ICS

ACS

|  |
| --- |
|  |

DB1310

廊坊市地方标准

DB1310/T XXXX—XXXX

|  |
| --- |
|       |

X荧光法测试玻璃配合料均匀性方法

|  |
| --- |
| （网上征求意见稿） |
|  |

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

廊坊市市场监督管理局   发布

前  言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由永清县市场监督管理局提出。

本文件起草单位：河北视窗玻璃有限公司、永清县市场监督管理局、廊坊市市场监督管理局。

本文件主要起草人：王长军、巩瑞龙、韩正伟、孙飞虎、袁巍、高小刚、王会勇、张晶晶、赵东超、佟艳华。

X荧光法测试玻璃配合料均匀性方法

1. 范围

本文件规定了浮法玻璃配合料成分均匀性检验的仪器与设备、试剂或材料、检验方法、试验方法、判定规则、检查、实验报告。

本文件适用于浮法玻璃配合料成分均匀性的测试。

1. 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 210 工业碳酸钠

GB/T 1347 钠钙硅玻璃化学分析方法

GB/T 16597 冶金产品分析方法 X射线荧光光谱法通则

GB/T 21114 耐火材料X射线荧光光谱化学分析熔铸玻璃片法

GB/T 30905 无机化工产品 元素含量的测定 X射线荧光光谱法

GB/T 40915 X射线荧光光谱法测定钠钙硅玻璃中SiO2、Al2O3、Fe2O3、K2O、Na2O、CaO、MgO含量

JC/T 440 玻璃工业用白云石化学分析方法

JC/T 529 平板玻璃用硅质原料

JC/T 648 平板玻璃混合料

1. 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

基准Benchmark

用来确定生产对象上几何关系所依据的点，线或面。

3.2

缺陷Defect

包含玻璃中的气泡、夹杂物、麻点、划伤、硌伤。

3.3

X射线荧光 X-Ray Fluorescent

当X射线照射样品时，样品中的原子会吸收这些X射线的能量，导致原子内的电子被激发到高能级。当这些电子返回低能级时，会释放出能量，形成特征X射线，也成二次X射线或X射线荧光。这些特征X射线的能量是特定的，与元素的种类相对应，通过分析样品中不同元素产生的X射线荧光波长（或能量）和强度，可以获得样品中的元素组成和含量信息。

3.4

波长色散Wavelength dispersive

X射线经分光晶体衍射而发生的空间色散，称晶体色散，也称波长色散。（来源：GB/T30905-2012，3.1）

3.5

熔融法 Melting method

样品与一定比例的混合熔剂和适量脱模剂混合均匀,在一定温度下熔融制成玻璃样片的制样方法。（来源：GB/T40915-2021，3.1）

3.6

标准样品 Standard sample

用于绘制工作曲线的一套已知组成和含量且有一定梯度的样品,与待测样品在化学组成、物理性质等方面一致。标准样品的组成含量能覆盖定量分析的含量范围。（来源：GB/T40915-2021，3.3）

3.7

标准工作曲线Standard working curves

‌X荧光仪的标准工作曲线‌是通过使用已知元素含量的标准样品（3.6 ，且不少于5个），在相同的测量条件下进行测量，得到各元素的X荧光强度与含量之间的关系曲线。标准曲线的建立是X荧光光谱仪定量分析的基础，能够确保仪器更准确地分析未知样品。

4 仪器与设备

4.1 分析天平

感量为0.0001g的天平。

4.2 研磨机

选用三头研磨机或振动磨，磨样罐或磨头不对样品产生污染的材料制成。

示例：玛瑙或碳化钨。

4.3 铂黄坩埚

95%Pt+5%Au，耐高温，耐氢氟酸和熔融的碱金属碳酸盐的腐蚀，底面内壁应平整光滑。如果采用定形模具进行定形，则对熔样坩埚底面内壁无要求，但定形模具应采用相同的铂黄材质且内壁光滑平整。

4.4 电热恒温鼓风干燥箱

满足100℃～110℃使用要求，且能自动控温，控温精度±3℃。

4.5 熔样炉

能加热到1050℃～1250℃,可以控温的电阻炉或高频感应炉，带有自动转动和摇摆功能。

4.6 波长色散X射线荧光光谱仪（XRF）

 端窗铑靶X射线光，符合GB/T 16597的规定，配氩甲烷气体[P10气，由高纯氩气（99.999%）和高纯甲烷（99.999%）组成，氩气：甲烷=90:10（体积比）]。

5 试剂或材料

5.1 主要原料

硅砂、白云石、纯碱、长石、氧化铝等主要原料分别符合GB 210、JC/T 440、JC/T 529、JC/T 648、的规定。

5.2 配合料

 按生产需求，由上述主要原料按一定比例混合均匀而成的混合料。

5.3 助熔剂

样品能被助熔剂完全分解。经过高温熔融后，样品和助熔剂能够形成均匀的单相玻璃体。熔融温度合适，挥发性小。熔剂中不能含有待测组分元素或干扰元素。常用的助熔剂有四硼酸钠（Na2B4O7）、四硼酸锂（Li2B4O7）、偏硼酸锂（LiBO2）。可购买商品熔剂使用[无水四硼酸锂（Li2B4O7）66.7%和偏硼酸锂（LiBO2）33.3%的混合熔剂]。助熔剂的选择应符合GB/T21114的要求。

5.4 脱模剂

脱模剂会在玻璃表面形成一层包裹膜，使得熔片能够顺利剥离坩埚或模具。常用脱模剂如溴化物如LiBr、NH4Br等或碘化物如KI、NH4I等。脱模剂可使用1:1的碘化铵（NH4I）溶液，即100g碘化铵溶于100mL水中混合均匀，避光储存，或其他等效试剂。

6 检验方法

采用X荧光标准曲线法对配合料成分的均匀性进行测试。

7试验方法

7.1试验原理

试样经四硼酸锂（Li2B4O7）-偏硼酸锂（LiBO2）混合熔剂熔融制备成玻璃样片，用原级X射线照射玻璃样片，激发产生X射线荧光，X射线荧光的波长和强度与玻璃样片中的化学元素和其质量分数有一一对应的关系。通过测量玻璃样片所激发出的X射线荧光的波长和强度，与标准玻璃样片所得到的标准工作曲线比对，得到玻璃样片中化学元素的质量分数。

7.2 标准样品的制备

标准样品可采用玻璃的国家标准样品、行业标准样品等，也可按以下方法进行自行制作内部使用。

7.2.1 配料各成分含量要求

根据配合料样品的成分，设计用于标定标准工作曲线各标准样品的成分，每个样品的SiO2、Al2O3、Fe2O3、K2O、Na2O、CaO、MgO都应有一个同时满足有足够的含量范围和一定梯度两个要求的标准系列。

7.2.2 配料所用试剂

实验室熔制基准玻璃，为便于计算和排除杂质干扰，应使用优级纯试剂进行配制，如优级纯二氧化硅（SiO2）、优级纯氧化铝（Al2O3）、优级纯碳酸钙（CaCO3）、优级纯碳酸钠（Na2CO3）、优级纯碳酸钾（K2CO3）等（不同种类玻璃可添加不同的成分）。

7.2.3 配料计算及称量

计算各试剂用量时应按最终玻璃样品中所含各元素的氧化物含量进行计算。各试剂的称量可使用分析天平（百分之一）称量，精确到0.01g。

7.2.4 内外部检测

标准样品熔制好后，应首先按GB/T 1347中规定采用化学分析手段得到各个基准玻璃所含SiO2、Al2O3、Fe2O3、MgO、CaO、Na2O和K2O等的成分的准确数据及不确定度，可由经过认证的第三方检测机构进行检测并保留检测报告，或自行检测作为内部使用。

7.3 XRF标准工作曲线的制作

7.3.1 制作标准样品要求

按下述7.4将基准玻璃打粉并按GB/T 30905中规定的熔融法熔制成XRF测试用的样品，制作XRF标准工作曲线。此样品应妥善保存，避免受潮、刮擦、开裂等情况，必要时应重新熔制。

7.3.2 标准工作曲线制定

启动X射线荧光光谱仪的标准工作曲线制作程序应符合GB/T 40915中规定，按程序流程输人基准玻璃样品SiO2、Al2O3、Fe2O3、K2O、Na2O、CaO、MgO含量的标准值并测量相应的X射线强度，以含量为x轴、X射线强度为y轴制作标准工作曲线。

7.3.3 仪器漂移校正

若仪器出现较大漂移时，可按GB/T40915中的规定，通过测量漂移校正样品中分析元素的X射线强度进行校正。如果超出充许范围，应重新绘制标准曲线。漂移校正样品中分析元素的参考强度应与校准曲线制作在同一次开机中测量。

7.4试验步骤

7.4.1 配合料取样方法

7.4.1.1 取样

在混料机下料口或原熔皮带料流上取样，取样点要分布均匀。

7.4.1.2 取样量

从1付料中取20～30个试样，每个试样足量10g～20g，要求每份试样的重量基本相同。

7.4.2 试样制备

7.4.2.1 在三头研磨机中研磨40min，或振动磨中研磨3s～5s。

7.4.2.2 将研磨好的粉末装入半密封的称量瓶中，将其放入105℃～110℃的烘箱中烘干1h，取出放入干燥器中冷却至室温。

7.4.3 样品灼烧失量的测定

 因配合料中含有大量矿物原料，样品在高温熔融时具有较高的灼烧失量，因此应按照GB/T 21114测定配合料样品的灼烧失量。用分析天平称取研磨好的任意1份试样或多份样品混合样1g～3g，准确至1mg，置于已质量恒定的铂金坩埚中，盖上铂金坩埚盖，并留有缝隙，放入马弗炉内，从低温逐渐升至1050℃，灼烧120min。取出，置于干燥器中，冷却至室温，称量。反复灼烧称量至质量恒定，即连续两次称量的质量差不大于0.2mg。首次灼烧时间为120min，其后灼烧时间可缩短。

 ……………………（1）

式中：

——灼烧失量的质量分数（%）；

——灼烧前铂金坩埚和样品的总质量，单位为克（g）；

——灼烧后铂金坩埚和样品的总质量，单位为克（g）；

——铂金坩埚的质量，单位为克（g）。

注：因灼烧失量受配合料中各矿物比例的影响，故每次调换料方均应重新测定配合料的灼烧失量。

7.4.4 测试玻璃片的制备

7.4.4.1 用分析天平准确称量助溶剂7g～10g于称量瓶中，称量烘干的样品粉末的质量按下式计算：

 ……………………（2）

式中：

 ——需要称取的配合料样品粉末的质量，单位为克（g）；

——称取的助溶剂的质量，单位为克（g）；

$ $——灼烧失量的质量分数（%）。

 注：应确保称量配合料样品粉末的质量与助熔剂的质量比为1:10，称好后倒入上述称量瓶内与助熔剂混合均匀。

7.4.4.2 将混合粉末放入白金坩埚中，并沿铂黄坩埚边部向混合料的表面滴加15～20滴脱模剂。

7.4.4.3 将铂金坩埚放入温度为1100℃的熔样机中进行熔制样品，程序结束。

7.4.4.4 取出铂金坩埚，待铂金坩埚冷却至室温后，将样片取出。

7.4.4.5 熔制试样应具备一定尺寸和厚度，表面平整，可放入仪器专用的样品盒，同时要求制样过程具有良好的重现性。

注意1：避免样品腐蚀坩埚：有些物质在高温下会腐蚀坩埚，如石墨、硫化物、金属单质等还原性物质。如果要熔融这些样品，需要在熔融前对这些样品充分预氧化。常见的腐蚀坩埚的样品：含石墨的样品，镁碳砖等；含碳的样品，碳化硅等；硫化物矿，铜精矿、含有硫化铁的铁矿；金属，工业硅等；铁合金。

注意2：注意身体防护：高温下熔融，会有物质挥发，高温炉需要放置在具有良好通风环境内；小心高温烫伤；小心高温强光刺眼。

7.4.5 试样测量

选取无外观质量缺陷（气泡、条纹、结石、表面划痕等）的样片放到荧光仪器样品盒中，然后选择标准曲线（7.3.4）程序进行测试，测试结束后，记下读数，再以同样的方法重复进行其他20～30个样片的测试，计算均方差、偏离度及均匀度。

均方差计算公式：

 ……………………（3）

式中：

S$ $——元素含量的均方差（%）；

$X\_{i} $——任意试样元素百分含量（%）；

$\overbar{X}$——测定试样元素百分含量的平均值，按公式2计算；

n——付料中测定试样的个数，单位为个。

元素平均值计算公式：

 ……………………（4）

式中：

$\overbar{X}$——元素含量的平均值（%）；

$X\_{i}$——任意试样元素的百分含量（%）；

n$ $——付料中测定试样的个数，单位为个。

元素标准离差计算公式：

 ……………………（5）

式中：

——元素标准离差；

——元素含量的均方差（%）；

$\overbar{X}$——测定试样元素百分含量的平均值，按公式2计算。

元素均匀度计算公式：

 ……………………（6）

式中：

H ——元素均匀度；

——元素标准离差。

元素偏离度：

 …………………………（7）

式中：

W——元素偏离度（%）；

——元素含量的平均值（%）；

$M$——元素目标值。

8 判定规则

所测指标项结果符合以下指标要求。

 表1 控制指标 单位:%

|  |  |
| --- | --- |
| 项目名称 | 允许范围 |
| 优等品 | 合格品 |
| SiO2均方差 | ≤0.30 | ≤0.60 |
| Al2O3均方差 | ≤0.10 | ≤0.15 |
| Fe2O3均方差 | ≤0.01 | ≤0.015 |
| CaO均方差 | ≤0.10 | ≤0.20 |
| MgO均方差 | ≤0.10 | ≤0.20 |
| Na2O均方差 | ≤0.20 | ≤0.40 |
| K2O均方差 | ≤0.01 | ≤0.015 |
| 均方差总判定 | 以上成分中：①有4项及以上达到合格品即判定本批次配合料均方差合格；②有6项及以上为优等品及判定为本批次配合料均方差优等；③有3项及以上未达到允许范围及判定本批次配合料不合格。 |

 表2 控制指标 单位:%

|  |  |
| --- | --- |
| 项目名称 | 允许范围 |
| 优等品 | 合格品 |
| SiO2均匀度 | ≥98 | ≥95 |
| Al2O3均匀度 | ≥98 | ≥95 |
| Fe2O3均匀度 | ≥95 | ≥94 |
| CaO均匀度 | ≥98 | ≥95 |
| MgO均匀度 | ≥98 | ≥95 |
| Na2O均匀度 | ≥98.5 | ≥95 |
| K2O均匀度 | ≥95 | ≥94 |
| 均匀度总判定 | 以上成分中：①有4项及以上达到合格品即判定本批次配合料均方差合格；②有6项及以上为优等品及判定为本批次配合料均方差优等；③有3项及以上未达到允许范围及判定本批次配合料不合格。 |

9 检查

实验结束后，将样品装入自封袋中进行保存，并观察样品中各个元素的质量百分比是否符合要求，记录实验结果。

10 试验报告

报告中应包括依照的标准（本文件编号）、配料称量精度、试样的表观质量、测试结果、判定结论、测试时间、测试人、审核人。