

X射线荧光光谱法在镁钙质耐火材料测定中的应用

陈文生

(河北迁安质量技术监督局 河北 迁安 064400)

摘要: 采用熔融的方法进行制样,并以标准样品和高纯试剂配制熔融的系列标准玻璃片来建立校准曲线,采用灼烧后的样品与混合溶剂(四硼酸锂:偏硼酸锂=1:1)在高温条件下熔融成片,用X射线荧光光谱法测定镁钙质耐火材料中的SiO₂、CaO、MgO、Fe₂O₃、Al₂O₃等组分含量,本方法分析的结果精密度和准确度高,分析速度快。

关键词: 镁钙质; 熔融法X-射线荧光光谱法分析; 耐火材料

中图分类号: 0657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-7597(2011)1110011-02

1 概述

镁钙质耐火材料是以MgO和CaO为主要化学成分的碱性复合耐火制品[1],包括各种烧成镁钙砖、镁钙砂,不烧镁钙(碳)砖和镁钙质中间包涂料及干式捣打料等[2]。镁钙砖具有优良的使用性能,尤其具有净化钢水性能是其他类耐火材料所不具备的。因此,镁钙砖被大量地应用于AOD炉、VOD炉和LF炉等精炼设备上,并取得了良好的使用效果。目前镁钙质耐火材料中各常见组分的定量分析通常采用滴定法和比色法[3],但些方法操作程序烦杂,分析周期长,分析误差也较大且难以控制。而采用熔融法制样,X-射线荧光光谱法分析,可以消除矿物结构效应、颗粒效应、非均匀性效应,可以同时分析样品中的多个元素,在保证分析结果准确性和稳定性的前提下,提高分析速度,减小人为误差。

2 实验部分

2.1 主要仪器及试剂

S4 Pioneer型X射线荧光光谱仪

加拿大CLAISSE自动熔样机、铂-金合金坩埚及模具
万分之一电子天平

四硼酸锂-偏硼酸锂混合熔剂(质量比为1:1)

溴化锂(分析纯,脱模剂)

高纯试剂:二氧化硅、氧化铝、氧化镁、碳酸钙

2.2 测量条件

仪器测量条件见表1。

表1 X射线荧光光谱仪的测量条件

成分	谱线	分光晶体	峰位角度(°)	电压/电流 kV/mA	准直器	计数器	测量时间 s
SiO ₂	Si Ka1	PET	108.991	27/111	0.46	FC	20
Al ₂ O ₃	Al Ka1	PET	144.650	27/111	0.46	FC	20
Fe ₂ O ₃	Fe Ka1	LiF200	57.548	60/50	0.46	SC	20
CaO	Ca Ka1	LiF200	113.130	50/40	0.23	FC	15
MgO	Mg Ka1	OVO55	113.130	50/40	0.46	FC	10

2.3 试料的制备

2.3.1 灼烧及灼烧减量的测定

称取1.0000g±0.0002g样品于预先在1050℃±50℃温度下灼烧至恒重的瓷坩埚内,放入1050℃±50℃马弗炉内灼烧1h,取出,稍冷,放入干燥器中冷却至室温,称重,再将试样和坩埚再放入马弗炉内反复灼烧至恒重,计算灼烧减量。

$$LOI = (W1 - W2) \times 100 / W$$

式中: LOI-试料的烧失量, %;

W1-试料和坩埚灼烧前的重量, g;

W2-试料和坩埚灼烧后的重量, g;

W-试料的质量。

2.3.2 样品与熔剂比的选择

较高的稀释比适用于试样中质量分数较高的元素,而我们所测的样品是经过灼烧后熔融,其中MgO含量高达70%以上,最小的Al₂O₃含量也在0.30%以上。经过试验,采用1:10的稀释比例,能制成高质量的玻璃样片,能减少称量误差,可以消除或降低基体的增强吸收效果,而且能够满足X射线各个元素的测量要求。

2.3.3 熔融样品

称取6.0000±0.0002g混合溶剂(四硼酸锂:偏硼酸锂=1:1)和0.6000g±0.0002g灼烧后的样品置于铂黄金坩埚中混合均匀,滴加7滴饱和溴化锂溶液。放入自动熔样机中进行熔融,熔样温度为1100℃,将熔融好的样品自动倒入预热的铂黄金模具内,冷却成供分析用的玻璃熔片。

2.4 校准曲线的建立

用5个镁砂标样和高纯试剂配制了11个标准样品,按2.3制样条件制备标准玻璃片,按2.2仪器测量条件测定校准样品的X荧光强度,用随机分析软件Spectraplus进行回归,求出校准曲线的斜率、截距,用理论α影响系数法进行基体效应校正。由于BrKα与ALKα严重重叠,对BrKα进行了重叠校正。

2.4.1 漂移校正的建立

工作曲线建立好后,必须马上做仪器漂移校正,令第一次测得的标准样品的响应强度Is存入数据文件,在分析未知样品时,首先测定标准化样品,这时候测定的响应元素的强度为Im,以下式求的校正常数, K=Is/Im再乘以测得试样强度,即为校正后强度,用于计算试样待测元素的浓度。

注:用做校正仪器漂移的试样,必须是长时间内不变化的均一试样,一般情况下,选择国家标准样品。

2.4.2 样品测量

按照2.3的方法将待测样品制备成分析用的玻璃熔片。将试片放入光谱仪中,运行分析程序,人工输入灼烧减量数值,计算机自动计算出试样各元素的百分含量。

3 结果与讨论

3.1 灼烧减量的校正

灼烧减量是指经灼烧样品还原组分氧化和使结晶水、吸附水、有机质、碳酸盐及硫磷等组分在高温下分解的总量。由于镁钙质耐火材料吸水性,且常用石蜡等有机物做结合剂,所以灼烧减量较高,试验发现,灼烧减量高的样品对高含量成分影响较大,难以得到准确结果。所以测定镁钙质耐火材料必须用测定灼烧减量后样品进行熔片,灼烧的目的是保证在熔融过程中不再发生重量变化,使样品中的重量一致,能够减少称量误差,并且能够得到透明、均匀的玻璃片。

3.2 方法的精密度

选取某镁钙砖样品熔融11次,按实验方法进行测量,结果见表2。

3.3 准确度试验

为了验证本方法的准确性,对3个标准样品和3个已知化学分析结果的普通样品进行测定,其结果见表3。可以看出,本方法的测定结果与化学

分析方法的结果较一致。

表2 测定结果的精密度%

测量次数	w (SiO ₂) %	w (Al ₂ O ₃) %	w (CaO) %	w (Fe ₂ O ₃) %	w (MgO) %
1	1.042	0.451	1.013	22.31	75.11
2	1.041	0.453	1.015	22.33	75.17
3	1.043	0.457	1.017	22.30	75.12
4	1.046	0.458	1.014	22.32	75.15
5	1.040	0.457	1.015	22.32	75.14
6	1.045	0.452	1.013	22.33	75.09
7	1.042	0.459	1.011	22.32	75.10
8	1.041	0.456	1.010	22.35	75.12
9	1.043	0.454	1.018	22.31	75.14
10	1.047	0.452	1.012	22.33	75.11
11	1.041	0.454	1.014	22.31	75.16
平均浓度%	1.043	0.455	1.014	22.34	75.13
标准偏差%	0.002	0.003	0.002	0.014	0.026
相对标准偏差%	0.192	0.659	0.197	0.063	0.035

4 结果

1) 用X射线荧光光谱仪分析镁钙质耐火材料中的主要元素, 具有快速, 简便, 准确度高, 分析范围广等特点, 作为企业生产过程中质量控制的一种准确, 快速的分析手段是完全可行的。

2) 应用X荧光光谱仪对样品进行分析, 可以说是清洁生产, 减少了废气的排放, 没有了化学物质对水、大气的污染, 有利于环境保护。

3) 以标准样品和纯试剂配制出系列标准玻璃片, 解决了镁钙质耐火材料无系列标准样品的问题。

表3 X荧光法分析结果与化学法分析结果的比对 (w)

组分	20 钙砖		30 钙砖		50 钙砂	
	已知值	X 荧光法	已知值	X 荧光法	已知值	X 荧光法
SiO ₂ (%)	0.71	0.7	0.91	0.89	0.66	0.64
Al ₂ O ₃ (%)	0.34	0.35	0.6	0.62	0.50	0.51
Fe ₂ O ₃ (%)	0.83	0.85	0.86	0.83	0.88	0.85
CaO (%)	21.19	21.23	33.87	33.68	51.68	51.78
MgO (%)	76.69	76.65	63.29	63.21	45.8	45.71
组分	20 钙砖		50 钙砂		55 钙砂	
	化学法	X 荧光法	化学法	X 荧光法	化学法	X 荧光法
SiO ₂ (%)	0.72	0.74	0.85	0.89	0.61	0.59
Al ₂ O ₃ (%)	0.36	0.38	0.62	0.63	0.33	0.35
Fe ₂ O ₃ (%)	1.07	1.05	0.81	0.84	0.61	0.64
CaO (%)	21.06	21.16	43.47	43.57	55.7	55.81
MgO (%)	76.48	76.53	53.87	53.77	42.44	42.33

参考文献:

- [1]张兴业, 镁钙砖的使用性能及其影响因素分析, 山东冶金, 2010, 32 (3) : 2-3.
- [2]张兴业、杨林、杨帆, 我国镁钙质耐火材料的生产和使用现状, 山东冶金, 2006, 28 (4) : 28-29.
- [3]GB/T5069-2007, 镁铝系耐火材料化学分析方法.

(上接第61页)

别测试4个重要参数: 太阳能电池板的输出开路电压、太阳能电池板上CN3705充电器的输出电流、充电器的输出电压、充电器的输出电流。数据如表1所示。

表1

测试次数	天气情况 光照强度 (冬季)	40W 太阳能 光伏组件开 路电压 (V)	光伏组件 输出工作 电流 (A)	充电器 输出电 压 (V)	充电器 输出电 流 (A)	充电器 效率
1	阴 无光照	18.5	0.19	3.65	0.45	44.3%
2	阴 无光照	20	0.25	3.65	0.48	35.2%
3	晴 光照一般	21.5	0.9	3.65	2.3	44.3%
4	晴 光照较弱	20	0.39	3.65	1.03	48.2%
5	晴 光照较弱	20	0.32	3.65	0.81	46.2%

从表1可以看出, 电池板最大输出功率接近20W, 由于处于冬季, 平均光照时间很短, 光强强度不够, 在5次测试中, 输出功率均很小, 与标称最大输出功率40W相差很大。另外, 充电器输入电压与输出电压之差越大, 充电器效率越低。这刚好符合CN3705芯片的电气特性。对5次充电器输出电流进行算术平均。

$$I_{out-avg} = (0.45 + 0.48 + 2.3 + 1.03 + 0.81) / 5 = 1.014A$$

假定在冬季, 40W电池板利用CN3705充电器, 充电平均电流是1.014A, 若对容量为10AH的单芯磷酸铁锂电池进行充电, 则需要

10AH/1.014A=9.86个小时。实际充电测试是在晴天、光照强度一般的环境下进行, 用6个小时就将10AH磷酸铁锂电池充满。

4 结语

本文首先介绍了磷酸铁锂LiFePO₄动力电池的充电特性, 然后根据其充电特性提出了太阳能光伏组件对铁锂电池有效充电的解决方案, 最后用最大输出功率为40W的单晶硅太阳能电池板对容量为10AH, 充电电压为3.65V的单芯磷酸铁锂电池进行充电实验测试。实验结果表明采用CN3705充电电路能够很稳定有效的对单节铁锂电池进行充电, 若对4节串联的铁锂电池进行充电, 效率应能达到80%。由于磷酸铁锂电池可以循环充放电高达2000次, 使用寿命可以达到7-8年, 大大提高了太阳能光伏发电设备的整体使用寿命, 因此采用磷酸铁锂电池作为太阳能光伏发电的储能设备具有很好的应用前景。

参考文献:

- [1]贝天宝, 磷酸铁锂电池充电电路的设计及实验分析[J]. 机电工程技术, 2008. 37 (12) : 62-64.
- [2]王非、刘浩、田晓明, 手持终端设备中的锂电池充电技术[J]. 电子器件, 2004. 27 (4) : 757.
- [3]磷酸铁锂电池充电管理集成电路CN3705[Z]. 上海如韵电子有限公司, 2011.

作者简介:

李正鹏 (1983-), 男, 湖北宣城人, 讲师, 硕士研究生, 襄樊学院物理与电子工程学院, 主要研究领域为LED照明、新能源技术; 黄冬 (1988-), 男, 湖北荆州人, 本科, 襄樊学院物理与电子工程学院学生, 专业方向: 电子信息科学技术, 主要研究领域为LED照明、新能源技术。

x射线荧光光谱法在镁钙质耐火材料测定中的应用

作者: [陈文生](#)
作者单位: [河北迁安质量技术监督局, 河北迁安, 064400](#)
刊名: [硅谷](#)
英文刊名:
年, 卷(期): 2011 (21)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_guig201121029.aspx