

# X 射线荧光法测定水泥用铁质原料

## MXF-008

**摘要：**参考国家标准《GBT 6730.62-2005 铁矿石 钙、硅、镁、钛、磷、锰、铝和钡含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》和商检系统标准《SNT 0832-1999 进出口铁矿中铁、硅、钙、锰、铝、钛、镁和磷的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》，利用岛津 MXF-2400 波长色散 X 射线荧光光谱仪，使用混合熔剂与水泥用铁质原料高温熔融成玻璃片样品，建立水泥用铁质原料常规元素的分析方法，并评价了该方法的短期精度和准确度；用此方法分析水泥用铁质原料样品，简便快速，准确度高、精度高，能满足水泥用铁质原料样品日常检测的需要。

**关键词：**MXF 波长色散荧光仪 玻璃熔片法 水泥用铁质原料

水泥用铁质原料作为水泥生料的一种配料，其占比能够达到 5% 的配比，其成分准确与否直接影响水泥熟料的成分和性能，所以准确检测水泥用铁质原料的成分至关重要！其检测主量元素  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、全 S、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  等。传统的化学分析方法已无法满足快节奏生产需求，目前企业普遍采用波长色散 X 荧光光谱法对铁质原料进行检测，来满足生产工艺要求。

铁质原料种类多样、结构复杂，通常粉末压片法无法达到分析准确度的要求，为解决此难题，本方法采用特殊处理工艺，将铁质原料样品与专用熔剂按一定比例混匀后，高温熔融制成玻璃熔片，建立玻璃熔片工作曲线，解决了矿物结构、颗粒度效应对分析结果的影响，其准确度可以满足生产工艺的要求。经实验验证，各元素测定结果的相对标准偏差 (RSD, n=11) 在 0.04%~4.5% 之间，方法操作简单、快速准确、稳定性好、低成本、易于掌握。



## 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 MXF-2400 多道同时型 X 荧光光谱仪

TNRY-01C 型全自动熔样炉

### 1.2 分析条件

仪器工作条件见表 1。

表 1 仪器工作条件

元素	分析	电压 /KV	电流 /mA	分光晶体	探测器	PHD	测量时间 /s
TFe	K $\alpha$	40	70	LiF	Ar Multitron	15-160	40
$\text{SiO}_2$	K $\alpha$	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-120	40
CaO	K $\alpha$	40	70	LiF	Ne Multitron	20-100	40

MgO	K $\alpha$	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	30-115	40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K $\alpha$	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	25-125	40
S	K $\alpha$	40	70	NaCl	Ne Exatron(Be)	35-115	40
TiO <sub>2</sub>	K $\alpha$	40	70	LiF	Ar Exatron	15-100	40
K <sub>2</sub> O	K $\alpha$	40	70	LiF	Ar Exatron	25-115	40
Na <sub>2</sub> O	K $\alpha$	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	25-100	40

### 1.3 熔样程序设置

炉温设置 1050 °C，前静置时间 120 s，炉体摆动时间 720 s，后静置时间 10 s。

### 1.4 试剂

1.4.1 四硼酸锂，优级纯。使用前 105°C 烘干，放干燥器中冷却。

1.4.2 碳酸锂，优级纯。使用前 105°C 烘干，放干燥器中冷却。

1.4.3 碘化铵，分析纯。使用前配制成 30% 水溶液使用。

### 1.5 熔样方法

准确称取四硼酸锂 6.000 克，碳酸锂 1.000 克，试样 0.6000 克，瓷坩埚混合均匀，转移至铂黄坩埚内，加入碘化铵（1.4.4）5~8 滴，放入已恒温至 1050°C 的熔样炉内，采用自动熔样程序完成样品熔融，程序结束后，取出坩埚，迅速转移到成型模具中，样品自然冷却后成型为玻璃片，做好编号标记备测。请参照下图（样品制备成待测玻璃片过程）。



## ■ 结果讨论

### 2.1 标准样品

根据水泥用铁质原料 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量比较低的特殊性，本方法选用低品位铁矿石标样、高岭土、粘土等标样配制系列梯度标样，建立工作曲线。相关标准样品化学成分见表 2

表 1 仪器工作条件

标样编号	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
GBW03103	5.83	70.22	13.99	3.404	1.939	0.695	2.634	1.907	0.028
GBW03102a	0.43	58.86	34.35	1.974	0.091	0.033	1.261	2.796	0.025
GBW03104	6.38	72.66	15.47	0.23	0.699	0.71	3.924	0.209	0.029
GBW03114	0.48	90.07	5.51	0.342	0.161	0.103	2.081	1.096	0
GBW03121	0.57	61.95	35.67	0.059	0.136	0.784	0.386	0.017	0.602
P-1	7.50	9.38	0.509	71.97	9.45	0.026	0.247	0	0.369
P-2	14.72	20.11	0.486	50.93	12.32	0.03	0.144	0.016	0.199
P-3	21.91	25.81	0.411	40.77	9.89	0.025	0.115	0.012	0.162
P-4	25.82	9.43	1.75	49.19	12.04	0.237	0.117	0.013	0.481

P-5	23.05	10.03	1.01	51.99	12.55	0.052	0.269	0.11	0.532
P-6	19.87	21.12	3.94	42.45	7.76	0.263	0.841	0.455	0.377
P-7	15.92	27.37	5.60	38.48	7.53	0.407	0.995	0.587	0.276
P-8	24.44	25.63	5.93	33.83	5.92	0.318	0.961	0.539	0.162
P-Si-1	2.332	62.76	27.18	1.191	0.743	0.729	2.123	0.657	0.388
P-Si-2	4.1	63.97	18.91	2.323	1.35	0.678	4.356	1.297	0.178

## 2.2 工作曲线

用选定标样按本方法条件建立工作曲线，曲线线性良好，部分主要元素工作曲线见下图：

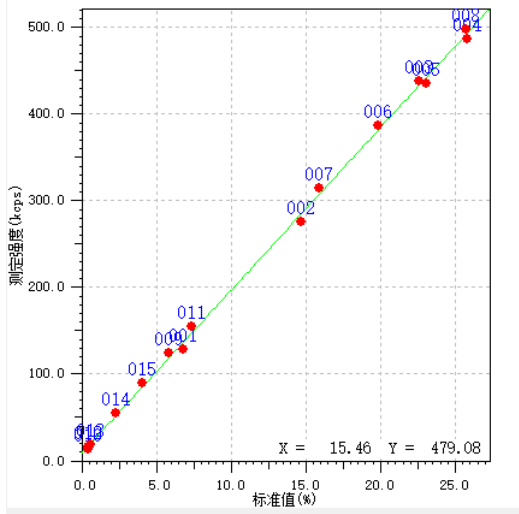


图 1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 元素工作曲线

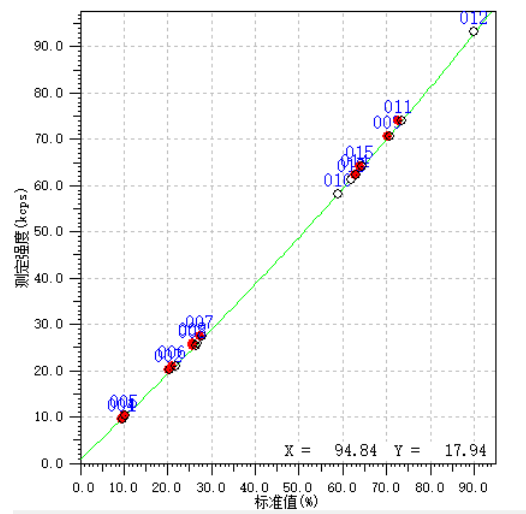


图 2 SiO<sub>2</sub> 元素工作曲线

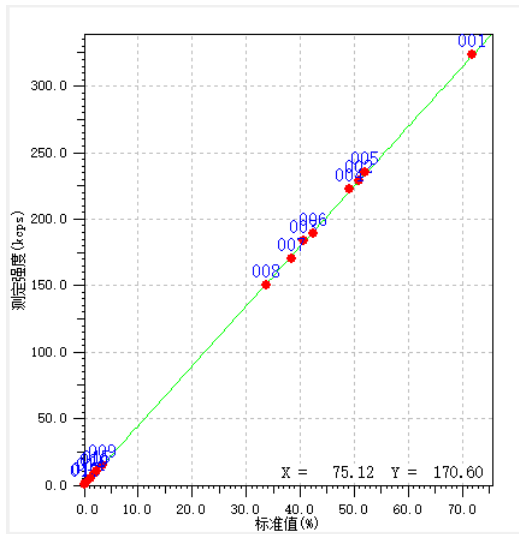


图 3 CaO 元素工作曲线

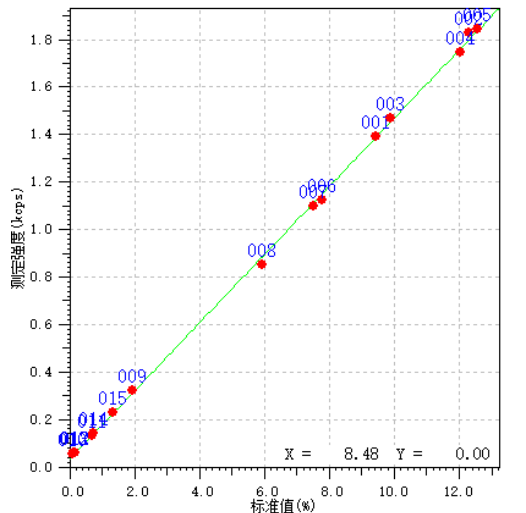


图 4 MgO 元素工作曲线

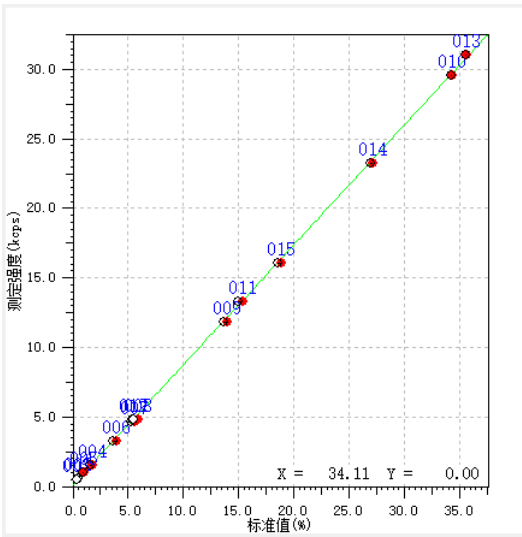


图 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 元素工作曲线

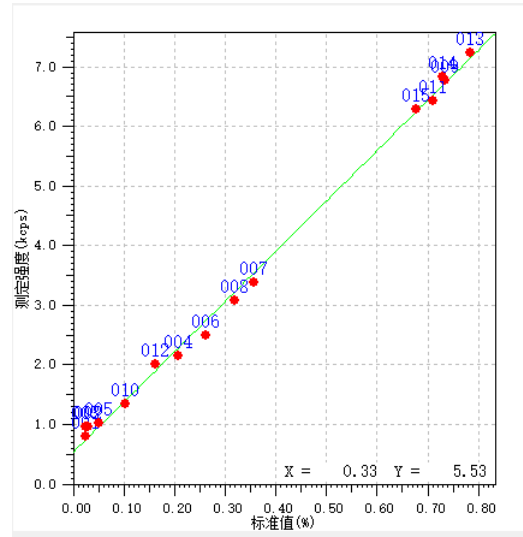


图 6 TiO<sub>2</sub> 元素工作曲线

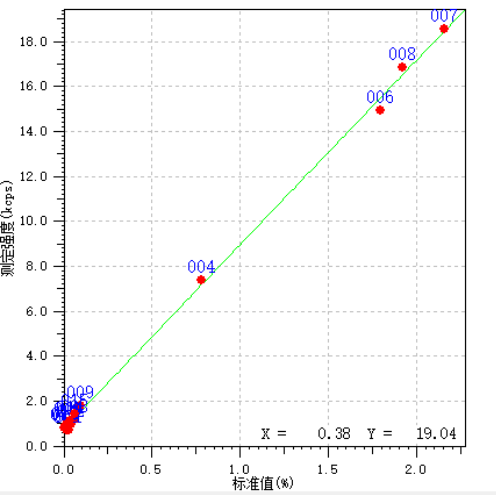


图 7 MnO 元素工作曲线

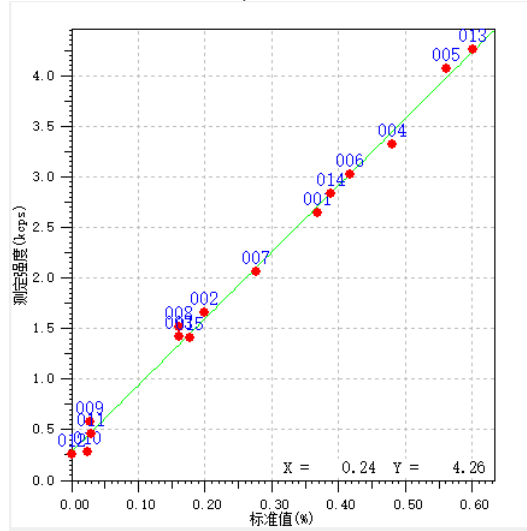


图 8 SO<sub>3</sub> 元素工作曲线

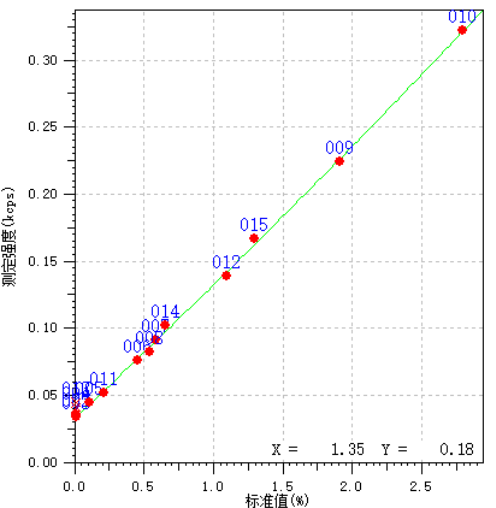


图 9 Na<sub>2</sub>O 元素工作曲线

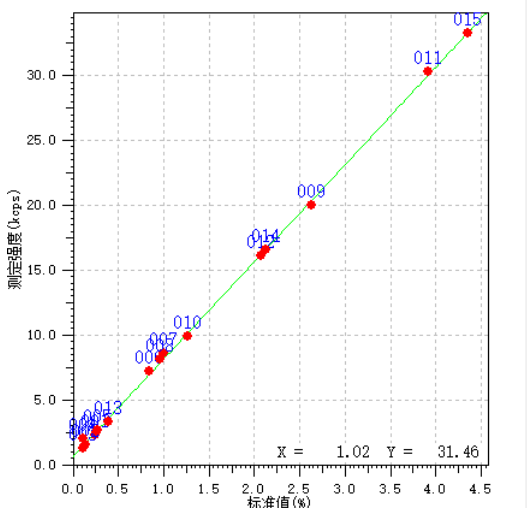


图 10 K<sub>2</sub>O 元素工作曲线

## 2.3 测试数据

2.3.1 精度测试 选用铁质原料样品作为验证样，动态连续测试 11 次，统计标准偏差和相对标准偏差，见下表：

表 3 方法精度试验结果 (%)

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
N=1	17.98	20.54	4.67	43.27	8.92	0.69	0.39	0.23	0.26
N=2	17.99	20.54	4.65	43.30	8.82	0.69	0.39	0.23	0.25
N=3	18.00	20.55	4.65	43.32	8.95	0.69	0.39	0.23	0.25
N=4	17.99	20.52	4.65	43.26	8.86	0.69	0.39	0.23	0.25
N=5	17.99	20.51	4.64	43.28	8.94	0.69	0.39	0.23	0.25
N=6	17.98	20.54	4.67	43.25	8.84	0.69	0.39	0.23	0.28
N=7	17.99	20.51	4.64	43.29	8.93	0.69	0.39	0.23	0.27
N=8	17.99	20.53	4.64	43.32	8.90	0.69	0.39	0.23	0.27
N=9	17.99	20.55	4.66	43.30	8.96	0.69	0.39	0.23	0.24
N=10	17.99	20.51	4.65	43.31	8.88	0.69	0.39	0.23	0.26
N=11	17.99	20.52	4.65	43.30	8.92	0.69	0.39	0.23	0.24
Ave	17.99	20.53	4.65	43.29	8.90	0.69	0.39	0.23	0.26
R	0.020	0.048	0.039	0.073	0.143	0.004	0.001	0.005	0.037
SD	0.005	0.018	0.012	0.023	0.046	0.001	0.000	0.001	0.012
RSD	0.036	0.088	0.267	0.054	0.517	0.138	0.210	0.626	4.507

2.3.2 重复性测试 选用铁质原料同一样品作为验证样，同样操作熔片三块，参考水泥国标《GB/T 176-2017 水泥化学分析方法-X 荧光光谱分析法》统计方法的重复性，三块平行样品的测试结果极差 R 值远小于 GB/T 176-2017 的重复性要求，见下表：

表 4 方法重复性测试结果 (%)

样品名称	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
SN-Fe-1	18.241	20.488	4.402	43.618	8.834	1.020	0.392	0.217	0.235
SN-Fe-2	18.212	20.543	4.309	43.589	8.826	0.998	0.397	0.195	0.251
SN-Fe-3	18.195	20.488	4.308	43.670	8.855	0.995	0.356	0.215	0.210
平均值	18.216	20.506	4.339	43.626	8.838	1.021	0.382	0.209	0.232
R 值	0.046	0.056	0.094	0.081	0.029	0.025	0.041	0.022	0.041
GB/T 176-2017 重复性	0.15	0.20	0.20	0.15	0.15	0.05	0.15	0.10	0.05

## 结论

水泥铁质原料经与混合熔剂混合高温熔融制成玻璃熔片，使用岛津 MXF-2400 多道同时型 X 荧光光谱仪分析，该方法的工作曲线线性良好，方法精密度高、重复性好。该分析方法准确、可靠、分析速度快，可以满足水泥厂的生产需求，为水泥铁质原料中主量元素的分析，提供有效、可靠的检测手段。

注：参考文献

1、GBT 6730.62-2005 铁矿石 钙、硅、镁、钛、磷、锰、铝和钡含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法

- 2、SNT 0832-1999 进出口铁矿中铁、硅、钙、锰、铝、钛、镁和磷的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法
- 3、ISO 9516:1992 铁矿石—硅、钙、锰、铝、钛、镁、磷、硫和钾含量的测定 X 射线荧光光谱法
- 4、GB/T 10332.1 铁矿石 取样和制样方法
- 5、GB/T 6730.1 铁矿石化学分析方法
- 6、GB/T 176-2017 水泥化学分析方法 -X 荧光光谱分析法