

Первое издание
01.04.2000

Углеродосодержащие материалы для производства алюминия – Зелёный и кальцинированный кокс для электродов – Исследование с помощью рентгеновского флуоресцентного метода

Produit carbonés utilisés pour la production de l'aluminium – Coke calciné et coke cru pour électrodes – Analyse par fluorescence aux rayons X
[Французский]



Номер ссылки
ISO 12980:2000(E)

© ISO 2000

Оговорка в отношении формата PDF.

Этот файл PDF может содержать внедрённые шрифты. В соответствии с политикой лицензирования компании Adobe, этот файл может быть напечатан или рассмотрен, но не может быть отредактирован, до тех пор, пока внедрённые шрифты не будут лицензированы и установлены в компьютерную программу редактирования. При загрузке этого файла, стороны принимают ответственность не нарушать политику лицензирования компании Adobe. Центральный Секретариат ISO не берёт на себя ответственности в этой области.

Adobe является торговой маркой Adobe Systems Incorporated.

Детали по программному обеспечению этих программ для создания этого файла PDF можно найти в основной информации (General Info), относящейся к этому формату файлов. Параметры для создания PDF были оптимизированы для печати. Убедитесь, что этот файл подходит для пользования представителям ISO. В случае возникших проблем, пожалуйста, проинформируйте центральный секретариат по адресу, указанному ниже.

© ISO 2000

Все авторские права защищены. Если не указано, эта публикация не может быть воспроизведена или использована в любой форме или любыми средствами, электронными или механическими, включая фотокопирование и микроплёнку, без письменного разрешения ISO (адрес указан ниже) или представителя ISO в стране заказчика.

Офис по авторским правам ISO
Почтовый ящик 56 CH 1211 Женева 20
Тел. + 41 22 749 01 11
Факс + 41 22 734 10 79
E-mail copyright@iso.ch
Веб www.iso.ch

Напечатано в Швейцарии

Содержание**Страницы**

Предисловие.....	iv
Введение.....	v
1 Возможности.....	1
2 Нормативные ссылки.....	1
3 Принцип.....	1
4 Приборы и материалы.....	2
5 Отбор и подготовка испытываемого образца.....	2
6 Технологический процесс.....	3
7 Выражение результатов.....	8
8 Точность.....	8
9 Отчёт об испытании.....	9

Предисловие

ISO (Международная организация по стандартизации) – это всемирно известная федеральная организация по национальным стандартам (представители ISO). Работа по подготовке национальных стандартов выполняется через технические комитеты ISO. Каждый представитель, заинтересованный темой стандарта, имеет право быть представленным комитету, созданного для разработки этого стандарта. Международные организации, правительственные и не правительственные, связанные с ISO, также принимают участие в работе. ISO тесно сотрудничает с Международной электротехнической комиссией (IEC) по всем вопросам электротехнической стандартизации.

Международные стандарты проектируются в соответствии с директивами ISO/IEC, раздела 3.

Проекты международных стандартов, принятые техническими комитетами, передаются в представительские организации для голосования. Для опубликования в качестве национального стандарта требуется, по крайней мере, 75 % голосов представителей, принимающих участие в голосовании.

Обратите внимание на то, что некоторые из элементов этого международного стандарта могут содержать патентованные права. ISO не может нести ответственность за опознание всех или никаких патентованных прав.

Международный стандарт ISO 12980 был подготовлен Техническим комитетом ISO/TC 47, Химия. Подкомиссия SC 7, Окись алюминия, криолит, фтористый алюминий, фтористый натрий, карбонатные изделия для алюминиевой промышленности.

Введение

Определение примесей элементов важно для оценки качества металла и расхода анодов. Этот международный стандарт относится только к нефтяному коксу, хотя описанные принципы являются действительными для вара, антрацита, графитовых и электродных материалов. Так как подготовка образца и/или массовая доля содержания элемента в нем для разных материалов различна, то для каждого материала будут опубликованы свои определённые стандартные методы.

Углеродосодержащие материалы для производства алюминия – Зелёный и кальцинированный кокс для электродов – Исследование с помощью рентгеновского флуоресцентного метода

1 Возможности

Этот международный стандарт определяет рентгеновский флуоресцентный метод для определения примесей элементов в зелёном и кальцинированном нефтяном коксах, используемых для производства анодов. Эти аноды используются для производства алюминия.

2 Нормативные ссылки

Следующие нормативные документы содержат условия, на которые есть ссылки в этом тексте, составляющие условия этого международного стандарта. Это не относится к датированным ссылкам, последовательным поправкам или пересмотрам любой из этих публикаций. Тем не менее, согласно этому международному стандарту необходимо применять самые последние редакции нормативных документов, указанные ниже. Для недатированных ссылок используйте последнюю редакцию нормативных документов. Члены ISO и IEC хранят список действующих в настоящее время международных стандартов.

ISO 6375, *Углеродсодержащие материалы для производства алюминия – Кокс для электродов – Забор образцов.*

3 Принцип

Прессованный кусок порошкообразного кокса и органического связующего вещества облучаются рентгеновскими лучами из узкого контрольного окна рентгеновской трубки. Рентгеновские трубки могут быть из хрома, радона или скандия в зависимости от определяемых элементов.

Облучение испытываемого образца вызывает возбуждение и перестройку орбитальных электронов, заканчивающихся испусканием вторичного излучения с характерной длиной волны для каждого элемента.

Вторичное излучение отражается кристаллом на детектор излучения, который устанавливается под определённым углом к вторичному излучению. Согласно закону Брэггаⁱ, излучение только определенных спектральных линий попадает на детектор излучения.

$$n\lambda = 2d \sin \theta , \quad (1)$$

где

n – порядок отражения;

λ - длина волны рентгеновского излучения;

d – межплоскостное расстояние в кристалле;

$\sin \theta$ – угол скольжения кристалла^{**}.

Массовая доля содержания элемента в образце вычисляется по интенсивности отраженного вторичного излучения по калибровочным кривым.

4 Приборы и материалы

4.1 Рентгеновский флуоресцентный спектрометр, оснащённый кристаллами LiF200 (фтористый литий с отражающей плоскостью 200), PE (пентаритол), PX1 (синтетический W-Si), Ge, TIAP (фталат таллиевой кислоты) и LSM (многоуровневая синтетическая микроструктура). Инструменты, оборудованные скандиевой рентгеновской трубой с боковым окном, применяются для изучения лёгких элементов. Инструменты, оборудованные радиевой рентгеновской трубой с торцевым окном, наиболее оптимально чувствительны.

4.2 Фреза качающегося диска, с вольфрамо-карбидовыми размалывающими устройствами.

4.3 Органическое связующее вещество, подходящее для приготовления прессованного куска. Связующее вещество не должно содержать анализируемых элементов. Подходящие связующие вещества – это “Hoechst wachs G” или стеариновая кислота.

4.4 Прессованный кусок, способный выдержать нагрузку в 20 тонн.

4.5 Соответствующие держатели образца, например, алюминиевая чашка или латунное кольцо с размерами, указанными на рисунке 1.

4.6 Газовый индикатор, состоящий на 90% из аргона и на 10% из метана.

4.7 Калибровочные эталоны, коммерчески доступные и заверенные и покрывающие диапазон массовой доли содержания элемента, указанной в пункте 6.5.

4.8 Эталонные образцы (RS), коммерчески доступные и заверенные с соответствующими массовыми долями для элементов (смотри пункт 6.4.2).

Размеры даны в миллиметрах

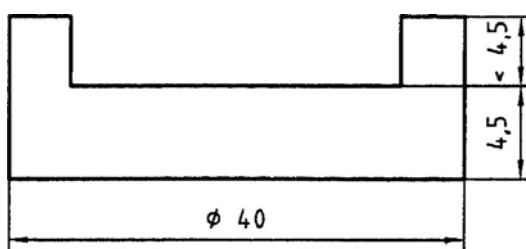


Рисунок 1. Размеры держателя образца

5 Отбор и подготовка испытываемого образца

5.1 Отбор образца

Отбор образца должен выполняться в соответствии с требованиями ISO 6775.

5.2 Подготовка испытываемого образца

Раскрошите образец на такие мелкие частицы, чтобы они проходили через сито с отверстиями 4 мм. Эту массу высушите при температуре 120 °С. Размельите раскрошенный образец на такие мелкие частицы, чтобы они проходили через сито с отверстиями 63 мкм. Смешайте приблизительно 30 г промолотого материала с 5 г свя-

зующего вещества. Снова все это промелите в течение 20 сек. Оставшиеся куски раскрошите лопаточкой или шпателем.

Если в этой смеси образовалось слишком много кусков, повторите выше описанный процесс с меньшим количеством связующего вещества, например, с 4 г. При использовании меньшего количества связующего вещества, протестируйте его, чтобы убедиться, что из образца калибровки и других образцов получались достаточно твердые куски, выдерживающие процесс. Повторяйте выше описанный процесс до тех пор, пока не установите подходящее количество связующего для обеспечения приемлемой смеси при прессовании куска.

Поместите выбранный материал в держатель образца.

ПРИМЕЧАНИЕ. Предпочтительнее алюминиевые чашки, но можно использовать и латунные кольца.

Поставьте нагруженный держатель под пресс и прессуйте при температуре 20 °С в течение 20 сек.

Для получения лучших результатов испытательный образец должен быть толщиной 4 мм.

6 Технологический процесс

6.1 Условия измерения

Условия измерения зависят от прибора, но указания в таблице 1 могут служить в качестве ориентира. Если эти условия используются для измерения нефтяного кокса, то обычно спектральные линии не накладываются друг на друга.

Таблица 1. Типовые условия измерения для различных элементов

Элемент Спектральная линия	Na K _α	Al K _α	Si K _α	S K _α	Ca K _α	V K _α	Fe K _α	Ni K _α
Кристалл	LSM ^a или PX ₁	PE или PX ₁	PE или PX ₁	PE или Ge	LiF ₂₀₀	LiF ₂₀₀	LiF ₂₀₀	LiF ₂₀₀
Счетчик	F ^b	F	F	F	F	F	F	F
Экспонирование, полное время, с	100	20	20	10	10	20	30	20
Коллиматор	грубый	грубый	грубый	средний	тонкий	тонкий	тонкий	тонкий
кВ	40	40	40	40	40	40	60	60
мА	60	60	60	60	60	60	40	40
Угол	28°	PE: 145,1° PX ₁ : 19,5°	PE: 109,2° PX ₁ : 16,6°	PE: 75,8° PX ₁ : 110,9°	113,1°	76,9°	57,5°	48,7°
Отклонения угла ^c F = счетчик потоков	±2°	-	-	-	-	+1°	+1°	-1°
a	многоуровневая синтетическая микроструктура с двумерной величиной около 5нм							
b	необходим счетчик потока с окном 1 мкм или 2 мкм							
c	фоновое измерение углов (± отклонение углов)							

6.2 Интенсивности и скорректированный фон

Чистая пиковая интенсивность I , выраженная как количество регистраций счетчика в секунду, интересующего элемента вычисляется как разница между измеренной пиковой интенсивностью и фоновой интенсивностью в угле пика как в уравнениях (4) и (5). Смотрите рисунок 2.

$$I = I_p - I_b, \quad (2)$$

где

I_p – скорость счёта, выражающая количество регистраций счетчика в секунду в позиции для элемента (2θ);

I_b – фоновая скорость счёта, выражающая количество регистраций счетчика в секунду в фоновой позиции (2θ);

и

$$I = I_p - C_1 I_{b1} - C_2 I_{b2}, \quad (3)$$

где

I_{b1} – скорость счёта, выражающая количество регистраций счетчика в секунду при отрицательном (-) отклонении угла в фоновой позиции;

I_{b2} – скорость счёта, выражающая количество регистраций счетчика в секунду при положительном (+) отклонении угла в фоновой позиции;

$$C_1 = \frac{d_2}{d_1 + d_2}$$

$$C_2 = \frac{d_1}{d_1 + d_2}$$

где

d_2 – разница между положительным (+) отклонением угла в фоновом положении и 2θ .

d_1 – разница между отрицательным (-) отклонением угла и 2θ .

для получения скорости чистого счёта I .

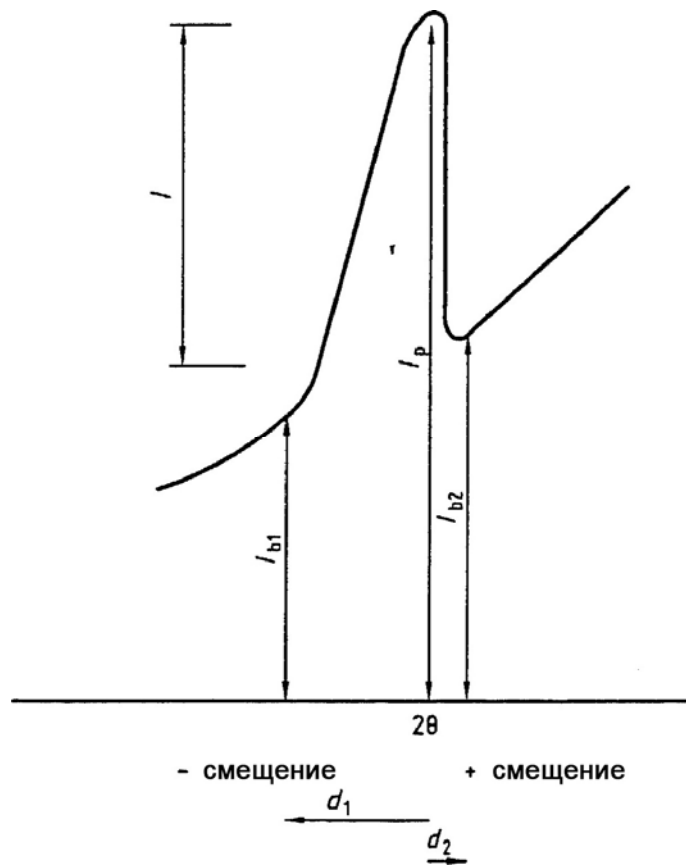


Рисунок 2. Интенсивность и скорректированный фон

6.3 Расчетное время

Минимальное расчетное время – это время необходимое для достижения погрешности чистого счёта $(2\sigma\%)_{net}$, которая меньше желаемой точности измерения.

Предположим, что часть погрешности чистого счёта повторяемости $(\sim 4\sigma)$ для этого метода составляет примерно 50%.

Выберите эталонный материал с массовой долей элемента в середине диапазона, указанного в пункте 6.5.1.

$$t = \left(\frac{100}{2\sigma\%} \times \frac{1}{\sqrt{I_p} - \sqrt{I_b}} \right)^2, \quad (4)$$

где

t – общее расчетное время пиков и фона;

I_p – измеренная пиковая интенсивность, выражающая количество регистраций счетчика в секунду;

I_b – фоновая интенсивность, выражающая количество регистраций счетчика в секунду;

$2\sigma\%$ - относительная погрешность, выраженная в процентах, со степенью вероятности 95%.

Для Na относительную погрешность $2\sigma\%$ возьмите равной 2%. Для других элементов для $2\sigma\%$ возьмите 1%.

Для этого уравнения необходимо, чтобы распределение расчетного времени в пике и фоне выразалось ниже приведённым уравнением.

$$\frac{t_p}{t_b} = \sqrt{\frac{I_p}{I_b}}, \quad (5)$$

где

t_p – это расчетное время пика;

t_b – это расчетное время фона;

ПРИМЕЧАНИЕ. Рекомендуются дополнительные проверки, например, контрольные образцы, которые будут зависеть от уравнения возраста и состояния. Описание дано в пункте 6.4.1.

6.4 Определение отклонения с помощью контрольных образцов

6.4.1 Определение отклонения

Любое отклонение скорости счёта может быть обнаружено контрольным эталоном во время калибрования и во время измерения неизвестных образцов.

Вычислите фактор отклонения f_d для каждого элемента из соотношения

$$f_d = \frac{I_l}{I_n}, \quad (6)$$

где

I_l - интенсивность контрольного образца во время процесса калибрования;

I_n – интенсивность контрольного образца во время измерения неизвестных образцов.

Если фактор отклонения находится вне диапазона повторяемости (смотри пункт 7.1), значит, произошло значительное отклонение или случилась неполадка в рентгеновском оборудовании.

6.4.2 Выбор и подготовка контрольных образцов

Используйте контрольный образец, подготовка которого описана ниже, или эталонный образец (RS) с соответствующими массовыми долями для всех элементов.

Контрольные образцы готовятся в медных чашках в соответствии с размерами имеющегося держателя образца, как показано на рисунке 1.

Отберите соответствующие компоненты для контрольного образца, взвесьте их в нужных пропорциях, тщательно перемешайте и расплавьте при температуре 1200 °C в кристаллизаторе - (Pt + 5 % Au) (типовой рецепт дан в Таблице 2).

Охладите, раскрошите расплав и расплавьте снова. Повторите этот процесс ещё раз и в конце, размелите на фрезе качающегося диска. Насыпьте порошок тонким слоем в медную чашку и нагревайте его на газовой горелке до тех пор, пока порошок не размякнет и не прилипнет к меди. Повторяйте этот процесс до тех пор, пока в медной чашке не образуется слой толщиной 0,5 мм. Типовой рецепт для контрольных эталонов показан в Таблице 2. Подходящее количество 5 г.

Таблица 2. Типовой контрольный рецепт

	S	V	Ni	Na	Ca	Al	Fe	Si
Li ₂ B ₄ O ₇	K ₂ SO ₄	V ₂ O ₅	NiO	Na ₂ CO ₃	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
90 %	8 %	0,3 %	0,3 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,3 %	0,3 %

Желательно, чтобы контрольный образец давал интенсивности выше, чем испытываемые образцы.

Результаты получаются лучше, когда массовые доли различных элементов выбираются таким образом, чтобы отношение контрольных интенсивностей к средним интенсивностям, измеренных с помощью калибровочных эталонов, были 10 к 20.

Возьмите контрольный образец, как описано выше, или соответствующий эталонный образец, используемый как контрольный, и подготовьте его, как описано в пункте 5.2.

После калибровки для определения номинальной массовой доли, протестируйте однородность контрольного эталона.

Если фактическое значение контрольного эталонного образца находится за пределами диапазона повторяемости (смотри пункт 7.1) при анализе неизвестных образцов, проанализируйте новый эталонный образец. Если результаты превышают допуск массовой доли элементов, повторите калибровку оборудования.

6.5 Калибровка

6.5.1 Выбор эталонного материала

Заверенные эталонные материалы отбираются для охвата диапазона примесей, представленных в Таблице 3.

Таблица 3. Диапазон массовой доли эталонных материалов

	S	V	Ni	Na	Ca	Al	Fe	Si
	%	мкг/г	мкг/г	мкг/г	мкг/г	мкг/г	мкг/г	м
Диапазон массовой доли	0,5 к 5	20 к 500	20 к 500	20 к 200	20 к 200	20 к 500	20 к 500	20 к 500

Заверенные калибровочные эталоны должны быть заверены межлабораторным тестированием в соответствии с химическими методами.

Подготовьте эти эталонные материалы, как описано в пункте 5.2.

Сера обладает эффектом впитывания, поэтому для учета этого эффекта должны быть в наличии эталонные материалы, показывающие высокие или низкие массовые доли элемента и с высоким или низким содержанием серы.

6.5.2 Вычисление калибровочной кривой

На графике калибровки (смотри пример на рисунке 3) дана чистая скорость счёта (I) или относительная скорость счёта (контрольный образец) по оси y , а химическая массовая доля (w) по оси x . Кривая калибровки задается наклоном кривой S (S представляет аналитическую чувствительность). Точка пересечения кривой с осью y (точка I_b) является фоновой скоростью счёта при нулевой массовой доле. Кривая калибровки может быть представлена математически следующей формулой:

$$I = S \cdot w + I_b, \quad (7)$$

Так как скорость счёта измеряется, а массовая доля вычисляется, то для удобства эту формулу можно переписать следующим образом:

$$w = D + E \cdot I, \quad (8)$$

где

$$D = -I_b / S,$$

$$E = S^{-1}.$$

Внесите коррективы для эффекта адсорбции, используя модель Ди Джонга или любые другие соответствующие модели, например, модель Траилл-Лачанса.

Все исправления в модели Ди Джонга основаны на массовых долях. Для этой модели требуется более точная кривая калибровки для образцов, где присутствуют как эффект адсорбции, так и эффект увеличения. Математическое выражение этой модели дается следующей формулой:

$$w(i) = D(i) + E(i) \cdot I(i) \cdot \left(1 + \sum_j \frac{\alpha(i, j) \cdot w(j)}{100} \right), \quad (9)$$

где

$w(i)$ – массовая доля, выраженная в процентах от массы или мкг/г i -го элемента;

$D(i)$ – массовая доля i -го элемента для $I(i)=0$;

$E(i)$ – постоянная калибровки, определяющая обратный наклон кривой калибровки для i -го элемента;

$I(i)$ – чистая скорость счёта для i -го элемента;

$\alpha(i, j)$ – константа, представляющую матричную поправку влияния j -го элемента на i -й элемент;

$w(j)$ – массовая доля, выраженная в процентах от массы или мкг/г j -го элемента.

Во время регрессивного анализа α -фактор может быть вычислен для получения эмпирической α .

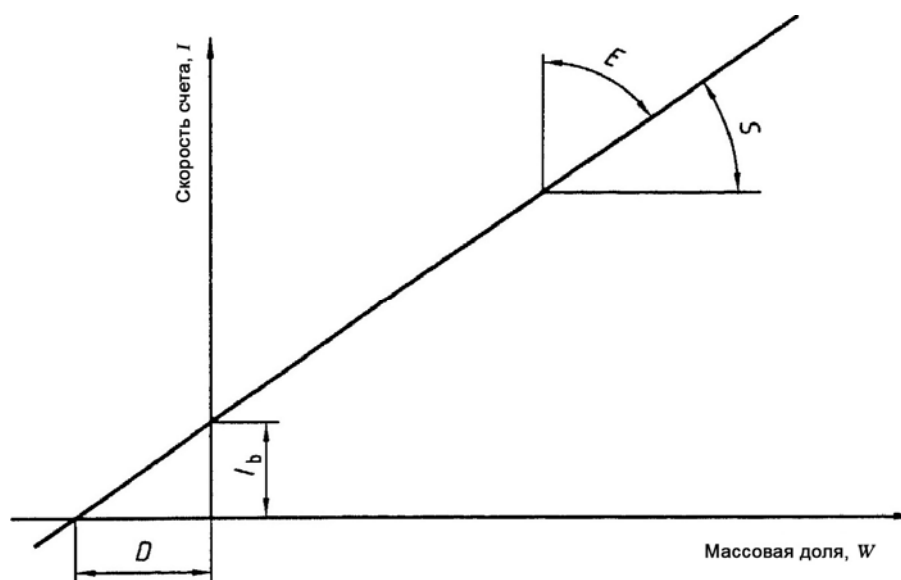


Рисунок 3. График калибровки

6.6 Анализ неизвестных образцов

Проанализируйте неизвестные образцы, как описано в пунктах 6.1 и 6.3, и определите массовые доли каждого элемента, используя уравнения из пункта 6.5.2.

7 Выражение результатов

Выразите содержание серы в процентах от массы и других элементов в микрограммах на грамм (мкг/г).

8 Точность

Точность данных представлена в таблице 4 для среднего диапазона массовых долей, указанных в пункте 6.5.

Таблица 4. Точные данные для элементов.

	Na	Другие
Повторяемость	5 % отн.	2 % отн.
Воспроизводимость	10 % отн.	5 % отн.
отн. = относительный		

9 Отчёт об испытании

Отчёт об испытании должен содержать следующую информацию:

- а) полную идентификацию испытываемого образца;
- б) ссылку на этот международный стандарт, то есть ISO 12980;
- в) результаты испытания и используемые методы выражения;
- г) любые необычные особенности, замеченные во время определения;
- д) любая операция, не включённая в этот международный стандарт или в международный стандарт, на который сделана ссылка, или операция, считающаяся как дополнительная.

ⁱ В отечественной литературе этот закон именуется законом Вульфа-Брэгга (Шумиловский Н. Н., Бетин Ю. П., Верховский Б. И., Калмаков А. А., Мельцер Л. В., Овчаренко Е. Я. Радиоизотопные и рентгеноспектральные методы (Физические и физикохимические методы контроля состава и свойств вещества). – Под общ. ред. акад. АН Киргизской ССР Н. Н. Шумилова. – М. – Л.: издательство «Энергия», 1965.). Используется для разложения излучения в спектр с помощью кристаллов. – Прим. пер.

ⁱⁱ Правильнее эта фраза выглядела бы так: θ – угол между падающим рентгеновским лучом и плоскостями кристалла. – Прим. пер.