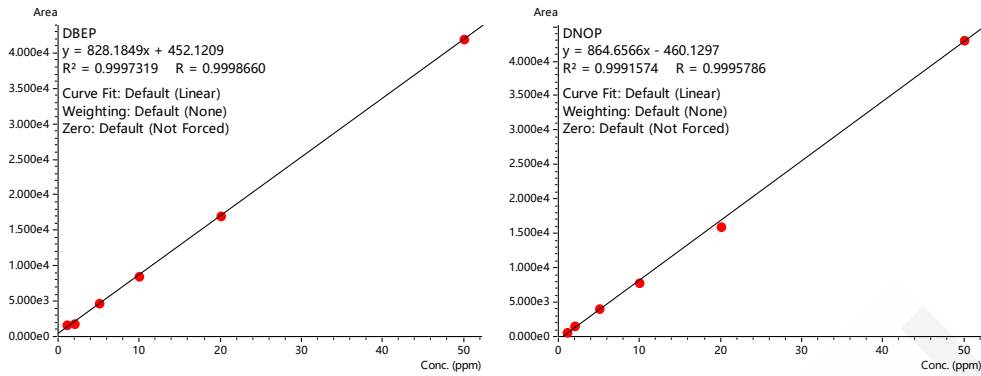
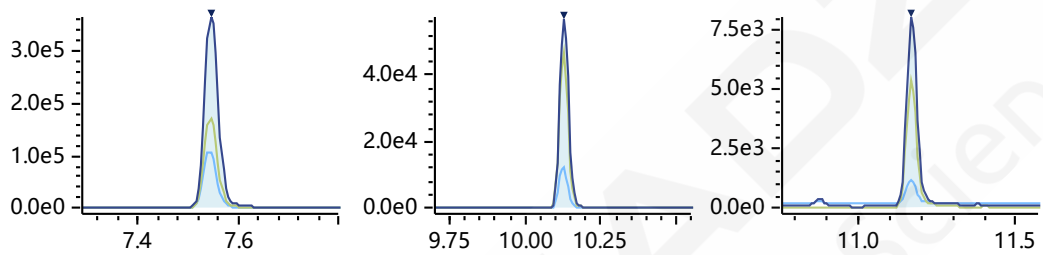


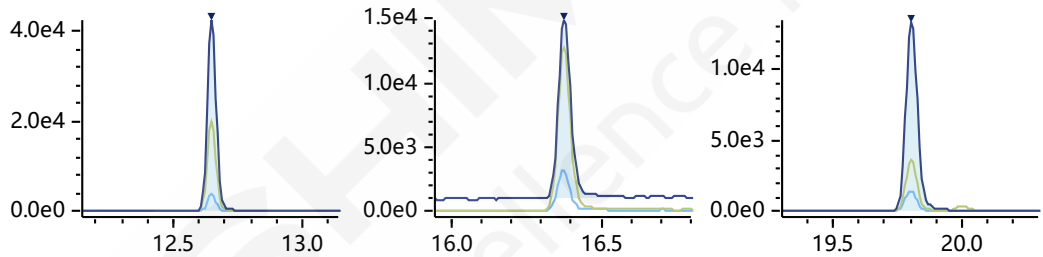
图 2 部分化合物的标准曲线

Q 163.00>77.10 (+) 3.66e5 Q 223.00>149.00 (+) 5.74e4 Q 176.00>149.00 (+) 8.06e3



邻苯二甲酸二甲酯(DMP) 邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP) 邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)

Q 237.00>149.00 (+) 4.26e4 Q 193.00>149.10 (+) 1.49e4 Q 279.00>149.10 (+) 1.35e4



邻苯二甲酸二正戊酯(DPP) 邻苯二甲酸二丁氧基乙基酯(DBEP) 邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)

图 3 部分化合物的质量色谱图

表 2. 16 种邻苯二甲酸酯类物质相关系数及检出限

No.	组分名称	相关系数 (R)	检出限 (µg/L)	No.	化合物名称	相关系数 (R)	检出限 (µg/L)
1	DMP	0.9999	0.003	9	DHXP	0.9998	0.012
2	DEP	0.9999	0.012	10	BBP	0.9997	0.005
3	DIBP	0.9999	0.002	11	DBEP	0.9998	0.302
4	DBP	0.9998	0.002	12	DCHP	0.9997	0.017
5	DMEP	0.9995	0.155	13	DHP	0.9999	0.016
6	BMPP	0.9999	0.026	14	DPHP	0.9997	0.003
7	DEEP	0.9994	0.416	15	DNOP	0.9995	0.024
8	DPP	0.9999	0.006	16	DINP	0.9998	0.029

2.3 重复性结果

取浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液, 重复进样 6 次, 考察仪器重复性, 各组分峰面积及 RSD%见表 3。

表 3 重复性试验结果 (n=6)

No.	组分名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	DMP	61649	61579	63554	63006	63758	62750	1.48
2	DEP	35615	36403	38732	38786	39359	39514	4.32
3	DIBP	17829	18421	18711	18913	19279	18357	2.70
4	DBP	13684	13107	13927	13839	13663	13739	2.11
5	DMEP	1633	1538	1533	1561	1571	1697	4.02
6	BMPP	59567	57797	57950	57257	58585	57710	1.41
7	DEEP	3179	3092	3247	3407	3321	3147	3.62
8	DPP	11359	11233	10558	10914	10492	10287	3.99
9	DHXP	57767	56651	58422	57788	58697	58056	1.23
10	BBP	16914	16400	16577	16238	16202	15840	2.23
11	DBEP	5003	4961	4955	4541	4763	4768	3.64
12	DCHP	54151	53134	56223	53388	55435	52914	2.48
13	DHP	48842	48727	46958	48282	48144	48681	1.45
14	DPHP	34035	33401	32691	32946	32721	32023	2.08
15	DNOP	4799	4760	4797	5020	4646	4492	3.70
16	DINP	3367	3196	3390	3468	3361	3321	2.69

2.4 样品加标回收率

在采样后的滤膜上滴加邻苯二甲酸酯类物质混合标准溶液, 晾干, 制成加标量为 0.118 ng/m^3 的加标样品, 按照 1.3 步骤中的前处理方法处理后上机, 平行处理 3 份, 样品加标测定结果及加标回收率结果见表 4。

表 4 样品加标回收率结果

No.	化合物名称	样品含量 (ng/m^3)	回收量 (ng/m^3)			平均回收率 (%)
			1	2	3	
1	DMP	N.D.	0.089	0.091	0.075	71.9
2	DEP	N.D.	0.088	0.091	0.076	72.0
3	DIBP	0.026	0.164	0.168	0.165	118
4	DBP	0.026	0.167	0.181	0.168	124
5	DMEP	N.D.	0.090	0.096	0.071	72.7
6	BMPP	N.D.	0.089	0.093	0.075	72.7
7	DEEP	N.D.	0.093	0.090	0.084	75.5
8	DPP	N.D.	0.090	0.092	0.074	72.4

9	DHXP	N.D.	0.089	0.093	0.075	72.6
10	BBP	N.D.	0.085	0.091	0.074	70.4
11	DBEP	N.D.	0.093	0.099	0.072	74.5
12	DCHP	N.D.	0.095	0.098	0.079	76.9
13	DHP	0.028	0.139	0.144	0.141	96.1
14	DPHP	N.D.	0.087	0.091	0.074	71.3
15	DNOP	N.D.	0.089	0.099	0.079	75.2
16	DINP	N.D.	0.081	0.091	0.072	68.9

注：N.D.为未检出

2.5 样品测试

对某地区大气进行采样分析，采样流量为 100 L/min，采样时间为 24 h，将采样后的滤膜按照 1.3 步骤对样品进行处理，得到样品色谱图，如图 4，测试结果如表 5 所示。

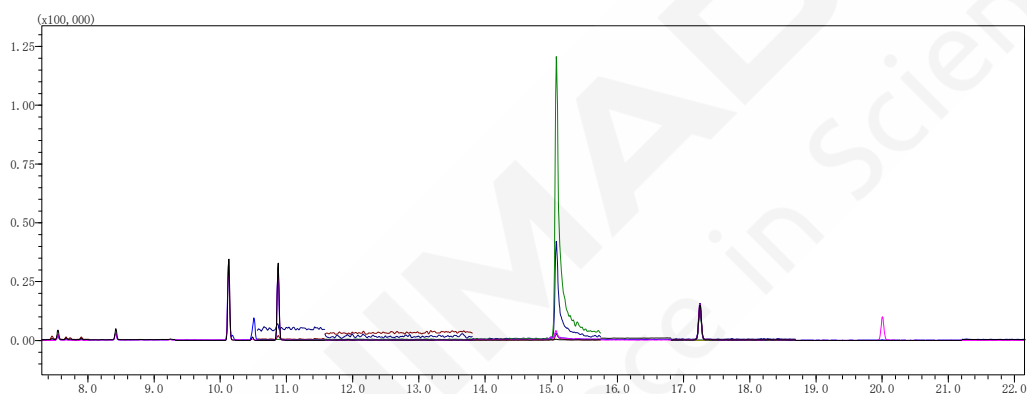


图 4 样品色谱图

表 5 样品测试结果

No.	组分名称	含量(ng/m^3)	No.	组分名称	含量(ng/m^3)
1	DMP	N.D.	9	DHXP	N.D.
2	DEP	0.004	10	BBP	N.D.
3	DIBP	0.194	11	DBEP	N.D.
4	DBP	0.213	12	DCHP	N.D.
5	DMEP	N.D.	13	DHP	0.039
6	BMPP	N.D.	14	DPHP	N.D.
7	DEEP	N.D.	15	DNOP	N.D.
8	DPP	N.D.	16	DINP	N.D.

注：N.D.表示未检出

3 结论

本方法采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 检测 PM2.5 中邻苯二甲酸酯类物质的含量，在 1.00~50.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，各组分标准曲线线性良好，相关系数 R 均在 0.999 以上，方法检出限为 0.002~0.416 $\mu\text{g/L}$ 。5.0 $\mu\text{g/L}$ 标准品溶液进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 4.32%。在 0.118 ng/m^3 的加标水平下，各组分的基质加标回收率为 68.9-124%。本方法准确、灵敏度高，具有较强的基质抗干扰能力，能够较好的进行 PM2.5 中邻苯二甲酸酯类物质的测定。



6、离子色谱法测定环境空气中氯化氢的含量

摘要：本文参考国家环境保护标准 HJ 549-2016《环境空气和废气氯化氢的测定》的相关条件，采用岛津 HIC-ESP 离子色谱仪结合 Shim-pack IC-SA2 色谱柱对环境空气中的氯化氢含量进行测定。实验结果显示：在本色谱系统下，空白溶液不干扰含量测定，方法专属性较好；对照品溶液重复进样 6 次，Cl⁻离子色谱峰保留时间和峰面积的 RSD 分别为 0.02%-0.10%和 0.39%-2.12%，仪器精密度良好；以外标法定量，在 0.1-10 μ g/mL 范围内，线性相关系数>0.999，准确度在 92.0-116.4%之间；加标回收和精密度实验测试表明，方法准确度高，重复性好，适合环境空气中氯化氢气体的快速准确检测。

关键词：离子色谱 阴离子抑制器 氯化氢

伴随着人类工业化的发展，含氯的化石燃料和生物质资源在热解、燃烧的过程中均可能产生氯化氢废气。氯化氢是一种无色的气体，常以气体或盐酸雾状态存在，具有很强的腐蚀性，如果空气中的浓度过高，将会影响空气质量并造成环境污染。由于氯化氢极易溶于水，排放到大气中的氯化氢会与空气中的水蒸气结合并生成盐酸，盐酸具有强腐蚀性，与雨水一同落入地面就形成强腐蚀性的酸雨，对植物、建筑物等危害很大，深入地下还可能污染地下水和土壤。其次，氯化氢气体对呼吸系统有刺激作用，如果长时间地吸入或者接触，能刺激上呼吸道粘膜，可能引起气管炎，并出现咳嗽、胸闷、头晕等症状。如果我们的皮肤直接接触到了氯化氢气体，很有可能会有红色的小丘疹。因此有必要检测环境中的氯化氢。

本研究参考 HJ 549-2016《环境空气和废气氯化氢的测定》，用碱性吸收液吸收环境空气中的氯化氢，将形成含氯离子的样品注入到岛津 HIC-ESP 离子色谱进行分离测定。该系统稳定性好，重复性高，测定结果满足环境空气中氯化氢气体的相关要求，供相关检测人员参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验采用岛津 HIC-ESP 离子色谱仪，LabSolutions Ver. 5.98 色谱工作站。

1.2 分析条件

色 谱 柱 ： Shim-pack IC-SA2 色谱柱 (250 mm \times 4.0 mm I.D., 9 μ m,
P/N: 227-31020-06 岛津 (上海) 实验器材有限公司
流 动 相 ： 12 mmol/L NaHCO₃, 0.6 mmol/L Na₂CO₃
流 速 ： 1 mL/min 柱 温 ： 30 $^{\circ}$ C
进 样 体 积 ： 25 μ L 洗 脱 方 式 ： 等度洗脱

2. 样品前处理

对照品溶液的制备：取Cl⁻离子对照品适量，用水稀释成0.1 μg/mL、0.2 μg/mL、0.5 μg/mL、1 μg/mL、5 μg/mL、10 μg/mL不同浓度的标准曲线溶液。

供试品溶液：由某检测公司提供，吸收管采样前端的样品记为UNK-前，吸收管采样后端的样品记为UNK-后，采样装置如下图所示。

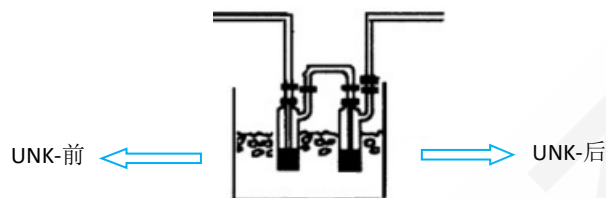


图 1. 采样装置示意图

3. 结果与讨论

3.1 系统适用性试验

按照1.2中分析条件对2中对照品溶液进行测定，色谱图如图2所示。

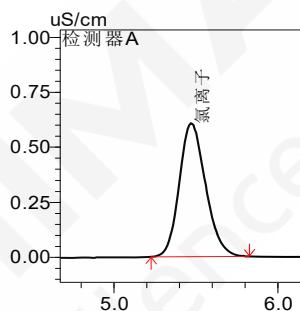


图 2 对照品溶液色谱图 (0.5 μg/mL)

3.2 专属性试验

取空白溶剂25 μL进行测定，色谱图如图3所示。溶剂空白氯离子出峰位置无明显色谱峰，不干扰含量测定。

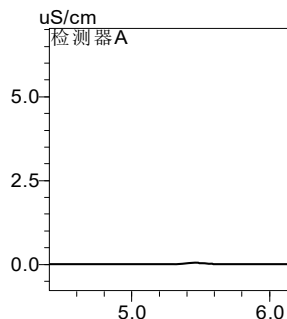


图 3. 空白溶剂色谱图

3.3 线性试验

将对照品溶液按照1.2分析条件进行测定，以氯离子的浓度为横坐标，以峰面积为纵坐

标, 进行线性回归分析, 在0.1-10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内, 线性良好, 线性相关系数均 >0.999 , 准确度在92.0-116.4%之间, 线性方程、相关系数见表1。

表 1. 7 种无机阴离子标准曲线参数 (线性回归)

序号	化合物	线性范围 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	校准曲线	准确度(%)	相关系数 r
1	Cl^-	0.1-10	$Y=11852.2X+1279.62$	92.7-116.2	0.9994

3.4 精密度试验

按照 1.2 分析条件, 分别取 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 对照品溶液上机测试, 并计算各化合物保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD), 以评价系统的检测结果的重复性, 色谱图如图 4 所示。表 1 结果显示, 目标物保留时间和峰面积的 RSD 分别在 0.02%-0.10%和 0.39%-2.12%之间。精密度实验结果表明, HIC-ESP 离子色谱仪具有良好的精密度。

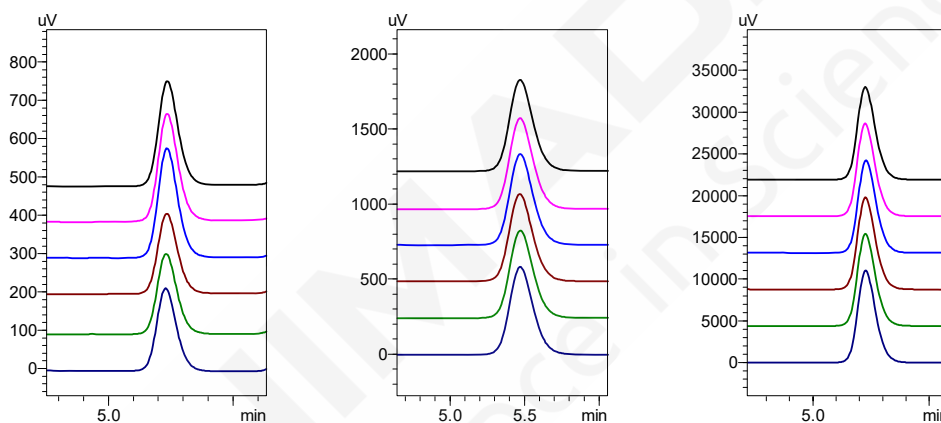


图 4. 对照品溶液重复性色谱图 (n=6)

表 2. 精密度试验结果

序号	化合物	RSD% (0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)		RSD% (0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$)		RSD% (10 $\mu\text{g}/\text{mL}$)	
		保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	Cl^-	0.10	1.87	0.02	2.12	0.05	0.39

3.5 样品测定

采用上述方法测定供试品溶液, 样品中未检出氯化氢。

3.6 回收率试验

在样品 UNK-前、UNK-后中添加氯离子标样, 配制 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的样品, 进行加标回收试验, 经测试氯离子的回收率在 102.0%-116.8%之间。

表 3. 回收率测试结果

样品名称	加标浓度: 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$	加标浓度: 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$	加标浓度: 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$
UNK-前	104.0%	104.8%	114.3%
UNK-后	102.0%	116.8%	115.7%

4. 结论

本文采用参考中国国家环境保护标准 HJ 549-2016《环境空气和废气氯化氢的测定》的相关条件，采用岛津 HIC-ESP 离子色谱仪结合 Shim-pack IC-SA2 色谱柱对环境空气中氯化氢含量进行测定。实验结果表明系统适用性试验、专属性、线性及精密度试验结果均满足环境中氯化氢的测定要求，本色谱系统可用于环境中氯化氢含量测定，供相关检测人员参考。



7、离子色谱法检测空气细颗粒物中六种阴离子

摘要：本文使用岛津 HIC-SP 离子色谱仪建立了离子色谱法测定空气细颗粒物中 F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻和 SO₄²⁻等六种阴离子的方法。本方法采用碳酸钠洗脱体系，使用岛津阴离子交换色谱柱 Shim-pack IC-SA3 以及新款阴离子膜抑制器 ICDS-20A，以电导检测器进行检测。六种阴离子在各自浓度范围内标准曲线的线性相关系数 R 均高于 0.999。对 0.13 mg/L 和 1.0 mg/L 的混合标准溶液进行连续分析，重复性结果（RSD%表示）：六种阴离子在以上浓度下的保留时间 RSD 为 0.03~0.16%，峰面积的 RSD 为 0.14~2.17%，仪器的重复性良好。六种阴离子的仪器检出限为 0.0006~0.0059mg/L，定量限为 0.0017~0.0347mg/L，具有较高的检测灵敏度。空气细颗粒物样品中添加 0.333、1.66 和 16.6mg/L 考察前处理的回收率。回收率为 81.7%-122.5%。北京东五环某处布点采集空气样品，样品中检出多种目标阴离子。

关键词：离子色谱 空气细颗粒物 电导检测器 阴离子膜抑制器

近年来，中国多地出现严重雾霾天气。其中 PM_{2.5} 是罪魁祸首，它对空气质量和能见度等有重要的影响。PM_{2.5} 即细颗粒物，是指空气动力学直径小于 2.5μm 的颗粒物，也称为可入肺颗粒物。PM_{2.5} 粒径小，其表面吸附大量的有毒有害物质，长期吸入可造成呼吸系统和其系统结构和功能的损害。

水溶性离子是大气可吸入颗粒物 PM_{2.5} 的重要组成部分，与大气降水的酸度密切相关。硝酸盐和硫酸盐反映的是环境中化石燃料燃烧排放二氧化硫与氮氧化物的二次转化。NO₃⁻、SO₄²⁻的质量比 (N/S) 可以用来比较移动源（主要是机动车尾气）和固定源（主要是燃煤）对大气中氮和硫的相对贡献。研究表明北京东部城区大气污染呈现移动源和固定源并存的复合污染类型。

本文建立了一种岛津 HIC-SP 离子色谱系统，采用抑制型电导检测器快速检测空气细颗粒物中六种阴离子的方法。本法操作简单、快速、准确、重现性好，灵敏度高，适合日常大批量样品的检测。

1. 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂：

水：超纯水

碳酸钠：日本 WAKO

碳酸氢钠：日本 WAKO

F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻储备液：1000 mg/L，购自 Sigma Aldrich。

1.1.2 仪器：

HIC-SP，包括 CBM-20A 系统控制器，LC-20ADSP 高精度溶液输送泵，DGU-20A3 在线脱气机，SIL-20ACHT 自动进样器，CTO-20AC 柱温箱，CDD-10Avp 电导检测器，阴离子电化学生再生膜抑制器 ICDS-20A。图 1 为岛津新型膜抑制器 ICDS-20A，这款抑制器具有操作简便，寿命长，无需特别维护的优点。



图 1 岛津新型电化学生再生膜抑制器 ICDS-20A

1.2 分析条件

色谱柱：Shim-pack IC-SA3 (4.0 mm i.d.×250 mm L, 9 μm)

流动相：3.6 mmol/L 碳酸钠水溶液

梯度方式：等度洗脱

流速：1.0 mL/min

柱温：45°C

抑制器温度：室温

检测器：电导检测器

检测器温度：48°C；响应：1.0 sec；极性：+；增益：1

抑制器：阴离子电化学生再生膜抑制器

进样体积：50 μL

1.3 样品处理

1.3.1 标准溶液的配制

取不同体积的阴离子标准品 1000 mg/L 储备液，用超纯水稀释，配制成浓度为 0.008、0.016、0.03、0.06、0.13、0.25、0.5、1.0、2.0、4.0、8.0、16 mg/L 的标准系列工作溶液，储存在棕色小瓶中，于 4°C 冰箱中存放，有效期一周。

1.3.2 空气细颗粒物样品的制备

使用石英滤膜采集 PM_{1.0} 到 PM_{2.5} 部分的空气细颗粒物。准确称重后用陶瓷剪刀剪碎置于 15mL 离心管中，加入 10.0mL 纯水浸没滤膜。拧紧离心管的螺旋盖，于 20°C 水浴超声浸提 30min。浸提液 4500r/min 离心 5min，用 0.45μm 水系微孔滤膜过滤，滤液直接过滤到离

子色谱专用 PP 样品瓶中，备用。

2. 结果与讨论

2.1 标准谱图及标准曲线

六种阴离子 0.008mg/L 标准溶液色谱图如图 2 所示。标准曲线信息见图 3 和表 1。线性拟合，加权方式选择 1/C。实验结果显示，六种阴离子在各自的线性范围内，曲线回读值良好，线性相关性良好，线性相关系数 R 均高于 0.999。

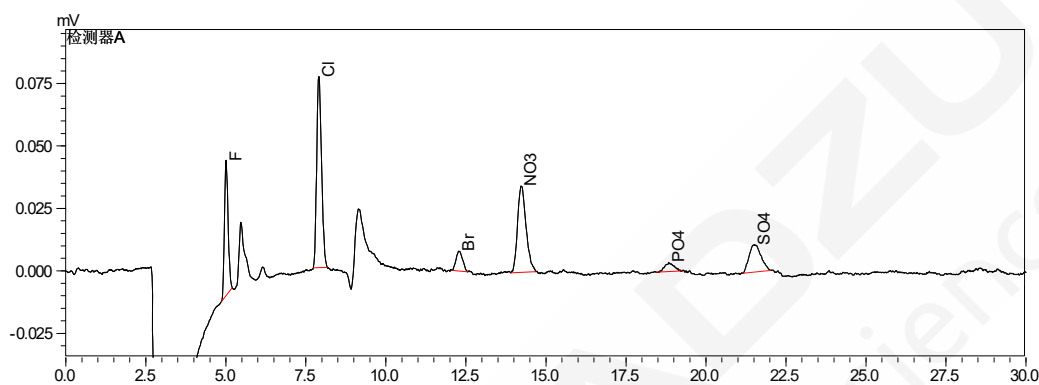


图 2 六种阴离子 0.008 mg/L 标准溶液色谱图

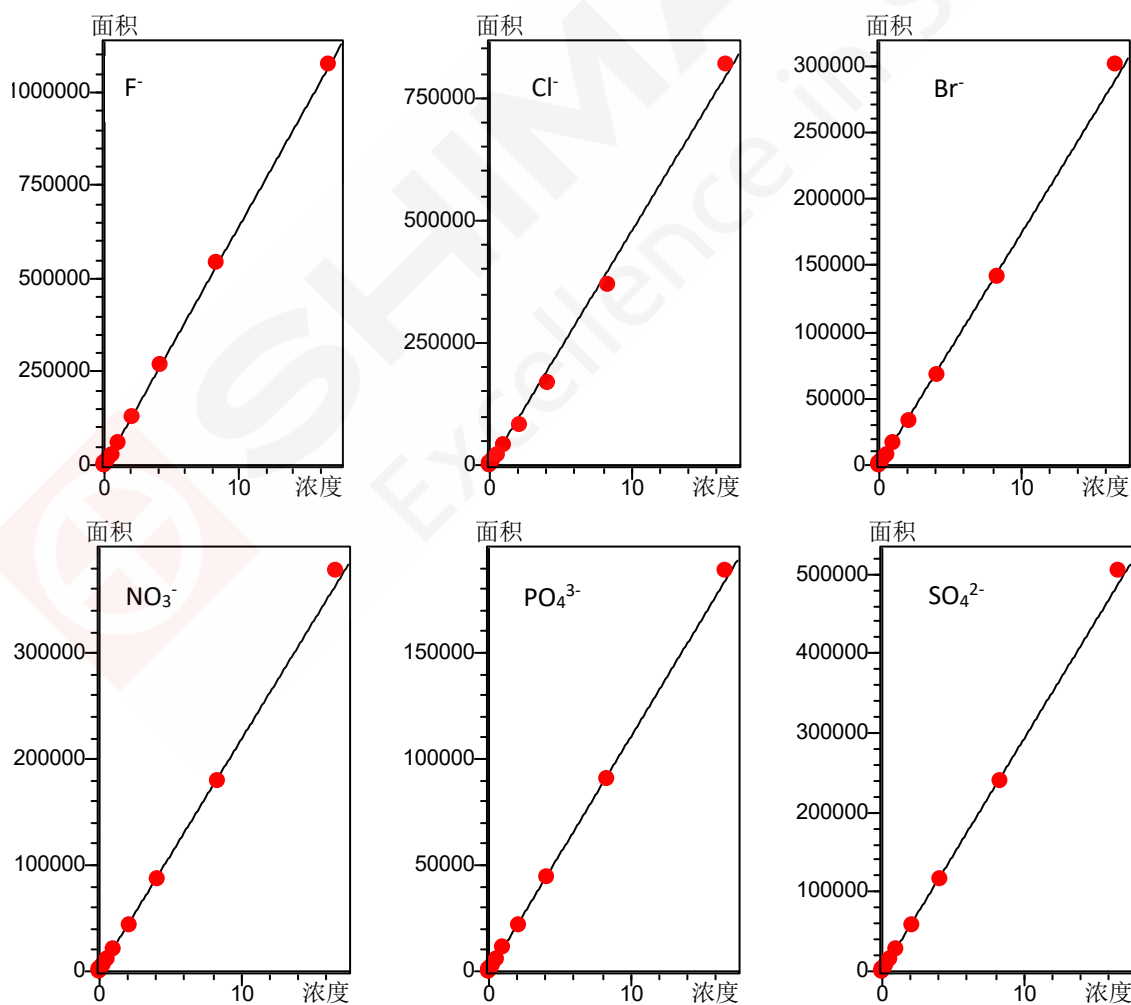


图 3 六种阴离子的校准曲线

表 1 各组分工作曲线及相关系数

No.	名称	线性范围 (mg/L)	线性方程	相关系数	Accuracy (%)
1	F ⁻	0.008-16	Y = (64198.6)X + (-290.198)	0.9995	88.3-113.6
2	Cl ⁻	0.008-16	Y = (48466.7)X + (-7765.41)	0.9991	82.3-118.8
3	Br ⁻	0.016-16	Y = (17370.0)X + (-79.0539)	0.9991	80.7-104.3
4	NO ₃ ⁻	0.008-16	Y = (21830.6)X + (435.806)	0.9990	86.8-114.4
5	PO ₄ ³⁻	0.032-16	Y = (11034.0)X + (-65.8697)	0.9995	95.0-118.1
6	SO ₄ ²⁻	0.008-16	Y = (29233.4)X + (-49.3604)	0.9991	93.2-121.5

2.2 重复性考察

分别对六种阴离子标准溶液浓度为0.13 mg/L、1.0 mg/L进行6次重复性实验，重复性结果如下：各组分保留时间RSD为0.03~0.16%，峰面积的RSD为0.14~2.17%，汇总如表2所示。

表2 六种阴离子的保留时间和峰面积的重复性 (n=6)

No.	名称	0.13 mg/L		1.0 mg/L	
		保留时间 RSD%	峰面积 RSD%	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%
1	F ⁻	0.14	0.19	0.12	0.14
2	Cl ⁻	0.09	1.75	0.09	0.14
3	Br ⁻	0.11	1.12	0.11	0.19
4	NO ₃ ⁻	0.11	2.17	0.11	0.16
5	PO ₄ ³⁻	0.13	1.99	0.03	0.56
6	SO ₄ ²⁻	0.10	0.60	0.16	0.15

2.3 检出限和定量限

对目标物浓度为 0.032mg/L 标准溶液进样分析，由信噪比计算各目标组分仪器定量限 (LOD, S/N=3; LOQ, S/N=10)，结果如表 3 所示。

表3 六种阴离子的仪器检出限和定量限

No.	名称	S/N	检出限(mg/L)	定量限(mg/L)
1	F ⁻	194.47	0.0005	0.0016
2	Cl ⁻	140.31	0.0008	0.0023
3	Br ⁻	27.85	0.0039	0.0120
4	NO ₃ ⁻	56.40	0.0018	0.0056
5	PO ₄ ³⁻	30.38	0.0035	0.0108
6	SO ₄ ²⁻	12.39	0.0084	0.0257

2.4 回收率

按照1.3.2所述步骤处理空气颗粒物样品。图4为纯水样品色谱图，该样品没有检出目标离子。图5为空白滤膜样品的色谱图。空白滤膜中检出Cl⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻浓度分别为：0.089、1.54、0.062、0.036mg/L。某实际滤膜样品滤膜三水平加标考察回收率，回收率结果

见表4，回收率在81.7~122.5%之间。

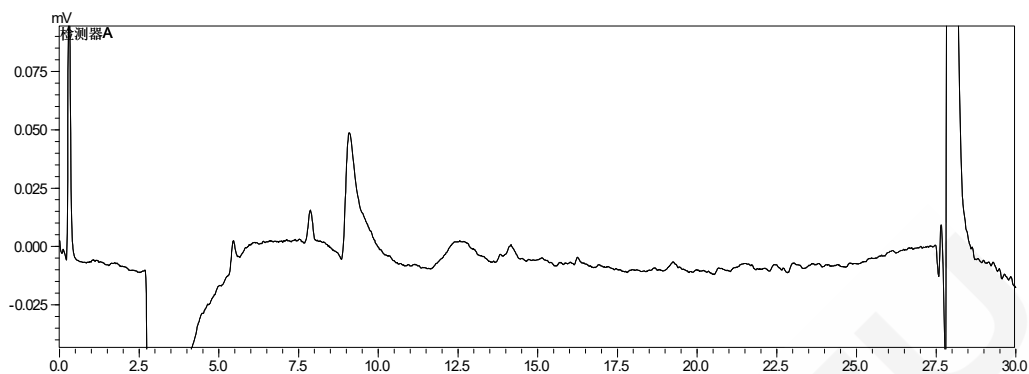


图4 纯水样品色谱图

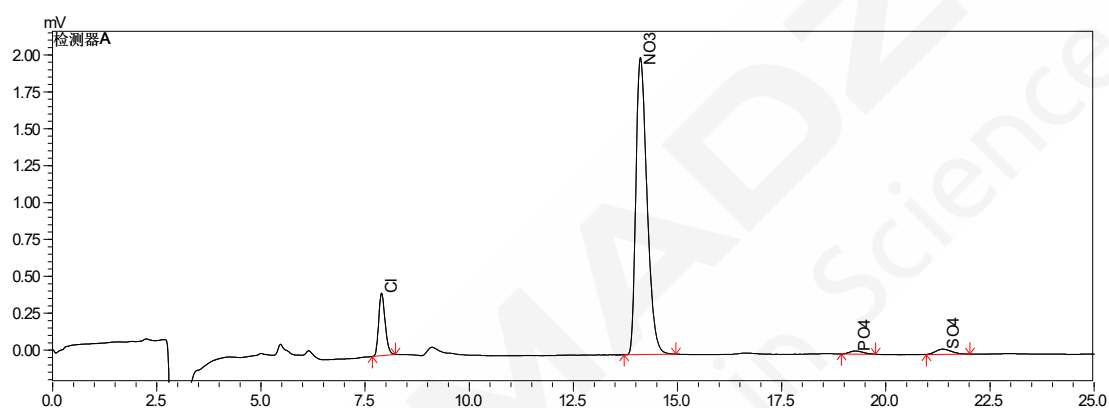


图5 空白滤膜色谱图

表4 空气颗粒物样品加标回收率结果 (n=6)

名称	空白浓度 (mg/L)	实测浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/mL)	回收率 (%)
F ⁻	0.06	0.468	0.333	122.5
		1.740	1.660	101.2
		17.420	16.600	104.6
Cl ⁻	0.15	0.476	0.333	97.9
		1.570	1.660	85.5
		16.080	16.600	96.0
Br ⁻	-	0.272	0.333	81.7
		1.370	1.660	82.5
		15.470	16.600	93.2
NO ₃ ⁻	10.71	11.040	0.333	99.1
		12.700	1.660	119.9
		27.520	16.600	101.3
PO ₄ ³⁻	-	0.322	0.333	96.7
		1.460	1.660	88.0
		15.590	16.600	93.9
SO ₄ ²⁻	8.23	8.610	0.333	114.1

10.220	1.66	119.9
24.770	16.6	99.6

2.5 实际样品分析

北京东四环某处布采样点，进行空气细颗粒物的采集。采集样品中检出多种目标阴离子，结果见表5。其中含量较高的是 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 离子。与气象记录对照，重污染雾霾天气时，空气细颗粒物中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的含量显著提升。N/S的最小值为1.00，最大值为5.32。表明北京东部城区大气污染呈现移动源和固定源并存的复合污染类型。

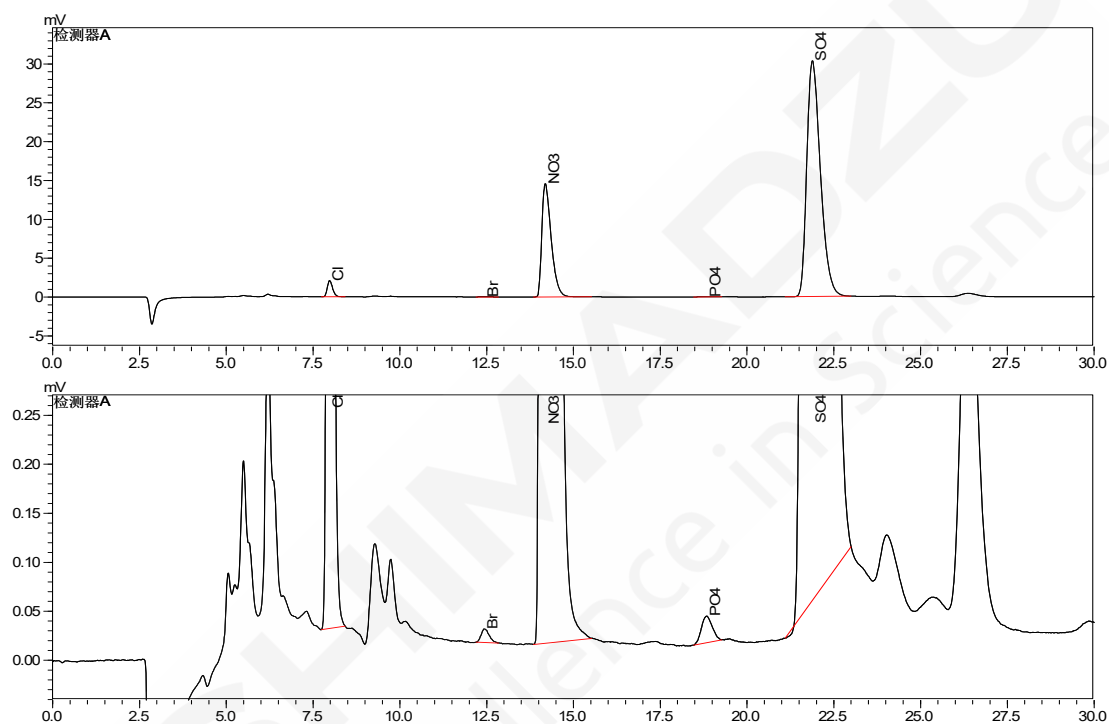


图6 空气细颗粒物样品的典型色谱图

表5 部分空气颗粒物样品测试结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

样品名称	F^-	Cl^-	Br^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}
154-金213	0.229	9.271	0.052	78.892	0.080	33.019
155-256	0.024	1.351	----	11.817	0.023	4.209
156-278	0.036	4.531	0.019	25.134	0.043	4.727
163-325	----	0.117	----	2.374	----	1.076
165-329	0.011	0.842	----	3.993	0.019	1.978
166-331	----	0.440	----	27.984	0.033	8.058
170-339	----	0.168	----	11.562	0.044	11.512
171-341	0.013	0.182	----	5.103	0.069	3.324

3. 结论

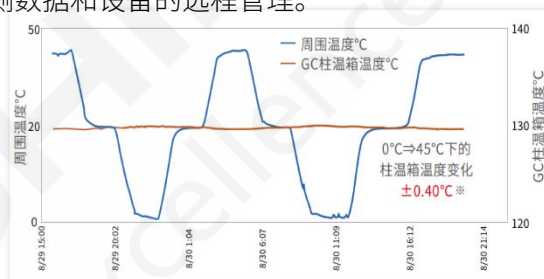
本实验中使用岛津离子色谱仪 (HIC-SP)，搭载阴离子电化学自再生膜抑制器，建立了一种对空气细颗粒物中的六种阴离子同时定量的检测方法。样品经纯水超声浸提经 0.45 μ m 滤膜过滤后直接进样进行检测。六种阴离子各自线性范围内线性良好，相关系数高于 0.999。本法便捷、快速、准确，可以用于空气细颗粒物种阴离子的检测。



8、挥发性有机物在线监测系统

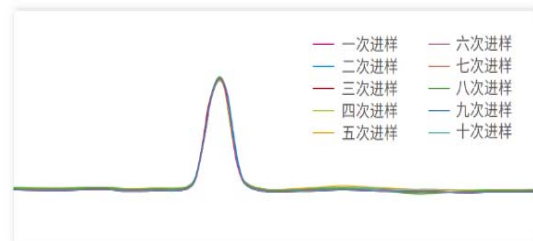


岛津 VOC-3000F 系列挥发性有机物在线监测系统，秉承了 60 年先进的气相色谱系统研发技术和 50 年烟气在线监测应用经验，解决烟道、装置排口等固定污染源废气排放中的高温高湿、腐蚀、吸附及 VOCs 成分复杂多变等在线监测难点，采用岛津品质的设计生产和国家标准 GC-FID 检测原理方法，连续在线监测 THC、CH₄、NMHC、苯、甲苯及二甲苯等特征因子，并配有温度、压力、流速和湿度等实时参数，该系统完全符合 HJ 1013-2018 等相关标准要求，同时进行数据处理、存贮和历史曲线显示，并通过有线或无线网络与环保主管部门的软件平台相连接，实现环境监管对监测数据和设备的远程管理。



VOC-3000F 特点优势：

高品质流量电子自动控制：长时间使用引起的压力传感器、流量传感器的微小偏差，可以通过零点校正功能进行补偿。此功能可以使重现性保持稳定。柱箱各部位的温度精度控制。空气循环式温度，控制方式可以使温调精度达到 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。





搭载最高 250Hz 采集速率的高灵敏度 FID 检测器，基线噪音和基线漂移更小，配有性能优良、高分离效率的岛津品质色谱柱，可实现最低 3 pgC/s（十二烷）检出限的行业领先水平，因此有效保证 THC、CH₄、NMHC 等各种组分高灵敏、低浓度的准确在线监测。

主画面上沿袭了一目了然的 UI 界面，实时显示测量、待机、警报等信息。GC 操作界面也全面升级为更友好的模块化彩色触屏操作系统。用户操作更为直接便利。

常规自检功能： FID 火焰熄灭自保护、自动再点火及氢气断路保护等。氢火焰熄灭时，由于仪器带有切断气体供应的反馈功能，可以实现安全对应。

丰富的系统自检功能： 提供温度传感器、供气压力、载气控制状态、添加动作、直流电压、AD 转换器等关键部件的自诊断和状态反馈，保证气相色谱系统的正常运行。

岛津特有的空气循环式大柱箱在保证温度的稳定性的同时，正面开门的大空间也使维修更换柱子的维护作业更易操作。



系统方案

① 全高温抽取法防腐自动反吹采样系统，全程 120°C 以上高温样气传输，解决高湿、高腐蚀及吸附等难点。

② 样气大流量实时采样、小流量取样分析，定量环、切换阀钝化处理防吸附，更小死体积多通道阀、流量切换影响更低，解决冷凝吸附和响应滞后等难点。

③ 行业领先水平气相色谱系统分析能力，结合业界高灵敏度 FID 检测器，实现 VOCs 组分最精确的定性和定量分析，岛津独有触屏式色谱系统操作界面、专业智能化的气相系统自我检测技术及色谱柱大空间维护设计，专业应对 VOCs 组分复杂多变分析，在线数据准确、系统维护简单。

表 1: VOC-3000F 相关参数见下表

技术规格	
项目	参数
测量原理	氢火焰离子化检测器 (FID)
测量组分	THC、CH ₄ 、NMHC
测量范围	0-10,000 mgC/m ³
重复性	1%以下
线性	±2%F.S
零点漂移	不超过±2%F.S/day
量程漂移	不超过±2%F.S/day
示值误差	当量程>200 μmol/mol 时, 示值误差不超过±5%标准气体的标称值
	当量程≤200 μmol/mol 时, 示值误差不超过±2.5%F.S
样品流量	2L/min
进样口温度 (导管温度)	120°C
柱箱温度	130°C
检测器温度	250°C
柱箱温控精度	±0.1°C
气体流量控制方式	APC 电子压力控制
气体流量控制精度	±0.01kPa
环境温度	5-40°C
环境湿度	90%以下 (无水滴形成情况下)
电源	AC220V±10%, 频率 50±1Hz 300
尺寸	650x1890x755mm



本公司三条工厂获得 ISO 认证

JQA-0376

⊕ 岛津企业管理 (中国) 有限公司/岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

北京

北京市朝阳区朝外大街16号中国人寿大厦14层
邮政编码: 100020
电话: (010)8525-2310/2312 传真: (010)8525-2531

沈阳

沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11层
邮政编码: 110016
电话: 024-23255577 传真: (024)2325-5577

西安

西安市锦业一路56号研祥城市广场A座501
邮政编码: 710065
电话: 029-62737878 传真: (029) 6273-7879

乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14H座
邮政编码: 830002
电话: (0991)230-6271/6272 传真: (0991)230-6273

郑州

郑州市中原路220号裕达国际贸易中心A座20层2011室
邮政编码: 450007
电话: (0371)8663-2981/2983 传真: (0371)8663-2982

上海

上海市徐汇区宜州路180号华鑫慧享城B2栋
邮政编码: 200233
电话: (021)3419-3888 传真: (021)3419-3666

成都

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞·创意成都写字楼
B座12层
邮政编码: 610063
电话: (028)8619-8421/8422 传真: (028)8619-8420

南京

南京市鼓楼区汉中中路2号亚太商务楼27层B座
邮政编码: 210005
电话: (025)8689-0258 传真: (025)8689-0237

重庆

重庆市渝中区长滨路2号来福士A座601
邮政编码: 400011
电话: (023)6380-6057 传真: (023)6380-6551

武汉

武汉市武昌区临江大道96号武汉万达中心31层3112室
邮政编码: 430060
电话: (027) 5908-0488 传真: (027) 5908-0470

广州

广州市天河区高唐路230号广电智慧大厦
邮政编码: 510656
电话: (020) 3718-3888 传真: (020) 3718-3804

昆明

昆明市青年路432号天恒大酒店 908室
邮政编码: 650021
电话: (0871)6315-2986/2987 传真: (0871)6315-2991

深圳

深圳市福田区天安数码城天展大厦1楼 F2.6-1C
邮政编码: 518040
电话: (0755)8340-2852 传真: (0755)8389-3100

香港

香港九龙尖沙咀海洋中心1028室
SUITE 1028, OCEAN CENTRE, HARBOUR CITY,
TSIM SHA TSUI, KOW LOON, HONG KONG
电话: (00852)2375-4979 传真: (00852)2199-7438

用户服务热线电话: 800-8100439
400-6500439

本产品样本所宣传的内容, 以本版本为准
样本中的试验数据除注明外为本公司的试验数据

日本总公司工厂已通过ISO质量·环境管理体系的认证

注: 此样本所有信息仅供参考, 如有变动恕不另行通知