

【化学工程与材料】

镁质耐火材料 X-射线荧光光谱分析

——粉末压片法与熔融玻璃片法之比较

于杰^{1,2}, 刘长春^{1,2}, 丁健^{1,2}, 刘伟³⁽¹⁾

(1. 东港出入境检验检疫局, 辽宁 丹东 118300;

2. 国家农兽药残留及海洋生物毒素检测重点实验室, 辽宁 丹东 118300;

3. 岛津企业管理(中国)有限公司, 上海 200131)

摘要: 用 X-射线荧光光谱法测定镁质耐火材料中的 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 含量。结果表明: 采用熔融玻璃片法和粉末压片法都可获得满意的效果, 均可在生产中有推广应用。比较而言, 粉末压片法快速、简便、成本低。

关键词: 镁质耐火材料; X-射线荧光光谱法; 熔融玻璃片法; 粉末压片法

中图分类号: TQ175.71 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-4939(2012)02-0080-06

镁矿加热至 $640\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时, 开始分解成氧化镁和二氧化碳。在 $700\sim 1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧时, 二氧化碳没有完全逸出, 成为一种粉末状物质, 称为轻烧镁(也称苛性镁、煅烧镁、 α -镁、菱苦土), 其化学活性很强, 具有高度的胶粘性, 易与水作用生成氢氧化镁。在 $1\ 400\sim 1\ 800\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧时, 二氧化碳完全逸出, 氧化镁形成方镁石致密块体, 称重烧镁(又称硬烧镁、死烧镁、 β -镁、僵烧镁等), 这种重烧镁具有很高的耐火度。在 $2\ 500\sim 3\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 将重烧镁熔融, 经冷却凝固发育成完好的方镁石晶体, 称为电熔氧化镁或熔融氧化镁, 高温煅烧的氧化镁不易与水和碳酸结合, 具有硬度大, 抗化学腐蚀性强, 电阻率高等特性^[1,2]。

冶金工业上菱镁矿主要用作耐火材料, 建材工业用菱镁矿制造含镁水泥和其他隔热、保温、隔音的建材制品, 化学工业上用菱镁矿制造硫酸镁和其他含镁化合物, 在橡胶工业上则用其作为填料, 菱镁矿也是提炼金属镁的原料。

丹东地区的镁矿资源丰富, 接触镁矿品种繁多, 过去都是使用化学分析方法对镁矿的成分进行

分析, 由于分析时间长, 满足不了生产的要求。在本研究中, 我们利用日本岛津公司生产的 XRF-1800 型 X 射线荧光分析仪, 对镁质耐火材料用 X-射线荧光进行分析, 取得了较好的效果。

1 试验部分

在进行分析试验时, 笔者分别作了熔融玻璃片法和粉末压片法。认为这两种方法都可以在生产中应用。现将这两种方法的主要试验分述如下:

1.1 熔融玻璃片法

1.1.1 熔片的制备

一个样品熔融效果的好坏, 取决于熔剂的性质, 熔剂的用量, 熔融温度和熔融时间。根据镁质耐火材料的性质, 选用无水四硼酸锂和无水偏硼酸锂按 67% 及 33% 的比例相混的混合熔剂。试样与熔剂的比例为 1:10。熔融温度为 $1\ 090\text{ }^\circ\text{C}$, 熔融时间为 $20\sim 25\text{ min}$ ^[3]。用高温炉(马弗炉)或专用熔样机均可以, 这里是用洛阳特耐实验设备有限公司生产的高温电阻炉进行熔样的, 每次可以同时熔融 4 个样品。

(1) 收稿日期: 2012-04-30

作者简介: 于杰(1963—), 男, 山东昌乐人, 工程师, 研究方向: 生物工程。

具体的制片过程为:试样研磨到 200 目,在 105 ~ 120 °C 烘箱内烘 1 h,取出放干燥器中冷至室温,熔样锅采用铂 (95%) 与金 (5%) 特制的合金锅。称试样 1 g 放在 Pt - Au 合金锅中,合金锅中预先放入 5 g 混合熔剂。用玻璃棒将试样与熔剂相混加入 8 ~ 10 滴饱和碘化铵溶液,之后再其锅的上面覆盖 5 g 混合熔剂放入熔样炉中,静熔 10 min,

摇动熔融 15 min,取出合金锅,自然冷却脱模,将制好的玻璃片贴上标签装入样袋备测。

1.2.1 X-射线荧光分析测量条件的选择

这里使用的仪器是岛津 XRF-1800 型顺序式 x 射线荧光光谱仪^[4],4 kW 铍靶 X 光管,在镁质耐火材料熔融玻璃片法分析中,选择的测量条件如表 1。

表 1 分析元素及测量条件

元素	电压/kV	电流/mA	分析线	分光晶体	检测器	P H A		衰减器	测量模式	测量角度	测量时间/s
						下限	上限				
Si	40	80	Ka	PET	FPC	22	~74	off	P	109	10
AL	40	80	Ka	PET	FPC	26	~74	off	P	145	10
Fe	40	80	Ka	LiF	SC	24	~80	off	P	58	10
Ca	40	80	Ka	LiF	FPC	28	~64	off	P	113	10
Mg	40	80	Ka	TAP	FPC	24	~78	off	P	45	10

之所以选择表 1 的测量条件。是基于如下考虑:

①应用仪器 80% 的功率对仪器的使用和保护有利;

②重元素 Fe 和轻元素都选择同样的电子参数是为了提高轻元素的荧光强度,减少 X 光管电流电压频繁改变带来的不稳定和增加时间;

③由于镁质耐火材料中 Si、Al、Fe、Ca、Mg 的含量都不是很低的痕量成份,所以选择 10 s 的测量时

间^[5]。

1.3.1 标样的选择及标准曲线的绘制

由于分析的镁质耐火材料规格品种很多,如电熔镁、重烧镁、高纯镁砂、镁砖、镁铝砖、普通镁砂、各种镁质散装料等,含量高低相差悬殊,想选用一整套标准物质来做工作曲线是很困难的。因此笔者选用了 5 个标准物质,其余部分标样是自己配制合成的,见表 2。

表 2 镁质工作曲线标样含量表

	灼减	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	备注
1	0.26	0.21	0.04	0.37	0.37	98.99	YSCB13802
2	0.22	0.60	0.11	0.33	0.42	98.50	YSCB13801
3	0.64	1.00	0.29	0.66	0.26	97.37	YSCB13827
4	0.88	1.14	0.34	0.74	2.01	95.20	YSCB13829
5	0.94	4.07	6.99	1.54	1.37	84.74	YSCB13826
6	0.25	4.97	0.05	0.44	0.46	94.05	自制
7	0.60	2.14	3.46	0.96	0.87	91.87	自制
8	0.70	2.72	4.49	1.13	1.02	89.73	自制
9	0.24	9.71	0.06	3.50	0.54	86.14	自制
10	0.23	7.80	1.05	5.45	3.49	82.18	自制
11	0.21	0.17	11.03	9.30	0.30	79.19	自制
12	0.18	0.15	14.03	11.26	5.26	69.29	自制
13	0.19	0.15	20.03	7.27	0.27	72.26	自制
14	0.20	0.16	9.03	15.28	0.28	75.23	自制
15	0.46	0.72	16.21	12.48	0.19	70.11	自制

按照选择的测量条件登记标样的强度后,经过计算,直接绘制工作曲线,不加修正即可使用。各元素的最大偏差分别为 Fe₂O₃: 0.33; CaO: 0.04; SiO₂: 0.13; Al₂O₃: 0.35; MgO: 0.69。

1.4.1 结果对照

用不在工作曲线上的镁砂标样 422# 及其他生产试样与化学结果对照,列于表 3,测量结果都在允许的误差之内。

表 3 熔片法结果对照

	SiO ₂		Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		CaO		MgO	
	化学值	测量值	化学值	测量值	化学值	测量值	化学值	测量值	化学值	测量值
422*标样	4.22	4.33	2.02	2.03	1.47	1.41	1.46	1.40	89.54	89.59
B4-95	2.91	3.09	0.82	0.82	1.28	1.21	1.82	1.82	93.03	92.84
B4-76	0.33	0.42	0.30	0.21	0.56	0.47	0.21	0.21	98.21	98.27
B4-82	5.24	4.95	1.02	1.06	1.28	1.28	2.51	2.81	90.05	89.91
B4-199	1.00	0.90	0.25	0.21	0.60	0.58	0.19	1.08	97.50	97.60
B4-200	0.55	0.49	0.16	0.19	0.56	0.47	0.94	1.03	97.84	97.90

1.2 粉末压片法

1.2.1 粉末压片条件的选择

粉末压片是一种快速简单的制样方法, 仅需几分钟就能制取一个试片, 关键是要保证粉末粒度的均匀性和密度的一致性。否则将引入严重的误差。为了获得良好的效果, 粉末试样必须研磨得很细, 以满足均匀致密的要求, 减少粒度效应。根据笔者的试验, 粒度必须在 200 目以上, 小于 200 目, 主成分镁的强度降低(表 4)且 150 目时明显看出压片致密性, 光滑度都很差。因此, 选择了 200 目, 即通过孔径为 0.071 mm 的标准筛。

这里使用的是丹东北方科学仪器设备有限公司生产的 BP-1 型粉末压样机, 在试样粒度, 压片

时间固定的情况下, 试验了 32 MPa、25 MPa、20 MPa 三个不同的压力, 试验结果见表 5, 笔者选择了 32 MPa 的压力。同时还试验了压片时间和静压时间, 为了获得光滑致密的试片, 选择了 90 s 的压片时间和 20 s 的静压时间。

对镁质试样, 没添加任何粘结剂, 直接用 PVC 塑料环压片, 效果满意。

1.2.2 压片工作曲线的绘制

压片法的测量条件列于表 6, 绘制工作曲线选取的标样与溶片法一致, 只是数量减少了几个。取表 2 中的 Mg-02 至 Mg-09 共 8 个样品, 与试样相同的工作条件下压片。

表 4 粒度的试验结果(压力: 32 MPa, 压片时间: 90 s)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
95 镁砂试样目标值	1.91	0.50	0.96	1.86	94.86
200 目	1.90	0.50	0.99	1.86	94.83
170 目	2.24	0.52	0.98	2.00	94.37
150 目	2.16	0.52	0.97	1.89	94.55

表 5 压力的试验结果(试样: 200 目, 压片时间: 90 s)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
95 镁砂试样目标值	1.91	0.50	0.96	1.86	94.86
32MPa	1.90	0.50	0.96	1.86	94.83
25MPa	1.90	0.50	0.98	1.86	94.85
20MPa	1.89	0.50	0.98	1.86	94.84

表 6 压片法的测量条件

元素	电压/kV	电流/mA	狭缝	分析线	分光晶体	检测器	P H A		衰减器	测量模式	测量角度	测量时间/s
							下限	上限				
Si	40	80	Std	Ka	PET	FPC	22	74	off	P	108.90	10
AL	40	80	Std	Ka	PET	FPC	26	74	off	P	144.65	10
Fe	40	80	Res	Ka	LiF	SC	24	80	off	P	57.56	10
Ca	40	80	Std	Ka	LiF	FPC	28	64	off	P	113.10	10
Mg	40	80	Std	Ka	TAP	FPC	24	78	on	P	45.15	10

测量强度,计算绘制工作曲线,除 Fe₂O₃ 的曲线没有基体校正外, CaO、SiO₂、Al₂O₃、MgO 的曲线都

进行了校正, Al₂O₃ 和 MgO 校正前后曲线见图 1 至图 4。

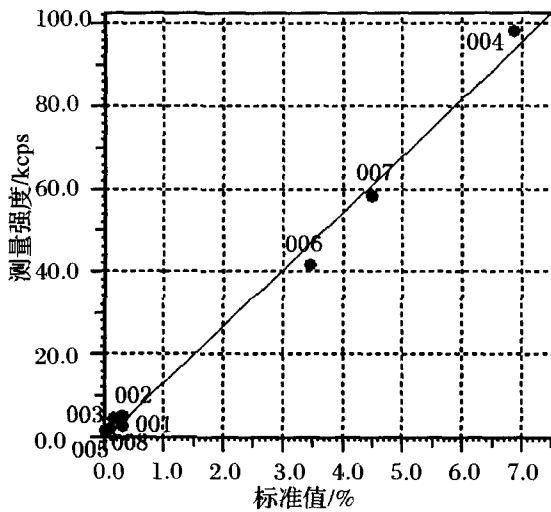


图1 Al₂O₃的工作曲线

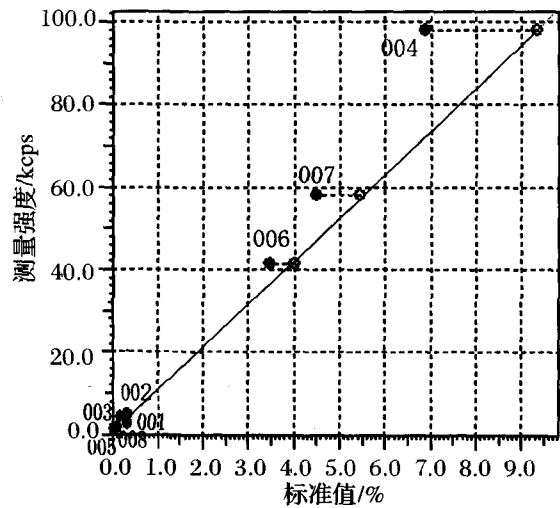


图2 Al₂O₃的工作曲线(校正)

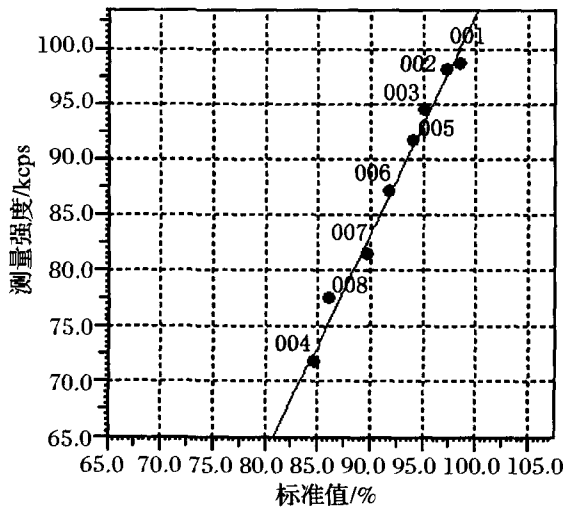


图3 MgO的工作曲线

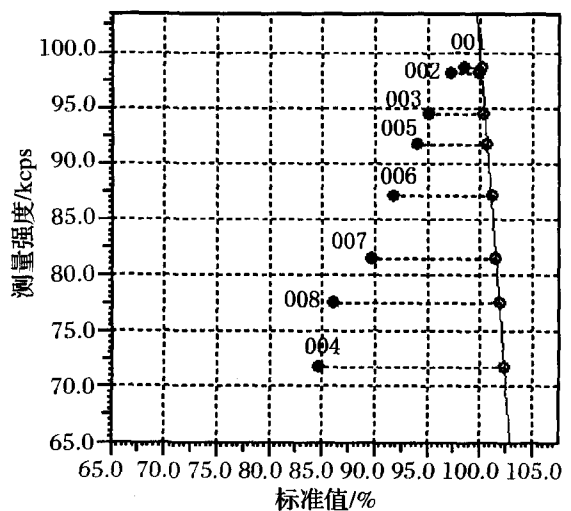


图4 MgO的工作曲线(校正)

1.2.3 测量结果

标准物质进行自测, 结果列于表 7。

首先对绘制工作曲线中的 02、03、04、05 号

表 7 压片法标准物质的自测结果

标准物质	元素	标准值	6 次测量平均值	极差	标准偏差	相对偏差
Mg-02	Mg	98.500	98.670	0.200	0.070	0.070
	Al	0.110	0.110	0.001	0.001	0.569
	Si	0.600	0.600	0.000	0.000	0.280
	Ca	0.420	0.420	0.000	0.000	0.250
	Fe	0.330	0.330	0.000	0.000	0.070
Mg-03	Mg	97.370	97.330	0.370	0.130	0.130
	Al	0.290	0.289	0.005	0.002	0.582
	Si	1.000	1.000	0.000	0.000	0.250
	Ca	0.260	0.260	0.000	0.000	0.190
	Fe	0.660	0.660	0.000	0.000	0.280
Mg-04	Mg	95.200	95.350	0.300	0.120	0.130
	Al	0.340	0.341	0.004	0.001	0.402
	Si	1.140	1.140	0.010	0.000	0.280
	Ca	2.010	2.010	0.000	0.000	0.070
	Fe	0.740	0.740	0.010	0.000	0.330
Mg-05	Mg	84.740	84.840	0.270	0.120	0.140
	Al	6.990	6.883	0.022	0.008	0.120
	Si	4.070	4.080	0.010	0.010	0.150
	Ca	1.370	1.380	0.000	0.000	0.110
	Fe	1.540	1.540	0.010	0.000	0.210

为了考核工作曲线的可靠性, 用不在压片工作 产用的控制样品 95 镁来测定对照, 均在国家标准曲线上的标准物质 YSBC13802、YSBC13825 及生 规定的测量误差之内, 见表 8。

表 8 压片法准确性结果对照

	SiO ₂		Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		CaO		MgO	
	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值
YSBC13802	0.21	0.19	0.04	0.03	0.37	0.39	0.37	0.37	98.99	99.04
YSBC13825	4.22	3.74	2.02	2.04	1.47	1.49	1.46	1.46	89.54	89.52
95 镁	1.91	1.91	0.47	0.50	1.10	0.96	1.87	1.86	94.73	94.86

方法的重现性(精密度)也是很好的, 表 9 始, 12 次测量结果, 镁的相对偏差很小仅为 0.035。列出了同一试样多次测量的结果, 表 10 列出了同一试样不同人操作, 每天做一个试片, 从压片开

表 9 压片法重复测量结果

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
802	0.210	0.036	0.370	0.370	98.870
802	0.210	0.038	0.370	0.370	98.690
802	0.210	0.037	0.370	0.370	98.550
802	0.210	0.037	0.370	0.370	98.790
802	0.210	0.037	0.370	0.370	98.710
802	0.210	0.038	0.370	0.370	98.810
测量次数	6	6	6	6	6
最大值	0.210	0.038	0.370	0.370	98.870
最小值	0.210	0.036	0.370	0.370	98.550
极差	0.000	0.002	0.000	0.000	0.320
均方差	0.000	0.001	0.000	0.000	0.110
相对偏差	0.460	1.633	0.180	0.310	0.120

表10 压片法重现性结果

	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
1	0.98	1.86	1.91	0.50	94.84
2	0.97	1.86	1.90	0.50	94.87
3	0.99	1.86	1.90	0.50	94.84
4	0.96	1.86	1.92	0.50	94.84
5	0.97	1.86	1.90	0.50	94.87
6	0.96	1.86	1.90	0.49	94.86
7	0.97	1.85	1.90	0.50	94.86
8	0.96	1.86	1.89	0.50	94.86
9	0.94	1.86	1.91	0.51	94.89
10	0.93	1.85	1.90	0.51	94.88
11	0.94	1.86	1.92	0.51	94.86
12	0.94	1.86	1.92	0.50	94.86
平均值	0.96	1.86	1.91	0.50	94.86
标准偏差	0.003	0.006	0.015	0.006	0.033
相对偏差	0.30	0.32	0.79	1.20	0.035

2 结论与比较

2.1 根据笔者试验建立的镁质耐火材料X-射线荧光分析熔融玻璃片法和粉末压片法,均达到国家标准规定的分析要求,可以用于生产分析。

2.2 从分析周期讲,熔融玻璃片法需4h(包括制样、烘干、测量灼减、制玻璃片、XRF测量),而粉末压片法仅需30min(包括制样、压片、XRF测量)。

2.3 从经济角度讲,每个试样的分析成本,熔融玻璃片法约10元人民币,粉末压片法约0.5元人民币。

2.4 从实用性讲,熔融玻璃片法适用于高纯镁砂、电熔镁砂、镁砖、镁铝砖、普通镁砂等各种镁质耐火材料的原料和制品。粉末压片法只考核了电熔镁、重烧镁、普通镁砂等,更多的镁质品种,有待

进一步考核。

致谢:本试验方法得到了岛津公司应用技术顾问权义宽老师的帮助,特别是在基体校正方面的指导,特此感谢!

参考文献:

- [1] 岛津国际贸易上海有限公司分析中心. 波长色散X射线荧光分析 [Z]. 2010.
- [2] 吉昂, 陶光仪, 卓尚军, 等. X射线荧光光谱分析 [M]. 北京: 科学出版社, 2003: 1.
- [3] 谢中信. X射线荧光光谱分析 [M]. 北京: 科学出版社, 1982: 1.
- [4] GB/T2114-2007, 耐火材料, X射线荧光光谱化学分析熔铸玻璃片法 [S]. 2003.
- [5] 吴以鹏, 张启卫, 罗菊香, 等. 掺杂Pb氧化物的MnO₂电极材料制药与性能 [M]. 辽东学院学报: 自然科学版, 2011, 18(4): 269-272.

(责任编辑: 鞠衍清)

Determination of Magnesite Refractory by XRF: a Comparison of Powder Pressed Method and Glass Flux Sheet Method

YU Jie^{1,2}, LIU Chang-chun^{1,2}, DING Jian^{1,2}, LIU Wei³

(1. Donggang Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Dandong 118300, China;

2. National Key Laboratory of Pesticide and Veterinary Drug Residue and Marine Biotoxin Detection, Dandong 118300, China;

3. Shimadzu (China) Co., Ltd, Shanghai 200131, China)

Abstract: The content of SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO and MgO in magnesite refractories was determined by XRF with powder pressed method and glass flux sheet method. With acceptable results, these two methods can be referenced and applied in production. Comparatively, powder pressed method shows advantage in being fast, simple and low cost.

Key words: magnesite refractory; X-ray fluorescence spectrometry; powder pressed method; glass flux sheet method