

X 射线荧光光谱熔融法测定锶永磁铁氧体中各组分含量

朱泽民¹ 杜治国¹ 蒋学良² 姚桂菊¹ 陈立清¹

(1 北矿磁材科技股份有限公司, 北京 100070;

2 大连交通大学, 大连 116028)

摘要 本文使用自制标准样品, 采用混合熔剂熔融样品, 用 X 射线荧光光谱法 (XRF) 测定锶永磁铁氧体半成品中 Fe、Sr、Si 等元素的含量。熔融制样有效地消除了矿物效应, 并降低了基体效应的影响。实验结果表明, 本法准确度高, 重现性好, 平行测定 11 次相对标准偏差 (RSD) 可达到 0.1%。该方法用于实际样品分析, 其结果与传统化学分析方法结果相符。

关键词 X 射线荧光光谱法; 永磁铁氧体; 铁; 锶; 硅

中图分类号: O657.34 **文献标识码:** A **文章编号:** 2095-1035(2011)01-0069-04

Analyses of elemental compositions of strontium-permanent magnetic ferrite by X-ray fluorescence spectrometry using a fusion method for sample preparation

ZHU Zemin¹, DU Zhiguo¹, JIANG Xueliang², YAO Guiju¹, CHEN Liqing¹

(1 Bgrimm Magnetic Materials & Technology Co. Ltd, Beijing 100070, China;

2 Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

Abstract This study demonstrated a novel analytical approach to determine concentration of Fe, Sr and Si elements in semi-finished products of permanent magnetic ferrite by X-ray fluorescence measurement. Samples were melted with bead and mixed melting reagents. Self-made synthetic standards were used for quantification analysis. Our results indicated that the minimum relative standard deviation of 0.1% could be achieved for the eleven parallel measurements, indicating high accuracy and good reproducibility for the analytical approach we developed and demonstrated in this study. It concluded that when analyzing real samples by XRF, the results were consistent with that of traditional chemical analysis methods.

Keywords X-ray fluorescence spectrometry; permanent magnetic ferrite; iron; strontium; silicon

1 引言

磁性材料是一种重要的功能材料, 广泛应用于各类电力、电子产品之中。永磁铁氧体作为其中一员, 在产品性能不断提升的背景下更具有典型的节能、节材、节汇和出口创汇等概念, 符合绿色环保经

济的发展需要, 其发展前景十分广阔^[1]。尤其是其制作生产工艺简捷, 原材料丰富, 价格低廉, 使之成为诸多工业领域的首选材料, 正得到越来越广泛的关注。

锶铁氧体和含锶的多元复合铁氧体等作为一种新型磁性材料, 目前正得到广泛的应用和发展。铁

收稿日期: 2010-08-22 修回日期: 2010-12-26

作者简介: 朱泽民 (1962~), 男, 高级工程师。E-mail: zzm103@hotmail.com

氧体预烧料的物质组成是影响产品性能的关键之一。目前对于其中三氧化二铁、碳酸锶、二氧化硅的测定主要采用容量法、重量法、原子吸收光谱法、ICP-AES 法、吸光光度法等^[2-6]。其测定流程长,前处理过程较复杂,且需用几种不同仪器。而本法可同时测定锶铁氧体中几种不同元素,单个样品测量时间只需 2 min,测定速度快,精密度高,其分析结果的准确度可与传统化学分析方法相媲美。为锶铁氧体的成份分析提供了一种新的途径。

2 实验部分

2.1 实验仪器及试剂

仪器:荷兰帕纳科公司 AXIOS 型 X 射线荧光光谱仪;
Analytate 系列高频熔样机(北京静远世纪);
分析天平 BS124S(塞多利斯);

摇摆式高速中药粉碎机 DFY-400(大德中药机械);
试剂:无水四硼酸锂和无水偏硼酸锂混合熔剂($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 与 LiBO_2 67:33 的混合物);溴化铵(分析纯);硝酸锂(分析纯)。

2.2 样品制备

称取 6.0000 g 混合熔剂(精确到 0.0001 g)、0.6000 g 样品及 0.6000 g 硝酸锂(精确到 0.0001 g)于铂金坩埚中,用玻璃棒搅拌均匀。将铂金坩埚置于高频熔样机上,按照 400 ℃熔融 2 min,600 ℃熔融 4 min,800 ℃熔融 4 min,1050 ℃熔融 6 min 程序熔融,熔融过程中加入约 50 mg 溴化铵,熔融结束冷却后,将样品取出待测。

2.3 元素测量条件

本文对被分析元素 Fe、Sr、Si 的测量条件进行了仔细选择,各元素的分析条件见表 1。

表 1 元素测量条件
Table 1 Testing parameters

道	谱线	晶体	狭缝	探测器	过滤片	管压/kV	管流/mA	角度	背景 1	PHD1LL	PHD1UI
Fe	KA	LiF 220	150 μm	Flow	Al(200 μm)	60	50	85.7546		15	71
Sr	KA	LiF 220	150 μm	Scint.	Al(750 μm)	60	50	35.8218		22	75
Si	KA	PE 002	300 μm	Flow	None	30	100	109.1880	-1.1548	25	64

注:Scint 指闪烁计数器;Flow 指流气正比计数器

2.4 标准样品及校准曲线的制备

取实际生产中使用的氧化铁红、碳酸锶、高岭土等原料,按照一定的比例混合均匀,制备成具有一定含量范围和含量梯度的 7 个标准样品,其含量范围见表 2。

表 2 标准样品中元素含量范围
Table 2 Concentration range for the elements
in the calibration sample w/%

分析元素	TFe	SrCO ₃	SiO ₂
含量范围	57.21~60.90	10.98~16.49	0.12~0.34

按照表 1 的元素测量条件测定标准样品,建立校准曲线,各元素的校准曲线见图 1。

2.5 仪器漂移校正

仪器使用过程中,受自身及外部条件变化的影响光谱仪状态可能会发生一定的改变,从而影响分析准确度,为此需建立漂移校正程序。本方法选用 AXIOS 自带的 PC3 及 FLX-S13 标样作为监控样品。在分析方法建立的同时,测定 PC3 和 FLX-S13 监控样品,光谱仪自动保存测量结果并计算漂移校正系数。

2.6 样品测定

将制备好的样片装入样品杯中,选择分析程序,输入样品重量、熔剂重量、预氧化剂重量等相关参数,然后进行测定。

3 结果与讨论

3.1 熔剂的选择

酸性和碱性是氧化物的性质,这些性质很大程度上决定了氧化物与其他化合物的反应。在熔融体系中,酸度影响氧化物在熔剂中的溶解度、玻璃的稳定性和熔片的机械性能,所以它们是熔融中需要考虑的重要因素之一。依据 Claisse 针对熔融氧化物提出的新的酸度等级的定义,将 O/M 值定义为酸度指数,其中 O 代表氧化物化学式中氧原子个数,M 代表金属原子个数^[7]。样品中 Fe_2O_3 酸度指数为 1.5, SrO 的酸度指数为 1,而四硼酸锂是弱酸性熔剂,偏硼酸锂是碱性熔剂,因此我们选择四硼酸锂和偏硼酸锂混合熔剂熔融样品($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 LiBO_2 的混合比为 67:33),这也符合“中和”的概念,使物体处在它们“可能”最小能量的状态,以互补(相容)的实体形式存在。

3.2 熔融时间的确定

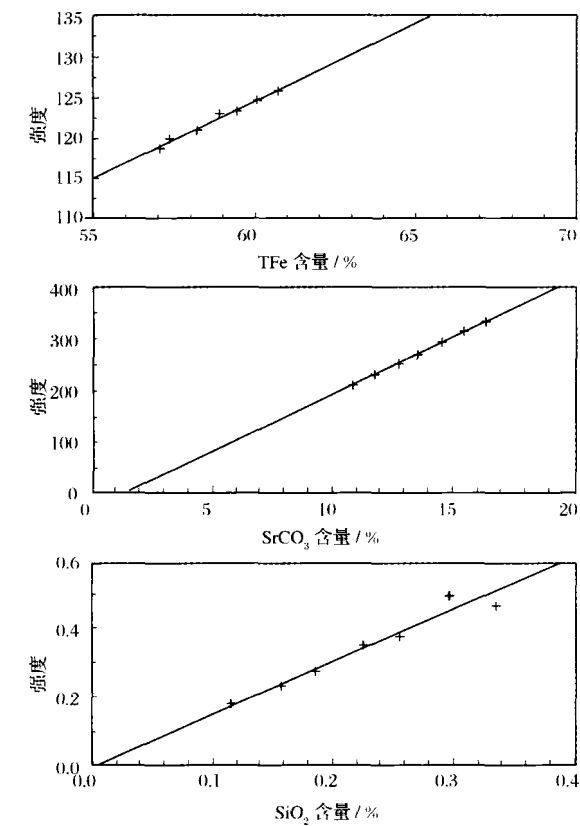


图 1 各元素校准曲线
Fig. 1 Calibration curves

正常的熔样温度应尽可能低,并在 5~6 min 得到完全均匀的熔体。如果不行,就延长熔融时间,而不是试图升高熔融温度,这样能防止因蒸发而失去更多熔剂,并保证熔片中保留脱模剂的量一致。在熔融温度为 1050 ℃,熔融时间分别为 4、6、8、10、15 min 时,熔片都均匀、光滑、无破裂,结晶现象,测定结果见表 3。

表 3 不同熔融时间时元素的测定结果

Table 3 The XRF results with different fusion times				w/%
熔融时间 <i>t</i> /min	TFe	SrCO ₃	SiO ₂	
4	59.726	13.734	0.022	
6	59.856	13.911	0.025	
8	60.021	13.955	0.085	
10	59.971	14.113	0.029	
15	59.919	13.976	0.061	

从表 3 可以看出,在熔融温度为 1050 ℃ 时,熔融 6 min 后测定结果基本保持不变。实际应用中采用 1050 ℃ 熔融 6 min。

3.3 标准样品的制备

磁性材料行业的国家标准样品尚无市售,所有

标准样品均需自行配制。使用高纯试剂配制,制作出的标准曲线线性较好,但由于基体与实际样品的差别,实际样品的测试结果不太理想,因此采用生产原料进行标准配制,结果令人满意。

分别称取一定量的氧化铁红、工业碳酸锶、高岭土等原料置于高速中药粉碎机中,点动混合 4~5 次(每次约 10 s,如未混合均匀可适当增加混合次数)。混合均匀后取出,在 105 ℃ 烘 2 h 备用。

按上述过程,分别制取 7 个不同含量的标准样品。然后用化学方法定值,其中: TFe 测定使用 K₂Cr₂O₇ 滴定法; SiO₂ 测定使用分光光度法; SrCO₃ 测定使用原子吸收光谱法。

3.4 仪器的精密度

取一个生产样品,按步骤 1.2、1.3 及 1.6 进行,不同时间对样品测定 7 次(同一融片)。测定结果见表 4。

表 4 仪器的精密度
Table 4 Precision test for the instrument w/%

编号	TFe	SrCO ₃	SiO ₂
1	59.733	13.497	0.036
2	59.807	13.528	0.035
3	59.814	13.516	0.032
4	59.634	13.474	0.033
5	59.668	13.492	0.033
6	59.763	13.495	0.030
7	59.772	13.471	0.032
平均值	59.742	13.496	0.033
RSD/%	0.114	0.153	6.061

结果表明,7 次的测量结果基本一致,说明仪器稳定性很好,可以满足日常生产分析。

3.5 方法精密度

取一个生产样品,按步骤 1.2 制样方法平行制样 11 个,然后进行测定,结果如表 5 所示。

表 5 精密度实验结果
Table 5 The result of the precision test w/%

编号	TFe	SrCO ₃	SiO ₂
1	59.649	13.263	0.051
2	59.614	13.267	0.051
3	59.563	13.278	0.050
4	59.861	13.262	0.052
5	59.830	13.250	0.048
6	59.814	13.260	0.052
7	59.705	13.259	0.048
8	59.806	13.272	0.052
9	59.836	13.273	0.047
10	59.808	13.268	0.045
11	59.787	13.265	0.046
平均值	59.752	13.265	0.049
RSD/%	0.170	0.058	5.221

结果表明,11 次测定结果稳定,重复性很好。

3.6 方法的准确度

使用本方法测定了 16 个样品,与化学分析结果进行对比,结果见表 6。

表 6 XRF 与化学方法对照

Table 6 Comparison of XRF results with that of traditional chemical methods w/%

编号	TFe		SrCO ₃		SiO ₂	
	X 荧光	化学值	X 荧光	化学值	X 荧光	化学值
1	59.129	59.30	14.084	14.06	0.053	<0.1
2	59.182	59.08	14.079	14.00	0.06	<0.1
3	59.669	59.83	13.214	13.29	0.043	<0.1
4	59.734	59.83	13.175	13.10	0.046	<0.1
5	59.857	59.00	13.241	13.42	0.041	<0.1
6	59.574	59.74	13.415	13.21	0.036	<0.1
7	59.783	59.64	13.430	13.14	0.036	<0.1
8	59.781	59.74	13.298	13.10	0.039	<0.1
9	59.851	60.12	13.250	13.15	0.048	<0.1
10	59.450	59.50	13.512	13.46	0.037	<0.1
11	59.603	59.53	13.418	13.74	0.032	<0.1
12	59.581	60.12	13.510	13.41	0.033	<0.1
13	59.661	59.71	13.435	13.52	0.035	<0.1
14	59.710	59.85	13.475	13.31	0.034	<0.1
15	59.343	59.50	13.754	13.53	0.056	<0.1
16	59.832	59.85	13.449	13.12	0.035	<0.1

注:SiO₂ 含量<0.1%以及无结果的为生产不要求测定。

结果表明,XRF 法与化学方法的分析结果基本一致,可以满足生产检测中定量分析的要求。

4 结论

用 X 射线荧光光谱熔融法对于锶永磁铁氧体中间产品进行分析,方法简便,精密度高,结果准确。本法完全可以代替传统的化学检测方法对锶永磁铁氧体中间产品进行日常的分析。

参考文献

- [1] 张继松,王燕明.永磁铁氧体的国内外市场及其发展[J].新材料产业,2002(6):21-24.
- [2] 李桂琴.重量法测定磁性材料(含铁 60%以上)中的锶[J].金属矿山,1996(8):48.
- [3] 王建强.原子吸收光谱法测定磁性材料中锶[J].理化检验:化学分册,1996,32(1):46.
- [4] 陈学琴,林七女,张桂华,等. ICP-AES 法联合测定软磁铁氧体中微量元素[J].山东冶金,2000,22(2):54.
- [5] 李景捷,刘宇红,邵光.二溴对甲偶氮羧吸光光度法联合测定钡铁氧体中钡和锶[J].理化检验—化学分册,1999,35(10):452-454.
- [6] 钟俊源,陈新丽. SJ/T 10540—94[S]永磁铁氧体成品、半成品化学分析方法.北京:中华人民共和国电子工业部,1994.
- [7] Fernand Claisse, Jimmy S Blanchette. 硼酸盐熔融的物理与化学[M].上海:华东理工大学出版社,2006:23-26.

仪器信息网“100 家实验室”专题介绍

为广泛征求用户的意见和需求,了解中国科学仪器市场概况和仪器应用情况,仪器信息网于 2009 年启动“100 家实验室”专题,对不同行业有代表性的实验室进行走访参观。

截止目前,已经采访国家生物医学分析中心、国家地质实验测试中心、中科院海洋研究所、中国建筑材料检验认证中心、煤炭科学研究总院煤炭分析实验室、中石化润滑油公司质检中心、福建戴姆勒汽车工业有限公司品管实验室、甘肃天然药物重点实验室、Intertek 天祥、上海出入境检验检疫局技术中心、解放军第 307 医院临床药理研究室、农业部油料及制品质量监督检验测试中心、北京蛋白质组研究中心、燕京啤酒集团国家级科研中心、北京排水集团水质检测中心等五十余家具有行业代表性的实验室。

目前,“100 家实验室”专题重点关注的实验室包括:

- (1)政府测试机构(质检、商检、海关、出入境、疾控中心等)
- (2)科研院所测试中心、实验室
- (3)大专院校测试中心、实验室
- (4)企业分析测试机构(技术中心、研发中心、实验室)
- (5)第三方商业检测机构

我们真诚期待您的关注,热烈欢迎您为本栏目推荐或提供相关实验室信息,并诚挚地希望您对该栏目提出宝贵意见。

仪器信息网“100 家实验室”专题:lab100.instrument.com.cn

热线电话:010-51654077-8027

E-mail:editor@instrument.com.cn