

# X 射线荧光法测定水泥用硅质原料

## MXF-012

**摘要：**使用岛津 MXF-2400 波长色散型 X 射线荧光光谱法对硅质耐火材料进行了定量分析，使用混合熔剂与水泥用硅质原料（粘土、砂岩）高温熔融成玻璃片样品，建立一种方便快捷的水泥用硅质原料（粘土、砂岩）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硅质原料样品，简便快速，准确度高、精度高，能满足水泥用硅质原料（粘土、砂岩）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 水泥用硅质原料 粘土砂岩

水泥用硅质原料是指以二氧化硅为主要成分的耐火材料类材料，属于酸性耐火材料。

水泥用硅质原料作为水泥生料的一种配料，其占比能够达到 5~6% 的配比，其成分准确与否直接影响水泥生料和熟料的成分和性能，所以准确检测水泥用硅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 荧光光谱法对硅质原料进行检测，来满足生产工艺要求。

硅质原料种类繁多、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，本分析方法对水泥用硅质原料采用将硅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，建立玻璃熔片法标准工作曲线，解决了样品的矿物结构、

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。经测试实验结果验证，各元素测定结果的相对标准偏差 (RSD, n=11) 在 0.03%~5.5% 之间，方法操作简单、快速准确、稳定性好、低成本、易于掌握、是一种方便快捷的水泥用硅质原料的 X 射线荧光定量分析方法。



## ■ 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
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	K $\alpha$	40	70	LiF	Ar Multitron	15-165	40
$\text{SiO}_2$	K $\alpha$	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-125	40
$\text{CaO}$	K $\alpha$	40	70	LiF	Ne Multitron	20-110	40
$\text{MgO}$	K $\alpha$	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	25-115	40
$\text{Al}_2\text{O}_3$	K $\alpha$	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-125	40
$\text{SO}_3$	K $\alpha$	40	70	NaCl	Ne Exatron(Be)	30-125	40
$\text{TiO}_2$	K $\alpha$	40	70	LiF	Ar Exatron	15-105	40
$\text{K}_2\text{O}$	K $\alpha$	40	70	LiF	Ar Exatron	25-125	40
$\text{Na}_2\text{O}$	K $\alpha$	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	20-110	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。

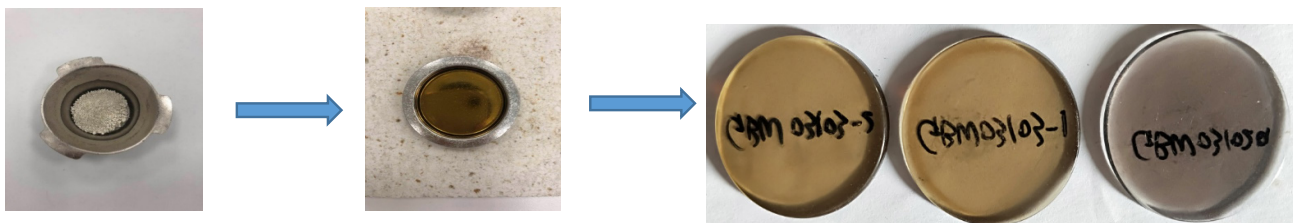
### 1.4 试剂

1.4.1 混合熔剂 (无水四硼酸锂 67%+ 偏硼酸锂 33%)，优级纯。

1.4.2 溴化铵，分析纯；使用前配制成 30% 水溶液使用。

### 1.5 熔样方法

准确称取混合熔剂 (67:33)6.000 克，试样 0.6000g( 根据烧失量进行折算称量 )，在瓷坩埚混合均匀，转移至铂黄坩埚内，加入溴化铵 (1.4.2) 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，自然冷却成型为玻璃片，做好样品编号标记备测。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

根据水泥用硅质原料的特点，本方法选用不同含量的硅质类、铝质类、耐火材料类标样、高岭土、粘土等国家标样，进行配制出系列梯度标样，建立工作曲线。相关硅质原料用标准样品化学成分见表 2。

表 2 标样化学成分 (%)

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
GBW03101a	11.84	55.92	0.145	0.51	29.39	0.783	0.884	0.07	
GBW03102a	0.39	58.86	1.974	0.09	34.35	0.033	1.261	2.8	
GBW03103	5.269	70.22	3.404	1.939	13.99	0.695	2.634	1.907	
GBW03112	0.093	98.75	0.077	0.066	0.84	0.02	0.061	0.021	
GBW03113	0.211	96.08	0.171	0.098	2.37	0.036	0.672	0.251	
GBW03114	0.483	90.07	0.342	0.161	5.51	0.103	2.081	1.096	
GBW03116	0.192	66.83	0.767	0.054	18.79	0.048	9.683	3.722	
GBW03122	1.022	52.39	0.188	0.08	45.44	0.459	0.058	0.081	
GBW03124	1.532	62.11	0.533	0.133	20.54	0.123	5.183	9.188	
GBW03125	0.888	39.42	5.98	0.92	29.67	0.14	4.72	12.59	
GBW03126	2.052	70.72	0.18	0.092	24.95	0.741	0.402	0.36	
GBW03127	0.235	75.1	0.07	0.044	23.7	0.192	0.03	0.046	
GBW03133	1.183	8.19	0.241	0.211	85.32	3.771	0.441	0.08	
GBW03134	0.1	68.21	0.482	0.015	19.69	0.054	0.098	11.301	
P-1	4.15	19.6	0.07	0.18	75.25	0.28	0.31	0.17	
P-2	0.28	51.13	1.51	0.19	34.14	0.06	7.24	4.62	
P-3	0.84	35.54	3.22	0.53	44.19	1.21	4.43	7.06	

P-4	6.1	30.06	0.19	0.34	59.95	2.19	0.63	0.08
WK08701	6	45.29	3.26	37.59	3.67	0.198		0.007
YSBC28795-2018	8.96	44.99	1.78	41.66	1.73	0.019		0.003
GBW07873	8.12	43.97	0.56	45.65	1.04	0.022		0.049
GBW07874	5.3	39.77	7.2	30.76	15.55	0.036		0.027

## 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，工作曲线见下图：

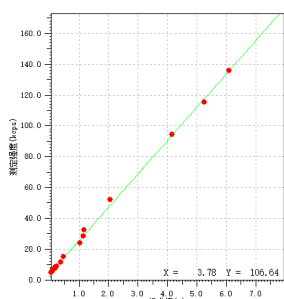


图 1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 元素工作曲线

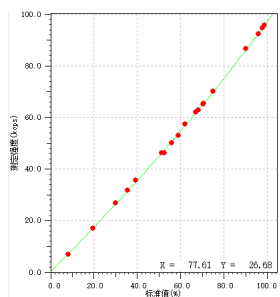


图 2 SiO<sub>2</sub> 元素工作曲线

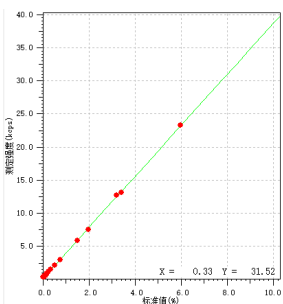


图 3 CaO 元素工作曲线

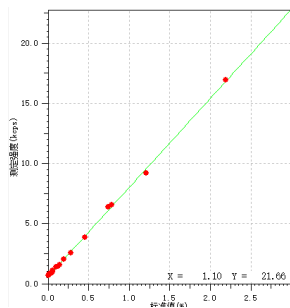


图 6 TiO<sub>2</sub> 元素工作曲线

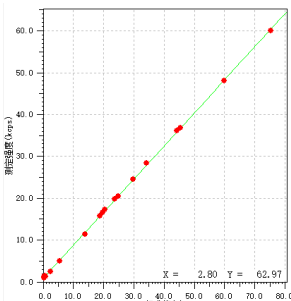


图 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 元素工作曲线

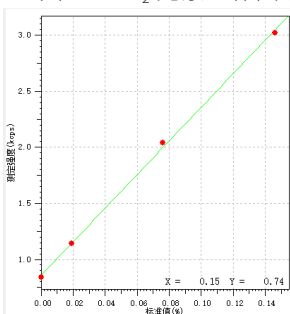


图 8 SO<sub>3</sub> 元素工作曲线

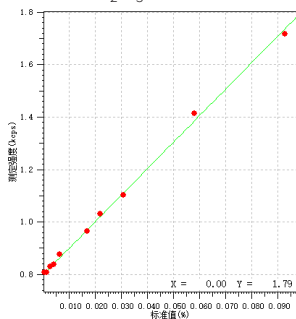


图 7 MnO 元素工作曲线

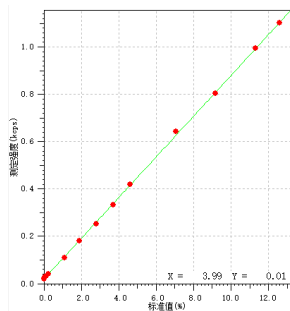


图 13 Na<sub>2</sub>O 元素工作曲线

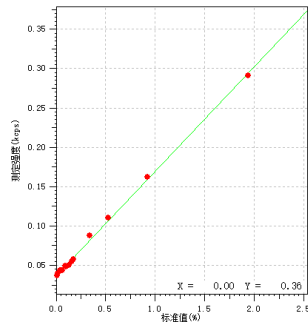


图 4 MgO 元素工作曲线

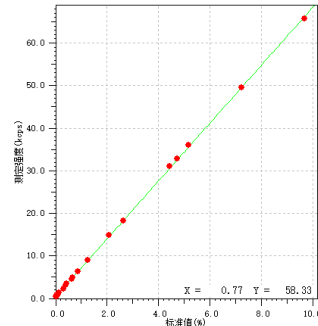


图 10 K<sub>2</sub>O 元素工作曲线

### 2.3 测试数据

2.3.1 精度测试 选用水泥用硅质原料样品作为验证样，动态连续测试 11 次，统计标准偏差 SD 和相对标准偏差 RSD，见下表：

表 3 方法精度试验结果 (%) (分析结果未进行烧失量折算)

	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>
N=1	6.17	71.38	14.78	1.20	1.57	0.77	2.54	1.28	0.011
N=2	6.19	71.37	14.76	1.20	1.58	0.77	2.55	1.29	0.010
N=3	6.19	71.34	14.78	1.20	1.59	0.77	2.55	1.29	0.010
N=4	6.16	71.38	14.77	1.20	1.57	0.78	2.55	1.29	0.010
N=5	6.16	71.38	14.80	1.20	1.56	0.78	2.53	1.27	0.010
N=6	6.20	71.34	14.79	1.20	1.58	0.75	2.55	1.27	0.010
N=7	6.20	71.37	14.76	1.21	1.56	0.78	2.55	1.28	0.011
N=8	6.19	71.36	14.76	1.21	1.58	0.77	2.55	1.28	0.009
N=9	6.18	71.37	14.77	1.21	1.58	0.77	2.54	1.27	0.011
N=10	6.19	71.36	14.78	1.20	1.57	0.76	2.55	1.28	0.011
N=11	6.18	71.37	14.77	1.21	1.58	0.78	2.55	1.29	0.010
Ave	6.18	71.37	14.78	1.20	1.57	0.77	2.55	1.28	0.01
R 值	0.039	0.043	0.039	0.015	0.033	0.030	0.020	0.017	0.002
SD	0.013	0.015	0.012	0.005	0.011	0.008	0.006	0.006	0.001
RSD	0.217	0.021	0.083	0.408	0.668	1.077	0.245	0.460	5.26

2.3.2 重复性测试 选用水泥用硅质原料同一样品 (A 粘土和 B 砂岩) 作为验证样，同样的操作方式进行熔片四个，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，四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 (%) (A 粘土 分析结果未进行烧失量折算)

硅质原料	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
A-1	6.262	72.19	1.213	1.618	14.95	2.577	1.301	0.776	0.010
A-2	6.246	72.37	1.212	1.588	14.98	2.590	1.303	0.789	0.009
A-3	6.224	72.25	1.210	1.576	15.00	2.565	1.259	0.788	0.008
A-4	6.302	72.37	1.217	1.607	15.01	2.593	1.288	0.765	0.010
Ave	6.259	72.30	1.213	1.597	14.98	2.581	1.288	0.779	0.009
R	0.078	0.180	0.007	0.042	0.062	0.028	0.044	0.024	0.002
GB176 重复性	0.15	0.20	0.15	0.15	0.20	0.10	0.05	0.05	0.15

表 4 方法重复性测试结果 (%) (B 砂岩 分析结果未进行烧失量折算) 续表

硅质原料	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
B-1	5.431	80.57	4.571	0.617	5.335	1.096	0.159	0.322	0.021
B-2	5.452	80.64	4.595	0.635	5.366	1.093	0.144	0.325	0.022
B-3	5.422	80.50	4.571	0.619	5.332	1.091	0.153	0.328	0.020
B-4	5.451	80.66	4.588	0.622	5.338	1.094	0.160	0.320	0.019
Ave	5.439	80.59	4.581	0.623	5.343	1.094	0.154	0.324	0.020
R	0.030	0.162	0.024	0.018	0.034	0.005	0.017	0.007	0.003
GB176 重复性	0.15	0.20	0.15	0.15	0.20	0.10	0.05	0.05	0.15

## ■ 结论

水泥用硅质原料经与混合熔剂高温熔融制备成玻璃熔片, 使用岛津 MXF-2400 多道同时型 X 荧光光谱仪分析样品, 该方法建立的分析元素标准工作曲线线性良好, 精密度高、重复性好。该分析方法操作方便快捷、结果准确可靠、分析速度快, 可以满足水泥厂生产工艺中质量控制的要求, 为水泥用硅质原料中主量元素的分析, 提供有效、快速、可靠的检测手段。

### 参考文献

- 1、GBT 21114-2007 耐火材料 X 射线荧光光谱化学分析——熔铸玻璃片法
- 2、GB/T 176-2017 水泥化学分析方法 -X 荧光光谱分析法

岛津应用云

