

X 射线荧光光谱玻璃熔片法分析日用陶瓷粉中的主次成分

MXF-041

摘要：参考《GB/T 4734-2022 日用陶瓷材料及制品化学分析方法》国标方法，将日用陶瓷粉高温灼烧处理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 建立工作条件分析日用陶瓷粉中的主次成分含量。实验结果表明，分析结果全部优于标准要求。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，提高了日用陶瓷粉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 日用陶瓷

技术特点：

- ❖ MXF 分析陶瓷主次元素含量、浓度从 ppm~%，具有快速、准确、环保等优点。
- ❖ 熔片法有效消除基体效应、矿物效应及粒度效应，提高分析准确度。

日用陶瓷是人们在日常生活中接触最多也是最熟悉的瓷器，如餐具、茶具、咖啡具、酒具、饭具等。按瓷种分类主要有日用细瓷器、日用普瓷器、日用炆瓷器、骨质瓷器、玲珑日用瓷器、釉下(中)彩日用瓷器、日用精陶器等。由于日用陶瓷具有诸多优点，日用瓷器长期以来为广大人民群众所喜爱和使用。

日用陶瓷的主要成分常有： SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 等。陶土和瓷土、釉料是日用陶瓷原材料，主要有长石、石英、云母、滑

石、高岭土、粘土等，主要分析 SiO_2 、 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 P_2O_5 、 MnO 等主次成分含量。

传统化学法因前处理复杂，且对环境造成二次污染，正逐渐被 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。

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。

■ 实验部分

1.1 仪器与试剂

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%) + LiBO_2 (33.3%)：优级纯

脱模剂：50% NH_4I 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：900 s

前静置时间：120 s

后静置时间：10 s

1.2.2 元素分析条件见表 1



图 1 MXF-N3 Plus

表 1 元素分析条件

元素	分析谱线	电压 /kV	电流 /mA	分光晶体	探测器	PHA	2 θ °	测量时间 /s
SiO_2	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	15-155	108.930	40 s
Al_2O_3	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-155	144.500	
Fe_2O_3	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	15-105	57.506	
CaO	K α	40	70	LiF	Ne Multitron	15-155	113.110	

MgO	K α	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	20-140	45.170	40 s
K ₂ O	K α	40	70	LiF	Ar Exatron	25-145	136.806	
Na ₂ O	K α	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	15-125	22.896	
TiO ₂	K α	40	70	LiF	Ar Exatron	15-135	86.150	
P ₂ O ₅	K α	40	70	Ge	Ne Exatron(Be)	15-130	141.036	
MnO	K α	40	70	LiF	Ar Exatron	15-115	62.968	
SO ₃	K α	40	70	NaCl	Ne Exatron(Be)	15-150	144.540	

■ 样品前处理

2.1 经过粉碎、过筛、四分法或缩分处理成分析试样，先于 (1050±25) °C 的马弗炉灼烧 2h，灼烧至恒重，冷却至室温后称量；

2.2 称取 7.0000 g 无水四硼酸锂和偏硼酸锂的混合熔剂和 0.7000 g 已磨细的陶瓷粉混匀，转移至铂金坩锅中，滴加 10 滴碘化铵 (50%) 脱模剂，放入自动熔样炉中，按设定好的熔样程序自动熔融制成玻璃熔片；取出冷却后待用。



图 2 陶瓷熔样片

■ 结果与讨论

3.1 标准样品

本方法选用《GB/T 4734-2022 日用陶瓷材料及制品化学分析方法》参考的相关国家标准物质，换算成烧失后的质量百分比，按照设定的分析条件制作烧失后的工作曲线。

表 2 换算成烧失后的质量百分比 (单位：%)

名称	编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	SO ₃
粘土	GBW 03101a	49.98	26.27	10.55	0.13	0.46	0.79	0.06	0.70	0.14	0.052	0.049
	GBW 03102a	53.67	31.32	0.33	1.80	0.08	1.15	2.55	0.03	0.05	0.020	0.023
页岩	GBW 03104	69.34	15.03	5.82	0.19	0.64	3.49	0.16	0.68	0.04	0.020	0.029
硅质岩	GBW 03114	89.59	5.48	0.48	0.34	0.16	2.07	1.09	0.10	0.01	0.010	-
高岭土	GBW 03121	54.55	31.14	0.53	0.052	0.12	0.34	0.02	0.69	0.10	0.001	0.53
	GBW 03126	66.84	23.58	1.94	0.17	0.09	0.38	0.34	0.70	0.20	0.001	0.61
叶蜡石	GBW 03127	70.34	22.20	0.22	0.066	0.04	0.03	0.04	0.18	0.11	0.001	0.17
	GBW 03134	67.96	19.62	0.10	0.48	0.02	0.10	11.26	0.05	-	-	-
钾长石	GBW 03116	66.26	18.63	0.19	0.76	0.05	9.60	3.69	0.05	-	-	-
钠玻璃	GBW03117	71.25	2.56	0.18	6.37	3.98	1.10	13.77	0.06	-	-	-
白云石	YSBC 28724	5.20	0.31	0.21	29.20	20.78	0.16	0.01	0.01	0.01	0.01	0.038

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含量，含量按公式 (2) 进行计算。

称样量按式 (1) 进行计算：

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

式中：

M_c ——校正后的称样量；

M ——原始称样量 (0.6000 克)；

LOI ——烧失量 (单位：%)。

标样灼烧基（干基）含量按式（2）进行计算：

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

式中：

C_1 ——校正后含量；

C_0 ——校正前含量；

LOI——烧失量（单位：%）。

3.3 测定结果的计算

测定试样时，由于已经是灼烧基状态，直接按 2.2 称样制样，仪器直接给出的测定结果为试样灼烧基元素含量。报告结果需要换算为烧失前含量，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：%）。

3.2 工作曲线

按本方法条件建立烧失后元素含量工作曲线，曲线线性良好。元素曲线如图 3。

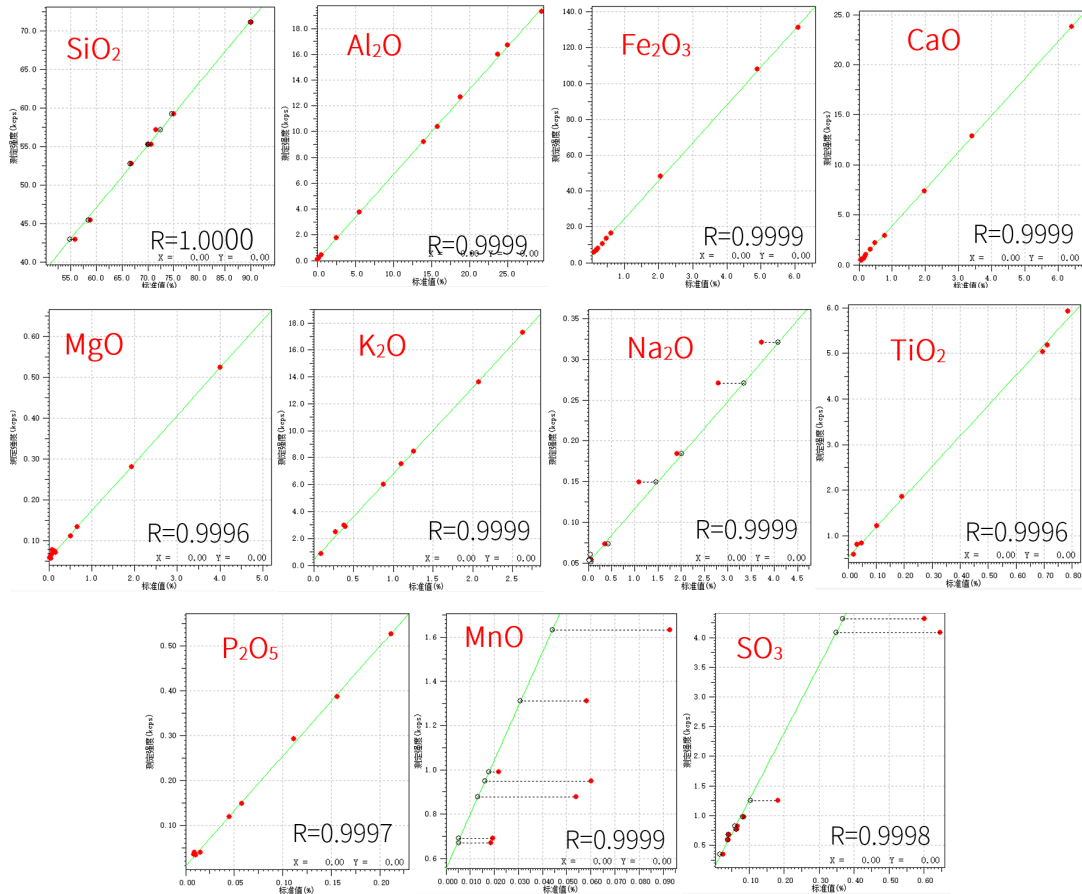


图 3 元素工作曲线

3.3 精度和重复性试验

选用标样 GBW03103 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，精度良好。

表 3 GBW03103 标样的精度及重复性 (已换算回烧失前含量) 试验结果 (%)

标样	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	SO ₃	L.O.I
测定值	66.68	13.08	4.66	3.25	1.84	2.51	1.87	0.64	0.11	0.09	0.07	5.10
标准值	66.64	13.28	4.64	3.23	1.84	2.50	1.81	0.66	0.11	0.09	0.03	5.10
SD	0.062	0.030	0.003	0.006	0.039	0.003	0.024	0.001	0.000	0.000	0.001	-
RSD	0.09	0.23	0.06	0.18	2.12	0.12	1.30	0.16	1.03	0.00	0.86	-

选用标样 GBW03103 作为验证样，按标准要求连续动态测试 2 次，统计两次结果的绝对差值，绝对差值在标准规定的允许范围以内。

表 4 GBW03103 的方法精度试验 (已换算回烧失前含量) 结果 (%)

标样	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	SO ₃	L.O.I
第一次	66.64	13.08	4.66	3.26	1.85	2.51	1.88	0.64	0.11	0.09	0.07	5.10
第二次	66.68	13.03	4.66	3.25	1.83	2.51	1.84	0.64	0.11	0.09	0.07	5.10
重复性 r	0.04	0.05	0.00	0.01	0.02	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
标准要求 r	<0.40	<0.30	<0.15	<0.15	<0.15	<0.25	<0.25	<0.15	<0.02	<0.02	<0.08	<0.15

说明：参照《GB/T 4734-2022 日用陶瓷材料及制品化学分析方法》，重复性 r 为两次结果的绝对差值。

3.4 准确度试验

实际样品验证：选用两个陶瓷粉样作为验证样，连续动态测试 2 次，两次结果的绝对差值均在允许范围以内，取两次结果的平均值作为分析结果。

表 5 玻璃纤维的精度及准确度试验 (已换算回烧失前含量) 结果 (%)

样品	编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	SO ₃	L.O.I
样 1	第一次	66.03	20.08	1.49	0.49	1.61	2.13	2.40	0.42	0.06	0.06	0.09	5.42
	第二次	66.04	20.10	1.49	0.49	1.57	2.13	2.39	0.42	0.07	0.06	0.09	5.42
	平均值	66.04	20.09	1.49	0.49	1.59	2.13	2.40	0.42	0.07	0.06	0.09	5.42
	参考值	65.91	20.00	1.58	0.54	1.48	2.24	2.61	0.34	-	-	-	5.42
样 2	第一次	67.83	19.09	0.66	0.56	1.50	2.36	2.84	0.31	0.04	0.04	0.06	4.68
	第二次	67.91	19.11	0.66	0.56	1.48	2.36	2.88	0.30	0.04	0.04	0.06	4.68
	平均值	67.87	19.10	0.66	0.56	1.49	2.36	2.86	0.30	0.04	0.04	0.06	4.68
	参考值	67.83	18.67	0.69	0.60	1.45	2.39	3.01	0.23	-	-	-	4.68

说明：1) 参考值参照《GB/T 4734-2022 日用陶瓷材料及制品化学分析方法》标准方法进行化学分析；

2) - 表示没有给出参考值。

■ 结论

参考国标《GB/T 4734-2022 日用陶瓷材料及制品化学分析方法》的要求，将陶瓷粉高温灼烧处理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，精度高，稳定性好；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。

岛津应用云

