

建筑材料研究报告

仪器分析在 水泥工业分析中的应用

建筑材料科学研究院水泥研究所

中国建筑工业出版社

建筑材料研究报告

仪 器 分 析 在 水泥工业分析中的应用

建筑材料科学研究院水泥研究所

中国建筑工程出版社

本书汇编了水泥工业分析中有关仪器分析的研究报告,详细地叙述了原子吸收分光光度分析、荧光X-射线分析、离子选择性电极分析及同位素源能量色散分析的基本原理、仪器设备的研制、操作方法和多种材料分析的结果,可供建材工业各有关部门的科技人员和工人阅读参考。

建筑材料研究报告
仪器分析在水泥工业分析中的应用
建筑材料科学研究院水泥研究所

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

*

开本: 850×1168毫米 1/32 印张: 7 3/4 字数: 207 千字
1981年2月第一版 1981年2月第一次印刷
印数: 1— 3,230册 定价: 0.97元
统一书号: 15040·3816

前 言

仪器分析是化学分析的一个重要分支。其中的原子吸收分光光度分析，荧光X-射线分析，离子选择性电极分析，同位素源能量色散分析等方法，由于灵敏度高，元素间干扰少，操作简便快速，结果准确，故近年来发展十分迅速，加之新型的性能优良的仪器不断问世，所以上述仪器分析方法在各个部门得到日益广泛的应用。

我所科技人员和工人，为适应我国水泥工业和水泥科研事业迅速发展的需要，对上述仪器分析方法进行了研究和探讨，并在有关单位的大力协助下，试制了必要的分析仪器，为在水泥化学分析中推广应用先进的仪器分析方法创造了一定的条件。现将我所化验室近几年来有关仪器分析方法的研究报告汇编成集。由于我们的工作经验有限，水平不高，报告中有错误和不妥之处，敬希读者批评指正。

建筑材料科学研究院水泥研究所

目 录

一、原子吸收分光光度计的改装	1
(一) 概述	1
(二) 电学系统	2
(三) 光学系统	16
(四) 原子化系统	21
(五) 仪器的使用和维护	22
(六) 小结	23
二、原子吸收分光光度分析在水泥化学分析中的应用	25
(一) 水泥生料、熟料、粘土和矿渣中镁的原子吸收分光 光度分析	25
(二) 粘土中钙的原子吸收分光光度分析	39
(三) 高镁样品中氧化钙的原子吸收分光光度分析	49
(四) 水泥生料、熟料、粘土和矿渣中锰的原子吸收分光 光度分析	50
(五) 水泥、熟料、生料中铁的原子吸收分光光度分析	58
(六) 用原子吸收分光光度分析法测定窑灰钾肥中的锶的 含量	66
附：有机溶剂萃取法测定微量锶	74
三、普通水泥、生料、熟料和窑灰的荧光X射线分析	78
(一) 简要原理	79
(二) 分析特点	82
(三) 分析方法的提出	86
(四) 分析技术	91
(五) 分析精密度	113
(六) 分析结果	115
(七) 讨论	118

参考文献	120
四、利用影响系数校正法进行粘土的X射线荧光分析	123
(一) 概述	123
(二) 校对方程	124
(三) 计算方法	126
(四) 实验操作	131
(五) 分析精密度及分析结果比较	139
(六) 讨论	142
参考文献	142
五、离子选择性电极在水泥分析中的应用	145
(一) 用氟离子选择性电极测定水泥及其原料中的氟	145
(二) 用pK玻璃电极测定窑灰钾肥中的钾	162
(三) 用pNa玻璃电极测定水泥及其原料中的钠	174
参考文献	188
六、TGT76-1型同位素“在线”钙铁分析仪在水泥 生料配料中的应用	190
(一) 概况	190
(二) 同位素钙铁分析仪的测量原理	191
(三) 同位素钙铁分析仪的设计指标	192
(四) “在线”钙铁分析仪的设计特点	193
(五) “在线”钙铁分析仪的整体结构	194
(六) 整机调试	195
(七) “在线”应用结果	203
(八) 初步结论	208
参考文献	209
七、TGT76-1型同位素“在线”钙铁分析仪的同位素 源的选择和分析方法的确定	210
(一) 采用 ^3H -Ti源测定水泥生料中CaO含量的方法	211
(二) 采用 ^3H -Zr源测定水泥生料中 Fe_2O_3 含量的方法	226

一、原子吸收分光光度计的改装

张绍周 陆宝寿 俞淑莺

(一) 概 述

原子吸收分光光度分析是近十几年发展起来的一种新的分析技术，具有测定元素多、分析速度快、灵敏度高、干扰少等优点，已在冶金、地质、石油化工、农药、医药等研究和生产部门得到广泛应用。在水泥化学分析方面，近几年国外也有不少报道。

为了尽快地将这一新的分析技术应用于水泥分析中来，我们利用旧设备中的分光系统，自己组装了灯电源和信号放大系统，设计并加工了光学系统，配备了原子化系统，改装成一台单光束型原子吸收分光光度计。经过一段时间的使用，结果表明仪器性能达到一般测定要求。

原子吸收分光光度分析是以测量基态原子对辐射能的吸收程度，从而得到试样中元素含量的一种仪器分析方法。原子对辐射能的发射和吸收，是原子表现的互为逆过程的一种物理现象。原子吸收辐射能的波长就是原子发射的共振波长，每种元素都有其特征谱线，并且被吸收的辐射能波长范围极窄。实际测定中，系将发射某一金属特征谱线的光源光，通过喷有雾状金属盐溶液的火焰，测定被吸收的能量。

原子吸收分光光度计主要由下述几部分组成（图1-1）：

（1）光源系统。用发射极窄谱线的空心阴极灯做辐射源。

（2）原子化系统。是把试样溶液喷成雾状引入火焰，使试样中的元素离解为原子状态。

(3) 分光系统。用单色器选出合适的波长。

(4) 检测系统。用光电倍增管将光信号转变为电信号，经放大器放大后用电表指示读数。

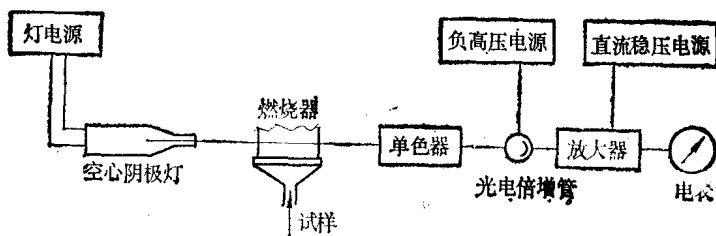


图 1-1 原子吸收分光光度计结构示意图

(二) 电 学 系 统

电学系统主要包括下述部件：(1) 灯电源；(2) 预热灯电源；(3) 放大器；(4) 负高压电源；(5) 直流稳压电源。

仪器电路方框图如图1-2。

1. 400赫方波工作灯电源

在原子吸收测定中，不但空心阴极灯发出的待测元素的锐线光进入检测器，而且火焰发出的光也进入检测器，从而引起干扰。为了消除火焰发射的影响，用400赫方波脉冲电流向空心阴极灯供电，灯所发出的共振光即被调制。经同步检波放大器放大后，检出的仅是待测元素的共振光。火焰发射的光未被调制，经光电器件转换后成为直流信号，不被同步检波放大器放大，故不产生干扰。

方波输出电压分250、300、350、400伏四档，电流为2~30毫安，可调。

此电源由晶体管推挽式直流变换器产生400赫方波，经二极管整流后，向工作灯供电。

(1) 工作灯电源图如图1-3所示，工作灯电源元件列于表1-1。

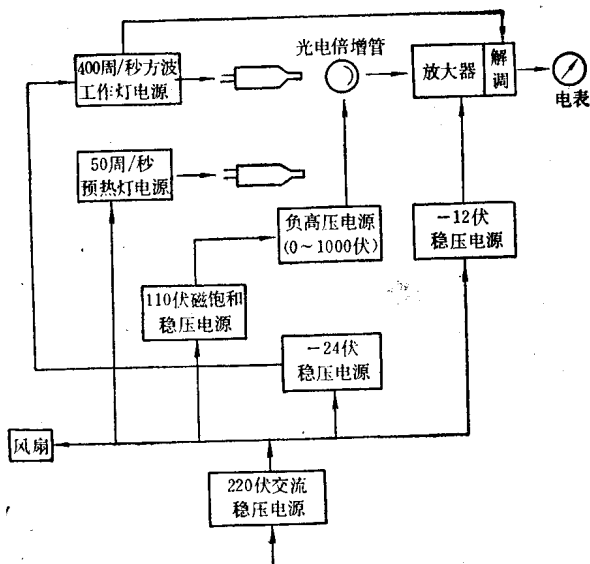


图 1-2 仪器电路方框图

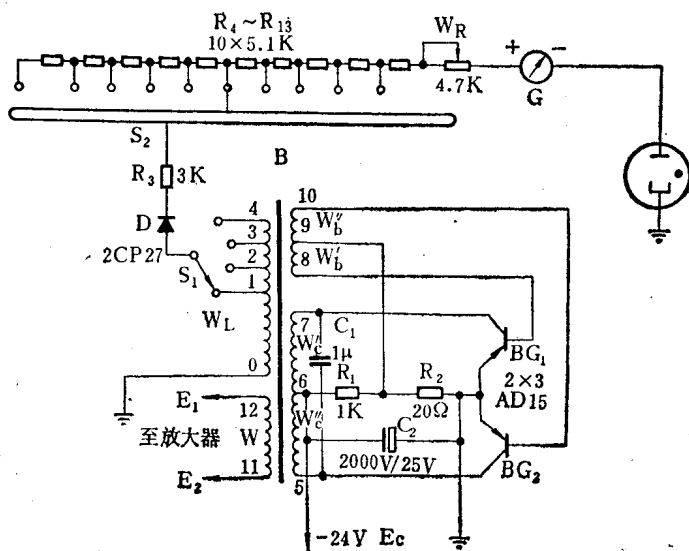


图 1-3 工作灯电源电路图

工作灯电源元件表

表 1-1

序 号	名 称	规 格 型 号	备 注
R ₁	珐琅电阻	RXYC-30W-1K	二块叠用
R ₂	珐琅电阻	RXYC-15W-20Ω	
R ₃	珐琅电阻	RXYC-30W-3K	
R ₄ ~R ₁₃	珐琅电阻	RXYC-10W-5.1K	
D	二 极 管	2CP27	
W	电 位 器	WX-050,5W-15K	
C ₁	电 容	CZJ-2型1μ/160V	
C ₂	电解电容	2000μ/50V	
BG ₁ , BG ₂	低频大功率管	3AD15C	
B	变压器磁芯	1J51坡莫合金, φ56×32×10	
S ₁	波段开关	KCT1×11	二块叠用
S ₂	波段开关	KCT1×11	
G	直流毫安表	44C1型30mA	

(2) 电路工作原理:

电源接通后, 直流电源 E_c 经电阻 R_1 加于 BG_1 和 BG_2 的基极, 开始两管同时导通。但因两管的工作状态不可能完全对称, 总有一个管子(例如 BG_1)导电较强, 它的集电极电流比较大, 则其集电极电压向正方向变化。由于变压器 W'_b 和 W''_b 的作用, 使 BG_1 基极电压向负方向变化。结果就使 BG_1 注入电流更大, 导电更强。同时, 由于变压器的耦合作用, 使 BG_2 的基极电压向正方向变化。从而 BG_2 的基极电流减小, 导电更弱。这是一个正反馈过程。结果, BG_1 很快进入饱和, 而 BG_2 很快截止。当 BG_1 饱和后, 线圈 W'_b 两端的电压就是电源电压 E_c , 它是保持不变的。其

中的电流与两端电压的关系是: $V_L = L_1 \frac{di_L}{dt}$, 即 $i_L = \frac{1}{L_1} \int_0^t V_L dt$ 。当 $V_L = E_c$ 时, 可求得电感中的电流为 $i_L = \frac{E_c}{L_1} t + I_0$,

式中 I_0 为电感的初始电流, 在此处 I_0 很小, 可略去。即得 $i_L \approx$

$\frac{E_c}{L_1}t$ 。由此式可以看出，电感中的电流（即磁化电流）是线性增长的，即 BG_1 的集电极电流是线性增长的，直至变压器铁芯达到磁饱和。这时，变压器磁通量的变化率等于零，所有线圈上的感应电动势也变化到零（因为感应电动势 $V=Wd\Phi/dt$ ， W 是线圈匝数， Φ 是磁通量）。由于 W_c 线圈上的感应电压等于零（即 BG_1 基极负电压消失），基极注入电流便变小，集电极电流也随之减少。这时就形成了与前述方向相反的正反馈过程，即 BG_1 很快地由饱和变为截止，而 BG_2 很快地由截止转入饱和。 W_c 中的磁化电流线性增长，直到铁芯反向饱和时电路再次翻转。上述过程不断重复，在两管的集电极便形成了矩形电压波。

此电路的振荡频率为：

$$f = \frac{E_c}{4W_c B_m S \times 10^{-8}} \text{ (赫)}$$

式中 S ——铁芯截面积（ cm^2 ）；
 B_m ——磁感应强度（高斯）；
 E_c ——电源电压（伏）；
 W_c ——线圈匝数。

（3）设计：

1）晶体管的选择。此电路的输出功率为 $400\text{伏} \times 30\text{毫安} = 12\text{瓦}$ ，每管的额定功耗应大于输出功率的一半，即6瓦。晶体管所承受的反向电压为电源电压的两倍，甚至更大些。因此，所用晶体管的集-射极间的耐压至少要为电源电压的两倍，即48伏。为了提高变换器的效率，所选用的管子应有尽量小的饱和压降、小的反向漏电流及较大的电流放大系数。本电路选用3AD15，其最大额定功率为20瓦（加散热片），集-射极间的最大耐压50伏，饱和压降 $\leq 0.5\text{伏}$ 。若采用3AD18D，则更好，其 $BV_{CEO} = 80\text{伏}$ 。

2）振荡启动元件的选取。振荡启动元件即电路中的 R_1 、 R_2 和 C_1 。一般 R_1 取几百欧至几千欧。 R_1 不能取得太小，太小则电源功率损耗增加，且当电路停振时，管子功耗将超出额定值而

使管子烧毁。电容C一般取 $0.1 \sim 1\mu\text{f}$ 。

3) 变压器的设计与绕制。

a) 初级绕组(集电极绕组)匝数 W_c : 因为集电极绕组上交流电压的峰值 V_c 为

$$V_c = 4fW_c B_m S \times 10^{-8} \text{ (伏)}$$

式中 f ——振荡频率, 取400赫;

B_m ——饱和磁感应强度, 坡莫合金设为6000高斯;

S ——磁芯截面积, 约为 4cm^2 ;

V_c ——近似等于输入电压 E_c , 24伏。

所以,

$$\begin{aligned} W_c &= \frac{V_c}{4fB_m S} \times 10^8 \\ &\approx \frac{24}{4 \times 400 \times 6000 \times 4} \times 10^8 \approx 60 \text{ (匝)} \end{aligned}$$

b) 基极绕组 W_b : 一般选 $V_b = (1/2 \sim 1/4)V_c$, 这里选 $V_b = 1/3 V_c = 8$ 伏。所以,

$$W_b = \frac{V_b}{V_c} W_c = \frac{8}{24} W_c = 20 \text{ (匝)}$$

实际上 W_b 选为8匝。这是因为反馈电压峰值 V_b 与管子的电流放大系数 β 、输入阻抗及所加的基极电阻有关, 而且管子参数不同, 要求的 V_b 也不相同。因此要由试验确定 V_b 。

c) 次级绕组 W_L

$$W_L = \frac{V_o}{V_c} W_c$$

式中 V_o 为次级绕组上的峰值电压, 共分四档, 依次为 500、600、700、800伏。

所以, 次级绕组的四个抽头处依次为1250、1500、1750和2000匝。

d) 解调绕组 W : 解调电压选为4伏, 故

$$W = \frac{4}{24} \times 60 = 10 (\text{匝})$$

指示灯亦由此绕组供电。

磁芯采用1J51型坡莫合金（北京低压电器厂生产），圆环状，外壳尺寸为 $\phi 56 \times 32 \times 10 \text{mm}$ ，两块叠用，功率约为 2×20 瓦。

先在环形磁芯上绕两层黄蜡绸，加强绝缘。绕时先绕次级绕组，然后依次绕初级、反馈和解调绕组。各绕组匝数及线径如表1-2所示。

变 压 器 绕 组 规 格 表

表 1-2

绕 组	抽 头 编 号	匝 数	线 径 ϕ (mm)	绕 法
次 级	0-1	1250	0.15	顺 绕
	2	1500	0.15	顺 绕
	3	1750	0.15	顺 绕
	4	2000	0.15	顺 绕
初 级	5-6-7	2×60	0.63	双线平绕
反 馈	8-9-10	2×8	0.31	双线平绕
解 调	11-12	10	0.31	顺 绕

次级绕组和初级绕组之间加两层黄蜡绸绝缘。层间用涤纶薄膜绝缘。绕好后外部包以黄蜡绸，浸蜡。

为了使推挽电路两边对称，初级和反馈绕组采用双线平绕法（见图1-4）。

（4）直流变换器的调试：线路经检查无误后，接通电源，应能听到变压器的振动声音。用分压器从变压器次级取出数十毫伏振荡电压，接至示波器观察波形，应为良好的

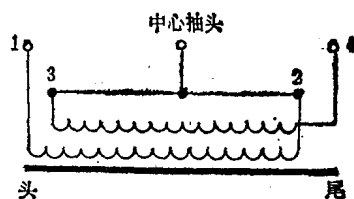


图 1-4 双线平绕中心抽头接线法

方波（见图1-5）。如不起振，可能是基极反馈线圈接反了，可将两个抽头对换一下试验。

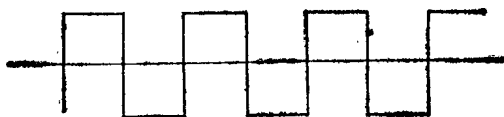


图 1-5 方波电源输出波形

2. 预热灯电源

用50赫交流电，经升压整流后向预热灯供电。输出的直流电压分300、400、500伏三档。电流2~15mA连续可调。

电路图如图1-6所示，元件表见表1-3。

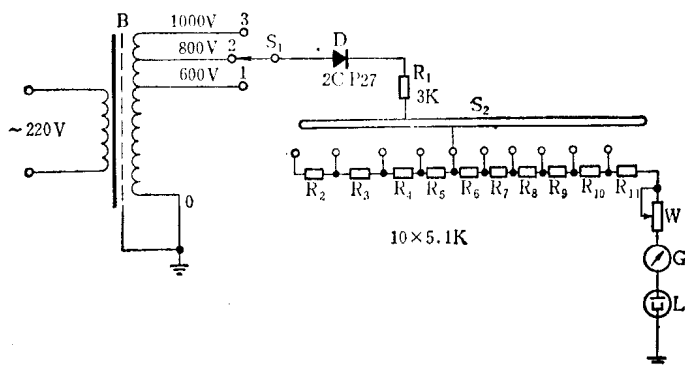


图 1-6 预热灯电路图

预 热 灯 电 源 元 件 表

表 1-3

符 号	名 称	规 格 型 号
D	整流二极管	2CP27
R ₁	珐琅电阻	RXYC-30W-3K
R ₂ ~R ₁₁	珐琅电阻	RXYC-10W-5.1K
S ₁	波段开关	KCT1×11
S ₂	波段开关	KCT1×11
W	电位器	WX-050-5W-15K
G	毫安表	44CT型30mA
L	空心阴极灯	-
B	变压器铁芯	E22型硅钢片

3. 同步检波放大器

光电倍增管的输出信号比较小，一般只有数毫伏到数十毫伏，需用放大器放大，然后由指示仪表指示。

(1) 基本原理：

电路见图 1-7。BG₁~BG₇ 为放大部分，安装在一块印刷电路板上。BG₁ 为射极跟随器，用以提高放大器的输入阻抗，使其与光电倍增管的高输出阻抗相匹配。

BG₂、₃~BG₆ 为放大级，彼此间由电容耦合。

BG₇ 为射极跟随器，用以降低放大器的输出阻抗，提高放大器的负载能力。

由 BG₇ 的射极向 BG₄ 的基极引入一个深度负反馈，以提高放大器的稳定性。

BG₄ 的射极未接交流旁路电容，本身就是一个较深的负反馈电路。如果放大器接到较强的信号，这一级可起到缓冲作用。

BG₇ 的输出信号经变压器耦合至次级。BG₇ 以后的部分安装在另一块印刷电路板上。

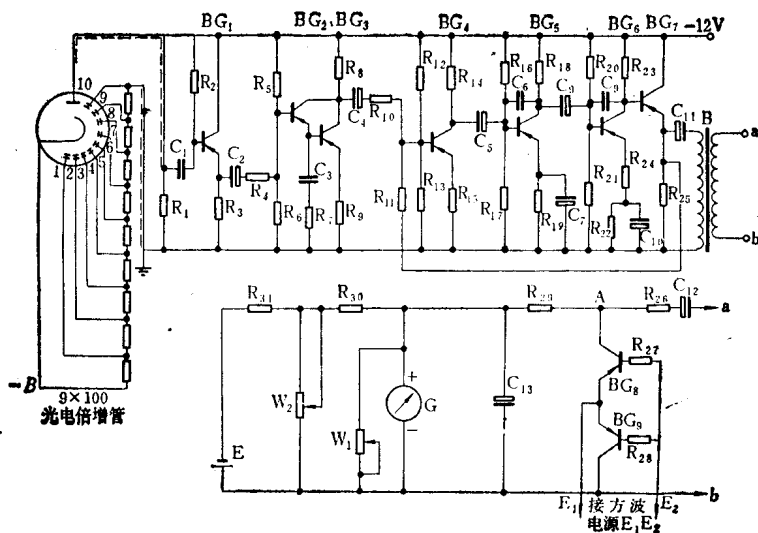


图 1-7 同步检波放大器电路图

同步检波放大器元件表

表 1-4

符 号	名 称	规 格 型 号	备 注
BG _{1~7}	晶体三极管	3CG14	
BG _{8,9}	晶体三极管	3AX22	
R ₁	金属膜电阻	RJ $\frac{1}{2}$ W-100K	
R ₂	金属膜电阻	RJ $\frac{1}{2}$ W-56K	调整后确定
R ₃	金属膜电阻	RJ $\frac{1}{2}$ W-3.3K	
R ₄	金属膜电阻	RJ $\frac{1}{2}$ W-2.2K	
R ₅	金属膜电阻	RJ $\frac{1}{2}$ W-300K	调整后确定
R ₆	金属膜电阻	RJ $\frac{1}{2}$ W-51K	
R ₇	金属膜电阻	RJ $\frac{1}{2}$ W-100 Ω	
R ₈	金属膜电阻	RJ $\frac{1}{2}$ W-1.5K	
R ₉	金属膜电阻	RJ $\frac{1}{2}$ W-51 Ω	
R ₁₀	金属膜电阻	RJ $\frac{1}{2}$ W-6.2K	
R ₁₁	金属膜电阻	RJ $\frac{1}{2}$ W-300K	
R ₁₂	金属膜电阻	RJ $\frac{1}{2}$ W-33K	调整后确定
R ₁₃	金属膜电阻	RJ $\frac{1}{2}$ W-20K	
R _{14,15}	金属膜电阻	RJ $\frac{1}{2}$ W-4.7K	
R ₁₆	金属膜电阻	RJ $\frac{1}{2}$ W-10K	调整后确定
R _{17~19}	金属膜电阻	RJ $\frac{1}{2}$ W-4.7K	
R ₂₀	金属膜电阻	RJ $\frac{1}{2}$ W-22K	调整后确定
R ₂₁	金属膜电阻	RJ $\frac{1}{2}$ W-3.3K	
R ₂₂	金属膜电阻	RJ $\frac{1}{2}$ W-390 Ω	调整后确定
R ₂₃	金属膜电阻	RJ $\frac{1}{2}$ W-4.7K	
R ₂₄	金属膜电阻	RJ $\frac{1}{2}$ W-330 Ω	
R ₂₅	金属膜电阻	RJ $\frac{1}{2}$ W-4.7K	
R ₂₆	金属膜电阻	RJ $\frac{1}{2}$ W-1K	
R _{27~29}	金属膜电阻	RJ $\frac{1}{2}$ W-10K	
R ₃₀	金属膜电阻	RJ $\frac{1}{2}$ W-1K	
C ₁	涤纶电容	0.1 μ /63V	
C ₂	电解电容	5 μ /10V	
C ₃	涤纶电容	0.1 μ /63V	
C _{4,5}	电解电容	10 μ /6V	
C ₆	涤纶电容	2200p	
C _{7,8}	电解电容	10 μ /6V	

符 号	名 称	规 格 型 号	备 注
C_9	涤纶电容	470Cp	
C_{10}	电解电容	50 μ /15V	
C_{11}	电解电容	5 μ /10V	
C_{12}	电解电容	100 μ /10V	
W_1	电 位 器	WTH-2K	
W_2	电 位 器	WTH-20K	
G	微 安 表	MF20型, 50 μ A	
E	干 电 池	1 号, 1 节	
B	耦合变压器	铁芯 E22型硅钢片, 初级 绕组5000匝, ϕ 0.1mm, 次 级绕组10000匝, ϕ 0.1mm.	

BG_8 、 BG_9 为解调管。来自 400 赫方波电源变压器解调绕组 E_1 、 E_2 的解调信号, 加在解调管的射极和基极之间。当解调信号使 E_2 为负, A 点信号亦为负半周时, 解调管 V_{be} 为负, BG_8 、 BG_9 导通, 负半周的信号直接通过解调管而不经指示仪表。相反, 当解调信号为 E_2 为正, A 点信号亦为正半周时, 解调管 V_{be} 为正, BG_8 、 BG_9 截止。此时只有正半周信号流经指示仪表 G (如果指示仪表读数为负值, 可将解调信号的两输入端对换一下, 使相位关系符合上述情况)。这样, 经过解调滤波后得到直流输出信号与空心阴极灯发出的 400 赫调制信号相对应。而火焰发出的直流信号和其它频率的信号则不被放大或不被解调, 消除了火焰发射等的影响。

R_{22} 和 C_{13} 为平滑滤波器。 W_1 为分流电位器, 用以调整指示仪表至满度值。 W_2 为指示仪表的零点调整电位器。

为了减少外磁场的影响, 放大器的两部分印刷电路板分别用铜罩屏蔽。

(2) 放大器的调试:

1) 直流工作点的调整。电路经检查无误后, 接通电源, 调整各级偏流电阻, 使各级工作点接近设计值 (见表1-5)。