

X 射线荧光光谱法分析玻璃纤维及原料中的 的主次成分

MXF-051

摘要：依照国标《GB/T 43309-2023 玻璃纤维及原料化学元素的测定 X 射线荧光光谱法》方法，将玻璃纤维或原料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 建立可测元素范围广、浓度范围宽的元素工作条件，不但能分析各类玻璃纤维主次成分含量，也能分析叶腊石、高岭土、石灰石、白云石、钠长石、钾长石、玄武岩、矿渣等矿物原料及配合料中的主次成分含量。实验结果表明，分析结果的准确度及重复性完全优于同类标准要求。该方法操作简单，能够很好地消除基体效应、粒度效应及矿物效应，提高了分析方法的准确度。

关键词：玻璃熔片 多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 玻璃纤维及原料

技术特点：

- ❖ MXF-N3 Plus 一次性可配置 18 个浓度范围宽的元素并同时测试，具有快速准确、稳定性好、操作简单、安全环保等优点。
- ❖ 熔片法有效消除基体效应、粒度效应及矿物效应，提高分析准确度。

玻璃纤维（Fiberglass），是一种性能优异的无机非金属材料，种类繁多，优点是绝缘性好、耐热性强、抗腐蚀性好、机械强度高，但缺点是性脆，耐磨性较差。它是以叶腊石、石英砂、高岭土、铝土矿、石灰石、白云石、硼钙石、硼镁石等矿石为原料经高温熔制、拉丝、络纱、织布等工艺制造而成。玻璃纤维通常用作复合材料中的增强材料、电绝缘材料和绝热保温材料、电路基板等。

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。

本实验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。

■ 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%) + LiBO_2 (33.3%)：优级纯

脱模剂：50 % NH_4l 水溶液

1.2 分析条件

1.2.1 自动高温熔样炉工作条件

熔样温度：1050°C

前静置时间：120 s

炉体摆动时间：900 s

后静置时间：10 s



图 1 MXF-N3 Plus

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 ₂	Kα	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	15-130	108.930	40 s
Al ₂ O ₃	Kα	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	15-140	144.500	
Fe ₂ O ₃	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	15-105	57.506	
CaO	Kα	40	70	LiF	Ne Multitron	15-135	113.110	
MgO	Kα	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	20-140	45.170	
K ₂ O	Kα	40	70	LiF	Ar Exatron	20-140	136.806	
Na ₂ O	Kα	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	15-140	22.896	
TiO ₂	Kα	40	70	LiF	Ar Exatron	15-135	86.150	
P ₂ O ₅	Kα	40	70	Ge	Ne Exatron(Be)	20-125	141.036	
MnO	Kα	40	70	LiF	Ar Exatron	15-115	62.968	
SO ₃	Kα	40	70	NaCl	Ne Exatron(Be)	20-140	144.540	

■ 样品前处理

2.1 称取适量玻璃纤维或原料粉样于 (900±10) °C 的马弗炉灼烧 2 h, 冷却至室温;

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 已灼烧后的玻璃纤维或原料粉样混匀, 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。

■ 结果与讨论

3.1 标准样品

本方法选用《GBT 43309-2023 玻璃纤维及原料化学元素的测定 X 射线荧光光谱法》参考的几种国家标准物质, 换算成烧失后的质量百分比, 按照设定的分析条件制作工作曲线。

表 2 标准物质质量百分比 (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	L.O.I
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	10.62
	GBW 03102a	53.67	31.32	0.33	1.80	0.08	1.15	2.55	0.03	0.05	0.020	0.023	8.81
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	4.54
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	-	0.53
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	11.94
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	6.34
钠长石	GBW 03134	67.96	19.62	0.10	0.48	0.02	0.10	11.26	0.05	-	-	-	0.36
钾长石	GBW 03116	66.26	18.63	0.19	0.76	0.05	9.60	3.69	0.05	-	-	-	0.86
钠玻璃	GBW03117	71.25	2.56	0.18	6.37	3.98	1.10	13.77	0.06	-	-	-	0.44
	YSB C11703-	1.12	0.105	0.17	30.45	21.51	-	-	-	0.01	0.01	0.02	46.46
	BH0119-4W	5.01	1.050	0.56	28.57	19.84	0.68	0.03	-	-	-	0.05	43.95

石灰石	YSBC28712a	4.70	0.523	0.30	37.44	12.97	0.28	0.01	0.03	0.02	0.01	0.04	43.43
	YSBC28713a	7.62	1.900	1.01	44.30	4.51	0.47	0.01	0.10	0.07	0.02	0.03	39.86
	YSBC28710a	2.56	0.47	0.24	45.90	6.56	0.27	0.01	0.02	0.02	0.00	0.05	43.48

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：

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

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：%）。

标样灼烧基含量按式（2）进行计算：

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

式中：

- C_1 ——校正后含量；
- C_0 ——校正前含量；
- LOI ——烧失量（单位：%）。

3.3 测定结果的计算

测定试样时称样量 0.7000 g 需要按式（1）进行计算（或直接称取已灼烧后的灼烧基样 0.7000 g），这样仪器直接给出的测定结果为试样灼烧基元素含量，报告结果往往需要换算为原始含量，其计算方法按下式（3）进行。仪器软件具有附件计算功能，通过输入烧失量，编辑计算公式，可以自动计算出试样中元素原始含量。

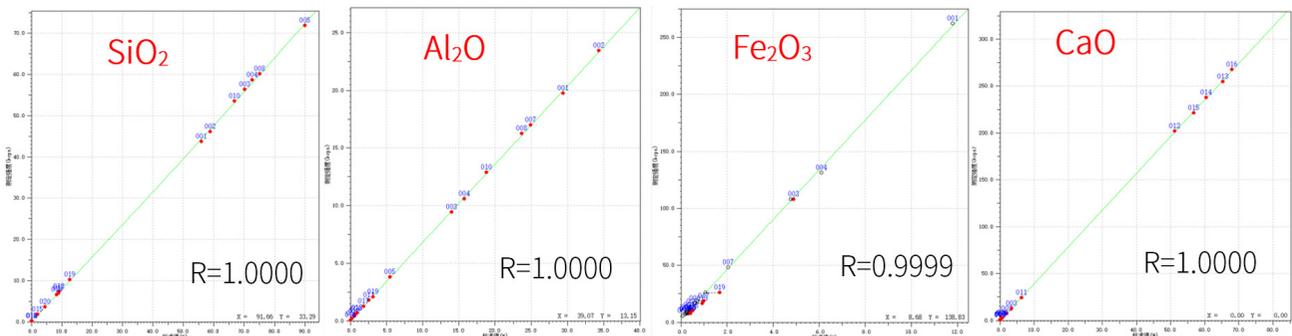
$$C_0 = \frac{C \times (100 - LOI)}{100} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- C_0 ——试样中元素原始含量；
- C ——仪器测定含量；
- LOI ——烧失量（单位：%）。

3.4 工作曲线

按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 2。



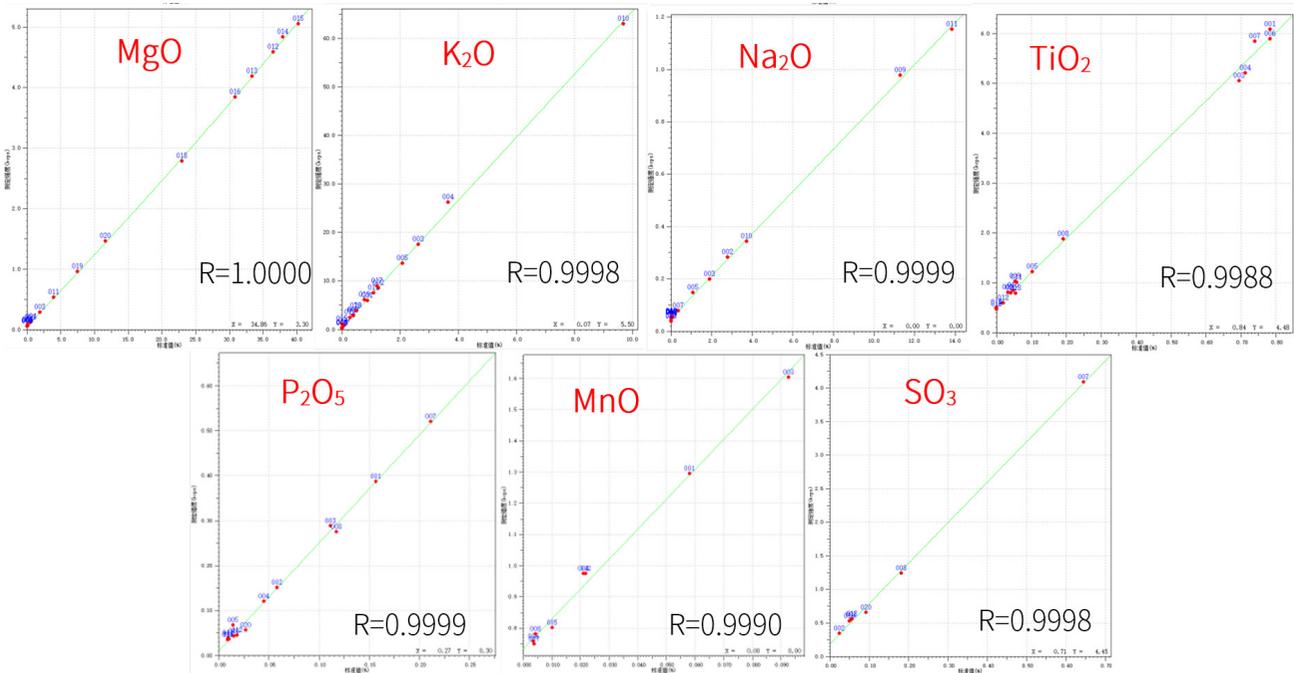


图 2 元素工作曲线

表 3 换算成烧失后的工作曲线的元素分析范围（单位：%）

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
0.18~90.01	0.051~34.35	0.10~11.8	0.052~65.30	0.015~40.12	0.030~9.68	0.021~13.83	0.019~0.78	0.010~0.21	0.010~0.093	0.025~0.64

3.5 精度及重复性试验

由于本方法标准没有给出允许值要求，从广义分类上玻璃属于陶瓷，故本试验的准确度及重复性借用了覆盖面更宽的陶瓷标准《GB/T 4734-2022 日用陶瓷材料及制品化学分析方法》进行比较，可以更充分地反应玻璃纤维及原料的分析要求。

1) 标样验证

选用标样 GBW03103 作为验证样，连续动态测试 10 次，重复性良好，准确度完全优于同类标准《GB/T 4734-2022 日用陶瓷材料及制品化学分析方法》要求。

表 4 重复性与准确度（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
平均值	66.81	13.22	4.61	3.14	1.82	2.51	1.72	0.65	0.11	0.09	0.02	5.11
SD	0.04	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
RSD	0.06	0.15	0.04	0.14	1.01	0.08	1.30	0.19	0.86	0.64	2.53	0.03
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
偏差	0.17	0.06	0.03	0.09	0.02	0.01	0.09	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01
允许差	<0.40	<0.30	<0.10	<0.10	<0.05	<0.15	<0.15	<0.10	<0.04	<0.02	<0.10	<0.15

说明：偏差为结果平均值与标准值之差的绝对值。

2) 实际样品验证

(1) 选用玻璃纤维丝、叶蜡石 (GBW 03126) 和白云石 (YSBC28724-93) 作为实际验证样, 连续动态测试两次, 两次平均值偏差完全优于同类标准《GB/T 4734-2022 日用陶瓷材料及制品化学分析方法》要求。

表 5 实际样品准确度 (已换算回烧失前含量) 试验结果 (%)

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	L.O.I
玻璃纤维丝	平均值	58.87	12.60	0.25	22.04	2.48	0.20	0.37	0.39	0.04	N.D.	N.D.	2.55
	参考值	58.79	12.54	0.24	22.12	2.48	0.20	0.32	0.35	0.04	N.D.	N.D.	2.55
	偏差	0.08	0.06	0.01	0.08	0.00	0.00	0.05	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
	允许差	<0.30	<0.30	<0.05	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.10	<0.02	<0.02	<0.08	<0.10
叶蜡石	平均值	66.67	23.66	2.02	0.20	0.091	0.37	0.32	0.77	0.21	0.003	0.61	5.49
	参考值	66.84	23.58	1.94	0.17	0.087	0.38	0.34	0.70	0.20	0.004	0.61	5.48
	偏差	0.17	0.08	0.08	0.03	0.04	0.01	0.02	0.07	0.01	0.001	0.00	0.01
	允许差	<0.40	<0.40	<0.10	<0.10	<0.05	<0.15	<0.15	<0.10	<0.04	<0.02	<0.10	<0.15
白云石	平均值	5.26	0.32	0.18	29.19	20.82	0.17	0.02	0.01	0.01	0.01	0.04	43.01
	参考值	5.20	0.31	0.21	29.20	20.78	0.16	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	43.02
	偏差	0.26	0.01	0.03	0.01	0.04	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
	允许差	<0.3	<0.1	<0.05	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.05	<0.02	<0.02	<0.08	<0.15

说明: 1) 玻璃纤维丝参考值参照《GB/T 1549-2008 纤维玻璃化学分析方法》标准方法进行化学分析, 叶蜡石与白云石参考标准值, 偏差为结果平均值与参考值之差的绝对值;

2) N.D. 表示没有给出参考值。

■ 结论

参考国标《GBT 43309-2023 玻璃纤维及原料化学元素的测定 X 射线荧光光谱法》的要求, 将玻璃纤维或原料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。由于工作曲线综合考虑各类原料从低到高浓度梯度, 测试元素的范围较宽广, 适用于 E、ECR、中碱、耐碱、高碱、高硅氧、高强、低介电、耐辐射、玄武岩、岩棉、矿渣棉、硅酸铝棉等玻璃及纤维状玻璃化学元素的测定, 同时适用于叶蜡石、高岭土、石灰石、白云石、钠长石、钾长石、玄武岩、矿渣等矿物原料及配合料化学元素的测定, 也适用于化学元素组成类似的其他玻璃、玻璃纤维及其原料。实验结果表明, 该方法工作曲线线性良好, 分析范围宽, 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、粒度效应及矿物效应对分析结果的影响, 测试精确度和重复性完全优于同类标准要求。

岛津应用云

