

# EDX 分析水泥助磨剂中 Cl 元素

EDX-051

**摘要：**水泥助磨剂能显著提高磨机产量、提高产品质量并降低粉磨电耗。而助磨剂中常用氯盐成分却是混凝土中钢筋锈蚀的重要因素。因此，在水泥国家标准 GB 175-2007 中规定，水泥粉磨时允许加入助磨剂，其加入量应不超过水泥质量的 0.5%，水泥中氯离子含量应不大于 0.06%。本文使用能量色散型 X 射线荧光光谱对液体助磨剂中 Cl 元素进行了分析，该方法快捷方便，可以作为化学分析的替代方法使用。

**关键词：**能量色散型 X 射线荧光光谱 水泥助磨剂 氯

水泥助磨剂是一种改善水泥粉磨效果和性能的化学添加剂，能大幅度降低粉磨过程中形成的静电吸附包球现象，也能显著改善水泥流动性，从而降低粉磨能耗。作为一种化学添加剂，助磨剂还能改善水泥颗粒分布并激发水化动力，从而提高水泥早期强度和后期强度。

常见水泥助磨剂有液体和粉体两种，都能显著地提高磨机产量、提高产品质量或降低粉磨电耗。粉体助磨剂的组分常有：元明粉、工业盐、粉煤灰、三乙醇胺、粉体助磨剂母液等。液体水泥助磨剂的组分常有：液体助磨剂母液、三乙醇胺、聚合多元醇类、脂肪酸钠、氯化钙、氯化钠、醋酸钠、硫酸铝、甲酸钙、木钙、木钠等。工业盐，尤其氯盐在各种助磨剂中均被大量使用。然而另一方面，氯离子又是混凝土中钢筋锈蚀的重要因素。由于钢筋锈蚀是混凝土破坏的主要形式之一，所以，各国对水泥中的氯离子含量都作出了相应限定。

氯离子的来源主要是原料、燃料、混合材料和外加剂，但由于熟料煅烧过程中，氯离子大部分在高温下挥发而排出窑外，残留在熟料中的氯离子含量极少。如果水泥中的氯离子含量过高，其主要原因是掺加了混合材料和外加剂（如：工业废渣、助磨剂等）。因此，在水泥国家标准 GB175-2007 中规定，水泥粉磨时允许加入助磨剂，其加入量应不超过水泥质量的 0.5%，水泥中氯离子含量应不大于 0.06%。

目前水泥中氯离子的分析按 GBT176-2017 进行，包括基准方法硫氰酸铵容量法，两种代用方法电位滴定法和离子色谱法。这些化学方法均需要使用大量化学试剂，并对样品进行前处理，过程复杂，环境不友好。本文采用岛津 EDX-7000，建立了一种分析助磨剂中氯元素的分析方法，鉴于助磨剂中氯元素以氯盐形式存在，直接测试氯元素可得到氯离子的含有情况。该方法简单方便，测试快捷，可以作为助磨剂中氯离子分析的替代方法使用。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津能量色散型 X 射线荧光光谱仪：EDX-7000

### 1.2 分析条件

靶材：Rh

电压：15kV

电流：auto

光阑：10 mm

测试氛围：大气

积分时间：30s、60s

DT 时间：30%

滤光片：2#

### 1.3 样品前处理

将助磨剂样品装至带有聚丙烯膜的样杯中，放置在样品仓中，直接进行分析。

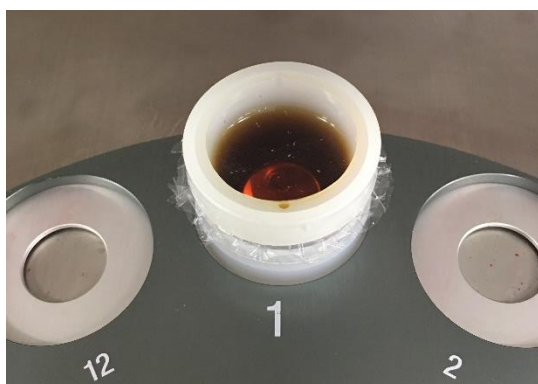


图1 样品测试状态

## ■ 结果与讨论

### 2.1 分析谱图

对待测试样进行定性扫描，所得谱图如图2所示，样品中主要含有Na和Cl元素，以及微量的P、K、Ca和Al等元素。考虑到氯盐和钠盐是液体助磨剂中的常用组分，该定性结果中Cl和Na的分析结果与其常见组成相符。

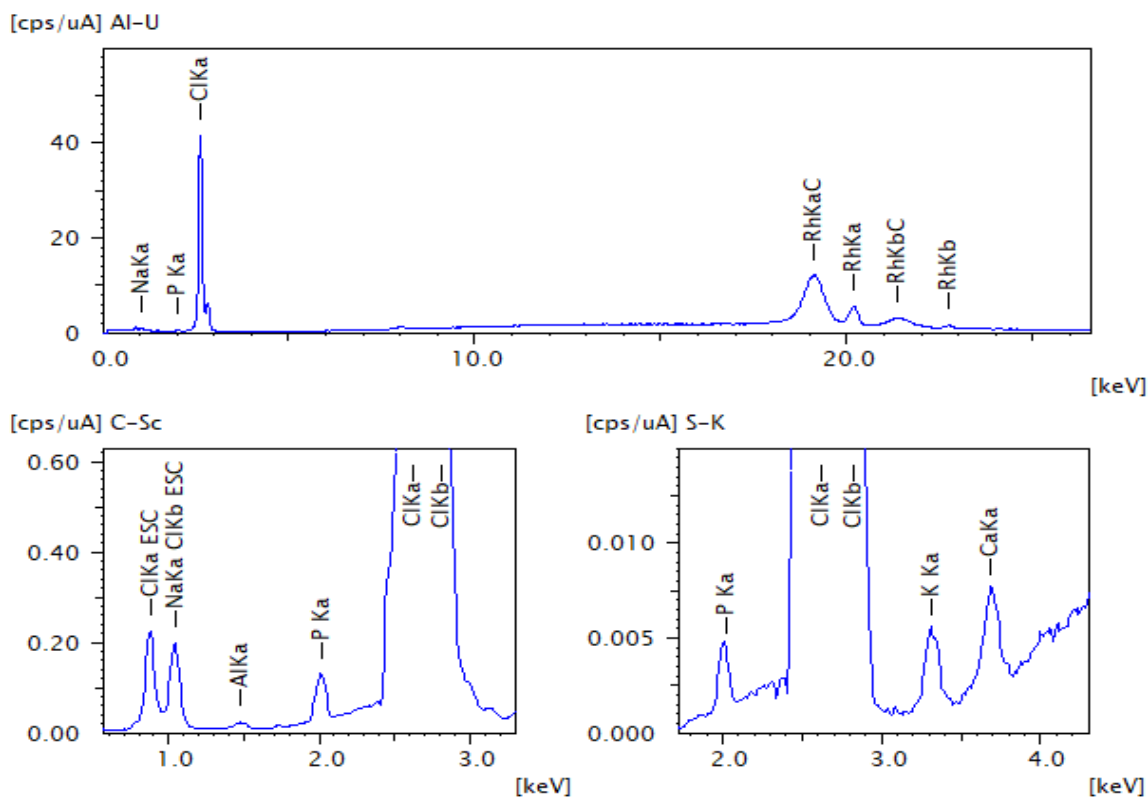


图2 助磨剂试样定性分析谱图

表1 助磨剂试样定性半定量分析结果 (%)

元素	Cl	Na	P	Al	K	Ca	有机质
含量	9.2	7.5	0.116	0.060	0.018	0.012	平衡

## 2.2 标准曲线

以化学分析定值的助磨剂样品为校准样品，建立 Cl 元素分析标准曲线。最初使用 Cl 元素的净峰强度建立曲线，得到的强度趋势为二次曲线，如图 3。由于 Cl 含量达到 10%，过高的浓度使得净强度响应已非线性，因此尝试采用内标修正法建立标准曲线如图 4，通过修正高浓度分析物引起的基体变化，标准曲线校正效果十分理想，相关系数为 0.9996。

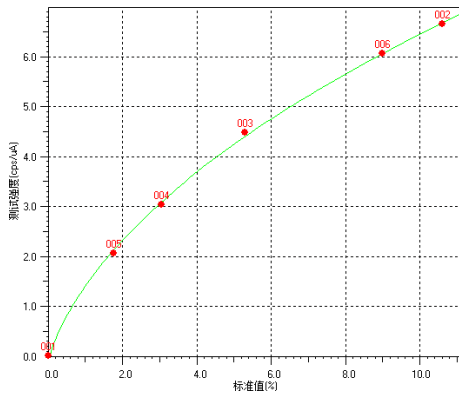


图 3 Cl 元素净强度标准曲线

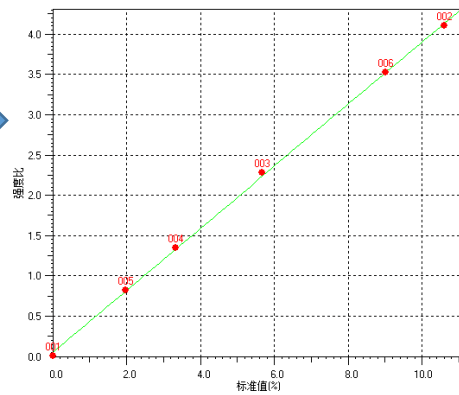


图 4 Cl 元素内标修正标准曲线

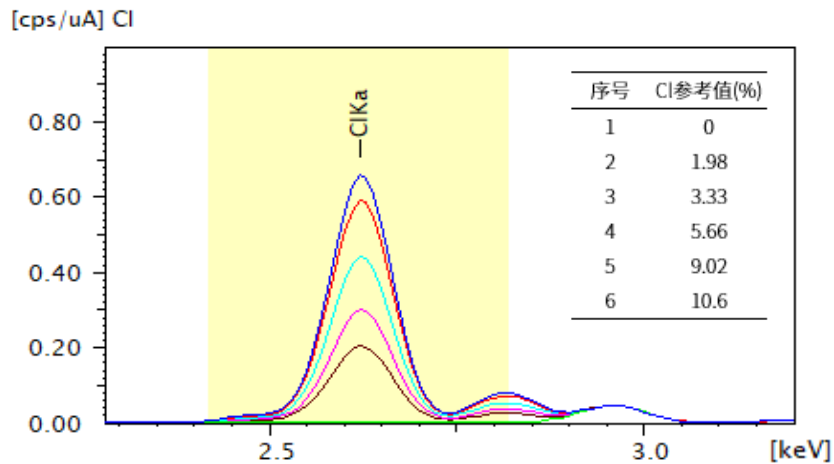


图 5 标准曲线样品 Cl 测试谱图和参考值

## 2.3 重复性实验

取助磨剂试样进行十次重复分析，考察方法重复性，结果如表 2 所示。

表 2 助磨剂试样的重复性结果 (%)

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cl	8.643	8.635	8.634	8.648	8.626	8.697	8.648	8.642	8.657	8.671
标准偏差					0.021					
平均值					8.650					
RSD(%)					0.243					

## 2.4 其它类助磨剂分析

水泥企业所使用的助磨剂均为根据自身产品特点而配制，配方不公开。由于标准的限制，以及对产品安全性的考虑，部分不使用氯盐或使用量较低的助磨剂逐渐开始应用。本次实验中未能获得 Cl 含量较低的助磨剂，为了考察本方法对该类助磨剂的分析，我们用聚乙烯塑胶材质（PE）的微量 Cl 参考样品建立了校准曲线来代替分析助磨剂中低含量 Cl 元素，如图 6。以空白样品重复测试的标准偏差评价得到 Cl 检出限为 6.7 ppm。聚乙烯为有机材料，与液体助磨剂以有机多元醇为主的材质相近，因此该方法可供液体助磨剂中微量 Cl 的分析参考。

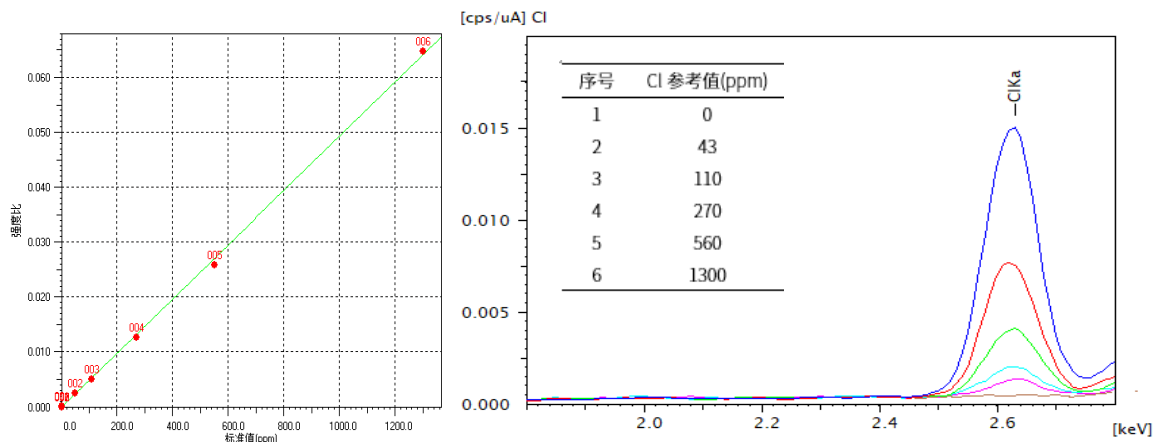


图 6 PE 中微量 Cl 的标准曲线、测试谱图和参考值

## ■ 结论

本方法采用岛津 EDX-7000 检测水泥助磨剂中 Cl 元素，在 2~10 % 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数在 0.999 以上，对中间浓度试样进行十次重复分析 RSD 为 0.24%。考虑到助磨剂配方种类多样，为兼顾氯盐使用量较低的助磨剂的分析需求，以类似材质的微量 Cl 参考样品评估了微量 Cl 的分析效果，可得到较好的检出限。该方法方便快捷，无需使用有机溶剂或前处理，能够替代化学法对助磨剂中 Cl 进行分析。

岛津应用云

