

## MXF-N3 Plus 在玻璃陶瓷耐火材料领域中的典型应用



# 前言

随着各个行业的产业升级，玻璃、陶瓷、耐火材料、水泥、钢铁有色、地矿等传统制造行业对生产效率和品质质量的要求也逐渐提高。产业升级需依靠技术进步，从产品质量控制角度讲意味着对检测手段有更高的要求，部分传统的化学分析方法在检测速度和环境保护方面已无法跟上升级的步伐，而传统行业中的高质量产品和新材料分析也要求检测手段的升级，一方面需要结果可靠稳定，另一方面从成本考虑需快速，故障率低，操作简单。

岛津公司应产业需求及时推出了崭新的多道同时型波长色散型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus。其多通道设计可满足质量控制的各方面要求；拥有“无故障”高压发生器，对外部电源要求在同类仪器中相对较低；同时具备全面的防尘设计，包括上照射方式的 X 射线管，密封保护的电路板，以及崭新设计的真空管路粉尘吸附装置，适合各种条件的工业现场。此外，真空全密封的通道既没有污染风险，也无需使用氩甲烷气体，无芯线污染问题，大大降低使用成本。每个元素对应不同固定通道，无移动光学部件，因此分析速度很快，相比于扫描型 WDXRF，测量时间可减少 2/3 以上。而每个元素专用的全聚焦晶体，可以使 X 射线荧光以较短的光路，较大的强度进入每个元素专用的独立全密封正比计数器，从而得到高精度和长期稳定性（具体数据可参见本文集）。

MXF-N3 Plus 可选通道多达 34 个，可用于玻璃、陶瓷、耐火材料、水泥固废、土壤地矿、钢铁有色等相关行业的元素分析。本册利用 MXF-N3 Plus，对部分玻璃、陶瓷、耐火材料典型样品进行了分析，从样品制备到测试方法，再到结果分析都有详细的描述，并在此集成册，希望能为产业升级中的产品质量控制提供技术支持。

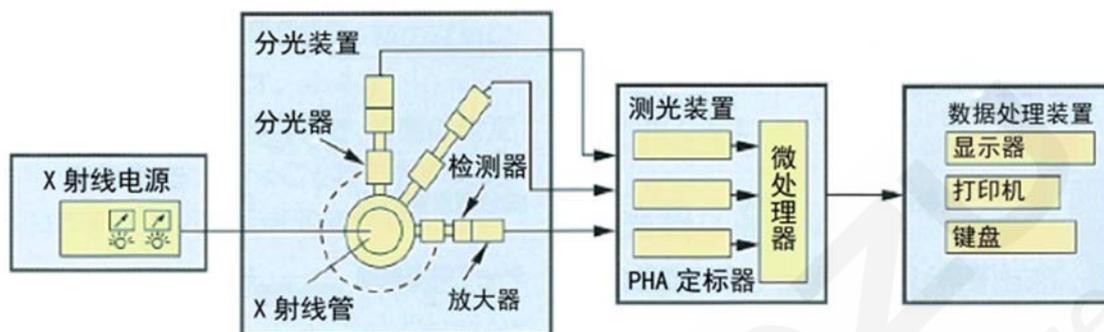
岛津企业管理（中国）有限公司  
分析中心

# 目 录

<b>一、MXF-N3 Plus 仪器简介 .....</b>	<b>1</b>
<b>二、MXF-N3 Plus 在玻璃行业的应用 .....</b>	<b>3</b>
1、X 射线荧光光谱法测定石灰石中主次成分的含量 .....	5
2、X 射线荧光光谱熔片法测试长石中主次成分的含量 .....	9
3、X 射线荧光光谱分析高岭土中的成分含量(MXF-N3 Plus) .....	12
4、X 射线荧光光谱法测试硅石中主次成分的含量 .....	15
5、X 射线荧光光谱法测试硅砂中主次成分的含量 .....	19
6、X 射线荧光光谱分析钠钙硅玻璃中的多元素含量(MXF-N3 Plus) .....	23
<b>三、MXF-N3 Plus 在陶瓷行业的应用 .....</b>	<b>26</b>
1、X 射线荧光光谱熔片法测试长石中主次成分的含量 .....	28
2、X 射线荧光光谱法测定黏土类样品主成分 .....	31
3、X 射线荧光光谱分析高岭土中的成分含量(MXF-N3 Plus) .....	37
4、X 射线荧光玻璃熔片法测试普通陶瓷中成分含量 .....	40
5、X 射线荧光玻璃熔片法测试电子陶瓷中成分含量 .....	43
<b>四、MXF-N3 Plus 在耐火材料的应用 .....</b>	<b>47</b>
1、X 射线荧光光谱法测定石灰石中主次成分的含量 .....	49
2、X 射线荧光光谱法测定碳质材料中杂质元素 .....	53
3、X 射线荧光光谱法测试硅石中主次成分的含量 .....	57
4、X 射线荧光光谱法测定黏土类样品主成分 .....	61
5、X 射线荧光光谱熔片法分析硅微粉主成分 .....	67
6、X 射线荧光光谱分析高岭土中的成分含量(MXF-N3 Plus) .....	71
7、X 射线荧光光谱法分析铝质耐火材料 .....	74
8、X 射线荧光光谱分析硅质耐火材料 .....	78
9、X 射线荧光光谱分析高镁质耐火材料 .....	83
<b>附录 方法、标准相关索引表 .....</b>	<b>88</b>

# 一、MXF-N3 Plus 仪器简介

多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 是一款多道同时型波长色散型 X 射线荧光光谱仪。仪器主机由 X 射线发生系统、分光系统、检测系统、数据处理系统等组成。



仪器主机的组成

多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 的多通道设计可满足质量控制的各方面要求；可在常见的 34 个元素中选择 18 个通道，( $_{11}\text{Na}$ 、 $_{12}\text{Mg}$ 、 $_{13}\text{Al}$ 、 $_{14}\text{Si}$ 、 $_{15}\text{P}$ 、 $_{16}\text{S}$ 、 $_{17}\text{Cl}$ 、 $_{19}\text{K}$ 、 $_{20}\text{Ca}$ 、 $_{22}\text{Ti}$ 、 $_{23}\text{V}$ 、 $_{24}\text{Cr}$ 、 $_{25}\text{Mn}$ 、 $_{26}\text{Fe}$ 、 $_{27}\text{Co}$ 、 $_{28}\text{Ni}$ 、 $_{29}\text{Cu}$ 、 $_{30}\text{Zn}$ 、 $_{33}\text{As}$ 、 $_{38}\text{Sr}$ 、 $_{40}\text{Zr}$ 、 $_{41}\text{Nb}$ 、 $_{42}\text{Mo}$ 、 $_{47}\text{Ag}$ 、 $_{48}\text{Cd}$ 、 $_{50}\text{Sn}$ 、 $_{51}\text{Sb}$ 、 $_{52}\text{Te}$ 、 $_{56}\text{Ba}$ 、 $_{58}\text{Ce}$ 、 $_{74}\text{W}$ 、 $_{79}\text{Au}$ 、 $_{82}\text{Pb}$ 、 $_{83}\text{Bi}$ )，可准确且快速地对元素进行定量分析。



固定分光器（包括分光晶体和检测器）

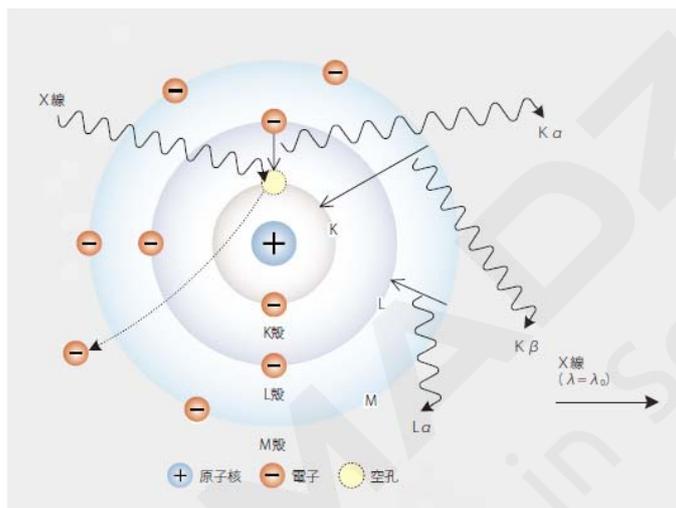
每个元素单独一个通道，各自独立，互不干扰。采用适合每个元素的全聚焦分光晶体、适合每个元素的检测器。

- 1) 稳定性极高，故障率很低
- 2) 分析速度快
- 3) 元素检测灵敏度很高
- 4) 操作维护简单
- 5) 灵活度高（可以现场增加和更换通道），成本低
- 6) 适合固定品种、大批量、连续生产环境恶劣的现场快速检测。

多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 拥有“无故障”高压发生器，对外部电源要求在同类仪器中相对较低（外部电压允许波动  $220\text{V} \pm 10\%$ ，接地电阻十分宽泛  $\leq 30\Omega$ ）；同时还具备全面的防尘设计，包括上照射方式的 X 射线管（能避免样品粉尘对 X 射线管窗口的污染），密封保护的电路板，以及崭新设计的真空管路粉尘吸附装置，适合各种条件的工业现场。此外，

真空全密封的通道既没有污染风险，也无需使用氩甲烷气体，无芯线污染问题，大大降低使用成本。每个元素对应一个固定通道，无移动部件，因此分析速度很快，相比于扫描型 WDXRF，测量时间可减少 2/3 以上。而每个元素专用的全聚焦晶体，可以使 X 射线荧光以较大的强度进入每个元素专用的独立全密封正比计数器，避免杂散光干扰，从而得到高的精度和长期稳定性。

**波长色散 X 射线荧光产生原理是：**入射 X 射线激发原子的内层电子，使电子层出现空穴，原子成为激发态，外层电子跃迁进入空穴使原子回到稳定状态，多余的能量一部分以 X 射线的形式释放出来，即二次 X 射线（也叫 X 射线荧光），其波长与元素一一对应（特征波长）--定性，其强度有元素的含量相关--定量。



特征 X 射线荧光

多道同时型X射线荧光光谱仪MXF-N3 Plus分析原理，就是当X射线管产生初级X射线照射到样片表面，产生的特征X射线经晶体分光后，检测器在选择特征波长相对应的2θ角处测量X射线荧光强度，根据校准曲线和测量的X射线荧光强度，计算出样品中各元素的质量百分数，从而实现准确且快速地对元素进行定量分析。即通过标准样品的X射线荧光强度与标样含量的关系，用最小二乘法求得强度与浓度的方程见式 (1):

$$\omega_i = a l_i^2 + b l_i + c \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- ω<sub>i</sub>——成分 i 的质量分数（%，ppm）；
- l<sub>i</sub>——成分 i 的 X 射线荧光强度（kcps）；
- a,b,c——校准曲线系数（一次方程时，a=0）。

## 二、MXF-N3 Plus 在玻璃行业的应用

### 1. 玻璃行业简介

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。

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。

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。

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，浮法玻璃已成为玻璃制造方式的主流。

对于浮法玻璃来说，主要原料  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  (或  $\text{K}_2\text{O}$ )、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  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。

玻璃的化学成分决定玻璃的化学稳定性，而玻璃的化学稳定又关系到成品理化性能的稳定。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，来达到生产过程中的质量控制。因此从原材料就需要进行成分分析，来更好地进行配料的比例控制，以及玻璃制成过程中的质量控制分析，都离不开 X 射线荧光光谱法分析。

### 2. MXF-N3 Plus 在玻璃行业的应用

对于一般玻璃来说，各成分的量有严格的控制，主要分析  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等，这些主要成分决定了玻璃的物理及化学性质。

#### 1. $\text{SiO}_2$ 的原料

$\text{SiO}_2$  是形成浮法玻璃最主要的氧化物。 $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2$  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。主要原料有硅石、硅砂、硅岩等，主要分析  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}$  等。

## 2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的原料

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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，原料主要用长石或高岭土，主要分析 SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等。

## 3. Na<sub>2</sub>O (或 K<sub>2</sub>O) 的原料

Na<sub>2</sub>O 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 Na<sub>2</sub>O 含量不能太高。主要原料是纯碱 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 和芒硝 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)。K<sub>2</sub>O 和 Na<sub>2</sub>O 作用基本一样，用少量的代替 Na<sub>2</sub>O，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。Na<sub>2</sub>O (或 K<sub>2</sub>O 主要分析 SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等。

## 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。主要原料是白云石、石灰石、方解石和白垩，要求 CaO ≥ 50%，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 0.15%，主要分析 SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等。

## 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。主要原料为白云石，主要分析 SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等。

而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。

利用岛津多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus，采用熔融制样的 X 射线荧光光谱法，分析玻璃及原料的主次成分，可以有效控制各成分的配比在合理范围以内，以达到玻璃生产的要求。如玻璃中 SiO<sub>2</sub> 含量加大会降低玻璃的密度和热膨胀系数；CaO 的含量过大，则会使玻璃发脆，成型难度增大；随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量加大，玻璃液粘度和表面张力增大，则会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条；Na<sub>2</sub>O 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；MgO 含量过多也会影响玻璃的粘度。

多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 光谱分析法，快速准确、可测元素含量宽、可测元素种类多，而玻璃熔片法可降低或消除矿物效应、组织效应和粒度效应对分析结果的影响，既能减少繁琐的样品化学前处理以避免对环境造成二次污染，又能多快好省地为企业节约成本。

# 1、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、SiO<sub>2</sub>、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 $\alpha$	40	70	LiF	Ne Multitron	20-135	40
Si	K $\alpha$	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	15-140	40
Mg	K $\alpha$	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	20-145	40
Al	K $\alpha$	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-140	40
Fe	K $\alpha$	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 <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
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：

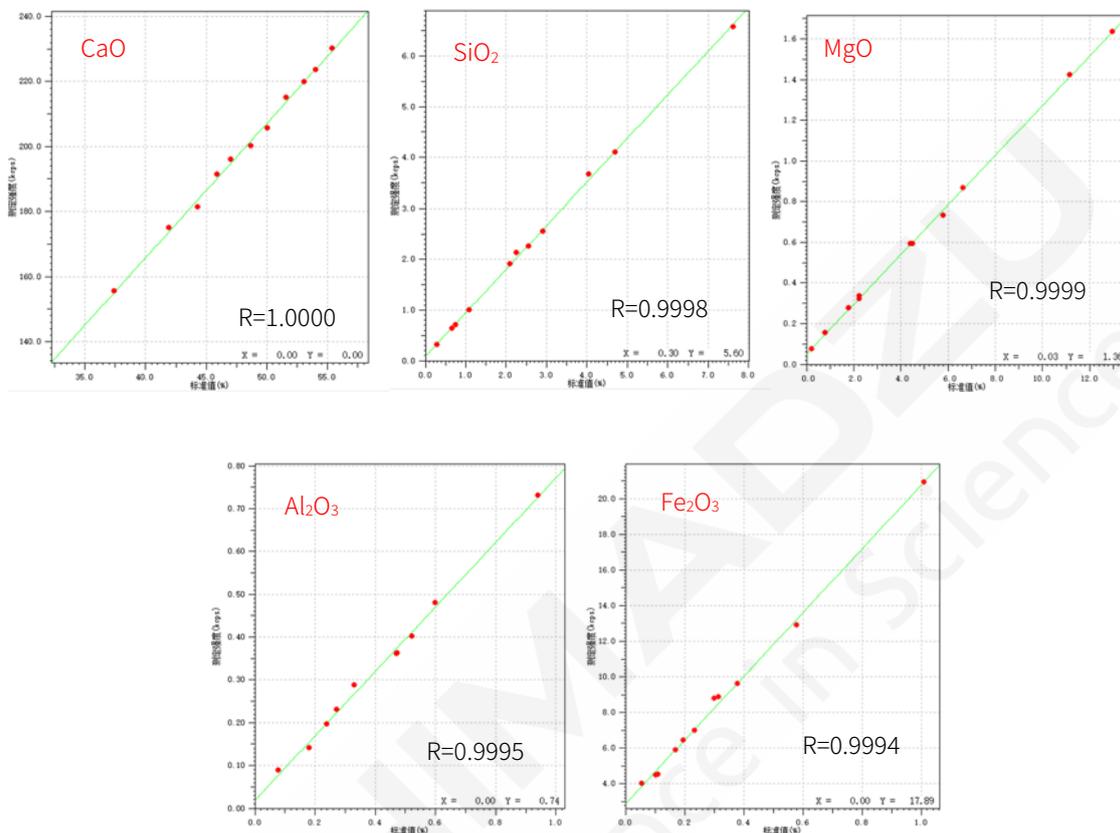


图 1 主要元素工作曲线

### 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 <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
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 <sub>2</sub>	1.09	1.07	0.02
	MgO	0.81	0.85	0.04
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.24	0.23	0.01
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.11	0.09	0.02
GBW03106A	CaO	51.61	51.87	0.26
	SiO <sub>2</sub>	2.09	2.18	0.09
	MgO	2.25	2.36	0.11
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.33	0.37	0.04
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.17	0.17	0
YSBC28702a-2013	CaO	55.43	55.64	0.21
	SiO <sub>2</sub>	0.29	0.26	0.03
	MgO	0.22	0.22	0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.078	0.103	0.025
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.057	0.064	0.007
YSBC28704b-2013	CaO	41.91	42.16	0.25
	SiO <sub>2</sub>	0.76	0.74	0.02
	MgO	11.15	11.20	0.05
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.272	0.301	0.029
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.316	0.336	0.020
YSBC28712a-2013	CaO	37.44	37.33	0.11
	SiO <sub>2</sub>	4.70	4.77	0.07
	MgO	12.97	12.97	0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.523	0.522	0.001
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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。

## 2、X 射线荧光光谱熔片法测试长石中主次成分的含量

**摘要：**熔融制样 X 射线荧光光谱（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。本文以市售钾长石、钠长石等标样，建立了熔融制样 XRF 分析长石中  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等主次成分的分析方法，并验证了该方法的稳定性。

**关键词：**熔融制样 XRF 钾长石 钠长石

长石是一种含钾、钠、钙及钡等碱金属和碱土金属的铝硅酸岩矿物，是重要的造岩矿物。它有很多种，如钾长石、钠长石、钙长石、钡长石等。长石在地壳中比例高达 60%，富含钾或钠的长石主要用于陶瓷工业、玻璃工业及搪瓷工业。

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。

本方法以市售钾长石、钠长石等标样，利用岛津 X 射线荧光光谱建立了长石中  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等主次成分的分析方法，并验证了该方法的稳定性。

### 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

##### 1.2.1 熔样炉工作条件

熔样温度：1050℃

炉体摆动时间：720 s

前静置时间：180 s

后静置时间：10 s

##### 1.2.2 仪器工作条件

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 $\alpha$	40	70	LiF	Ne Multitron	20-110	40
Si	K $\alpha$	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-160	40
Mg	K $\alpha$	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	25-150	40
Al	K $\alpha$	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-150	40
Fe	K $\alpha$	40	70	LiF	Ar Multitron	20-105	40

K	K $\alpha$	40	70	LiF	Ar Multitron	25-140	40
Na	K $\alpha$	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	25-130	40

## 2. 样品前处理

按 1: 10 比例准确称取一定量的试样和混合熔剂混匀，置于铂金坩埚中并加入适量脱模剂，将铂金坩埚放入熔样炉中，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

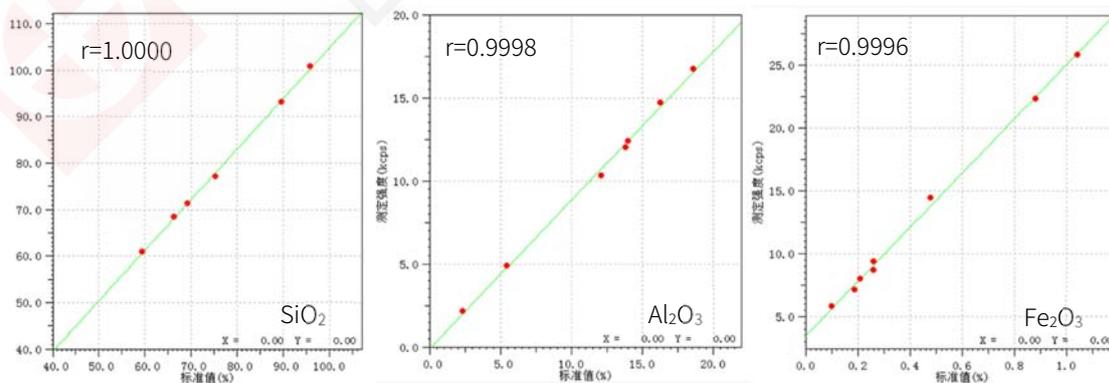
本方法选用市售钾长石、钠长石等标样制作工作曲线，标样化学成分见表 2。

表 2 标样化学成分 (%)

标样	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
ZBK472	5.77	59.33	3.39	12.14	0.88	3.46	4.05
GBW03116	0.76	66.26	0.054	18.63	0.19	9.6	3.69
GBW03134	0.48	67.96	0.015	19.62	0.10	0.098	11.26
ZBK471	1.05	69.12	0.329	13.84	1.04	3.84	4.72
981	0.34	69.16	0.044	16.32	0.26	10.08	2.96
982	0.96	75.26	0.36	14.02	0.26	0.57	7.04
GBW03114	0.34	89.59	0.16	5.48	0.48	2.07	1.09
GBW03113	0.17	95.74	0.098	2.36	0.21	0.67	0.25

### 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：



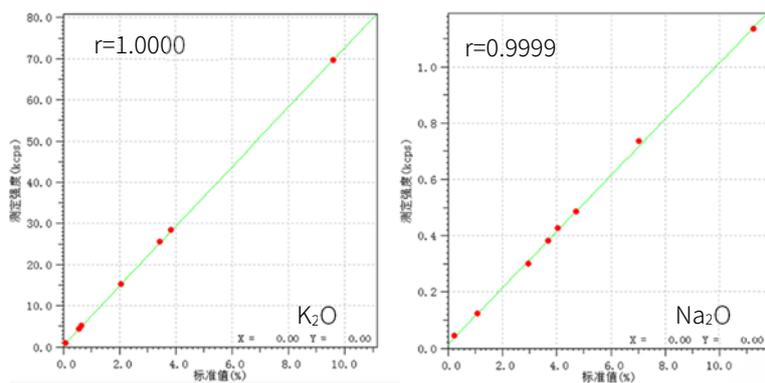


图 1 主要元素工作曲线

### 3.3 精密度实验

选用长石标样 GBW03116 作为验证样，连续测试 10 次，统计极差、标准偏差和相对标准偏差，精度数据良好，见表 3。

表 3 精密度试验结果 (%)

项目	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
平均值	0.752	66.31	0.052	18.59	0.188	9.58	3.71
R	0.008	0.09	0.013	0.04	0.003	0.02	0.13
SD	0.002	0.033	0.004	0.016	0.001	0.006	0.034
RSD (%)	0.31	0.05	8.13	0.09	0.43	0.06	0.93

### 4. 结论

使用 X 射线荧光光谱法分析长石，用混合熔剂按 1: 10 比例进行融熔制样，各元素工作曲线相关系数大于 0.999，短期精度数据良好，满足日常长石中主次成分分析的要求。

### 3、X 射线荧光光谱分析高岭土中的成分含量(MXF-N3 Plus)

**摘要：**将高岭土粉碎后熔融制成玻璃熔片，使用岛津多道同时型波长色散 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 建立工作条件分析高岭土中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$  含量。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，提高了高岭土成分分析方法的准确度。

**关键词：**玻璃熔片法 多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 高岭土成分分析

高岭土是一种非金属矿产，是一种以高岭石族粘土矿物为主的粘土和粘土岩。因呈白色而又细腻，又称白云土。因江西省景德镇高岭村而得名。

其质纯的高岭土呈洁白细腻、松软土状，具有良好的可塑性和耐火性等理化性质。其矿物成分主要由高岭石、埃洛石、水云母、伊利石、蒙脱石以及石英、长石等矿物组成。高岭土用途十分广泛，主要用于造纸、陶瓷和耐火材料，其次用于涂料、橡胶填料、搪瓷釉料和白水泥原料，少量用于塑料、油漆、颜料、砂轮、铅笔、日用化妆品、肥皂、农药、医药、纺织、石油、化工、建材、国防等工业部门。高岭土类矿物是由高岭石、地开石、珍珠石、埃洛石等高岭石簇矿物组成，主要矿物成分是高岭石。

传统化学法逐渐被 X 射线荧光光谱法所取代。MXF 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。

MXF 玻璃熔片法可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，在岛津多道同时型波长色散 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 上建立工作曲线进行分析，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

多道同时型波长色散 X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus

全自动熔样炉：TNRV-01C 型

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%) +  $\text{LiBO}_2$  (33.3%)：优级纯

脱模剂：50%  $\text{NH}_4\text{I}$  水溶液



图 1. MXF-N3 Plus

## 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

元素名称	分析线	电压/kV	电流/mA	晶体	探测器	PHA2	2 $\theta$ /°	测量时间/s
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K $\alpha$	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-135	144.500	
SiO <sub>2</sub>	K $\alpha$	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-125	108.930	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K $\alpha$	40	70	LiF	Ar Multitron	20-105	57.506	
K <sub>2</sub> O	K $\alpha$	40	70	LiF	Ar Exatron	30-135	136.806	共 40s
Na <sub>2</sub> O	K $\alpha$	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	25-125	22.896	
CaO	K $\alpha$	40	70	LiF	Ne Multitron	25-100	113.110	
MgO	K $\alpha$	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	25-115	45.170	
TiO <sub>2</sub>	K $\alpha$	40	70	LiF	Ar Exatron	15-115	86.156	

## 2. 样品前处理

将高岭土样品在 105±5°C 烘干 2h,称取 1.0000g 置于 1000±5°C 下灼烧恒重,取出后于干燥器中冷却后待用。称取 6.0000g 无水四硼酸锂和偏硼酸锂的混合熔剂和 0.6000g 灼烧恒重的高岭土样品,混匀,转移至铂金坩埚中,滴加 6 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;取出冷却后待测。

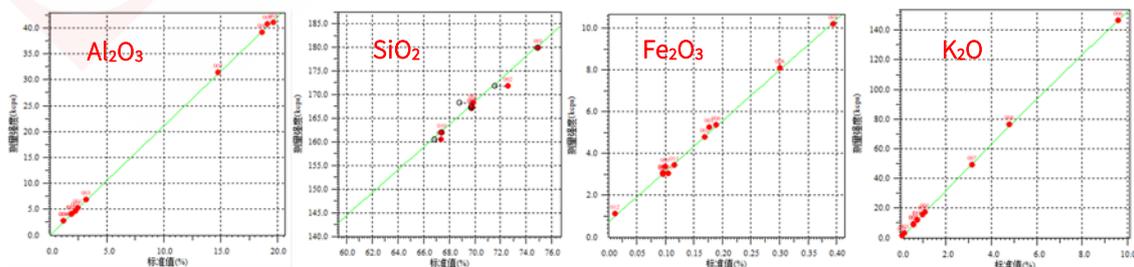
## 3. 结果与讨论

### 3.1 标准样品

本方法选用高岭土成分分析国家标准物质及配制成合适的标准样品,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

按本方法条件建立工作曲线,曲线线性良好;部分元素工作曲线如图 2。



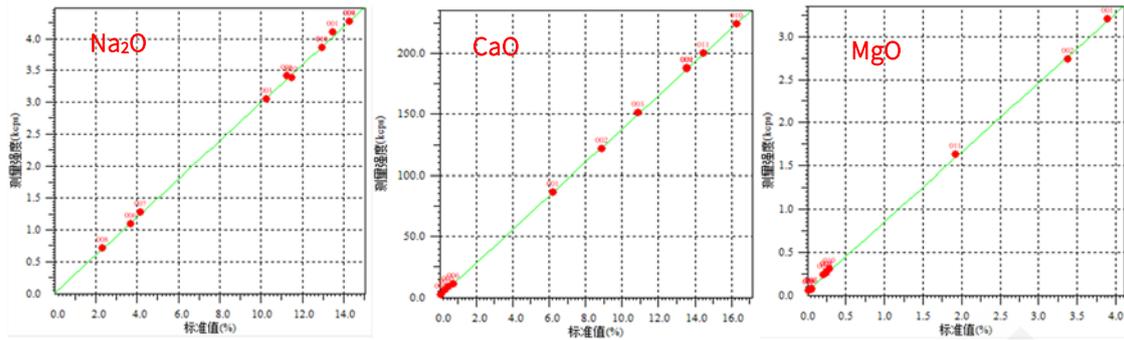


图 2. 部分元素工作曲线

### 3.3 样品精度实验

选用高岭土样品 K-08-105 作为验证样，连续动态测试 10 次，结果均已换算回烧失前的含量，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 高岭土样品 K-08-105 精度试验结果 (%)

项目	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>
测定值	30.14	55.06	0.20	3.31	1.26	0.19	0.26	0.01
参考值	30.08	55.06	0.206	3.32	1.24	0.195	0.25	0.01
SD	0.023	0.043	0.001	0.003	0.023	0.002	0.012	0.001
RSD	0.075	0.078	0.234	0.089	1.801	0.795	4.475	3.722

说明：结果均换算回烧失前的含量（K-08-105 样品烧失量<L.O.I>为 15%）。

### 3.4 实际样品对照实验

选用实际高岭土样品作为验证样，结果均已换算回烧失前的含量，分析结果与化学分析结果一致性良好，见下表 3。

表 3 实际样品对照试验结果 (%)

样品	项目	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	L.O.I
K-08-103	测定值	10.08	85.97	0.11	2.26	0.026	0.015	0.012	0.001	1.47
	参考值	10.03	85.86	0.12	2.25	0.034	0.020	0.021	0.002	1.47
K-08-108	测定值	19.79	71.74	0.21	1.23	0.013	0.003	0.027	0.005	6.43
	参考值	19.64	71.85	0.202	1.23	0.015	0.003	0.037	0.003	6.43
K-03-17	测定值	35.77	48.84	0.30	1.93	0.059	0.037	0.146	0.008	12.18
	参考值	35.68	49.01	0.30	1.93	0.066	0.043	0.147	0.006	12.18

说明：允许误差参考 GBT 14563-2-20 《高岭土及其试验方法》。

## 4. 结论

将高岭土粉碎后熔融制成玻璃熔片，使用岛津多道同时型波长色散 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 进行分析。实验结果表明，该方法工作曲线线性良好，分析速度快，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，完全能够满足高岭土分析要求。

## 4、X 射线荧光光谱法测试硅石中主次成分的含量

**摘要：**硅石样品和特定混合溶剂按合适比例混匀，加入合适脱模剂置于铂黄坩锅中，在高温熔融炉中熔融制成玻璃熔片，用 X 射线荧光光谱法（MXF-N3 Plus）测试硅石样品化学成分  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  等元素，实验结果表明，该方法能消除矿物效应、组织效应和颗粒度效应对分析结果的影响，利用有含量梯度的硅石标样建立标准工作曲线，元素曲线线性良好，相关系数都在 0.998 以上，该分析方法的准确度和分析精度优于国标 GB/T 3404-82 和 GB/T 7143-2010 之规定要求。

**关键词：**硅石 玻璃熔片 MXF-N3 Plus

硅石是脉石英、石英岩、石英砂岩的总称。结晶硅石外观一般呈乳白色、灰白色、淡黄色以及红褐色。硅石的主要成分是二氧化硅，化学式为  $\text{SiO}_2$ ，二氧化硅是制造各种玻璃、光导纤维、电子工业的重要部件、光学仪器、工艺品和耐火材料的原料，也是石英耐火材料和烧制硅铁的主要原料。除此之外，二氧化硅还可以作为润滑剂，是一种优良的流动促进剂，主要作为润滑剂、抗黏剂、助流剂等，用途非常广泛。

对于硅石样品成分测定，多数采用传统的化学分析方法，分析周期长、污染环境，逐渐被仪器分析所替代。

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

### 1. 实验部分

#### 1.1 仪器及试剂

X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus

全自动熔样炉：TNRV-01C 型

无水四硼酸锂：优级纯

碳酸锂：优级纯

脱模剂：30%  $\text{NH}_4\text{I}$  水溶液(用分析纯碘化铵配制)



图 1 MXF-N3 Plus

## 1.2 分析条件

### 1.2.1 自动高温熔样炉工作条件

熔样温度：1050 °C

前静置时间：180 秒

炉体摆动时间：720 秒

后静置时间：10 秒

### 1.2.2 元素测定分析条件见表 1



图 2 硅石样品

表 1 元素测定分析条件

元素	分析谱线	电压 /kV	电流 /mA	分光晶体	探测器	PHA	2θ /°	测量时间 /s
SiO <sub>2</sub>	K <sub>α</sub>	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	15-165	108.93	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>α</sub>	40	70	LiF	Ar Multitron	20-100	57.506	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>α</sub>	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	25-130	144.50	
CaO	K <sub>α</sub>	40	70	LiF	Ne Multitron	25-95	113.11	
MgO	K <sub>α</sub>	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	25-100	45.17	共 40
TiO <sub>2</sub>	K <sub>α</sub>	40	70	LiF	Ar Multitron	15-105	86.15	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>α</sub>	40	70	Ge	Ne Exatron(Be)	20-105	141.036	
K <sub>2</sub> O	K <sub>α</sub>	40	70	LiF	Ar Exatron	30-135	136.806	
Na <sub>2</sub> O	K <sub>α</sub>	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	25-104	22.896	

## 2. 样品前处理

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

## 3. 结果与讨论

### 3.1 标准样品

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

表 2 部分标样成分表

标样编号	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
YSBC28761-95	99.42	0.05	0.25	0.045	0.0083	0.077	0.055	0.0073	0.0015
YSBC28762-95	98.5	0.192	0.596	0.105	0.174	0.13	0.124	0.013	0.003
93-28	98.5	0.188	0.593	0.102	0.171	0.14	0.128	0.012	0.004
YSBC28764-94	94.92	0.37	2.42	0.043	0.042	1.41	0.32	0.0083	0.0045
YSBC13804-94	97.23	1.14	0.26	0.56	0.067	0.067	0.018	0.017	0.0044
GBW03114	89.59	0.48	5.48	0.34	0.16	2.07	1.09	0.102	0.014

### 3.2 工作曲线

用选定硅石标准样品按本方法分析条件建立工作曲线，曲线线性良好，相关系数在 0.998~1.000 之间；部分元素曲线如图 3：

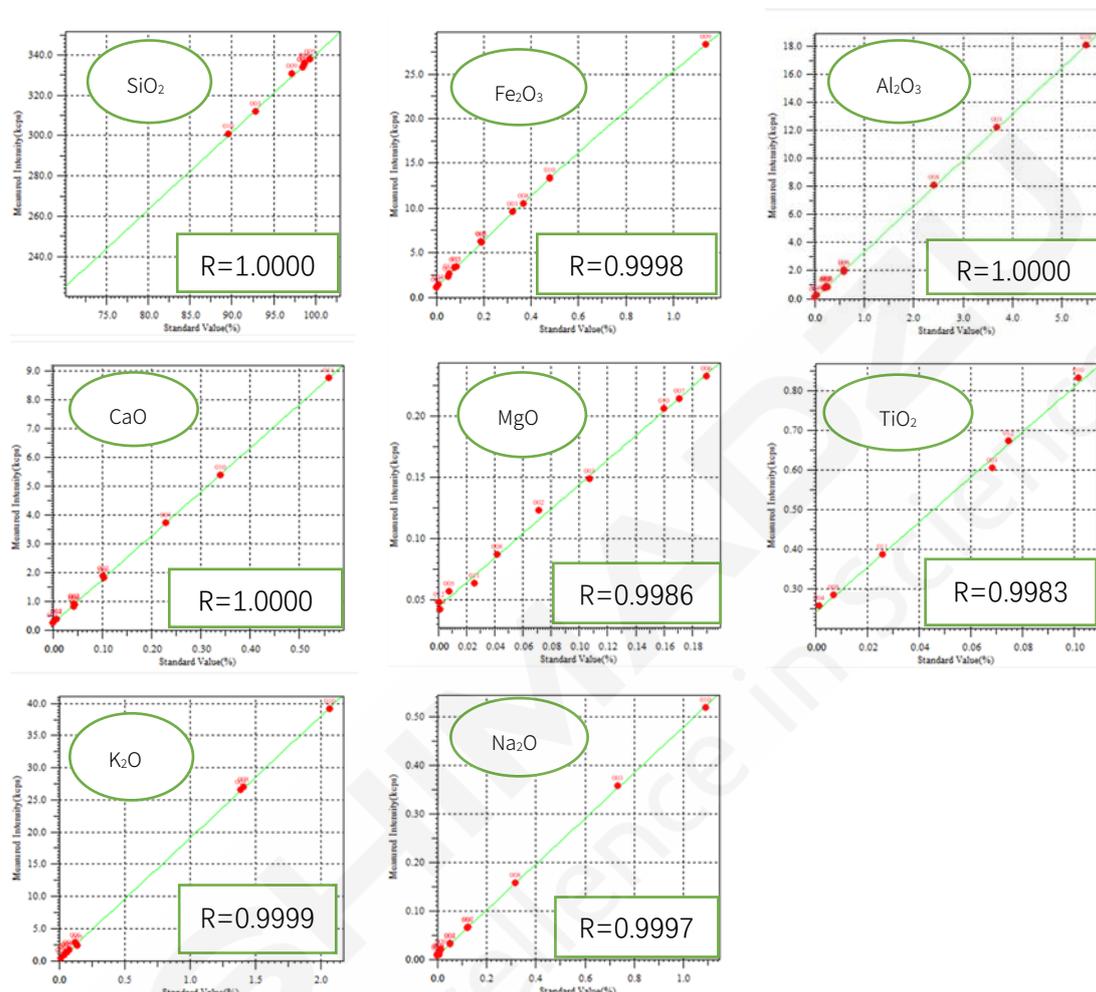


图 3. 部分元素工作曲线

### 3.3 精度实验

选硅石样品，连续动态测试 10 次，统计标准偏差和相对标准偏差，见表 3。

表 3 硅石样品方法精度试验结果 (%)

序号	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
AVE	97.86	0.131	1.16	0.067	0.041	0.056	0.0069	0.502	0.019
SD	0.0455	0.0004	0.0064	0.0006	0.0015	0.0011	0.0003	0.0007	0.0017
RSD	0.05	0.31	0.55	0.93	3.66	1.98	4.86	0.14	9.07

### 3.4 准确度实验

利用硅石工作曲线，测试不同硅石样品，得到分析结果，和手工分析结果对比见下表 4。从表 4 可以看出，参考国标 GB/T 7143-2010《铸造用硅砂化学分析方法》之规定元素，远小于国标允许分析误差要求(最大误差≤0.50%)。

表 4 准确度结果 (%)

样品	方法	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
硅石 2#	测试值	0.192	98.500	0.596	0.105	0.174	0.013	0.0030	0.130	0.124
	化学值	0.185	98.420	0.585	0.112	0.166	0.013	0.0026	0.123	0.127
	差值	0.007	0.08	0.011	-0.007	0.008	0	0.0004	0.007	-0.003
硅石 4#	测试值	0.370	94.92	2.420	0.043	0.042	0.0083	0.0045	1.410	0.320
	化学值	0.361	95.03	2.450	0.038	0.048	0.0078	0.0048	1.443	0.350
	差值	0.009	-0.11	-0.03	0.005	-0.006	0.0005	-0.0003	-0.033	-0.03

#### 4. 结论

硅石样品经高温熔融制成玻璃熔片，使用岛津 MXF-N3 Plus 固定道型 X 射线荧光光谱仪分析，工作曲线线性良好，方法精密度高，不产生化学污染，对环境友好；同时采用玻璃熔片法处理硅砂样品，克服了矿物结构对分析结果的影响，降低了共存元素之间的干扰，从而提高分析硅石样品的检测效率，可作为硅石类样品主量元素测定的一种高效、可靠、环保的检测手段。

参考标准：

- 1、GB/T 3404-1982 硅质玻璃原料化学分析方法
- 2、GB/T 7143-2010 铸造用硅砂化学分析方法

## 5、X 射线荧光光谱法测试硅砂中主次成分的含量

**摘要：**硅砂样品和合适的熔剂按一定比例混匀，加入脱模剂置于铂黄坩埚中，经高温熔融制成玻璃熔片，建立了使用多道同时型 X 射线荧光光谱仪（岛津公司 MXF-N3 Plus）快速测试硅砂样品中 SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、TiO<sub>2</sub>、MnO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、K<sub>2</sub>O 和 Na<sub>2</sub>O 等元素的分析方法。实验结果表明，高温熔片法能消除矿物效应、组织效应和颗粒度效应。该方法元素曲线线性良好，相关系数都在 0.99 以上，方法准确度和精度优于国标 GB/T 3404-1982 和 GB/T 7143-2010 的规定要求。

**关键词：**硅砂 高温玻璃熔片 MXF-N3 Plus 多道同时型

硅砂，又名二氧化硅或石英砂。是以石英为主要矿物成分、粒径在 0.020mm-3.350mm 的耐火颗粒物，一般硅砂有普通硅砂、精制硅砂和高纯硅砂之分。纯度较高的硅砂为乳白色的，当杂质含量较多时，硅砂会呈现褐红色、浅棕色等颜色。

随着全球缺“芯”浪潮涌动，作为硅产业的核心原料的二氧化硅（硅砂）越来越紧俏，硅砂通过深加工后被用于 IT、新能源光伏、航空航天、军工等领域；另外还广泛用于玻璃制造业、铸造业、陶瓷及耐火材料、冶金、化工等工业领域。

使用传统的化学分析方法测定硅砂元素成分，前处理化学试剂污染环境，步骤繁琐，分析周期长，逐渐被仪器分析所替代。

本文使用硅砂与熔剂按一定比例混匀，高温熔融制成玻璃熔片，建立了多道同时型 X 射线荧光仪器玻璃熔片法，方法准确度高、重复性良好，方法简单快速。

### 1. 实验部分

#### 1.1 仪器及试剂

X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus

全自动熔样炉：TNRV-01C 型

无水四硼酸锂：优级纯

碳酸锂：优级纯

脱模剂：50% NH<sub>4</sub>I 水溶液(用分析纯碘化铵配制)



图 1. MXF-N3 Plus

#### 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：720 秒

前静置时间：180 秒

后静置时间：10 秒

### 1.2.2 元素测定分析条件见表 1

表 1 元素测定分析条件

元素	分析谱线	电压 /kV	电流 /mA	分光晶体	探测器	PHA	2θ /°	测量时间 /s
SiO <sub>2</sub>	K <sub>α</sub>	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	15-160	108.93	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>α</sub>	40	70	LiF	Ar Multitron	15-105	57.506	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>α</sub>	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-135	144.50	
CaO	K <sub>α</sub>	40	70	LiF	Ne Multitron	20-100	113.11	
MgO	K <sub>α</sub>	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	20-100	45.17	共 40
TiO <sub>2</sub>	K <sub>α</sub>	40	70	LiF	Ar Multitron	15-110	86.15	
MnO	K <sub>α</sub>	40	70	LiF	Ar Multitron	15-105	62.968	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>α</sub>	40	70	Ge	Ne Exatron(Be)	15-105	141.036	
K <sub>2</sub> O	K <sub>α</sub>	40	70	LiF	Ar Exatron	25-135	136.806	
Na <sub>2</sub> O	K <sub>α</sub>	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	20-105	22.896	

## 2. 样品前处理及制备

硅砂样品经过 105℃烘干、研磨处理（粒径 120-150 目以上）达到分析要求，定量称取适量熔剂、适量硅砂样品混合均匀，转移至铂黄坩埚中，加入适量 50%碘化铵脱模剂，放入自动高温熔样炉中，按设定好的熔样程序自动熔融制成玻璃熔片；取出冷却后置于干燥器中备用，待分析测试。



图 2. 硅砂

## 3. 结果与讨论

### 3.1 标准样品

本方法以硅石标样为主、辅以相关标准物质，配置元素合适的梯度标准样品，按照设定的分析条件制作工作曲线，元素分析线性范围宽，适用性广。

表 2 标样各元素覆盖范围表

含量范围	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
标样下限	85.00	0.050	0.20	0.04	0.008	0.05	0.010	0.007	0.001
标样上限	99.80	1.20	5.50	0.55	0.20	2.10	1.20	0.15	0.020

### 3.2 工作曲线

按本方法分析条件建立硅砂标准工作曲线，曲线线性良好，相关系数在 0.99~1.00 之间。部分元素曲线如图 3：

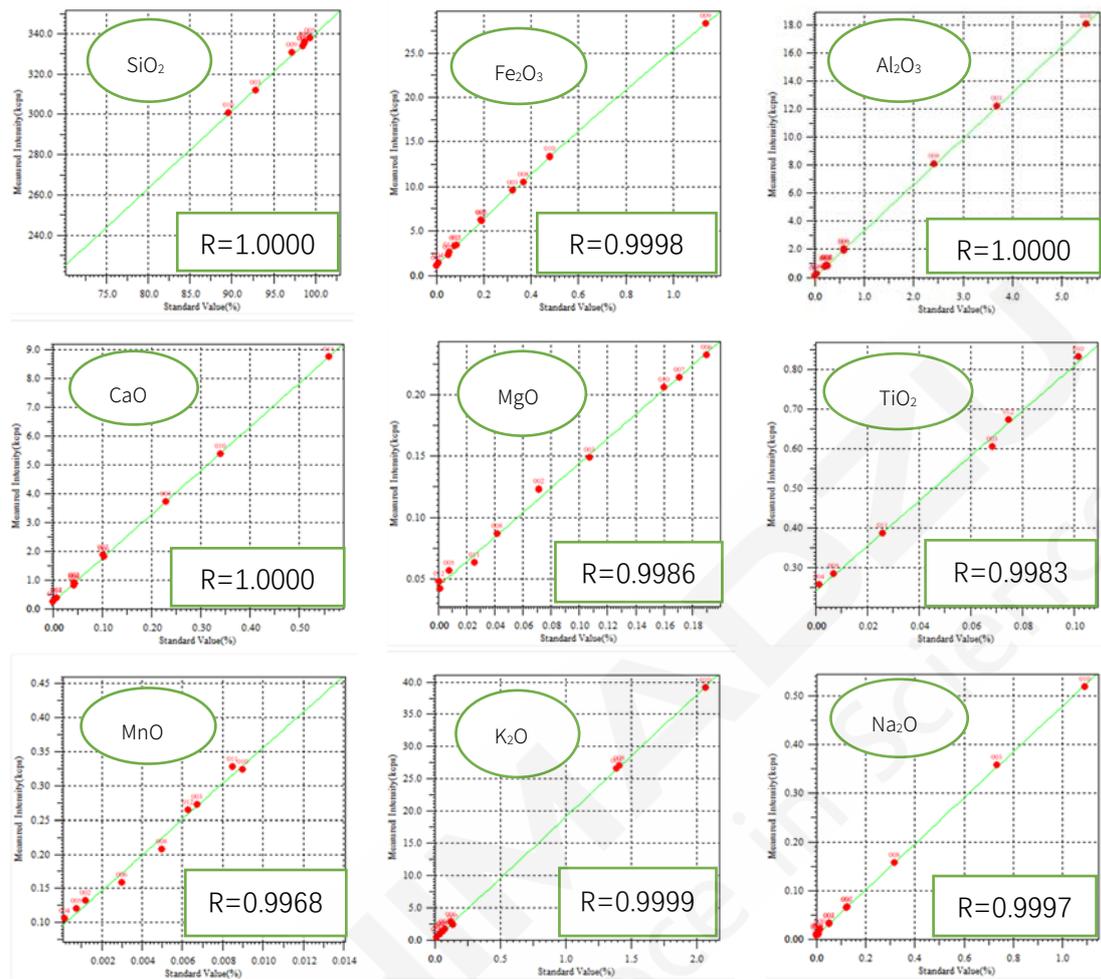


图 3. 部分元素工作曲线

### 3.3 精度实验

选硅砂样品，连续动态测试 10 次，统计标准偏差和相对标准偏差，见表 3。

表 3 硅砂样品方法精度试验结果 (%)

序号	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
AVE	99.48	0.021	0.30	0.011	0.018	0.0018	0.0033	0.038	0.022
SD	0.019	0.0005	0.004	0.0004	0.0007	0.0001	0.0003	0.0006	0.0009
RSD	0.02	2.25	1.32	3.88	4.07	6.55	8.92	1.51	4.24

### 3.4 准确度实验

利用建立的工作曲线，测试不同硅砂样品，得到分析结果，和手工分析结果对比见下表 4。差值都小于国标 GB/T 7143-2010《铸造用硅砂化学分析方法》中规定元素分析误差要求的范围。国标允许分析误差要求(≤0.50%)。

表 4 准确度结果 (%)

样品	方法	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
硅石 2#	测试值	0.093	98.51	0.84	0.077	0.066	0.02	0.0041	0.061	0.021
	化学值	0.085	98.42	0.87	0.071	0.061	0.016	0.0036	0.054	0.017
	差值	0.008	0.09	0.03	-0.006	0.005	0.004	0.0005	0.007	-0.004
硅石 4#	测试值	0.37	94.92	2.42	0.043	0.042	0.0083	0.0045	1.41	0.32
	化学值	0.351	95.13	2.46	0.038	0.048	0.0075	0.0051	1.45	0.34
	差值	0.019	-0.21	-0.04	0.005	-0.006	0.0008	-0.0006	-0.035	-0.02

#### 4. 结论

硅砂样品经高温熔融制成玻璃熔片，建立了使用岛津 MXF-N3 Plus 固定道型 X 射线荧光光谱仪快速测试硅砂中主次成分的分析方法。玻璃熔片法可以消除矿物效应、颗粒度效应、组织效应对分析结果的影响，从而提高了分析硅砂样品的检测精度和准确度。该方法工作曲线线性良好，方法精密度高，操作简单快捷。

参考标准：

- 1、GB/T 3404-1982 硅质玻璃原料化学分析方法
- 2、GB/T 7143-2010 铸造用硅砂化学分析方法

## 6、X 射线荧光光谱分析钠钙硅玻璃中的多元素含量(MXF-N3 Plus)

**摘要：**将钠钙硅玻璃粉碎后熔融制成玻璃熔片，使用岛津多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 建立工作条件分析钠钙硅玻璃中的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  含量。实验结果表明，分析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  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  含量》(GB/T40915 2021) 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 多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 钠钙硅玻璃成分分析

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 玻璃熔片法可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，在多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 上建立工作曲线进行分析，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：MXF-N3 Plus 型

全自动熔样炉：TNRV-01C 型

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%) +  $\text{LiBO}_2$  (33.3%)：优级纯

脱模剂：50%  $\text{NH}_4\text{I}$  水溶液



图 1. MXF-N3 Plus

## 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	2θ /°	测量时间 /s
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	20-100	57.506	共 40s
CaO	Kα	40	70	LiF	Ne Multitron	20-130	113.110	
K <sub>2</sub> O	Kα	40	70	LiF	Ar Exatron	25-140	136.806	
SiO <sub>2</sub>	Kα	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-125	108.930	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kα	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	15-135	144.500	
MgO	Kα	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	25-130	45.170	
Na <sub>2</sub> O	Kα	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	20-115	22.896	

## 2. 样品前处理

称取 6.0000g 无水四硼酸锂和偏硼酸锂的混合熔剂和 0.6000g 已磨细的钠钙硅玻璃粉混匀，转移至铂金坩锅中，滴加 6 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及配制的合适标准样品，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

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。

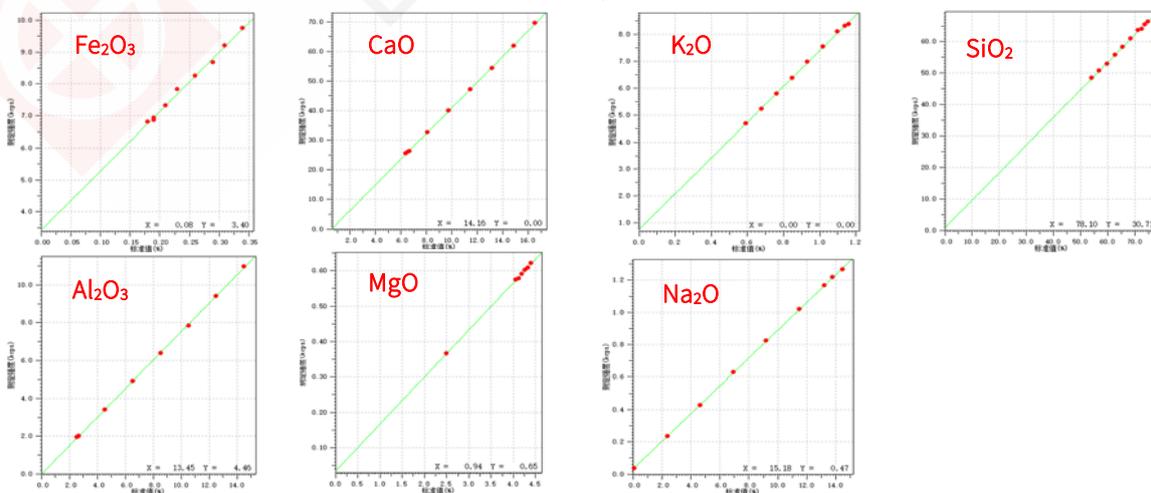


图 2. 元素工作曲线

### 3.3 精度及准确度实验

1) 标样验证: 选用钠钙硅玻璃标样 GBW03117 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O
测定值	0.19	6.43	1.11	71.42	2.59	3.97	13.90
参考值	0.18	6.37	1.10	71.25	2.56	3.98	13.77
SD	0.001	0.006	0.001	0.047	0.008	0.024	0.033
RSD	0.347	0.091	0.109	0.066	0.318	0.615	0.235

2) 生产样品验证: 选用已按照 GB/T 1347-2008 《钠钙硅玻璃化学分析方法》测试的钠钙硅玻璃实际生产样作为验证样, 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 3。

表 3 钠钙硅玻璃粉样方法精度试验结果 (%)

项目	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O
测定值	0.09	9.23	0.57	72.15	2.16	2.50	13.32
参考值	0.09	9.30	0.56	72.33	2.15	2.50	13.28
SD	0.001	0.011	0.002	0.058	0.009	0.023	0.083
RSD	0.650	0.118	0.343	0.080	0.413	0.930	0.624

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 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、CaO、MgO 含量》(GB/T40915 2021) 的要求, 将钠钙硅玻璃粉碎后熔融制成玻璃熔片, 使用岛津多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 进行分析。实验结果表明, 该方法工作曲线线性良好, 分析速度快, 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。

# 三、MXF-N3 Plus 在陶瓷行业的应用

## 1. 陶瓷行业简介

陶瓷是陶器与瓷器的统称。传统陶瓷又称普通陶瓷，是以粘土等天然硅酸盐为主要原料烧成的制品，现代陶瓷又称新型陶瓷、精细陶瓷或特种陶瓷。常用非硅酸盐类化工原料或人工合成原料，如氧化物（氧化铝、氧化锆、氧化钛等）和非氧化物（氮化硅、碳化硼等）制造。陶瓷具有优异的绝缘、耐腐蚀、耐高温、硬度高、密度低、耐辐射等诸多优点，已在国民经济各领域得到广泛应用。

传统陶瓷包含建筑陶瓷、日用陶瓷及卫浴陶瓷等,根据原料的作用分为：可塑料、瘠性料、熔剂料（熔剂和助熔剂）、辅助料等。

陶土和瓷土、釉料是传统的陶瓷原材料。

陶土是指含有铁质而带黄褐色、灰白色、红紫色等色调，具有良好的可塑性的粘土。陶土矿物成分复杂，主要由高岭土、水白云母、蒙脱石、石英和长石组成。陶土主要用作烧制外墙、地砖、陶器具等。

瓷土（又名“高岭土”， $H_4Al_2Si_2O_9$ ），是陶瓷的主要原料，是由云母和长石经过“瓷土化”或“高岭土化”而成。纯粹的瓷土是一种白色或灰白色，有丝绢般光泽的软质矿物，主要成分为： $SiO_2$ 为46.51%， $Al_2O_3$ 为39.54%， $H_2O$ 为13.95%，熔点为1780°C。

釉的主要成分是：硅酸盐复合物。釉是覆盖在陶瓷制品表面的无色或有色的玻璃质薄层，是用矿物原料（长石、石英、滑石、高岭土等）和原料按一定比例配合（部分原料可先制成熔块）经过研磨制成釉浆，施于坯体表面，经一定温度煅烧而成。釉能增加制品的机械强度、热稳定性和电介强度，还有美饰器物、便于拭洗、不被尘土腥秽侵蚀等特点。

作为可塑性陶瓷原料的粘土，可用于陶瓷坯体、釉色、色料等配方。石英在地球上储量多，在陶瓷工业中属于非可塑性陶瓷原料，可用于陶瓷产品的坯体、釉料等配方。

相对于传统陶瓷，现代陶瓷又称新型陶瓷、精细陶瓷或特种陶瓷。常用非硅酸盐类化工原料或人工合成原料，如氧化物（氧化铝、氧化锆、氧化钛等）和非氧化物（氮化硅、碳化硼等），通过结构设计、精确的化学计量、合适的成型方法和烧成制程而达到特定性能的、经过加工处理使之符合使用要求尺寸精度的无机非金属材料。现代陶瓷具有优异的绝缘、耐腐蚀、耐高温、耐磨损、耐腐蚀、硬度高、耐辐射、密度低、重量轻等优异性能，已在国民经济各领域得到广泛应用。如电子陶瓷，就是指具有独特的电学、光学、磁学等性质而在电子、通讯、自动化、能源转化和存储等领域起关键作用的一类先进陶瓷材料。电子陶瓷广泛应用于电子工业中制备各种电子元器件，是电子元器件制造不可或缺的基础材料。按应用范围可分为固定用陶瓷、电真空陶瓷、电容器陶瓷和电阻陶瓷等。

氧化铝是现代陶瓷制品中使用最为广泛的原料之一，具有一系列优良性能。此外，它也是高温耐火材料、磨料、磨具、激光材料及氧化铝宝石等的重要原料。

陶瓷生产过程也是一个复杂的过程。从陶粉体制备、陶瓷胚胎成型、陶瓷胚胎烧结、陶瓷精加工等，需要经过多道复杂的工艺过程。

## 2. MXF-N3 Plus 在陶瓷行业的应用

作为普通陶瓷的主要成分常有： $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 等。陶土和瓷土、釉料是传统的陶瓷原材料，主要有长石、石英、云母、滑石、高岭土、粘土等，主要分析 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}$ 等。

而现代陶瓷，常用非硅酸盐类化工原料或人工合成原料，如氧化物（氧化铝、氧化锆、氧化钛等）和非氧化物（氮化硅、碳化硼等）。电子陶瓷粉体是制造陶瓷元器件最主要的原料，其核心要求在于纯度、颗粒大小和形状等，电子陶瓷粉体主要有以下几种：

### (1) 绝缘陶瓷

绝缘陶瓷主要用于集成电路基片，主要粉体是 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，其它还有 $\text{SiC}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{GaAs}$ 、硼硅酸盐等。

### (2) 介电陶瓷

介电陶瓷主要用于制作电容器，主要粉体有： $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{MgTiO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CaZrO}_3$ 等。

### (3) 压电陶瓷

具有压电效应的陶瓷称为压电陶瓷。主要用于陶瓷滤波器、陶瓷变压器、机电陀螺、气体点火装置等。主要粉体有： $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{AlN}$ 等。

### (4) 磁性陶瓷-非晶态铁氧体

磁性陶瓷-非晶态铁氧体是具有亚铁磁性的非金属磁性材料，为半导体或绝缘体，分为永瓷、软瓷、矩瓷、旋瓷和压瓷等。主要用于雷达、通讯、记录、计算机、仪器。主要粉体有： $\text{MnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_3$ 等组成的二元系或多元系。

### (5) 传感器陶瓷

根据用途分为温度传感器、位置速度传感器、光传感器、气体传感器、温度传感器、多功能传感器等。主要粉体有： $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ag}_2\text{S}$ 等。

### (6) 电子浆料

电子浆料分为导体浆料、电阻浆料、电介质浆料、焊接浆料等。它们涂布在电子元器件的表面，使该电子元器件具有某种特性；或浆料自成形而形成电子元件。主要粉体有： $\text{Ag}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ru}$ 系氧化物， $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Bi}$ 等。

利用岛津多道同时型X射线荧光光谱仪MXF-N3 Plus,采用熔融制样的X射线荧光光谱法，分析陶瓷原料、整个生产过程配方及其制品的主次成分，是陶瓷生产过程中质量控制的关键。X射线荧光光谱法分析快速准确、可测元素含量宽、可测元素种类多。同时熔融玻璃制样法可降低或消除矿物效应、组织效应和粒度效应对分析结果的影响，既能减少繁琐的样品化学前处理以避免对环境造成二次污染，又能多快好省地为企业节约成本。

# 1、X 射线荧光光谱熔片法测试长石中主次成分的含量

**摘要：**熔融制样 X 射线荧光光谱（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。本文以市售钾长石、钠长石等标样，建立了熔融制样 XRF 分析长石中  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等主次成分的分析方法，并验证了该方法的稳定性。

**关键词：**熔融制样 XRF 钾长石 钠长石

长石是一种含钾、钠、钙及钡等碱金属和碱土金属的铝硅酸岩矿物，是重要的造岩矿物。它有很多种，如钾长石、钠长石、钙长石、钡长石等。长石在地壳中比例高达 60%，富含钾或钠的长石主要用于陶瓷工业、玻璃工业及搪瓷工业。

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。

本方法以市售钾长石、钠长石等标样，利用岛津 X 射线荧光光谱建立了长石中  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等主次成分的分析方法，并验证了该方法的稳定性。

## 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

#### 1.2.1 熔样炉工作条件

熔样温度：1050℃

炉体摆动时间：720 s

前静置时间：180 s

后静置时间：10 s

#### 1.2.2 仪器工作条件

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 $\alpha$	40	70	LiF	Ne Multitron	20-110	40
Si	K $\alpha$	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-160	40
Mg	K $\alpha$	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	25-150	40
Al	K $\alpha$	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-150	40

Fe	K $\alpha$	40	70	LiF	Ar Multitron	20-105	40
K	K $\alpha$	40	70	LiF	Ar Multitron	25-140	40
Na	K $\alpha$	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	25-130	40

## 2. 样品前处理

按 1: 10 比例准确称取一定量的试样和混合熔剂混匀, 置于铂金坩埚中并加入适量脱模剂, 将铂金坩埚放入熔样炉中, 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

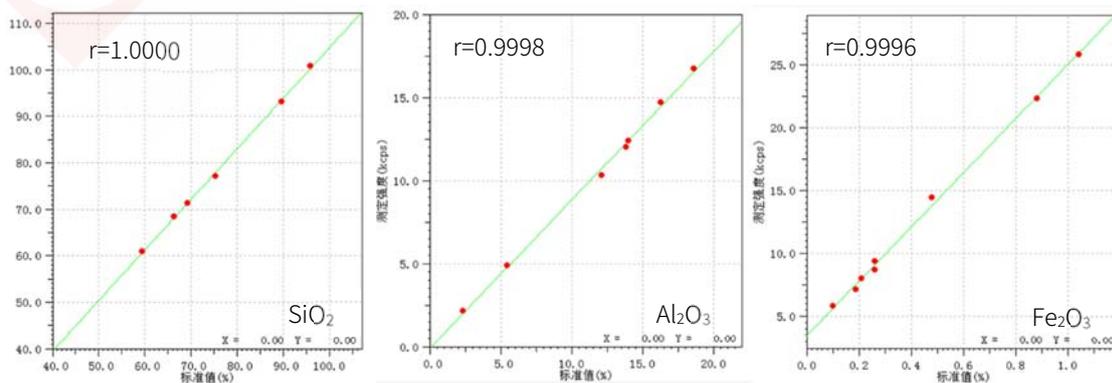
本方法选用市售钾长石、钠长石等标样制作工作曲线, 标样化学成分见表 2。

表 2 标样化学成分 (%)

标样	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
ZBK472	5.77	59.33	3.39	12.14	0.88	3.46	4.05
GBW03116	0.76	66.26	0.054	18.63	0.19	9.6	3.69
GBW03134	0.48	67.96	0.015	19.62	0.10	0.098	11.26
ZBK471	1.05	69.12	0.329	13.84	1.04	3.84	4.72
981	0.34	69.16	0.044	16.32	0.26	10.08	2.96
982	0.96	75.26	0.36	14.02	0.26	0.57	7.04
GBW03114	0.34	89.59	0.16	5.48	0.48	2.07	1.09
GBW03113	0.17	95.74	0.098	2.36	0.21	0.67	0.25

### 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:



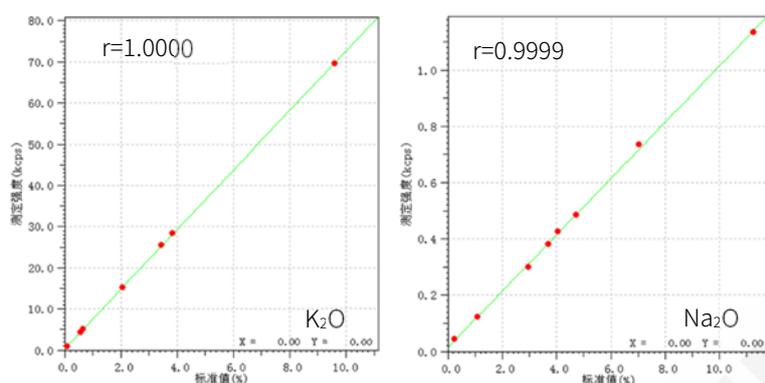


图 1 主要元素工作曲线

### 3.3 精密度实验

选用长石标样 GBW03116 作为验证样，连续测试 10 次，统计极差、标准偏差和相对标准偏差，精度数据良好，见表 3。

表 3 精密度试验结果 (%)

项目	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
1	0.750	66.34	0.049	18.60	0.187	9.57	3.74
2	0.752	66.36	0.054	18.61	0.188	9.59	3.70
3	0.749	66.35	0.048	18.60	0.190	9.58	3.71
4	0.753	66.29	0.060	18.57	0.188	9.58	3.65
5	0.752	66.30	0.056	18.57	0.188	9.59	3.68
6	0.756	66.29	0.050	18.60	0.188	9.58	3.69
7	0.754	66.27	0.057	18.59	0.189	9.58	3.71
8	0.753	66.31	0.054	18.57	0.189	9.58	3.73
9	0.749	66.28	0.047	18.58	0.187	9.59	3.78
10	0.752	66.27	0.051	18.57	0.188	9.58	3.70
平均值	0.752	66.31	0.052	18.59	0.188	9.58	3.71
R	0.008	0.09	0.013	0.04	0.003	0.02	0.13
SD	0.002	0.033	0.004	0.016	0.001	0.006	0.034
RSD (%)	0.31	0.05	8.13	0.09	0.43	0.06	0.93

## 4. 结论

使用 X 射线荧光光谱法分析长石，用混合熔剂按 1: 10 比例进行融熔制样，各元素工作曲线相关系数大于 0.999，短期精度数据良好，满足日常长石中主次成分分析的要求。

## 2、X 射线荧光光谱法测定黏土类样品主成分

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

**关键词：**X 射线荧光 黏土类 玻璃片

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

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

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

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus；

全自动熔融炉：TNRV-01 型；

铂黄坩埚：Pt95%+Au5%，底面内径 32mm，外观形状与熔融炉配套；

混合熔剂：四硼酸锂+偏硼酸锂（67+33）；

脱模剂：碘化铵（30g/L 水溶液）。

### 1.2 制样条件

熔样温度：1050℃

炉体摆动时间：720 s

前静置时间：180 s

后静置时间：10 s

### 1.3 分析条件

表 1 仪器分析条件

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

## 2. 样品前处理

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

## 3. 结果与讨论

### 3.1 熔融稀释比

X 射线荧光光谱法分析中熔样稀释比会影响元素荧光强度，从而影响分析结果，常用的稀释比为 5:1~10:1，本方法根据标准推荐采用了 10:1 的稀释比。为了保持稀释比的一致性，需要

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

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

式中：

$M$ ——称样量（单位：g）

$LOI$ ——烧失量（单位：%）

### 3.2 标准样品

黏土类样品成分复杂，相应的标准样品虽然有很多，但个别元素含量范围不能完全满足检测需求，此时可以采用不同含量的标样配制合成标样，也可以用标样与基准物质合成标样，本实验采用的标样及合成标样含量范围见表 2。粘土类标准样品通常给出了烧失量的标准值，使用时可以根据烧失量标准值按式（1）计算出称样量，标准含量同样根据烧失量计算成灼烧基含量使用，计算方法见式（2）。

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

式中：

$C$ ——灼烧基含量（单位：%）

$C_0$ ——标准样品干燥基元素含量（单位：%）

$LOI$ ——灼减（单位：%）

表 2 标样含量范围（%）

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

### 3.3 元素工作曲线

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

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

式中：

- $W_i$ ——校正后值
- $X_i$ ——校正前值
- $d_j$ ——校正系数
- $W_j$ ——校正元素含量

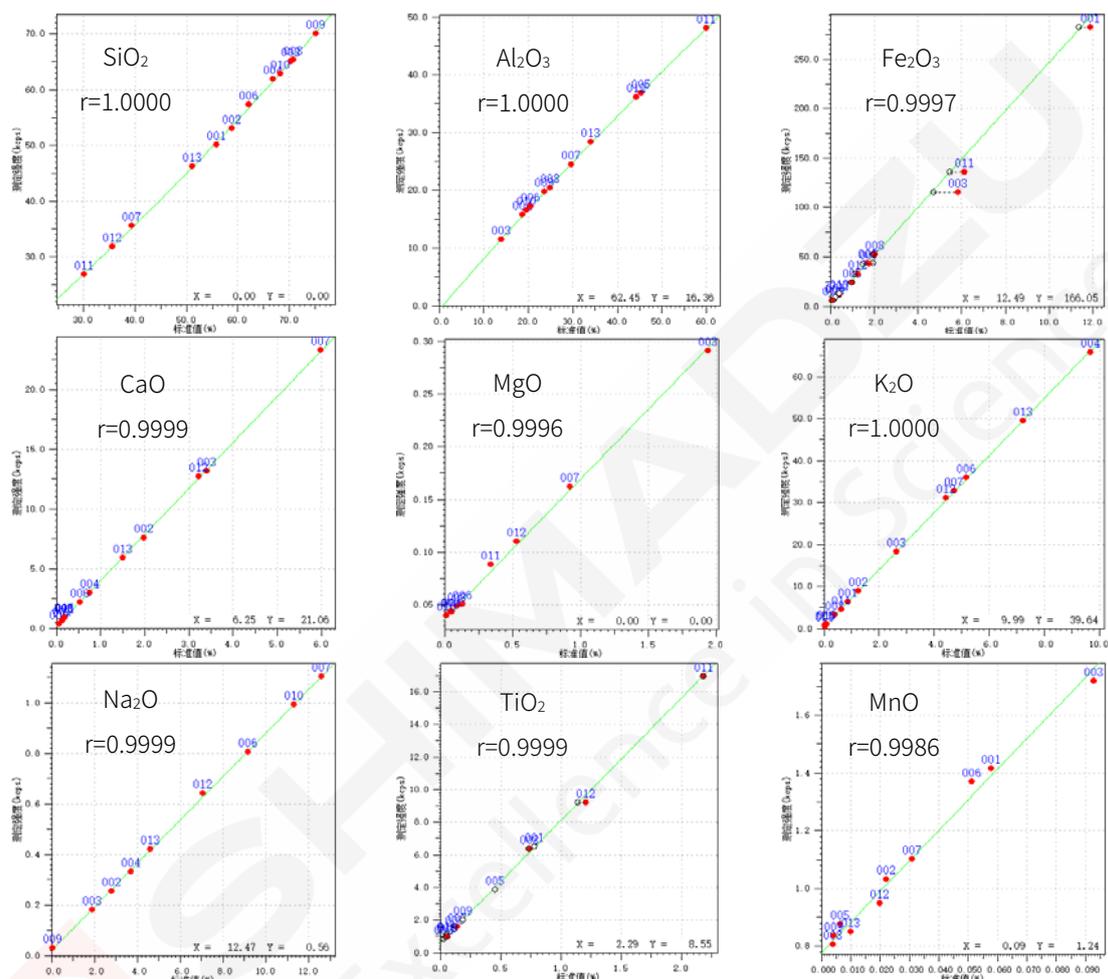


图 1 元素工作曲线

### 3.4 工作曲线计算方式

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

表 3 曲线计算方式对比数据

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

### 3.5 试样预处理方法

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

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

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

式中：

$C_0$ ——干燥基试样中元素含量（单位：%）

$C$ ——灼烧基含量（单位：%）

$LOI$ ——灼减（单位：%）

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

### 3.6 精度实验

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

表 4 方法精度 (%)

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

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

表 5 测定精度 (%)

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

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

### 3.7 准确度实验

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

表 6 准确度验证结果 (%)

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

## 4. 结论

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

### 3、X 射线荧光光谱分析高岭土中的成分含量(MXF-N3 Plus)

**摘要：**将高岭土粉碎后熔融制成玻璃熔片，使用岛津多道同时型波长色散 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 建立工作条件分析高岭土中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$  含量。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，提高了高岭土成分分析方法的准确度。

**关键词：**玻璃熔片法 多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 高岭土成分分析

高岭土是一种非金属矿产，是一种以高岭石族粘土矿物为主的粘土和粘土岩。因呈白色而又细腻，又称白云土。因江西省景德镇高岭村而得名。

其质纯的高岭土呈洁白细腻、松软土状，具有良好的可塑性和耐火性等理化性质。其矿物成分主要由高岭石、埃洛石、水云母、伊利石、蒙脱石以及石英、长石等矿物组成。高岭土用途十分广泛，主要用于造纸、陶瓷和耐火材料，其次用于涂料、橡胶填料、搪瓷釉料和白水泥原料，少量用于塑料、油漆、颜料、砂轮、铅笔、日用化妆品、肥皂、农药、医药、纺织、石油、化工、建材、国防等工业部门。高岭土类矿物是由高岭石、地开石、珍珠石、埃洛石等高岭石簇矿物组成，主要矿物成分是高岭石。

传统化学法逐渐被 X 射线荧光光谱法所取代。MXF 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。

MXF 玻璃熔片法可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，在岛津多道同时型波长色散 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 上建立工作曲线进行分析，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

多道同时型波长色散 X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus

全自动熔样炉：TNRV-01C 型

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%) +  $\text{LiBO}_2$  (33.3%)：优级纯

脱模剂：50%  $\text{NH}_4\text{I}$  水溶液



图 1. MXF-N3 Plus

## 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

元素名称	分析线	电压/kV	电流/mA	晶体	探测器	PHA2	2 $\theta$ /°	测量时间/s
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K $\alpha$	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-135	144.500	
SiO <sub>2</sub>	K $\alpha$	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-125	108.930	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K $\alpha$	40	70	LiF	Ar Multitron	20-105	57.506	
K <sub>2</sub> O	K $\alpha$	40	70	LiF	Ar Exatron	30-135	136.806	共 40s
Na <sub>2</sub> O	K $\alpha$	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	25-125	22.896	
CaO	K $\alpha$	40	70	LiF	Ne Multitron	25-100	113.110	
MgO	K $\alpha$	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	25-115	45.170	
TiO <sub>2</sub>	K $\alpha$	40	70	LiF	Ar Exatron	15-115	86.156	

## 2. 样品前处理

将高岭土样品在 105±5°C 烘干 2h,称取 1.0000g 置于 1000±5°C 下灼烧恒重,取出后于干燥器中冷却后待用。称取 6.0000g 无水四硼酸锂和偏硼酸锂的混合熔剂和 0.6000g 灼烧恒重的高岭土样品,混匀,转移至铂金坩埚中,滴加 6 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;取出冷却后待测。

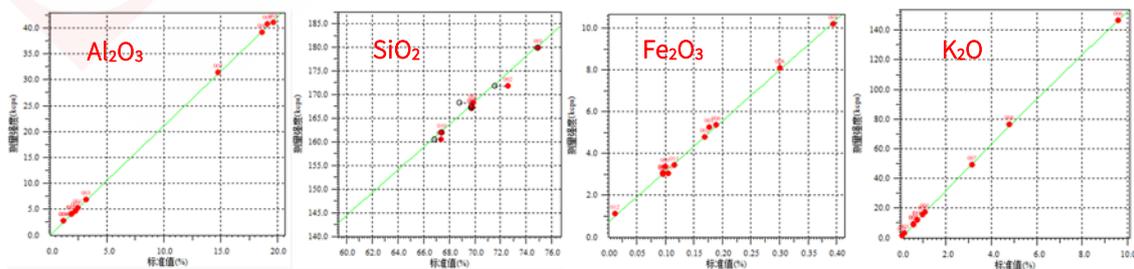
## 3. 结果与讨论

### 3.1 标准样品

本方法选用高岭土成分分析国家标准物质及配制成合适的标准样品,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

按本方法条件建立工作曲线,曲线线性良好;部分元素工作曲线如图 2。



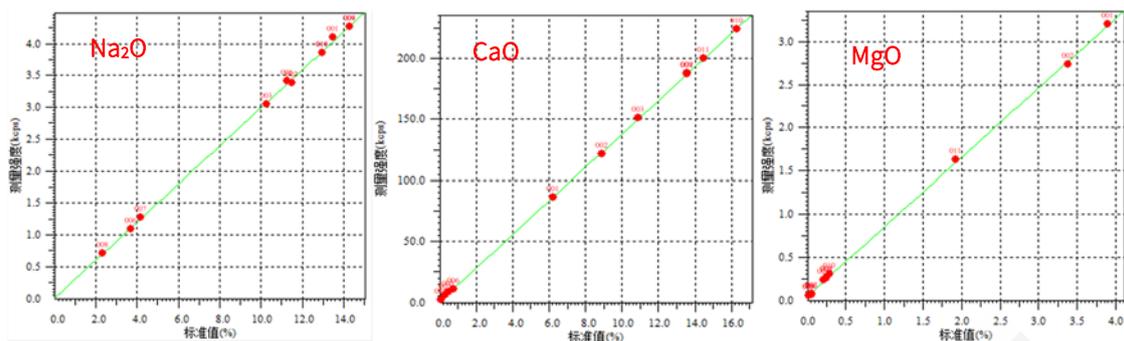


图 2. 部分元素工作曲线

### 3.3 样品精度实验

选用高岭土样品 K-08-105 作为验证样，连续动态测试 10 次，结果均已换算回烧失前的含量，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 高岭土样品 K-08-105 精度试验结果 (%)

项目	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>
测定值	30.14	55.06	0.20	3.31	1.26	0.19	0.26	0.01
参考值	30.08	55.06	0.206	3.32	1.24	0.195	0.25	0.01
SD	0.023	0.043	0.001	0.003	0.023	0.002	0.012	0.001
RSD	0.075	0.078	0.234	0.089	1.801	0.795	4.475	3.722

说明：结果均换算回烧失前的含量（K-08-105 样品烧失量<L.O.I>为 15%）。

### 3.4 实际样品对照实验

选用实际高岭土样品作为验证样，结果均已换算回烧失前的含量，分析结果与化学分析结果一致性良好，见下表 3。

表 3 实际样品对照试验结果 (%)

样品	项目	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	L.O.I
K-08-103	测定值	10.08	85.97	0.11	2.26	0.026	0.015	0.012	0.001	1.47
	参考值	10.03	85.86	0.12	2.25	0.034	0.020	0.021	0.002	1.47
K-08-108	测定值	19.79	71.74	0.21	1.23	0.013	0.003	0.027	0.005	6.43
	参考值	19.64	71.85	0.202	1.23	0.015	0.003	0.037	0.003	6.43
K-03-17	测定值	35.77	48.84	0.30	1.93	0.059	0.037	0.146	0.008	12.18
	参考值	35.68	49.01	0.30	1.93	0.066	0.043	0.147	0.006	12.18

说明：允许误差参考 GBT 14563-2-20 《高岭土及其试验方法》。

## 4. 结论

将高岭土粉碎后熔融制成玻璃熔片，使用岛津多道同时型波长色散 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 进行分析。实验结果表明，该方法工作曲线线性良好，分析速度快，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，完全能够满足高岭土分析要求。

## 4、X 射线荧光玻璃熔片法测试普通陶瓷中成分含量

**摘要：**陶瓷主要是以粘土、高岭土、长石和石英等为主要原料经高温烧制而成，元素成分复杂，以硅酸盐和铝硅酸盐、金属氧化物和金属氮化物、硼化物等组成；传统化学分析样品处理复杂、干扰因素多，操作比较麻烦，而利用 X 射线荧光玻璃熔片法分析，样品处理简单，操作方便，玻璃熔片法可以消除矿物效应、粒度效应对影响，提高了方法的分析精度和准确度。。本文使用岛津多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus，建立了普通陶瓷的分析方法，同时验证了方法的准确度和精密度。

**关键词：**陶瓷 多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 玻璃熔片法

中国的陶瓷文化，当属秦朝“兵马俑”，唐朝“唐三彩”最具有代表性，一部中国陶瓷史，就是一部形象的中国历史，也是一部形象的中国民族文化史。

陶瓷主要是由粘性较高的高岭土、黏土( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、石英( $\text{SiO}_2$ )和长石( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ )等混合烧成而成，通过调整 3 者比例，可得到不同的抗电性能、耐热性能和机械性能的陶瓷。一般分为普通陶瓷、新型陶瓷、精细陶瓷和特种陶瓷。陶瓷因其有优异的绝缘、耐腐蚀、耐高温、硬度高、密度低、耐辐射等诸多特殊性能，已在各领域得到广泛应用。

陶瓷的传统化学分析法，样品处理复杂、元素间干扰因素多，操作很繁琐，而利用 XRF 光谱仪玻璃熔片法分析，样品前处理简单，操作简便，熔片法还能够消除矿物效应、组织效应、颗粒度效应对分析结果的影响，提高了分析方法的精度和准确度。

本文使用岛津多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus，建立了普通陶瓷样品中主要成分  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ZnO}$  等元素的分析方法，并评价了该方法的精密度。

### 1. 实验部分

#### 1.1 仪器

X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus

全自动熔样炉：TNRV-01C 型

无水四硼酸锂：优级纯

碳酸锂：优级纯

脱模剂：50%  $\text{NH}_4\text{I}$  水溶液



图 1 MXF-N3 Plus

## 1.2 分析条件

### 1.2.1 TNRY-01C 型全自动高温熔样炉工作条件

熔样用温度：1050 °C

炉体摆动时间：720 秒

前静置时间：120 秒

最后静置时间：10 秒

## 2. 样品前处理

利用玛瑙研钵把陶瓷样品研磨成粉（200 目），经高温马弗炉在 950°C 灼烧至恒重，得到灼减量。称取适量熔剂与适量灼烧基陶瓷样品，按照一定比例混合均匀，转移至铂黄坩锅中，加入若干滴碘化铵脱模剂，放入高温自动熔样炉中，按设定好的熔样程序自动熔融制成玻璃熔片；取出冷却后按仪器设定的工作条件进行测定。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 工作曲线

本方法选择有含量梯度、元素覆盖范围合适的高岭土标样，配置不同含量梯度  $ZrO_2$ 、 $SrO$  标样，熔融制成玻璃熔片，按照 1.2 设定的分析条件，建立标准工作曲线，线性范围宽，曲线线性良好，元素相关系数  $r$  在 0.998~1.000 之间，见下图 2。

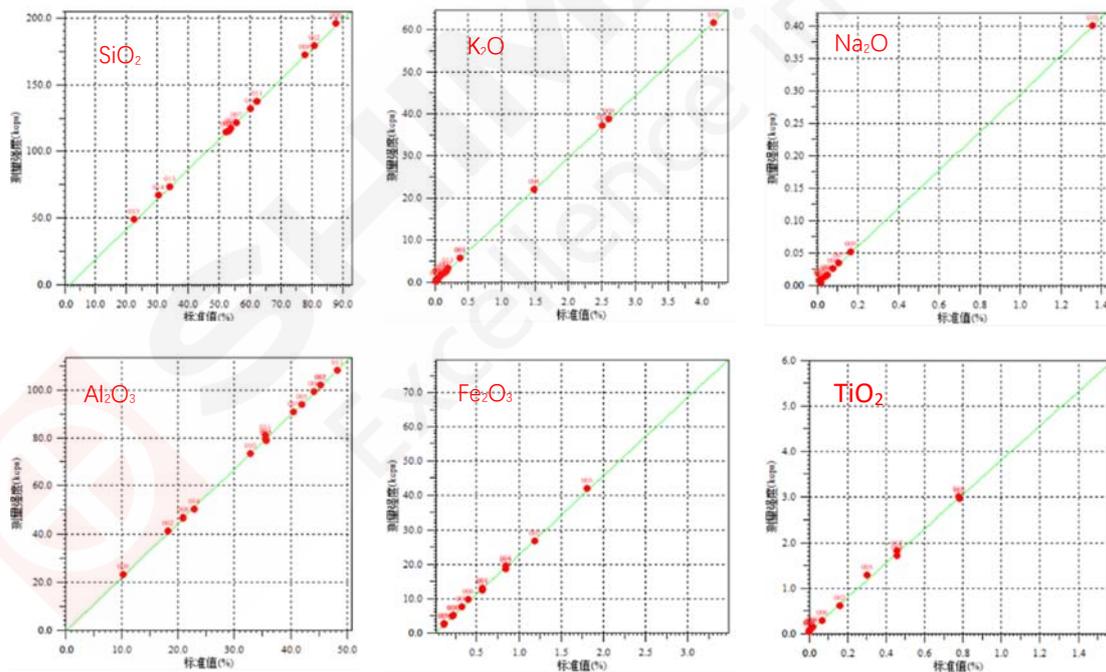


图 2 部分元素工作曲线

### 3.2 准确度测试

利用准确定值（化学法定值）的陶瓷样品进行准确度测试，准确度良好，比对见下表 1。

表 1 仪器准确度试验结果 (%)

序号	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
测试 1#	1.09	51.23	0.320	0.110	45.95	0.102
化学值	1.08	51.01	0.330	0.105	46.01	0.110
测试 2#	1.04	52.90	0.210	0.116	44.57	0.619
化学值	1.05	53.20	0.220	0.125	44.86	0.625
测试 3#	0.712	53.86	0.289	0.113	42.52	0.96
化学值	0.740	54.05	0.300	0.120	42.50	1.01

序号	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SrO
测试 1#	0.303	0.750	0.138	0.039	0.039	0.025
化学值	0.295	0.760	0.135	0.035	—	—
测试 2#	0.337	0.71	0.132	0.038	0.039	0.024
化学值	0.35	0.690	0.135	0.036	0.037	0.025
测试 3#	0.473	0.740	0.403	0.035	0.039	0.030
化学值	0.500	0.750	0.420	0.035	—	—

允许误差可参考 GB/T 4734-1996 陶瓷材料及制品化学分析方法，“—”未提供化学值结果。

### 3.3 精度实验

用陶瓷样品 B-YF 作为精度验证样品,连续动态测量 10 次,统计标准偏差和相对标准偏差,该分析方法精度良好,见下表 2:

表 2 仪器精度试验结果 (%)

序号	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
AVE	0.710	53.85	0.289	0.114	42.46	0.958
SD	0.002	0.031	0.001	0.004	0.025	0.003
RSD	0.228	0.057	0.505	3.243	0.058	0.291

序号	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SrO
AVE	0.486	0.739	0.404	0.036	0.039	0.030
SD	0.014	0.005	0.001	0.002	0.000	0.000
RSD	2.852	0.638	0.360	4.266	0.728	0.508

## 4. 结论

使用岛津多道同时型波长色散 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 建立标准定量工作曲线法,可以快速准确分析特殊普通陶瓷样品中 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、ZrO<sub>2</sub>、SrO 和 ZnO 等元素含量,具有灵敏度高、稳定性好的特点,是普通陶瓷样品分析极佳的可行性检测方法。

## 5、X 射线荧光玻璃熔片法测试电子陶瓷中成分含量

**摘要：**陶瓷主要是由粘性较高的高岭土、黏土、石英和长石等混合高温烧成而成，通过调整 3 者比例，可得到不同的抗电性能、耐热性能和机械性能的陶瓷。陶瓷成分组成复杂，有时加入如 Sr Zr Zn 等稀有元素来改变其性能，以达到 SZP 陶瓷的特殊用途；传统化学分析方法需要复杂的样品前处理，操作比较麻烦，性质接近的特殊元素的相互干扰无法掩蔽，而利用 X 射线荧光玻璃熔片法分析，样品处理简单方便，既可以消除矿物效应、粒度效应对结果的影响，又可以通过修正排除元素之间的干扰，提高了分析精度和准确度。本文使用岛津多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus，建立了特殊陶瓷的分析方法，同时验证了方法的准确度和精密度。

**关键词：**SZP 陶瓷 多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 玻璃熔片法

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

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

本文使用岛津多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus，建立了特殊 SZP 陶瓷样品中主要成分  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ZnO}$  等元素的分析方法，并评价了该方法的精密度。

### 1. 实验部分

#### 1.1 仪器

X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus

全自动熔样炉：TNRy-01C 型

无水四硼酸锂：优级纯

碳酸锂：优级纯

脱模剂：50%  $\text{NH}_4\text{l}$  水溶液



图 1 MXF-N3 Plus

## 1.2 分析条件

### 1.2.1 TNRy-01C 型全自动高温熔样炉工作条件

熔样用温度：1050 °C

前静置时间：120 秒

炉体摆动时间：720 秒

最后静置时间：10 秒

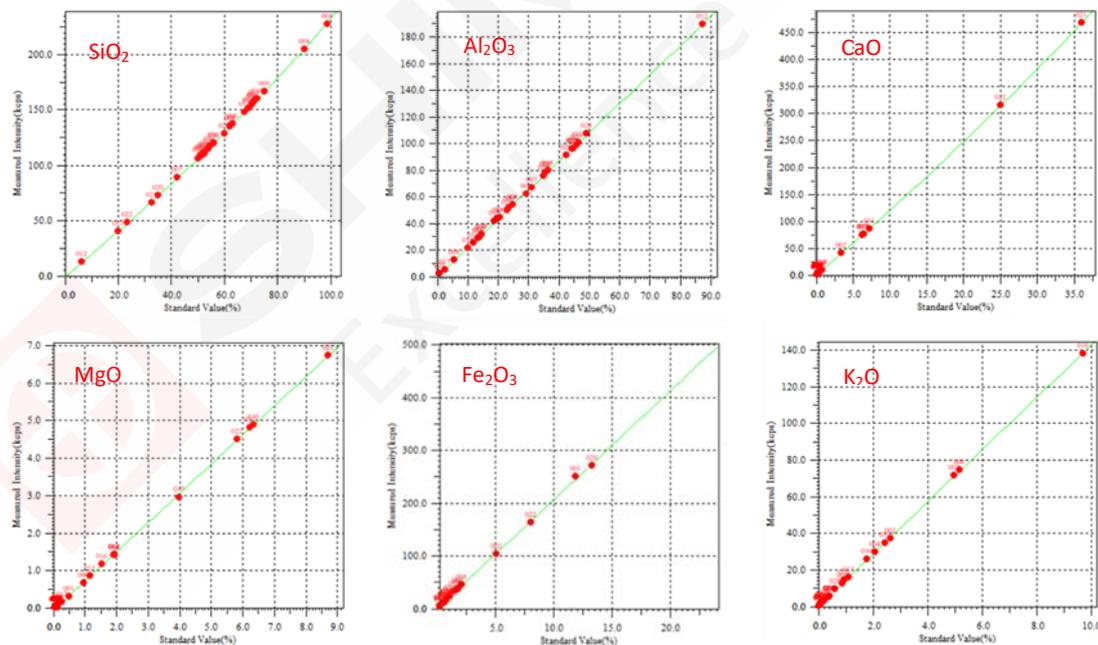
## 2. 样品前处理

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

## 3. 结果与讨论

### 3.1 工作曲线

本方法选择有含量梯度、元素覆盖范围合适的高岭土标样，配置不同含量梯度 ZrO<sub>2</sub>、SrO、ZnO 标样，平行操作，高温熔融制备成玻璃熔片，按照 1.2 设定的分析条件，建立特殊陶瓷工作曲线，线性范围宽，曲线线性良好，元素相关系数 r 在 0.998~1.000 之间，见下图 2。



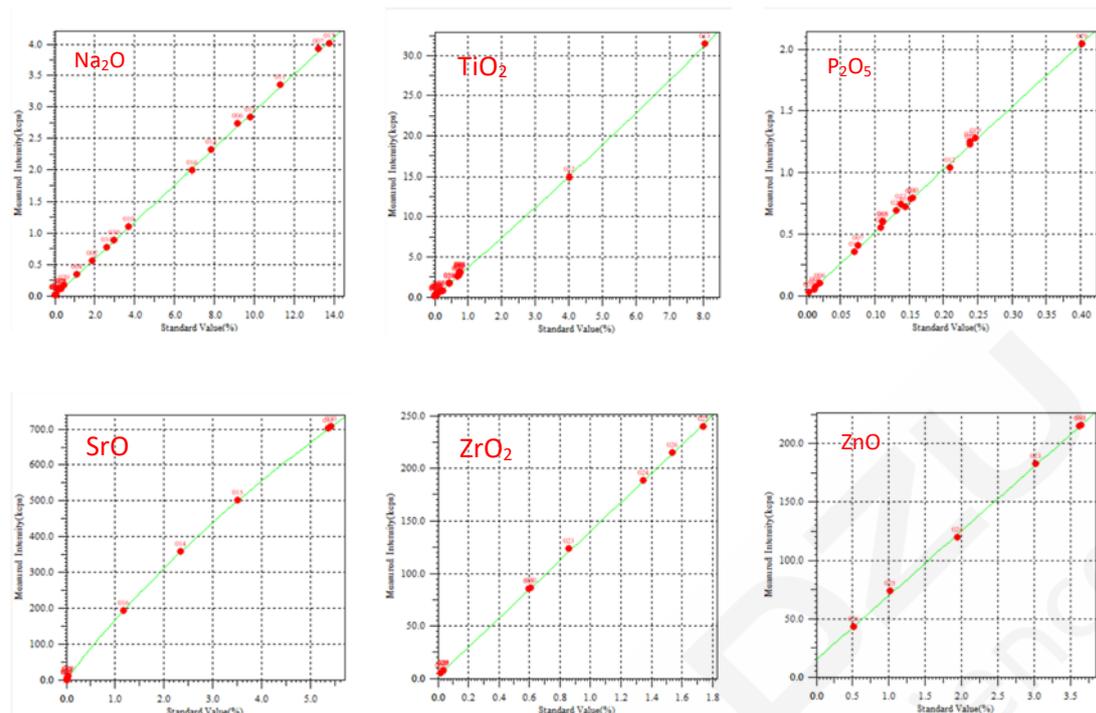


图 2 部分元素工作曲线

### 3.2 准确度测试

选择 A-DS 和 B-YF 陶瓷样品，利用化学方法准确定值（化学测定值）和 XRF 玻璃熔片法测定值进行验证分析，分析误差达到 GB/T 4734-1996 陶瓷材料及制品化学分析方法要求范围之内，该方法准确度良好，比对见下表 1。

表 1 仪器准确度试验结果 (%)

样名	项目	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
A-DS	测试值	48.60	13.01	6.39	5.54	0.15	2.16
	参考值	48.46	13.06	6.43	5.49	0.138	2.13
B-YF	测试值	50.16	13.07	5.77	5.70	0.19	1.60
	参考值	50.33	13.11	5.73	5.67	0.182	1.62

样名	项目	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SrO	ZrO <sub>2</sub>	ZnO
A-DS	测试值	2.33	0.068	0.13	4.78	0.53	3.23
	参考值	2.30	0.064	0.13	4.81	0.55	3.23
B-YF	测试值	2.68	0.068	0.14	4.87	0.55	3.26
	参考值	2.71	0.07	0.15	4.85	0.56	3.28

允许误差可参考 GB/T 4734-1996 陶瓷材料及制品化学分析方法。

### 3.3 精度实验

用陶瓷样品 B-YF 作为精度验证样品,连续动态测量 10 次,统计标准偏差和相对标准偏差,该分析方法精度良好,见下表 2:

表 2 仪器精度试验结果 (%)

项目	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
AVE	50.21	13.11	5.77	5.66	0.19	1.60
SD	0.026	0.022	0.005	0.024	0.001	0.003
RSD	0.05	0.17	0.08	0.42	0.52	0.17
AVE	2.69	0.068	0.14	4.87	0.54	3.26
SD	0.028	0.002	0.002	0.003	0.001	0.001
RSD	1.04	2.22	1.60	0.05	0.20	0.05

### 4. 结论

使用岛津多道同时型波长色散 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 建立标准定量工作曲线法,可以快速准确分析特殊 SPZ 陶瓷样品中 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、ZrO<sub>2</sub>、SrO 和 ZnO 等元素含量,具有灵敏度高、稳定性好的特点,是特殊 SPZ 陶瓷样品分析极佳的可行性检测方法。

## 四、MXF-N3 Plus 在耐火材料的应用

### 1、关于耐火材料简介

中国是耐火材料的生产大国和出口大国，对相关高温工业的发展做出了很大的贡献。据相关资料显示，我国近几年耐火材料产量成稳步上升趋势。

耐火材料是指具有耐高温（耐火度不低于 1580℃）和抵抗高温下的物理化学作用能力的材料。耐火材料按耐火度分为普通耐火材料（1580~1770℃）、高级耐火材料（1770~2000℃）、特级耐火材料（2000℃ 以上）；按化学性质主要分为酸性、中性、碱性耐火材料。

酸性耐火材料以氧化硅为主要成分，常用的有硅砖和粘土砖。硅砖是含氧化硅 94%以上的硅质制品，使用的原料有硅石、废硅砖等。其抗酸性炉渣侵蚀能力强，荷重软化温度高，重复煅烧后体积不收缩，甚至略有膨胀；但其易受碱性渣的侵蚀，抗热震性差。硅砖主要用于焦炉、玻璃熔窑、酸性炼钢炉等热工设备。粘土砖以耐火粘土为主要原料，含有 30%~46%的氧化铝，属弱酸性耐火材料，抗热震性好，对本性酸性炉渣有抗蚀性，应用广泛。

中性耐火材料以氧化铝、氧化铬或碳为主要成分。含氧化铝 95%以上的刚玉制品是一种用途较广的优质耐火材料。以氧化铬为主要成分的铬砖对钢渣的耐腐蚀性好，但抗热震性差，高温荷重变形温度较低。碳质耐火材料有碳砖、石墨制品和碳化硅制品，其热膨胀系数很低，导热性高，耐热震性能好，高温强度高，抗酸碱和盐的侵蚀，尤其是弱酸碱具有较好的抵抗能力，不受金属和熔渣的润湿，质好。广泛用作高温炉衬材料，也用作石油、化工的高压釜内衬。

碱性耐火材料以氧化镁、氧化钙为主要成分，常用的是镁砖。含氧化镁 80%~85%以上的镁砖，对碱性渣和铁渣有很好的抵抗性，耐火度比粘土砖和硅砖高。主要用于平炉、吹氧转炉、电炉、有色金属冶炼设备以及一些高温设备上。

除此之外，在特殊场合应用的耐火材料还有高温氧化物材料，如氧化铝、氧化镧、氧化铍、氧化钙、氧化锆等，难熔化合物材料，如碳化物、氮化物、硼化物、硅化物和硫化物等；高温复合材料，主要有金属陶瓷、高温无机涂层和纤维增强陶瓷等。

耐火原料种类繁多，下面是耐火原料的分类——主要品种(原料举例)。

硅质及半硅质原料：硅石(脉石英、石英岩、石英砂岩、燧石岩)，熔融石英，硅微粉，叶蜡石，硅藻土

粘土质原料：高岭土，球粘土，耐火粘土(软质粘土、硬质粘土、半软质粘土)，焦宝石

高铝质原料：铝矾土，蓝晶石族原料(蓝晶石、红柱石、硅线石)，合成莫来石(莫来石、锆莫来石)

氧化铝质原料：氢氧化铝，氧化铝(锻烧氧化铝、烧结氧化铝、板状氧化铝)，熔融氧化铝(电熔白刚玉、电熔亚白刚玉、电熔棕刚玉、电熔致密刚玉、锆刚玉)

碱性原料：轻烧菱镁矿，烧结镁砂，电熔镁砂，海水镁砂，白云石砂，合成镁白云石砂，钙砂，镁钙砂

尖晶石族原料：镁铝尖晶石，镁铬砂，铬铁矿

镁铝硅质原料：镁橄榄石，蛇纹石，滑石，绿泥石，海泡石

碳质原料：天然鳞片石墨，土状石墨，焦炭，石油焦，烟煤及无烟煤

锆基原料：锆英石，锆斜石，氧化锆，锆刚玉，锆莫来石

低膨胀原料：合成堇青石，钛酸铝，熔融石英，含锂矿物

非氧化物原料：碳化硅，氮化硅，赛隆，氮化硼，氮化铝，碳化硼

结合剂：有机结合剂(天然结合剂、合成结合剂、合成树脂、石油及煤的分馏物)，无机结合剂(铝酸盐水泥、硅酸盐、磷酸及磷酸盐、硫酸盐、溶胶、结合粘土等)

添加剂：稳定剂，促凝剂，增塑剂，减水剂，分散剂，抑制剂，发泡剂，抗氧化剂。

耐火材料的生产工艺与陶瓷玻璃生产工艺相似，即原料加工、配料、混炼、成型、干燥、烧成（熔制）、成型、检查、成品。

## 2. MXF-N3 Plus 在耐火材料方面的应用

耐火材料及原料种类繁多，主要成分分析常有： $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 等。只有知道原料的成分含量才可进行后面的配方生产，耐火浇注料的基本配方就是耐火骨料加上粉料和外加结合剂，不同配方的严格控制，决定了耐火浇注料的性能和强度。

- (1) 低水泥耐火浇注料：水泥加量在 3-8%，氧化钙含量一般在 1-3%之间，氧化钙含量小于 1.0%的浇注料称之为超低水泥浇注料，传统的普通耐火浇注料水泥含量高达 10~30%，在低水泥浇注料中加入不同的骨料可以制成高铝低水泥浇注料、刚玉低水泥浇注料、铝镁尖晶石低水泥浇注料等；
- (2) 刚玉浇注料：是采用氧化铝含量大于 90%，以刚玉为骨料的耐火制品并配入适量的分散剂、促凝剂，按照的配方复合而成；
- (3) 耐酸浇注料是以硅酸钾为粘接剂，无机分子材料为固化剂，硅酸盐为耐酸填料多组份组成的具有耐酸力很强的新型防腐材料。耐酸浇注料的粉料主要采用硅石粉、铸石粉、瓷器粉、高硅质粘土熟料粉等；
- (4) 碳化硅耐火浇注料：用高纯的碳化硅原料作骨料，纯铝酸钙水泥及微粉做结合剂研制而成的碳化硅耐火浇注料，具有较高的高温强度和耐磨性，可浇注、喷涂及涂抹施工；
- (5) 莫来石耐火浇注料：是以优质多孔莫来石骨料为原料，外加细粉和添加剂搅拌成的耐火浇注料，莫来石浇注料使用温度高，可直接接触火焰工作衬使用，实现高温节能，单位容重轻，导热系数低，保温性能好，可快速烘炉，缩短烘炉工期，经济效益显著。
- (6) 磷酸盐耐火浇注料：骨料和粉料为高铝质，黏土质，硅质和镁质等，需加入硬化剂，如活性氢氧化铝，滑石，氟化氨，碱性氯化铝，铝酸钙水泥等。

利用岛津多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus, 采用熔融制样的 X 射线荧光光谱法，分析耐火材料原料、配料及其制品的主次成分，是生产耐火材料制程控制的关键。

X 射线荧光光谱分析法快速准确、可测元素含量宽、可测元素种类多。同时，玻璃熔融制样法可降低或消除矿物效应、组织效应和粒度效应对分析结果的影响，既能减少繁琐的样品化学前处理以避免对环境造成二次污染，又能多快好省地为企业节约成本。

# 1、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、SiO<sub>2</sub>、MgO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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

TNRY-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 $\alpha$	40	70	LiF	Ne Multitron	20-135	40
Si	K $\alpha$	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	15-140	40
Mg	K $\alpha$	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	20-145	40
Al	K $\alpha$	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-140	40
Fe	K $\alpha$	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 <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
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：

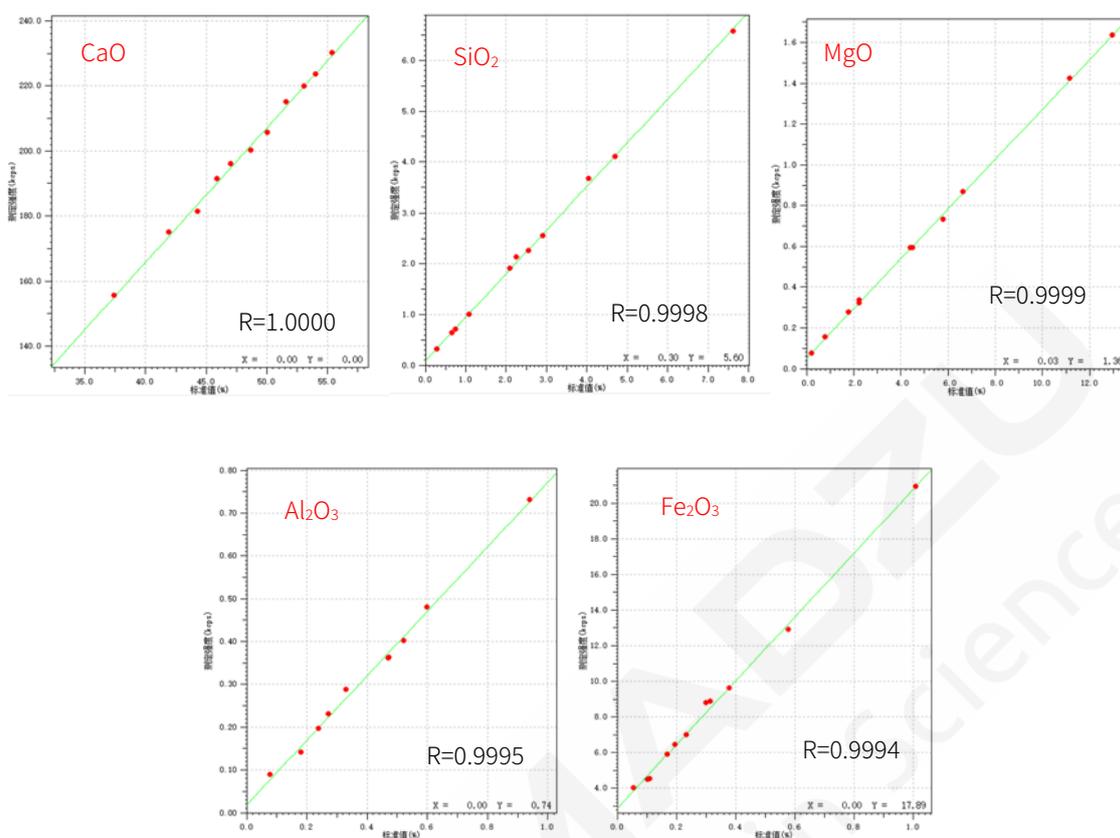


图 1 主要元素工作曲线

### 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 <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
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 <sub>2</sub>	1.09	1.07	0.02
	MgO	0.81	0.85	0.04
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.24	0.23	0.01

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.11	0.09	0.02
GBW03106A	CaO	51.61	51.87	0.26
	SiO <sub>2</sub>	2.09	2.18	0.09
	MgO	2.25	2.36	0.11
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.33	0.37	0.04
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.17	0.17	0
	YSBC28702a-2013	CaO	55.43	55.64
SiO <sub>2</sub>		0.29	0.26	0.03
MgO		0.22	0.22	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.078	0.103	0.025
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.057	0.064	0.007
YSBC28704b-2013		CaO	41.91	42.16
	SiO <sub>2</sub>	0.76	0.74	0.02
	MgO	11.15	11.20	0.05
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.272	0.301	0.029
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.316	0.336	0.020
	YSBC28712a-2013	CaO	37.44	37.33
SiO <sub>2</sub>		4.70	4.77	0.07
MgO		12.97	12.97	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.523	0.522	0.001
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		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。

## 2、X 射线荧光光谱法测定碳质材料中杂质元素

**摘要：**本文利用岛津多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus，采用玻璃熔片法制样，建立了测定耐火材料生产用碳质原料中杂质元素的方法。碳质材料经灼烧除碳，杂质元素会富集至灰分中，称量一定量的灰分与专用熔剂按一定比例混合，高温熔融制备成玻璃片，用 X 射线荧光光谱仪进行测定。碳质材料的灰分与粘土化学成分类似，以粘土标样为基础建立工作曲线，工作曲线线性良好，相关系数  $r$  在 0.9999 以上，此方法可以准确测定碳质材料杂质元素化学成分，满足工业硅生产对碳质材料杂质成分的检测要求。

**关键词：**碳质材料 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 玻璃熔片法 耐火原料

耐火材料生产用的碳质材料包括烟煤、半焦、木炭、石油焦、石墨电极等多种以碳为基体的材料。这些碳质材料杂质的成分相对比较复杂，不同材料以及同一类材料不同产地成分不同，耐火材料生产中需要对碳质材料中主要杂质成分进行检测以便控制产品中杂质元素的含量。

碳质材料的主要杂质通常包括  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  等，这些元素采用化学分析方法检测，操作流程非常复杂，分析速度很慢，无法满足生产需求，采用 X 射线荧光光谱法可以快速准确测定这些元素。

荧光分析方法有粉末压片法和玻璃熔片法等不同样品前处理方法，不同方法适用于不同种类的样品。粉末压片法一般是将样品在 300kN 左右的压力下直接加压成型，玻璃熔片法通常是将样品与熔剂按 1:5~1:10 的比例混合后高温熔融，制备成荧光分析用玻璃熔片。采用玻璃熔片法可以将不同类别的样品制备成统一的玻璃体，消除了结构对分析结果的影响，降低了共存元素之间的基体效应，分析结果准确度较高。碳质材料含有游离碳，不能直接熔融制样，需要将样品灼烧除碳后，利用灰分与熔剂按一定比例混合高温熔融制样。通过灼烧除碳处理后熔样还保证了熔样稀释比的一致性，进一步提高了分析结果的准确度。耐火材料生产用碳质材料灰分含量很低，灼烧除碳实际是对碳质材料杂质成分的富集，提高了方法的灵敏度。实验证明，此方法具有检测灵敏度高，分析结果准确等特点，非常适合碳质材料中杂质元素含量分析。

### 1. 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus；

全自动熔融制样机：TNR-01 型；

高温炉：GJXSL-01A-1100；

铂黄坩埚：材质 95%Pt+5%Au，形状规格与熔样炉配套；

混合熔剂：四硼酸锂+偏硼酸锂（67%+33%）；

脱模剂：30%碘化铵水溶液。

## 1.2 分析条件

熔样炉条件：

熔样温度：1050℃

前静置时间：180s

熔样时间：720s

后静置时间：10s

## 2. 样品前处理

### 2.1 样品预处理

将灰皿置于（850±10）℃高温炉中，灼烧1小时，取出冷却至室温，称量灰皿的质量。进行检查性灼烧，每次30分钟，直至两次称量差小于0.0010g，记录灰皿质量 $m_0$ 。称量碳质材料样品8~10克于已恒重的灰皿中，准确至0.0001g，记录样品质量 $m_1$ ，将样品平铺于灰皿中，置于（850±10）℃的高温炉中灰化3小时，取出冷却至室温，称量灰分与灰皿总质量。进行检查性灼烧，每次30分钟，直至两次称量差小于0.0010g，记录灰分与灰皿总质量 $m_2$ 。按下式计算灰分含量A。

$$A = \frac{m_2 - m_0}{m_1} \times 100\%$$

### 2.2 熔样

准确称取混合熔剂5.0000克、将步骤2.1中处理后的样品0.2000克于铂黄坩埚中，混匀，加入脱模剂5滴，放入已恒温至1050℃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，取出坩埚，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

利用粘土标样以及粘土与基准物质配制的标样，按样品前处理方法（2.2）制备标准样片，按设置好的仪器条件测定标准样片，元素强度将自动登记至分析组。待所有标样测定完毕，按程序计算曲线。典型元素工作曲线见图 1。

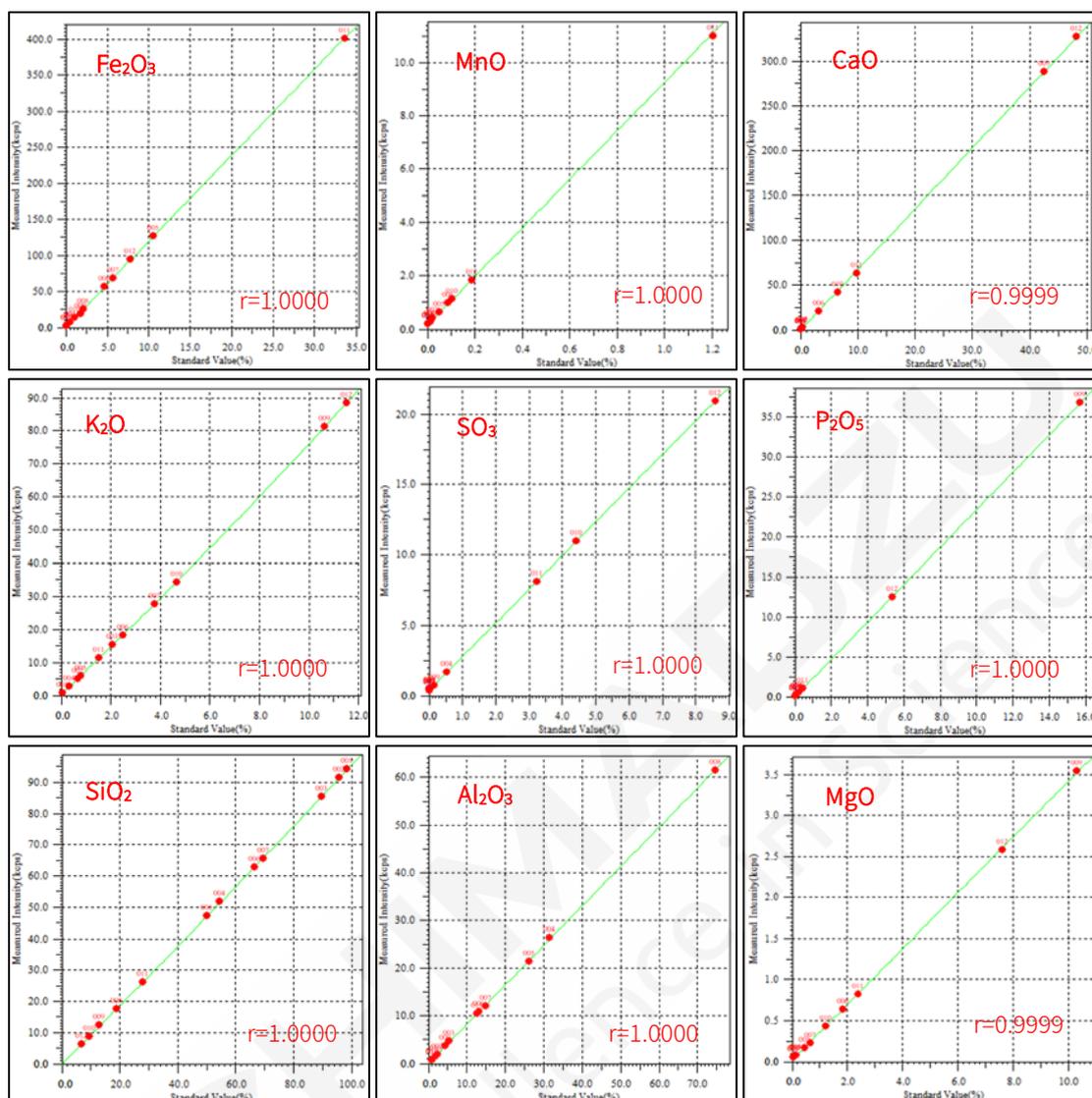


图 1. 部分元素工作曲线

### 3.2 结果计算

按样品前处理方式处理试样，样片分析结果为灼烧基元素含量，干基元素含量需要根据灰分进行返算，可以利用软件通过设置附加计算的方式对结果进行返算，计算公式如下：

$$C_i = C_0 \times A$$

式中：

$C_i$ ---干基元素含量 (%)；

$C_0$ ---灼烧基元素含量 (%)；

A---样品灰分含量

### 3.3 熔样配比

玻璃熔片法熔样配比一般在5:1~10:1之间比较合适，本方法选择5克熔剂+0.2克样品（灰分）不在最佳配比范围之内，这是因为碳质材料中灰分含量较低，通常在5%以下，获得足够熔样用的灰分需要灼烧大量样品，通常超过10克样品灰化操作就比较费时，可操作性不佳。考

考虑到大部分试样灼烧8~10克就可以获得0.2克灰分，所以选择称样量为0.2克，对于灰分含量更低的样品需要增加灰化时的称样量。

### 3.4 精度实验

选一个样品连续测定十次，计算精度，测定数据及返算后的数据见表2。由于灼烧富集的缘故，试样灰分越低，精度就越好。

表2 精度数据(%)

项目		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O
测定值	Average	1.81	0.04	0.14	6.47	4.76	0.34	0.12	41.84	31.18	0.27	13.09
	Average	0.091	0.0021	0.0069	0.32	0.24	0.017	0.0060	2.09	1.56	0.013	0.65
换算值	SD	0.0004	0.0001	0.0002	0.0007	0.0006	0.0003	0.0003	0.0054	0.0037	0.0008	0.0074
	RSD(%)	0.4	6.3	3.4	0.2	0.2	1.7	4.7	0.3	0.2	5.8	1.1

注：样品灰分为5.00%

## 4. 结论

本文利用岛津多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus，结合玻璃熔片法制样，建立了碳质材料中主要杂质成分分析方法。采用灼烧处理去除游离碳，使熔样能够顺利进行，灼烧处理对杂质元素进行了富集，提高了检测灵敏度。采用粘土标样为基础建立标准曲线，标准曲线线性良好。此方法可用于测定耐火材料生产中的碳质原料，测定结果满足生产需求。

### 3、X 射线荧光光谱法测试硅石中主次成分的含量

**摘要：**硅石样品和特定混合溶剂按合适比例混匀，加入合适脱模剂置于铂黄坩埚中，在高温熔融炉中熔融制成玻璃熔片，用 X 射线荧光光谱法（MXF-N3 Plus）测试硅石样品化学成分  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  等元素，实验结果表明，该方法能消除矿物效应、组织效应和颗粒度效应对分析结果的影响，利用有含量梯度的硅石标样建立标准工作曲线，元素曲线线性良好，相关系数都在 0.998 以上，该分析方法的准确度和分析精度优于国标 GB/T 3404-82 和 GB/T 7143-2010 之规定要求。

**关键词：**硅石 玻璃熔片 MXF-N3 Plus

硅石是脉石英、石英岩、石英砂岩的总称。结晶硅石外观一般呈乳白色、灰白色、淡黄色以及红褐色。硅石的主要成分是二氧化硅，化学式为  $\text{SiO}_2$ ，二氧化硅是制造各种玻璃、光纤纤维、电子工业的重要部件、光学仪器、工艺品和耐火材料的原料，也是石英耐火材料和烧制硅铁的主要原料。除此之外，二氧化硅还可以作为润滑剂，是一种优良的流动促进剂，主要作为润滑剂、抗黏剂、助流剂等，用途非常广泛。

对于硅石样品成分测定，多数采用传统的化学分析方法，分析周期长、污染环境，逐渐被仪器分析所替代。

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

#### 1. 实验部分

##### 1.1 仪器及试剂

X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus

全自动熔样炉：TNRV-01C 型

无水四硼酸锂：优级纯

碳酸锂：优级纯

脱模剂：30%  $\text{NH}_4\text{I}$  水溶液(用分析纯碘化铵配制)



图 1 MXF-N3 Plus

## 1.2 分析条件

### 1.2.1 自动高温熔样炉工作条件

熔样温度：1050 °C

前静置时间：180 秒

炉体摆动时间：720 秒

后静置时间：10 秒

### 1.2.2 元素测定分析条件见表 1



图 2 硅石样品

表 1 元素测定分析条件

元素	分析谱线	电压 /kV	电流 /mA	分光晶体	探测器	PHA	2θ /°	测量时间 /s
SiO <sub>2</sub>	K <sub>α</sub>	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	15-165	108.93	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>α</sub>	40	70	LiF	Ar Multitron	20-100	57.506	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>α</sub>	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	25-130	144.50	
CaO	K <sub>α</sub>	40	70	LiF	Ne Multitron	25-95	113.11	
MgO	K <sub>α</sub>	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	25-100	45.17	共 40
TiO <sub>2</sub>	K <sub>α</sub>	40	70	LiF	Ar Multitron	15-105	86.15	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>α</sub>	40	70	Ge	Ne Exatron(Be)	20-105	141.036	
K <sub>2</sub> O	K <sub>α</sub>	40	70	LiF	Ar Exatron	30-135	136.806	
Na <sub>2</sub> O	K <sub>α</sub>	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	25-104	22.896	

## 2. 样品前处理

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

## 3. 结果与讨论

### 3.1 标准样品

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

表 2 部分标样成分表

标样编号	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
YSBC28761-95	99.42	0.05	0.25	0.045	0.0083	0.077	0.055	0.0073	0.0015
YSBC28762-95	98.5	0.192	0.596	0.105	0.174	0.13	0.124	0.013	0.003
93-28	98.5	0.188	0.593	0.102	0.171	0.14	0.128	0.012	0.004
YSBC28764-94	94.92	0.37	2.42	0.043	0.042	1.41	0.32	0.0083	0.0045
YSBC13804-94	97.23	1.14	0.26	0.56	0.067	0.067	0.018	0.017	0.0044
GBW03114	89.59	0.48	5.48	0.34	0.16	2.07	1.09	0.102	0.014

### 3.2 工作曲线

用选定硅石标准样品按本方法分析条件建立工作曲线，曲线线性良好，相关系数在 0.998~1.000 之间；部分元素曲线如图 3：

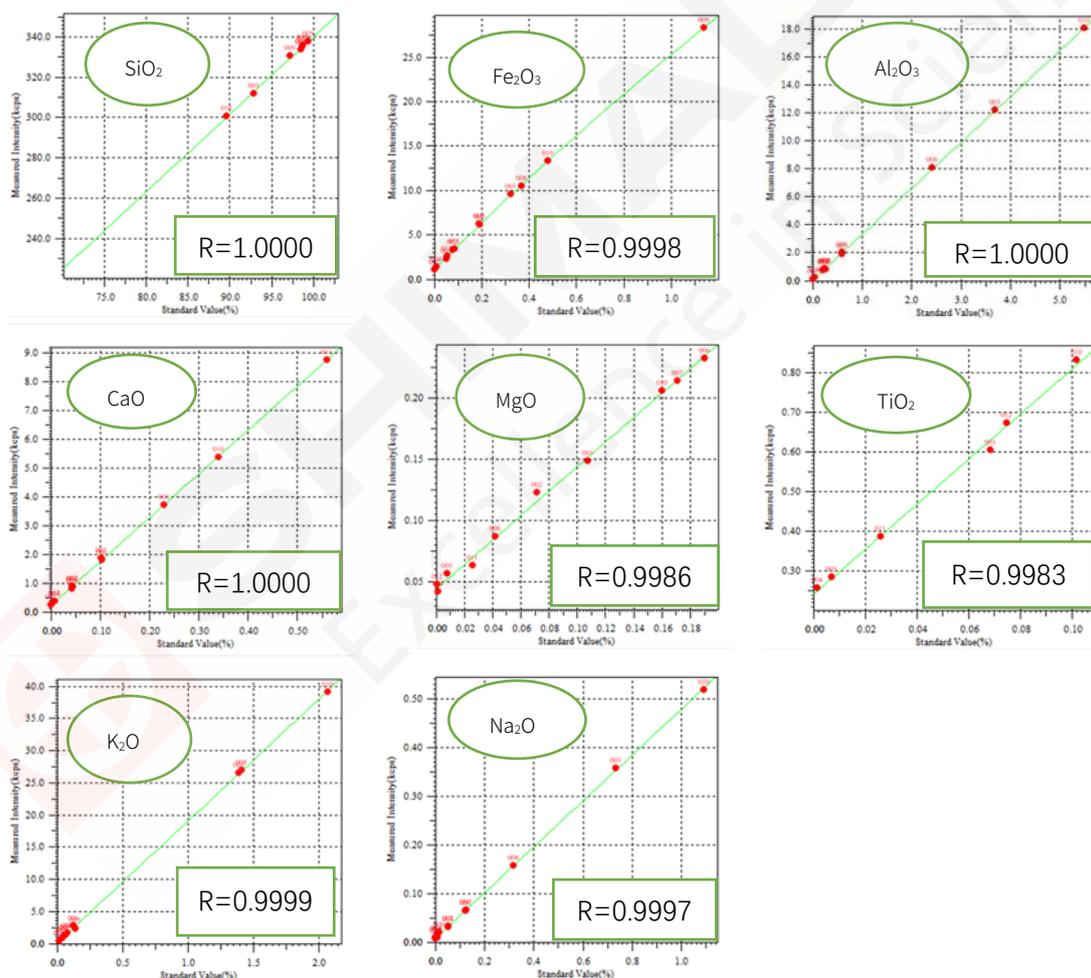


图 3. 部分元素工作曲线

### 3.3 精度实验

选硅石样品，连续动态测试 10 次，统计标准偏差和相对标准偏差，见表 3。

表 3 硅石样品方法精度试验结果 (%)

序号	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Ave	97.86	0.131	1.16	0.067	0.041	0.056	0.0069	0.502	0.019
SD	0.0455	0.0004	0.0064	0.0006	0.0015	0.0011	0.0003	0.0007	0.0017
RSD	0.05	0.31	0.55	0.93	3.66	1.98	4.86	0.14	9.07

### 3.4 准确度实验

利用硅石工作曲线，测试不同硅石样品，得到分析结果，和手工分析结果对比见下表 4。从表 4 可以看出，参考国标 GB/T 7143-2010《铸造用硅砂化学分析方法》之规定元素，远小于国标允许分析误差要求(最大误差≤0.50%)。

表 4 准确度结果 (%)

样品	方法	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
硅石 2#	测试值	0.192	98.500	0.596	0.105	0.174	0.013	0.0030	0.130	0.124
	化学值	0.185	98.420	0.585	0.112	0.166	0.013	0.0026	0.123	0.127
	差值	0.007	0.08	0.011	-0.007	0.008	0	0.0004	0.007	-0.003
硅石 4#	测试值	0.370	94.92	2.420	0.043	0.042	0.0083	0.0045	1.410	0.320
	化学值	0.361	95.03	2.450	0.038	0.048	0.0078	0.0048	1.443	0.350
	差值	0.009	-0.11	-0.03	0.005	-0.006	0.0005	-0.0003	-0.033	-0.03

## 4. 结论

硅石样品经高温熔融制成玻璃熔片，使用岛津 MXF-N3 Plus 固定道型 X 射线荧光光谱仪分析，工作曲线线性良好，方法精密度高，不产生化学污染，对环境友好；同时采用玻璃熔片法处理硅砂样品，克服了矿物结构对分析结果的影响，降低了共存元素之间的干扰，从而提高分析硅石样品的检测效率，可作为硅石类样品主量元素测定的一种高效、可靠、环保的检测手段。

参考标准：

- 1、GB/T 3404-1982 硅质玻璃原料化学分析方法
- 2、GB/T 7143-2010 铸造用硅砂化学分析方法

## 4、X 射线荧光光谱法测定黏土类样品主成分

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

**关键词：**X 射线荧光 黏土类 玻璃片

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

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

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

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus；

全自动熔融炉：TNRV-01 型；

铂黄坩埚：Pt95%+Au5%，底面内径 32mm，外观形状与熔融炉配套；

混合熔剂：四硼酸锂+偏硼酸锂（67+33）；

脱模剂：碘化铵（30g/L 水溶液）。

### 1.2 制样条件

熔样温度：1050℃

炉体摆动时间：720 s

前静置时间：180 s

后静置时间：10 s

### 1.3 分析条件

表 1 仪器分析条件

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

## 2. 样品前处理

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

## 3. 结果与讨论

### 3.1 熔融稀释比

X 射线荧光光谱法分析中熔样稀释比会影响元素荧光强度，从而影响分析结果，常用的稀释比为 5:1~10:1，本方法根据标准推荐采用了 10:1 的稀释比。为了保持稀释比的一致性，需要

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

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

式中：

$M$ ——称样量（单位：g）

$LOI$ ——烧失量（单位：%）

### 3.2 标准样品

黏土类样品成分复杂，相应的标准样品虽然有很多，但个别元素含量范围不能完全满足检测需求，此时可以采用不同含量的标样配制合成标样，也可以用标样与基准物质合成标样，本实验采用的标样及合成标样含量范围见表 2。粘土类标准样品通常给出了烧失量的标准值，使用时可以根据烧失量标准值按式（1）计算出称样量，标准含量同样根据烧失量计算成灼烧基含量使用，计算方法见式（2）。

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

式中：

$C$ ——灼烧基含量（单位：%）

$C_0$ ——标准样品干燥基元素含量（单位：%）

$LOI$ ——灼减（单位：%）

表 2 标样含量范围（%）

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

### 3.3 元素工作曲线

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

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

式中：

- $W_i$ ——校正后值
- $X_i$ ——校正前值
- $d_j$ ——校正系数
- $W_j$ ——校正元素含量

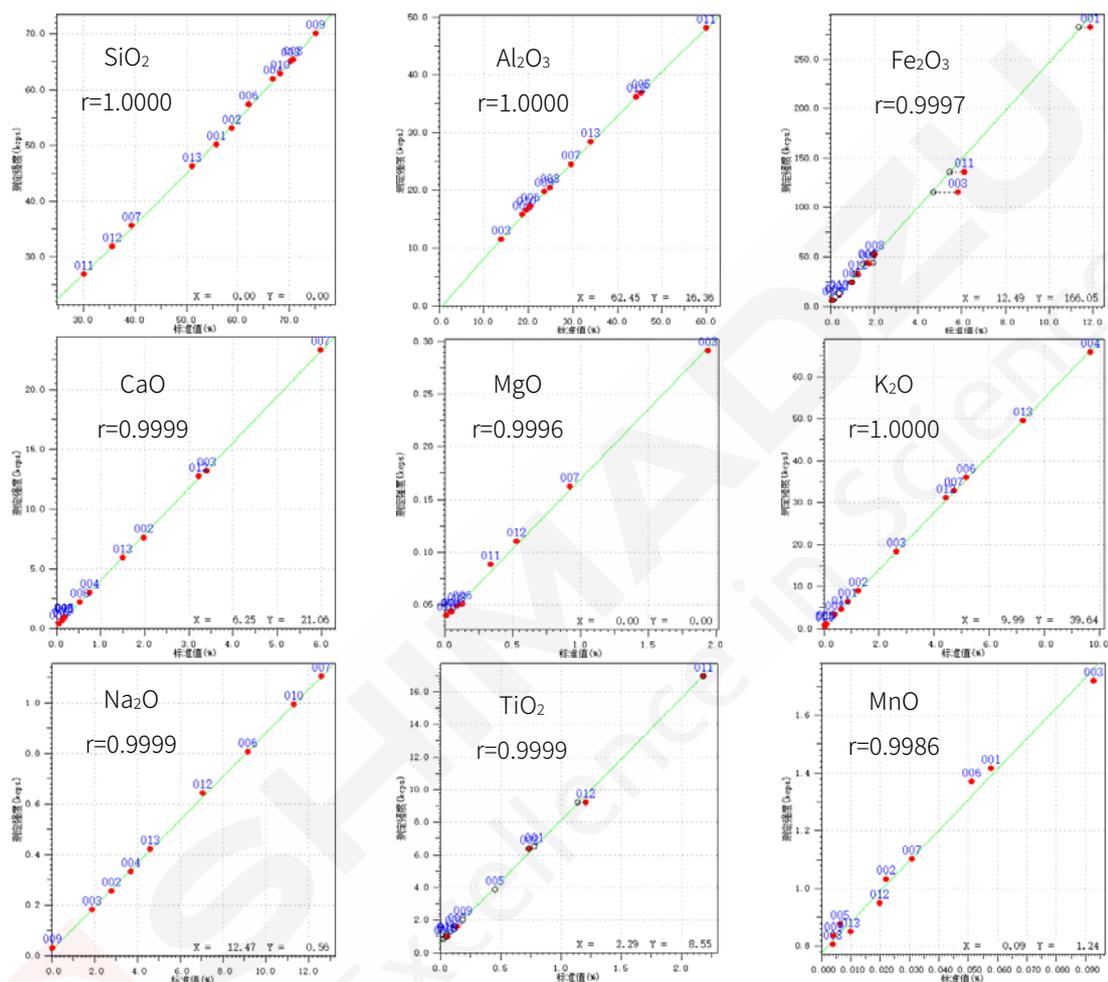


图 1 元素工作曲线

### 3.4 工作曲线计算方式

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

表 3 曲线计算方式对比数据

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

### 3.5 试样预处理方法

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

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

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

式中：

$C_0$ ——干燥基试样中元素含量（单位：%）

$C$ ——灼烧基含量（单位：%）

$LOI$ ——灼减（单位：%）

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

### 3.6 精度实验

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

表 4 方法精度 (%)

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

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

表 5 测定精度 (%)

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

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

### 3.7 准确度实验

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

表 6 准确度验证结果 (%)

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

## 4. 结论

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

## 5、X 射线荧光光谱熔片法分析硅微粉主成分

**摘要：**试样和特定溶剂按一定比例混匀，放入铂黄坩埚中，在高温熔融炉中熔融制成玻璃熔片，用多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 分析硅微粉中主成分  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  等元素，实验结果表明，该方法能消除矿物效应、组织效应和颗粒度效应的影响，提高了硅微粉分析方法的准确度。

**关键词：**玻璃熔片 多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 硅微粉

硅微粉是一种无毒、无味、无污染的无机非金属材料。由于它具备耐温性好、耐酸碱腐蚀、导热系数高、高绝缘、低膨胀、化学性能稳定、硬度大等优良的性能，被广泛用于耐火材料的硅质及半硅质原料、化工、电子、集成电路（IC）、电器、塑料、涂料、高级油漆、橡胶、国防等领域。



根据其用途硅微粉分为以下几类：普通硅微粉、电工级硅微粉、电子级硅微粉系列、熔融石英硅微粉、超细石英硅微粉、纳米硅微粉。尤其是电子级硅微粉，主要用于集成电路、电子元件行业；而纳米硅微粉，作为纳米材料中的重要一员，已经成为传统产品的提档升级换代的新材料。

硅微粉的成分测定，以前多数是采用传统的湿法分析方法，分析周期长、污染环境；逐渐被仪器分析所替代。X 荧光光谱玻璃熔片法不仅能消除试样的矿物效应、组织效应和颗粒度效应，并且准确度和重复性良好。

本方法选用特定溶剂与试样按照比例混匀，在高温熔融炉中制成玻璃熔片，在 X 射线荧光光谱仪器上建立工作曲线，经实验验证，该方法简单快速、准确可靠、方便可行。

### 1. 实验部分

#### 1.1 仪器及试剂

X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus

全自动熔样炉：TNRV—01C 型

无水四硼酸锂：优级纯

碳酸锂：优级纯

脱模剂：50% NH<sub>4</sub>I 水溶液

## 1.2 分析条件

### 1.2.1 自动高温熔样炉工作条件

熔样温度：1050 °C

炉体摆动时间：720 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	2θ /°	测量时间 /s
SiO <sub>2</sub>	K <sub>α</sub>	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	15-160	108.93	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>α</sub>	40	70	LiF	Ar Multitron	15-105	57.506	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>α</sub>	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-135	144.50	
CaO	K <sub>α</sub>	40	70	LiF	Ne Multitron	20-100	113.11	共 40
MgO	K <sub>α</sub>	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	20-100	45.17	
MnO	K <sub>α</sub>	40	70	LiF	Ar Multitron	15-105	62.968	
K <sub>2</sub> O	K <sub>α</sub>	40	70	LiF	Ar Exatron	25-135	136.806	
Na <sub>2</sub> O	K <sub>α</sub>	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	20-105	22.896	

## 2. 样品前处理

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

## 3. 结果与讨论

### 3.1 标准样品

本方法选用国家标准样品、行业标准样品、配制合成标准样品，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。部分配制标样见下表 2

表 2 配置标样成分表

序号	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
p-1	99.603	0.0330	0.0083	0.0070	0.0009	0.0033	0.0086	0.0238
p-2	99.124	0.2777	0.0363	0.0127	0.0092	0.0029	0.0720	0.0365
p-3	98.394	0.7650	0.0738	0.0138	0.0185	0.0031	0.1186	0.0356
p-4	98.815	0.4253	0.0140	0.0124	0.0072	0.0017	0.0143	0.0288

### 3.2 工作曲线

用选定标准样品按本方法分析条件建立工作曲线，曲线线性良好，相关系数 0.9998；部分元素曲线如下：

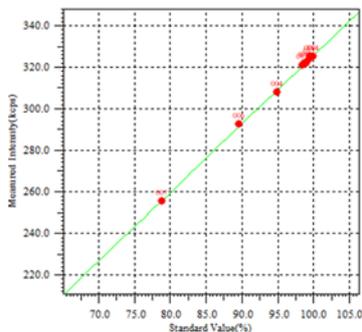


图 1. SiO<sub>2</sub> 元素工作曲线

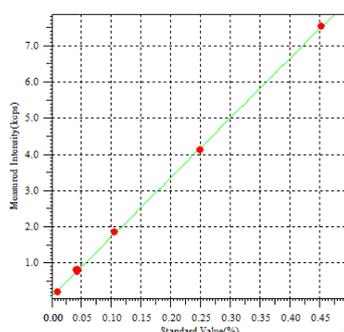


图 2. CaO 元素工作曲线

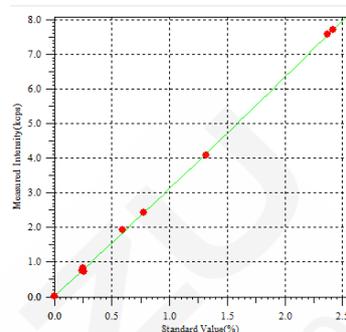


图 3. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 元素工作曲线

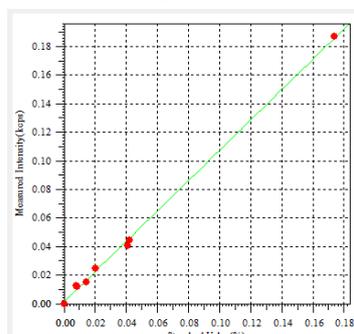


图 4. MgO 元素工作曲线

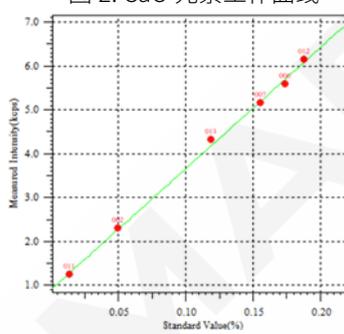


图 5. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 元素工作曲线

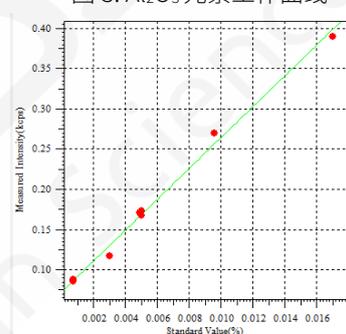


图 6. MnO 元素工作曲线

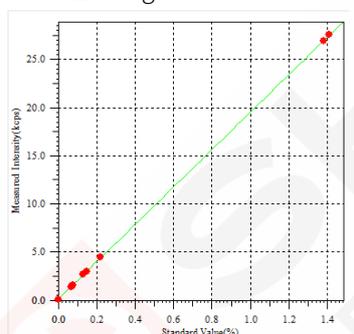


图 7. K<sub>2</sub>O 元素工作曲线

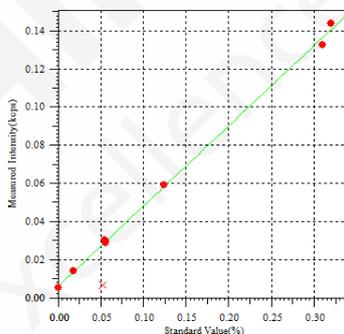


图 8. Na<sub>2</sub>O 元素工作曲线

### 3.3 精度实验

选用 GS-3035 作为验证样，连续动态测试 10 次，统计标准偏差和相对标准偏差，见表 3

表 3 GS—3035 标样方法精度试验结果 (%)

序号	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Ave	99.369	0.0090	0.465	0.0026	0.0133	0.0017	0.0140	0.0192
STD	0.0133	0.0002	0.0041	0.0002	0.0003	0.0001	0.0004	0.0014
RSD	0.0134	2.7151	0.8893	9.4559	2.6117	6.3535	3.2103	7.4999

#### 4. 结论

硅微粉样品经高温熔融制成玻璃熔片，使用岛津多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 分析，工作曲线线性良好，方法精密度高，不产生化学污染，对环境友好；同时采用玻璃熔片法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，从而提高分析硅微粉样品的检测效率，可作为硅微粉及微硅粉类样品主量元素测定的一种高效、可靠、环保的检测手段。

#### 参考文献：

- 1、国家技术监督局 GB/T 6901.2 或 GB/T 6901.3 《硅微粉中二氧化硅的测定》
- 2、国家技术监督局 GB/T 6901.5 或 GB/T 6901.6 《硅微粉中氧化铝的测定》
- 3、国家技术监督局 GB/T 14506.11-1993 《邻二氮杂菲光度法测定三氧化二铁量》
- 4、国家技术监督局 GB/T 6901.8 《硅微粉中氧化钙和氧化镁的测定》
- 5、国家技术监督局 GB/T 14506.11-1993 《火焰原子吸收分光光度法测定氧化钾和氧化钠量》

## 6、X 射线荧光光谱分析高岭土中的成分含量(MXF-N3 Plus)

**摘要：**将高岭土粉碎后熔融制成玻璃熔片，使用岛津多道同时型波长色散 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 建立工作条件分析高岭土中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$  含量。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，提高了高岭土成分分析方法的准确度。

**关键词：**玻璃熔片法 多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 高岭土成分分析

高岭土是一种非金属矿产，是一种以高岭石族粘土矿物为主的粘土和粘土岩。因呈白色而又细腻，又称白云土。因江西省景德镇高岭村而得名。

其质纯的高岭土呈洁白细腻、松软土状，具有良好的可塑性和耐火性等理化性质。其矿物成分主要由高岭石、埃洛石、水云母、伊利石、蒙脱石以及石英、长石等矿物组成。高岭土用途十分广泛，主要用于造纸、陶瓷和耐火材料，其次用于涂料、橡胶填料、搪瓷釉料和白水泥原料，少量用于塑料、油漆、颜料、砂轮、铅笔、日用化妆品、肥皂、农药、医药、纺织、石油、化工、建材、国防等工业部门。高岭土类矿物是由高岭石、地开石、珍珠石、埃洛石等高岭石簇矿物组成，主要矿物成分是高岭石。

传统化学法逐渐被 X 射线荧光光谱法所取代。MXF 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。

MXF 玻璃熔片法可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，在岛津多道同时型波长色散 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 上建立工作曲线进行分析，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

多道同时型波长色散 X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus

全自动熔样炉：TNRV-01C 型

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%) +  $\text{LiBO}_2$  (33.3%)：优级纯

脱模剂：50%  $\text{NH}_4\text{I}$  水溶液



图 1. MXF-N3 Plus

## 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

元素名称	分析线	电压/kV	电流/mA	晶体	探测器	PHA2	2 $\theta$ /°	测量时间/s
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K $\alpha$	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-135	144.500	
SiO <sub>2</sub>	K $\alpha$	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-125	108.930	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K $\alpha$	40	70	LiF	Ar Multitron	20-105	57.506	
K <sub>2</sub> O	K $\alpha$	40	70	LiF	Ar Exatron	30-135	136.806	共 40s
Na <sub>2</sub> O	K $\alpha$	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	25-125	22.896	
CaO	K $\alpha$	40	70	LiF	Ne Multitron	25-100	113.110	
MgO	K $\alpha$	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	25-115	45.170	
TiO <sub>2</sub>	K $\alpha$	40	70	LiF	Ar Exatron	15-115	86.156	

## 2. 样品前处理

将高岭土样品在 105±5°C 烘干 2h,称取 1.0000g 置于 1000±5°C 下灼烧恒重,取出后于干燥器中冷却后待用。称取 6.0000g 无水四硼酸锂和偏硼酸锂的混合熔剂和 0.6000g 灼烧恒重的高岭土样品,混匀,转移至铂金坩埚中,滴加 6 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;取出冷却后待测。

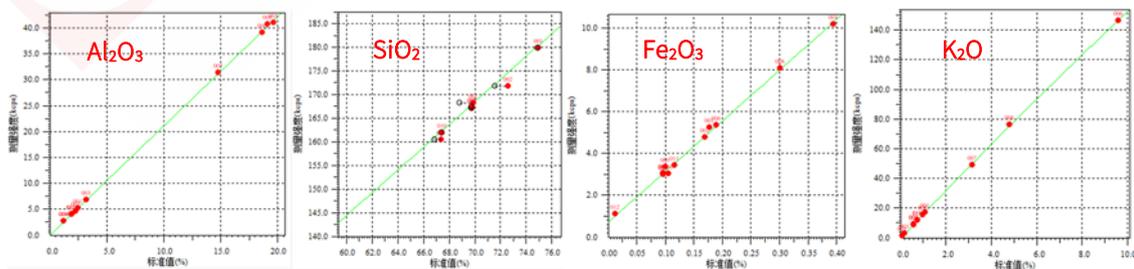
## 3. 结果与讨论

### 3.1 标准样品

本方法选用高岭土成分分析国家标准物质及配制成合适的标准样品,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

按本方法条件建立工作曲线,曲线线性良好;部分元素工作曲线如图 2。



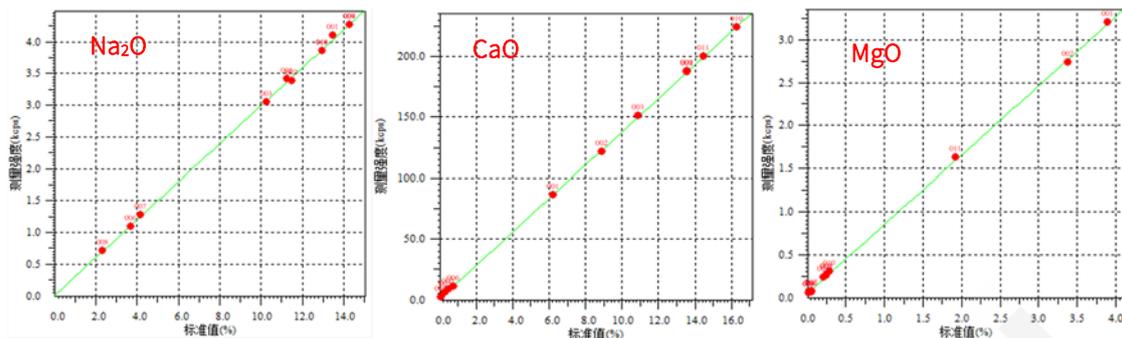


图 2. 部分元素工作曲线

### 3.3 样品精度实验

选用高岭土样品 K-08-105 作为验证样，连续动态测试 10 次，结果均已换算回烧失前的含量，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 高岭土样品 K-08-105 精度试验结果 (%)

项目	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>
测定值	30.14	55.06	0.20	3.31	1.26	0.19	0.26	0.01
参考值	30.08	55.06	0.206	3.32	1.24	0.195	0.25	0.01
SD	0.023	0.043	0.001	0.003	0.023	0.002	0.012	0.001
RSD	0.075	0.078	0.234	0.089	1.801	0.795	4.475	3.722

说明：结果均换算回烧失前的含量（K-08-105 样品烧失量<L.O.I>为 15%）。

### 3.4 实际样品对照实验

选用实际高岭土样品作为验证样，结果均已换算回烧失前的含量，分析结果与化学分析结果一致性良好，见下表 3。

表 3 实际样品对照试验结果 (%)

样品	项目	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	L.O.I
K-08-103	测定值	10.08	85.97	0.11	2.26	0.026	0.015	0.012	0.001	1.47
	参考值	10.03	85.86	0.12	2.25	0.034	0.020	0.021	0.002	1.47
K-08-108	测定值	19.79	71.74	0.21	1.23	0.013	0.003	0.027	0.005	6.43
	参考值	19.64	71.85	0.202	1.23	0.015	0.003	0.037	0.003	6.43
K-03-17	测定值	35.77	48.84	0.30	1.93	0.059	0.037	0.146	0.008	12.18
	参考值	35.68	49.01	0.30	1.93	0.066	0.043	0.147	0.006	12.18

说明：允许误差参考 GBT 14563-2-20 《高岭土及其试验方法》。

## 4. 结论

将高岭土粉碎后熔融制成玻璃熔片，使用岛津多道同时型波长色散 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 进行分析。实验结果表明，该方法工作曲线线性良好，分析速度快，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，完全能够满足高岭土分析要求。

## 7、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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为主要材质的耐火材料, 又称高铝质耐火材料, 主要是指  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的限定范围不同, 有些文献指出刚玉制品是指  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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: 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% $\text{NH}_4\text{Br}$  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。

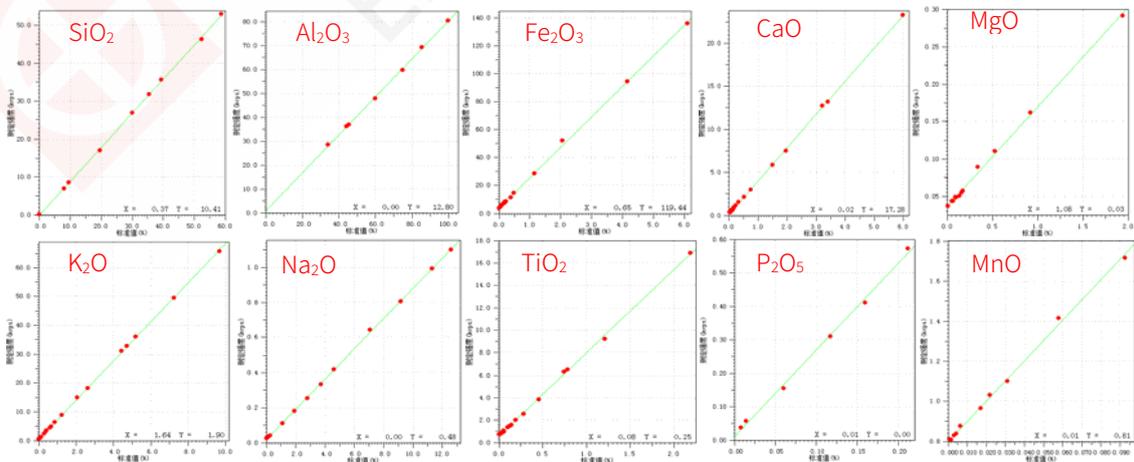


图 3：各元素的工作曲线

### 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 <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	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 <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	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。

## 8、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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  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  $\alpha$  和  $\beta$  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% $\text{NH}_4\text{Br}$  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：

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

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：

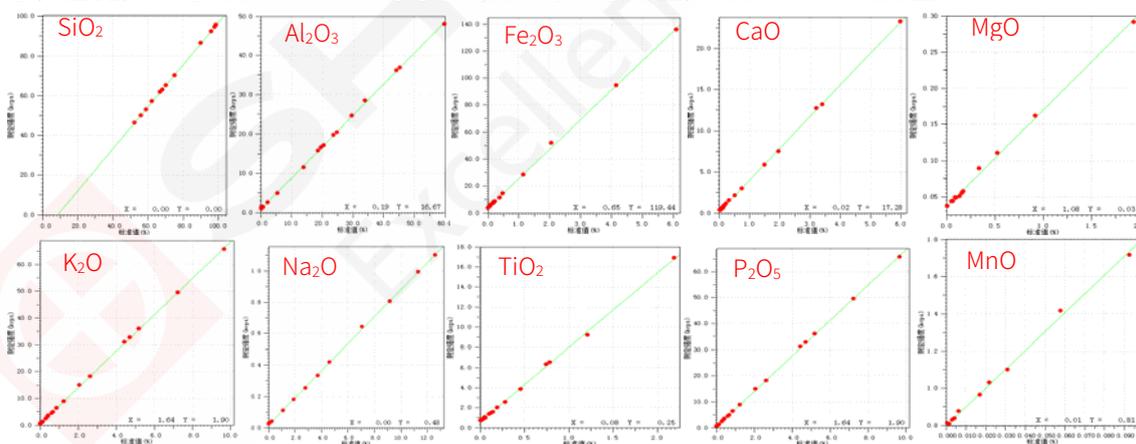
$C_0$ ——试样中元素原始含量；

$C$ ——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。



#### 3.4.1 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 <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
检出限	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 <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	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 <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	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。



## 9、X 射线荧光光谱分析高镁质耐火材料

**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  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比和杂质的影响很大。为了保证产品质量，生产中需要对  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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：MXF N3 Plus

混合熔剂：67%四硼酸锂+33%偏硼酸锂

自动熔样机：TNR-1C

脱模剂：30%  $\text{NH}_4\text{l}$  水溶液

铂黄坩埚：95% Pt +5% Au

## 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

光管电流：70mA

积分时间：40s

检测器：SPC(密封气体检测器)

光管电压：40kV

光阑：30mm

### 熔样条件

熔样温度：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°C。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 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备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 <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>
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

### 3.3 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：

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

式中：

$C_1$ ——校正后含量；

$C_0$ ——校正前含量；

$LOI$ ——烧失量 (单位: %)。

### 3.4 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：%）。

### 3.5 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。

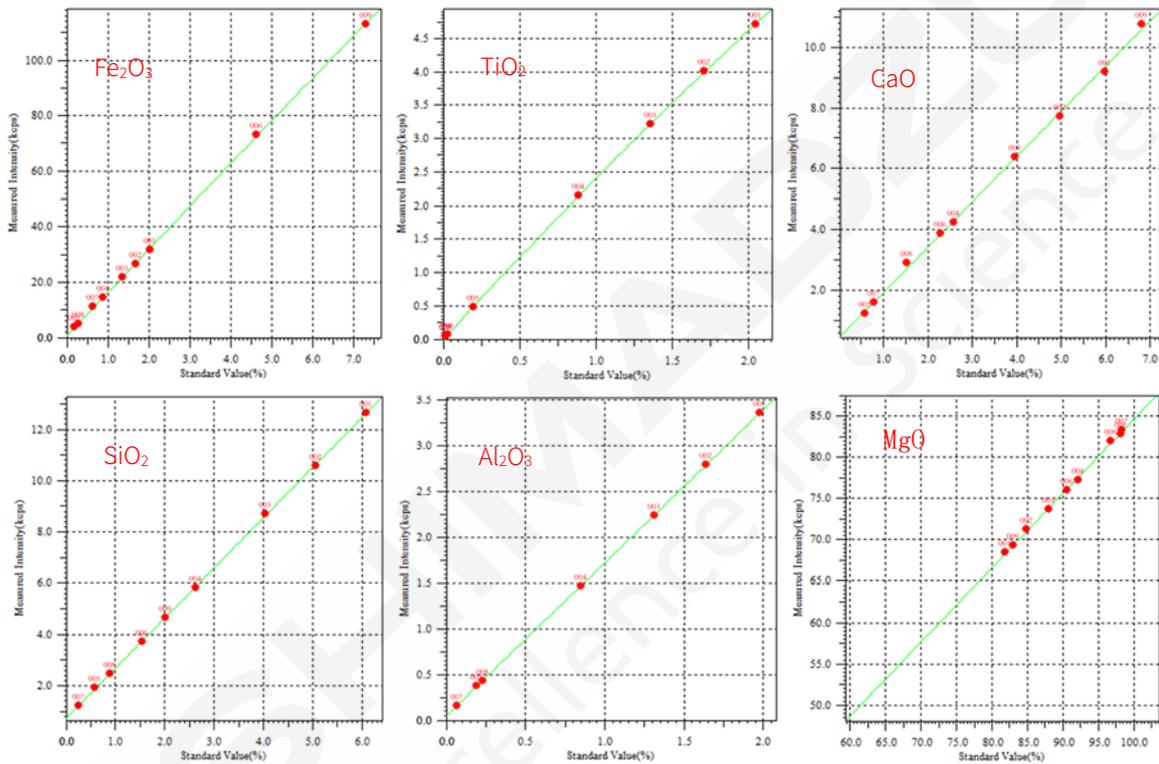


图 2. 元素工作曲线

### 3.6 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 <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
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

利用岛津多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 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。



## 附录 方法、标准相关索引表

类别	编号	分析方法	对应基体	分析元素	相关标准	页码
玻璃	1	X 射线荧光光谱法测定石灰石中主次成分的含量	Ca	CaO、MgO、SiO <sub>2</sub> 、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GB/T 21114-2019	5
	2	X 射线荧光光谱熔片法测试长石中主次成分的含量	Si	CaO、MgO、SiO <sub>2</sub> 、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、K <sub>2</sub> O、Na <sub>2</sub> O、	GB/T 21114-2019	9
	3	X 射线荧光光谱分析高岭土中的成分含量	Si	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、K <sub>2</sub> O、Na <sub>2</sub> O、CaO、MgO、TiO <sub>2</sub>	GB/T14563-2-20 GB/T 21114-2019	12
	4	X 射线荧光光谱法测定硅石中主次成分含量	Si	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、K <sub>2</sub> O、Na <sub>2</sub> O、CaO、MgO、TiO <sub>2</sub> 、MnO、P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	GB/T 3404-1982 GB/T 7143-2010	15
	5	X 射线荧光光谱法测定硅砂中主次成分含量	Si	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、K <sub>2</sub> O、Na <sub>2</sub> O、CaO、MgO、TiO <sub>2</sub> 、MnO、P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	GB/T 3404-1982 GB/T 7143-2010	19
	6	X 射线荧光光谱分析钠钙硅玻璃中的多元素含量	Ca	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、K <sub>2</sub> O、Na <sub>2</sub> O、CaO、MgO	GB/T40915 2021	23
陶瓷	1	X 射线荧光光谱熔片法测试长石中主次成分的含量	Si	CaO、MgO、SiO <sub>2</sub> 、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、K <sub>2</sub> O、Na <sub>2</sub> O、	GB/T40915 2021	28
	2	X 射线荧光光谱法测定黏土类样品主成分	Si	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、K <sub>2</sub> O、Na <sub>2</sub> O、CaO、MgO、TiO <sub>2</sub> 、MnO	GB/T40915 2021	31
	3	X 射线荧光光谱分析高岭土中的成分含量	Si	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、K <sub>2</sub> O、Na <sub>2</sub> O、CaO、MgO、TiO <sub>2</sub>	GB/T14563-2-20 GB/T 21114-2019	37
	4	X 射线荧光玻璃熔片法测试普通陶瓷中成分含量	Si、Al	SiO <sub>2</sub> 、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、CaO、MgO、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、TiO <sub>2</sub> 、SrO、ZrO <sub>2</sub> 、ZnO	GB/T40915 2021	40
	5	X 射线荧光玻璃熔片法测试电子陶瓷中成分含量	Si、Al	SiO <sub>2</sub> 、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、CaO、MgO、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、TiO <sub>2</sub> 、SrO、ZrO <sub>2</sub> 、ZnO	GB/T40915 2021	43
耐火材料	1	X 射线荧光光谱法测定石灰石中主次成分的含量	Ca	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、CaO、MgO	GB/T 21114-2019	49
	2	X 射线荧光光谱法测定碳质材料中杂质元素	C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、K <sub>2</sub> O、Na <sub>2</sub> O、CaO、MgO、TiO <sub>2</sub> 、MnO、P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 、SO <sub>3</sub>	GB/T 21114-2019	53
	3	X 射线荧光光谱法测定硅石中主次成分含量	Si	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、K <sub>2</sub> O、Na <sub>2</sub> O、CaO、MgO、TiO <sub>2</sub> 、MnO、P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	GB/T 3404-1982 GB/T 7143-2010	57
	4	X 射线荧光光谱法测定黏土类样品主成分	Si	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、K <sub>2</sub> O、Na <sub>2</sub> O、CaO、MgO、TiO <sub>2</sub> 、MnO	GB/T 21114-2019	61
	5	X 射线荧光光谱熔片法分析硅微粉主成分	Si	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、K <sub>2</sub> O、Na <sub>2</sub> O、CaO、MgO、TiO <sub>2</sub> 、MnO	GB/T 6901.2-6 GB/T 14506.11-1993 GB/T 6901.8 GB/T 14506.11-1993	67
	6	X 射线荧光光谱分析高岭土中的成分含量	Si	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、K <sub>2</sub> O、Na <sub>2</sub> O、CaO、MgO、TiO <sub>2</sub>	GB/T 14563-2-20 GB/T 21114-2019	71

耐火材料	7	硅质耐火材料快速分析	Si	SiO <sub>2</sub> 、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、CaO、MgO、K <sub>2</sub> O、Na <sub>2</sub> O、TiO <sub>2</sub> 、P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 、MnO	GB/T 21114-2019	74
	8	铝质耐火材料快速分析	Al	SiO <sub>2</sub> 、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、CaO、MgO、K <sub>2</sub> O、Na <sub>2</sub> O、TiO <sub>2</sub> 、P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 、MnO	GB/T 21114-2019	78
	9	X 射线荧光光谱分析高镁质耐火材料	Mg	SiO <sub>2</sub> 、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、CaO、MgO、K <sub>2</sub> O、Na <sub>2</sub> O、TiO <sub>2</sub> 、P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 、MnO	GB/T 21114-2019	83

附：涉及的相关标准

- GB/T 21114-2007 耐火材料 X 射线荧光光谱化学分析-熔铸玻璃片法
- GB/T 40915-2021 X 射线荧光光谱法测定钠钙硅玻璃中 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、CaO、MgO 含量
- GB/T 3404-1982 硅质玻璃原料化学分析方法
- GB/T 7143-2010 铸造用硅砂化学分析方法
- GBT 14563-2-20 高岭土及其试验方法
- GB/T 4734-1996 陶瓷材料及制品化学分析方法
- GB/T 6901.2 或 GB/T 6901.3 硅微粉中二氧化硅的测定
- GB/T 6901.5 或 GB/T 6901.6 硅微粉中氧化铝的测定
- GB/T 14506.11-1993 邻二氮杂菲光度法测定三氧化二铁量
- GB/T 6901.8 硅微粉中氧化钙和氧化镁的测定
- GB/T 14506.11-1993 火焰原子吸收分光光度法测定氧化钾和氧化钠量
- GB/T 3404-1982 硅质玻璃原料化学分析方法
- GB/T 7143-2010 铸造用硅砂化学分析方法



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

重庆市渝中区青年路38号重庆国贸中心1702座  
邮政编码: 400010  
电话: (023)6380-6068/6058 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

### 长沙

湖南省长沙市芙蓉区解放西路188号国金中心T1大楼3115室  
邮政编码: 410005

### 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