

# 免称量熔融制样 -X 射线荧光光谱法测定 水泥、生料、熟料

MXF-052

**摘要：**以标准样品建立校准曲线，通过增加或减少称样量改变配比，模拟出不同配比对分析结果的影响，利用软件的曲线拟合功能计算出配比影响系数及相应校准曲线。分析试样时无需称量试样和熔剂，仅需取适量样品与熔剂混合，高温熔融制备成荧光分析专用玻璃熔片，利用一系列附加计算方式对结果进行迭代计算，可以获得满意的分析结果。方法使用水泥、生料、熟料进行了数据验证，分析试样的精度良好，分析结果与常规分析方法的一致性良好。

**关键词：**X 荧光 免称量 玻璃熔片 水泥 迭代计算

## 技术特点：

- ❖ 试样及熔剂不需要称量，降低了操作人员的工作强度，提高了工作效率。
- ❖ 玻璃熔片法消除了矿物结构对分析结果的影响，水泥、生料、熟料可以用同一个校准曲线。
- ❖ 利用软件的附加功能实现数据迭代计算，提高了分析结果的准确度。

水泥是以石灰石、粘土、铁矿等为原料，经破碎、配料、磨细制成生料，喂入水泥窑中煅烧成熟料，加入适量石膏（有时还掺加混合材料或外加剂）磨细而成。水泥的质量主要取决于熟料的质量，控制熟料的化学成分，是水泥生产的中心环节之一。在水泥生产过程中需要对生料、熟料成分进行分析，并以分析成分为依据科学合理的调整配料方案，指导熟料生产。综上，生料是源头，熟料是过程，水泥是产品，在整个水泥生产过程中需要对这三大块进行成分把控。生料、熟料、水泥化学成分分析要求的组分通常有CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、SO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O等，X 射线荧光光谱仪是水泥生产常用的分析仪器之一。

波长色散 X 射线荧光光谱仪在水泥行业已经广泛应用，多道同时型 X 射线荧光光谱仪具有环境适应性强、操作简单、稳定性好等优点，特别适合水泥生产工艺中大量样品的分析应用。水泥类样品常用的分析方法有两种，一种是粉末压片法，一种是玻璃熔片法。

粉末压片法快速简单，在水泥行业应用很广，但粉末压片法存在矿物结构、颗粒度等影响，不适用于基体变化较大的样品，当水泥生产中原材料结构复杂，物料来源变化较大时，压片法不适用。粉末样品的玻璃熔片分析方法能够消除样品矿物结构、颗粒结构等基体差异，分析数据准确可靠，因此，玻璃熔片法越来越多的应用到了水泥生产中。

玻璃熔片法是将样品与熔剂按一定比例混合，用专用熔融炉在专用容器中高温熔融制备成荧光分析用玻璃熔片，此过程往往需要准确称量样品与熔剂，操作相对繁琐。为了简化分析方法，我们试验了不用准确称量的熔样方法，通过改变熔剂与试样的配比，模拟出稀释比对分析结果的影响，以标准样品建立分析条件，通过软件计算获得稀释比影响系数以及包含影响系数校正的回归方程，试样分析时利用已知影响系数及回归方程推算试样各组分含量。通过实验验证，水泥、生料、熟料分析结果均良好。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

- X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus；
- 熔样炉：TNRY-01C 型；
- 铂黄坩埚：95% 铂金 5% 黄金，与熔样炉配套使用；

混合熔剂：四硼酸锂 + 偏硼酸锂（67+33）；

脱模剂：30% 碘化铵水溶液；

## 1.2 分析条件

### 1.2.1 熔样炉工作条件

熔样温度：1050℃

炉体转动时间：720 s

前静置时间：120 s

后静置时间：10 s

### 1.2.2 光谱仪工作条件

光管电压：40 kV

测定时间：40 s

光管电流：70 mA

光谱室气氛：真空

元素通道：固定道

光谱室温度：35℃

## 1.3 样品前处理

取适量试样及熔剂于铂黄坩埚内，适当混合搅拌，加入脱模剂 5~8 滴，放入高温熔样炉中，按设定好的程序（1.2.1）熔融制备成荧光分析用玻璃片。制备好的样品要保持清洁，并尽早测试，测试前不要用任何试剂擦拭其表面。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 校准样品

X 射线荧光光谱分析中用于制作校准曲线的校准样品各组分含量范围宜涵盖分析样品的各组分含量范围，当标准样品不能满足需求时可采用配制校准样的方式进行补充。本次试验采用标准样品以及由标样采用不同称样量的方式模拟出不同稀释比的校准样，校准曲线中各组分对应浓度及称样量见表 1。

表 1 校准样各组分浓度 (%) 及称样量 (g)

编号	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	称样量
XRF-1	22.23	64.14	1.75	5.35	3.05	0.40	0.29	2.33	0.06	0.15	0.33	0.7000
XRF-2	21.31	65.17	1.77	5.29	2.93	0.50	0.38	1.91	0.11	0.21	0.31	0.7000
XRF-3	20.67	66.32	1.53	4.57	2.43	0.45	0.30	3.18	0.13	0.08	0.28	0.7000
XRF-4	20.71	66.17	1.37	4.73	2.80	0.54	0.24	2.64	0.40	0.05	0.26	0.7000
XRF-5	20.52	65.99	0.94	5.07	2.99	0.46	0.32	3.02	0.10	0.28	0.25	0.7000
XRF-6	20.71	66.23	1.81	5.02	2.70	0.23	0.26	2.61	0.05	0.19	0.24	0.7000
XRF-7	22.76	64.27	1.03	4.26	4.11	0.35	0.17	2.42	0.06	0.06	0.25	0.7000
XRF-8	23.23	64.15	1.52	3.82	4.02	0.54	0.10	1.93	0.19	0.21	0.27	0.7000
XRF-9	23.82	64.75	0.78	3.40	4.18	0.39	0.24	1.94	0.06	0.11	0.16	0.7000
XRF-10	22.99	61.67	2.71	6.29	2.39	0.62	0.17	2.23	0.13	0.14	0.52	0.7000
XRF-11	24.43	59.15	2.63	7.37	2.26	0.51	0.26	2.30	0.23	0.16	0.55	0.7000
XRF-12	26.34	54.9	3.33	8.95	1.82	0.44	0.23	2.76	0.17	0.18	0.73	0.7000
XRF-13	26.62	55.36	2.98	9.22	2.02	0.41	0.30	1.87	0.06	0.61	0.41	0.7000
XRF-14	25.74	55.15	3.98	8.70	2.03	0.31	0.26	2.70	0.04	0.28	0.66	0.7000

XRF-15	29.29	49.28	5.12	10.70	1.32	0.42	0.25	2.27	0.06	0.48	0.64	0.7000
XRF-2-P	10.98	33.57	0.91	2.73	1.51	0.26	0.20	0.98	0.06	0.11	0.16	0.3606
XRF-4-P	18.76	59.94	1.24	4.28	2.54	0.49	0.22	2.39	0.36	0.05	0.24	0.6341
XRF-6-P	19.74	63.14	1.73	4.79	2.57	0.22	0.25	2.49	0.05	0.18	0.23	0.6672
XRF-8-P	16.33	45.09	1.07	2.68	2.83	0.38	0.07	1.36	0.13	0.15	0.19	0.4921
XRF-10-P	26.17	70.21	3.09	7.16	2.72	0.71	0.19	2.54	0.15	0.16	0.59	0.7968
XRF-12-P	20.18	42.06	2.55	6.86	1.39	0.34	0.18	2.11	0.13	0.14	0.56	0.5363

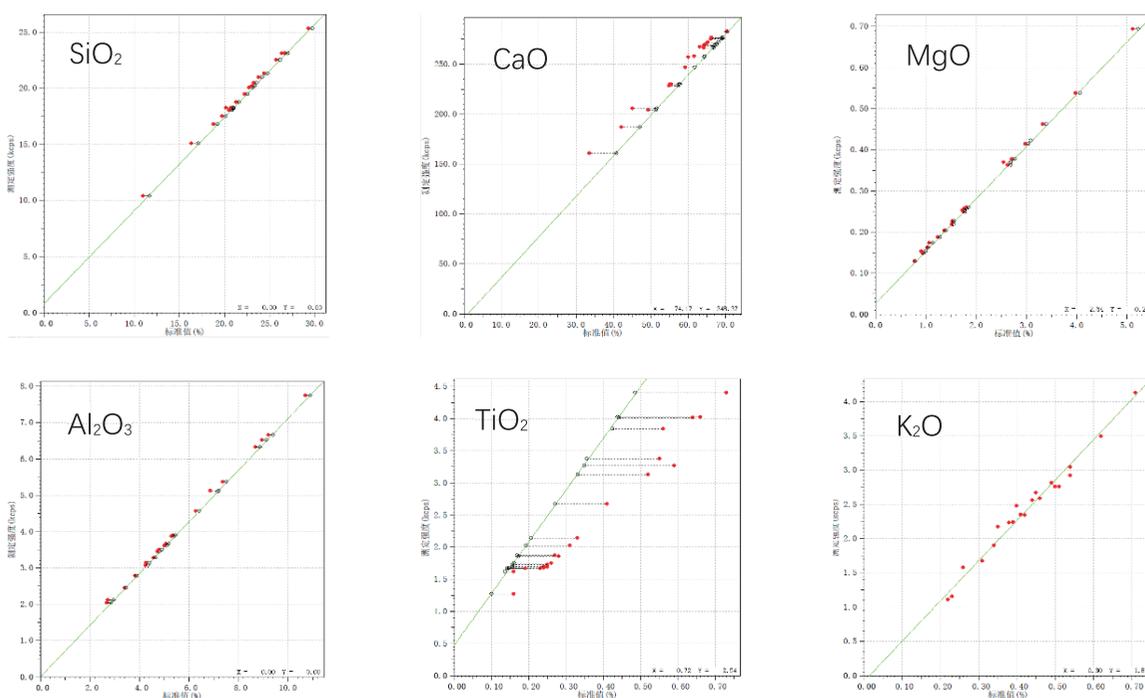
注：称样量的变化通过稀释比进行表达，表中数据是换算后数据。

## 2.2 熔样条件

根据常规熔样条件,溶剂与试样配比通常在10:1左右,成型模具直径为32 mm,样品总重应该在7~8 g左右为宜。本方法分析试样时不需要准确称量,根据熔样需要的大致重量,选择大小不同的两个样勺,大的加熔剂,小的加样品,配比10:1左右,总重量在7~8 g左右即可。按熔样炉厂家提供的常规条件设置熔样温度及熔样时间(1.2.1),自动熔融制备成荧光分析用玻璃片。

## 2.3 校准曲线

准确称量溶剂7.000 g,按2.1设置好的称样量称量标准样品,按1.3的样品前处理方法制备校准样片,将制备好的样片按照校准样品测定流程,按1.2.2的测定条件进行元素强度测定,测定完毕元素荧光强度将自动录入组条件。依据元素荧光强度与浓度的对应关系,采用合适的共存元素校正,计算各组分校准曲线。组分校准曲线见图1。



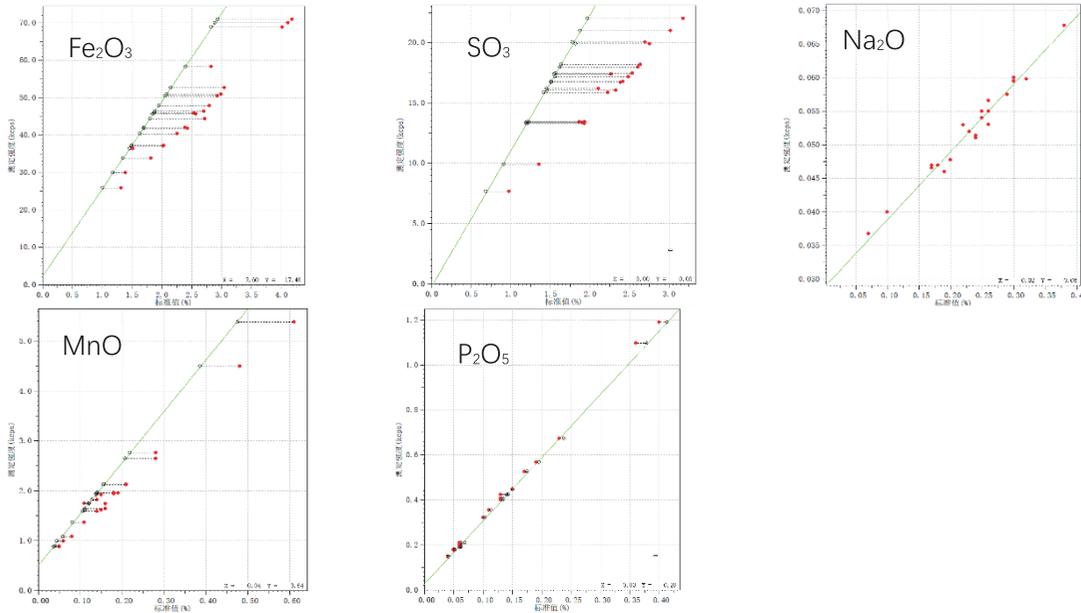


图 1 组分校准曲线

### 2.4 稀释比和共存元素校正

本方法涉及的稀释比影响因子是一个关键影响因素，做曲线时必须要考虑稀释比对分析结果的影响，并通过设置不同稀释比计算影响系数；另外，水泥以及水泥生料、水泥熟料的主要组分为 SiO<sub>2</sub>、CaO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等，这些组分对目标组分的吸收增强效应也要考虑。本方法中除钾、钠之外，所有组分均采用了包含不同基体校正的校准曲线，校正前后曲线相关系数等数据对比值见表 2。

表 2 校正前后数据对比

项目		SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>
相关系数	校正前	1.0000	0.9998	0.9999	0.9999	0.9979	0.9994	0.9997	0.9980	0.9977
	校正后	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	0.9999	1.0000	0.9999
正确度	校正前	0.17	1.13	0.036	0.073	0.18	0.084	0.0041	0.015	0.029
	校正后	0.092	0.13	0.022	0.025	0.0079	0.022	0.0028	0.0022	0.0049
最大偏差	校正前	0.41	2.38	0.090	0.19	0.52	0.19	0.0083	0.045	0.068
	校正后	0.18	0.26	0.040	0.045	0.018	0.051	0.0065	0.0047	0.0085

#### 2.4.1 稀释比的影响

将标样的烧失量及稀释比作为一个假想元素输入计算机，由计算机通过多元标样以及多个不同稀释比的标样进行多元回归，数学迭代，得出各校正系数，回归方程式见式（1）。测定样品时将利用这些校正系数通过迭代计算，得到迭代计算值。

$$W_i = (aI_i^2 + bI_i + c)(1 + \sum \alpha_j W_j + \beta_F W_F) \dots\dots\dots (1)$$





表 7 本方法与常规分析方法结果比对（熟料）（%）

编号	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>
常规法	22.49	56.00	3.61	6.64	2.72	1.36	0.30	2.36	0.19	0.40	0.43
本法	22.37	56.10	3.56	6.69	2.75	1.35	0.29	2.37	0.19	0.40	0.43
偏差	0.126	0.096	0.057	0.057	0.025	0.009	0.015	0.017	0.006	0.002	0.005
R 值	0.30	0.40	0.25	0.30	0.20	0.15	0.10	0.20	0.10	0.10	0.10
判定	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

注：标准 GB/T 176—2017《水泥化学分析方法》X 射线荧光光谱法中不包含 MnO 的分析，表中再现性限参照原子吸收法。

## ■ 结论

本方法参考国标 GB/T 176—2017《水泥化学分析方法》，采用玻璃熔片法制样，利用 X 射线荧光光谱仪共存元素校正方法并结合软件附加功能进行结果的处理与计算，实现了制备 X 荧光分析用玻璃片时，即使不称量样品与熔剂也可以获得满意的分析结果。实验表明采用标准样品建立的校准曲线线性良好，分析试样的精度良好，分析结果与常规分析方法的一致性良好。

岛津应用云

