

iCAP PRO Series ICP-OES测定玻璃中氧化物化学成分的含量

彭梦婷

赛默飞世尔科技(中国)有限公司, 成都 610000

关键词

钠钙玻璃, 硼硅酸盐玻璃, 微波消解, 湿法消解

摘要

本文对常见的钠钙玻璃及硼硅酸盐玻璃中氧化物化学成分进行分析, 针对不同的化学成分分别采用微波消解和湿法消解两种不同的前处理方法, 通过ICPOES利用标准曲线法进行检测, 按照优化后的参数条件及元素分析谱线对标准物质进行考察。

1. 引言

玻璃通常按主要成分分为氧化物玻璃和非氧化物玻璃。氧化物玻璃又分为硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃等。基本成分为二氧化硅的硅酸盐玻璃品种众多且用途广, 根据此类玻璃中二氧化硅以及碱金属、碱土金属氧化物等化学组成的不同, 又可分为: 石英玻璃, 高硅氧玻璃, 钠钙玻璃, 铅硅酸盐玻璃, 铝硅酸盐玻璃, 硼硅酸盐玻璃等。钠钙玻璃及硼硅酸盐玻璃是生活中最为常见的玻璃类型, 钠钙玻璃成本低廉, 易成型, 适宜大规模生产, 其产量占使用玻璃的90%, 大量用于制造玻璃瓶罐、平板玻璃、器皿、灯泡等^[1]; 硼硅酸盐玻璃在热学性能, 光学性能以及机械性能方面都优于一般的钠钙硅玻璃, 使其在光学玻璃、精密仪器玻璃、灯具玻璃、日用玻璃、药用包装玻璃等领域得到广泛应用^[2]。玻璃制品的化学组成不尽相同, 准确测定氧化物化学成分的含量是进行成品质量控制的有效手段, 也是了解玻璃化学性质及物理性质的有效方法。

国家标准GB/T 1347-2008^[3], GB/T 1549-2008^[4]中对钠钙硅玻璃, 纤维玻璃化学分析方法进行了明确规定, 其中二氧化硅的测定采用重量法或容量法, 三氧化二硼采用化学滴定的方法, 此类方法操作繁琐, 对于微量成分分析而言准确度较差。本文参考以上标准方法分别采用湿法消解和微波消解作为前处理方法, 使用iCAP PRO系列ICPOES对钠钙玻璃及

硼硅酸盐玻璃中氧化物化学成分进行分析, 湿法消解用于测定三氧化铝、氧化镁、氧化钠、氧化钾、氧化钙、三氧化二铁、二氧化钛等化学成分, 微波消解适用于三氧化二硼及二氧化硅的含量检测。

2. 实验部分

2.1 仪器与试剂

2.1.1 Thermo Scientific iCAP PRO系列等离子体发射光谱仪

2.1.2 新仪微波消解仪

2.1.3 万分之一分析天平

2.1.4 铂金坩埚

2.1.5 恒温电热板

2.1.6 氢氟酸

2.1.7 盐酸

2.1.8 硝酸

2.1.9 单元素标准溶液

2.2 标准溶液配制

本实验采用标准曲线法, 根据标样中各元素含量, 配置相应浓度点, 如下表所示(单位: mg/L):

表1 各元素标准点浓度

元素	空白	标准1	标准2
Al	0	2	15
B	0	1.5	10
Ca	0	2	15
Fe	0	0.1	0.5
Mg	0	3	20
Si	0	20	60
Ti	0	0.1	0.5
Na	0	1.5	15
K	0	1	15
Zn	0	1.5	15

2.3 仪器条件

湿法消解所测定金属氧化物的仪器参数如表2所示。

表2 湿法消解前处理方法对应仪器条件设置

仪器条件	设置条件
进样泵管	聚氯乙烯，橙/白，ID=0.64
排液泵管	聚氯乙烯，白/白，ID=1.02
泵速	50 rpm
雾化器	同心雾化器
载气流量	0.50 L/min
雾化室	高效旋流雾化室
炬管中心管	1.5 mm中心管
观测方式	径向
RF功率	1150 W
辅助气流量	0.5 L/min
积分时间	15秒 UV / 5秒 Visible
重复次数	3

微波消解所测定目标物的仪器参数如表3所示。

表3 微波消解前处理方法对应仪器条件设置

仪器条件	设置条件
进样泵管	聚氯乙烯，橙/白，ID=0.64
排液泵管	聚氯乙烯，白/白，ID=1.02
泵速	50 rpm
雾化器	Miramist雾化器
载气流量	0.50 L/min
雾化室	聚四氟乙烯雾化室
炬管中心管	2.0 mm陶瓷中心管
观测方式	径向
RF功率	1150 W
辅助气流量	0.5 L/min
积分时间	15秒 UV / 5秒 Visible
重复次数	3

3. 实验结果与讨论

3.1 样品前处理

3.1.1 湿法消解前处理方法：准确称量0.1000 g样品于铂金坩埚中，加入10 mL氢氟酸，1 mL硝酸置于300℃左右电热板上加热，待样品溶解完全且近干的情况下，加入3 mL 1:1盐酸浸提，转移定容至100 mL容量瓶中。同时处理样品空白。此溶液用于测定三氧化铝、氧化镁、氧化钠、氧化钾、氧化钙、三氧化二铁、二氧化钛的含量。

3.1.2 微波消解前处理方法：准确称量0.1000 g样品于聚四氟乙烯管中，加入2 mL硝酸，2 mL盐酸，7 mL氢氟酸，置于微波消解仪中进行消解，待消解程序完成后，过滤，转移定容至100 mL容量瓶中。从该容量瓶中取10 mL定容至100 mL用于测定三氧化二硼及二氧化硅含量。同时处理样品空白。

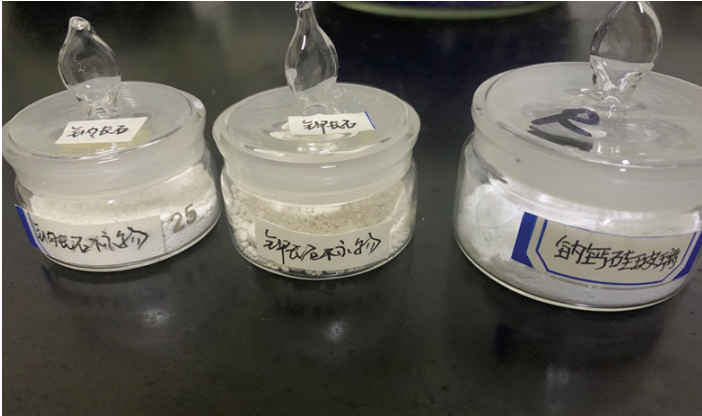


图1 钠钙硅玻璃标准物质GBW 03117

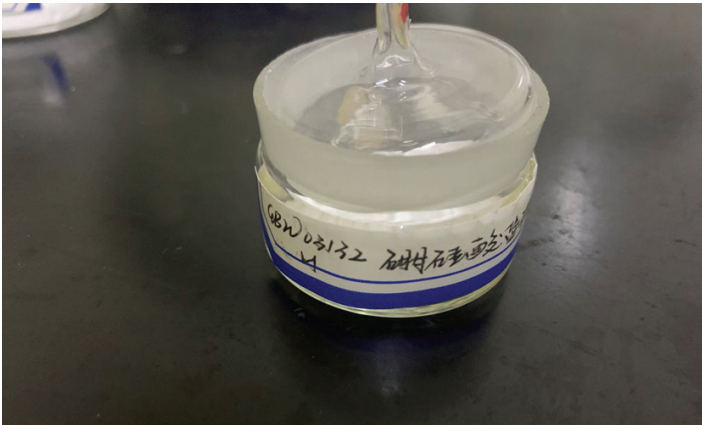


图2 硼硅酸玻璃标准物质GBW 03132

3.2 元素谱线选择、线性方程及峰形图


3.2.1 根据样品峰形、线性及标准物质结果的考察，选择以下元素波长作为分析所用谱线。

表4 谱线选择及线性相关系数

元素	谱线	线性相关系数R ²	观测方式
Al	394.401	0.9999	径向观测
B	182.591	0.9999	径向观测
Ca	422.673	0.9975	径向观测
Fe	259.940	0.9998	径向观测
Mg	280.270	0.9995	径向观测
Si	221.667	0.9999	径向观测
Ti	336.121	0.9999	径向观测
Na	818.326	0.9996	径向观测
K	766.490	0.9979	径向观测
Zn	206.200	0.9999	径向观测

对于Si 221.667 (452)的元素参数

☒ 概述
 ☒ 标准
 ☒ 拟合
 ☒ IECA
 ☒ 子阵列



校正日期: 2020/10/28 11:12:45
拟合日期: 2020/10/28 16:36:36

拟合的类型: 线性

称量: 1/浓度

评级:

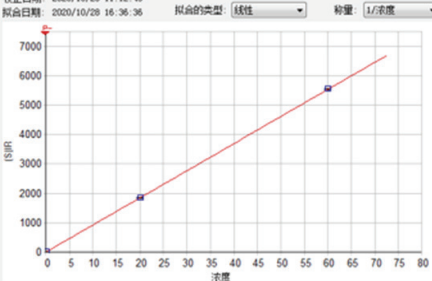
A0 (偏差): 1.097744
A1 (增量): 92.144009
A2 (曲率): 0.000000
s (拟合): 1.000000
拟合系数: 0.999996
Ext 标准误差: 0.537141
MSE: 0.010444
MSE: 0.061400

状态: 确定

再-校正: 1.000000
Y-截距: 0.000000

☐ 线开关
☐ 打印限制
☐ MQL ☒ MQL ☒ 低

拟合: (S)IR -----
浓度: -----



该图显示了元素 Si 221.667 (452) 的拟合曲线。横轴为浓度 (0 到 80)，纵轴为 (S)IR (0 到 7000)。图中包含两个数据点（蓝色正方形）和一条红色的线性拟合线。数据点分别位于 (20, 1900) 和 (60, 5338.2)。

	标准名	浓度		差异		信号		权重
		设定值	测得值	DMF	%	(S)IR	标准偏差	
1	空白	00000	00006	.000	.000	1.1024	079	1
2	标准-3 (硅)	20.000	19.908	-.092	-.451	1835.6	6.50	1
3	标准-4 (硅)	60.000	60.092	.092	.154	5538.2	17.6	1

对于Mg 280.270 (120)的元素参数

☒ 概述
 ☒ 标准
 ☒ 拟合
 ☒ IECs
 ☒ 子阵列

校正日期: 2020/10/28 11:08:00
拟合日期: 2020/10/28 16:36:36

拟合的类型: 线性 浓度: 1/浓度

SIR
 1.3e6
 1.2e6
 1.1e6
 1e6
 900000
 800000
 700000
 600000
 500000
 400000
 300000
 200000
 100000
 0

0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26

浓度

详情:
 A1 (峰值): 577.639400
 A1 (峰宽): 49679.93176
 A2 (曲率): 0.000000
 n (指数): 1.000000
 相关系数: 0.999548
 Est 标准错误: 679.172438
 RML: 0.000172
 RML: 0.000972
 状态: 确定
 再校正: 1.000000
 T-截距: 0.000000
☐ 线开关
 打印限制: ☐ 高 ☒ 低
☐ RML ☒ RML

拟合:

(SIR) -----
 浓度: -----

标准名	浓度		差异		信号	标准偏差	权重
	设定值	测得值	DM	%			
1 空白	0.0000	-0.0020	-0.00	0.00	567.81	196	1
2 校正标准-1(标样)	3.0000	3.2328	233	7.76	161180	1060	1
3 校正标准-2 (标样)	20.000	19.767	-233	-1.16	982610	8610	1

对于 336.121 (100) 的元素参数

☒ 概述
 ☒ 标准
 ☒ 拟合
 ☒ ECR
 ☒ 子序列

校正日期: 2020/10/28 11:17:30
 拟合日期: 2020/10/28 16:36:36

拟合的类型: 线性 称量: 1/浓度

评估:
 AD (偏差): 49.195521
 A1 (增量): 6647.274139
 A2 (曲率): 0.000000
 s (标准): 1.000000
 相关系数: 0.999997
 Ex1 标准误差: 0.449486
 MDL: 0.002091
 NDL: 0.006971

状态: 确定

再-校正: 1.000000
 Y-截距: 0.000000

☐ 线开关
☐ MDL ☐ NDL ☒ 低

拟合:
 GSIR: ----
 浓度: ----

	标准名	浓度	测定值	差异	%	信号	标准偏差	权重
1	空白	0.0000	0.00000	-0.00	0.00	49.190	7.10	1
2	校准标准-5 (铁钛)	10000	10113	0.01	1.13	721.42	9.59	1
3	校准标准-6 (铁钛)	50000	49887	-0.01	-2.25	3365.3	22.5	1

[illegible]

The screenshot shows the 'Spectrum Analysis' software interface. The main window displays a spectral plot with a red shaded area representing the signal and a blue curve representing the fit. The x-axis is labeled 'Wavelength (nm)' and ranges from 200 to 300. The y-axis is labeled 'Intensity' and ranges from 0 to 800,000. The plot shows a broad peak centered around 250 nm. Below the plot, there is a table of parameters and a 'Fit' button.

Parameter	Value
Wavelength (nm)	200.000 - 300.000
Intensity	0.000 - 800,000.000
Fit Type	Gaussian
Fit Parameters	Amplitude: 1000000.000, Position: 250.000, Width: 50.000

Buttons: [Fit] [Print] [Exit]

图8 K元素标准物质及标准溶液重叠峰形图

3.3 标准物质测定结果（单位：%）：通过对标准物质的分析考察方法准确性，实验结果表明，采用湿法消解作为前处理手段时各氧化物成分的测定结果满足质控要求，说明该方法的可靠性。

表5 湿法消解测定结果

氧化物	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃
硼硅酸盐玻璃	0.618	16.45	0.108	0.33
硼硅酸盐玻璃标准值	0.59±0.04	16.54±0.09	0.096±0.011	0.34±0.01
钠钙硅玻璃	1.10	6.39	15.0	0.179
钠钙硅玻璃标准值	1.1±0.07	6.37±0.09	13.77±0.16	0.18±0.01
氧化物	MgO	Al ₂ O ₃	ZnO	TiO ₂
硼硅酸盐玻璃	4.32	14.08	0.0011	0.18
硼硅酸盐玻璃标准值	4.4±0.12	14.5±0.12	-	0.19±0.02
钠钙硅玻璃	4.00	2.48	0.0020	0.056
钠钙硅玻璃标准值	3.98±0.08	2.56±0.08	-	0.057±0.06

利用微波消解进行前处理时，三氧化二硼测定结果在标准值不确定度范围内，二氧化硅结果基本满足标物准确度范围，说明方法对于三氧化二硼及二氧化硅分析的准确性和可靠性。

表6 微波消解测定结果

氧化物	B ₂ O ₃	SiO ₂
硼硅酸盐玻璃	8.77	54.10
硼硅酸盐玻璃标准值	8.87±0.11	53.98±0.14
钠钙硅玻璃	-	72.8
钠钙硅玻璃标准值	-	71.25±0.12

结论

实验使用Thermo Scientific iCAP PRO 全谱直读型电感耦合等离子体光谱仪，采用微波消解和湿法消解两种前处理方法针对不同的化学成分进行分析，通过优化仪器参数条件，可以很好的满足玻璃中氧化物化学成分的测定，具有高效、准确、重现性好、分析时间短等优点。通过对标准物质的测定，保证了前处理方法及检测结果的可靠性和准确性。

参考文献

- [1] 道客巴巴. 玻璃化学成分检验标准. <https://www.doc88.com/p-986343210772.html?s=rel&id=1>
- [2] 刘建兵. 浅析硼硅酸盐玻璃的应用现状和发展趋势[J]. 科技风, 2014, (12): 244.
- [3] 中华人民共和国国家标准. GB/T 1347-2008《钠钙硅玻璃化学分析方法》.
- [4] 中华人民共和国国家标准. GB/T 1549-2008《纤维玻璃化学分析方法》.



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

Thermo Fisher
SCIENTIFIC