

X 射线荧光光谱仪在水泥行业的分析应用

水泥是以石灰石为主要原料，经破碎、配料、磨细制成生料，投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，优质的熟料应该是有合适的矿物组成和岩相结构。因此控制熟料的化学成分，是水泥生产的中心环节之一。硅酸盐水泥熟料的主要化学组成为氧化钙，一般范围为 62-67%；二氧化硅，一般范围为 20-24%；三氧化铝一般范围为 4-7%；三氧化铁一般范围 2.5-6%。这四种氧化物通常在熟料中占 95%以上，同时含有 5%以下的少数氧化物，如氧化镁、硫酸、氧化钛、氧化磷以及碱等。这四种氧化物构成水泥熟料的最主要的化学成分。他们在水泥熟料生产中是按一定含量和一定比例进行配比生产的，配比不当，都会直接影响到熟料的质量进而影响到水泥的质量。所以在熟料生产中化验人员要对原料进行认真分析计算，作出科学合理的配料方案。指导熟料生产。

水泥生产中需要对多种原料和半成品进行分析，以保证最终产品的质量，常见的原材料有石灰石、粘土、石膏、铁矿、矿渣等，生产过程需要对这些原材料及生料、熟料等过程产品进行严格监控，并及时调整配料比，以保证最终产品的质量。因此，水泥生产中需要的分析品种有水泥、生料、熟料、石灰石、粘土、硅质砂岩、石膏、铁矿等，分析元素有氧化钙、二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁、氧化镁、硫酸、二氧化钛、氧化钾、氧化钠以及有害元素氯等。

采用波长色散 X 荧光光谱分析是首选的分析方法，此方法具有快速、简便、稳定性好等优点。岛津公司的 MXF-2400 具有灵敏度高、稳定好等特点，并且不需要消耗气体。以下是岛津分析中心 MXF-2400 在水泥行业典型样品的分析应用。

一、水泥分析

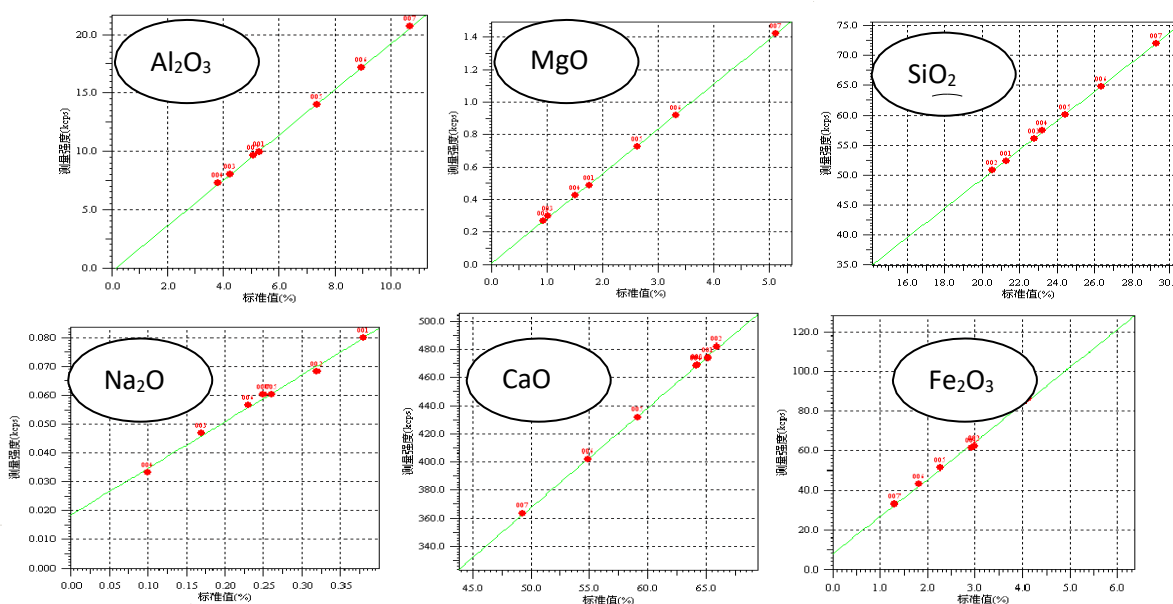
1、熔融法：标准的分析方法是采用熔融法，熔融法具有准确度高，不受基体矿物效应和粒度效应的影响等优点，但相对于粉末压片法分析速度较慢，无法满足生产需求。因此，熔融法经常用做定值和仲裁分析，例如：用于对粉末压片分析方法的验证等。在岛津分析中心的 MXF-2400 仪器上，采用 JIS 提供的方法及标样进行了分析试验，分析效果很好，以下工作曲线供参考。

分析条件

分析仪器: MXF-2400 多道荧光光谱仪			光管: 端窗 Rh 靶	
样品形态: 玻璃熔片		照射直	管压: 40KV	管
元素	分析谱线	晶体	检测器	积分
SiO ₂	Ka	PET	密封气体正	40s
CaO	Ka	LiF	密封气体正	40s
Mg	Ka	TAP	密封气体正	40s
Al ₂	Ka	PET	密封气体正	40s
Fe ₂	Ka	LiF	密封气体正	40s
K ₂ O	Ka	LiF	密封气体正	40s
Na ₂	Ka	L60A	密封气体正	40s

所有元素均采用固定道检测, 分析谱线为 Ka 线, 分析灵敏度高, 使用 40kV70mA 的光管功率设置可以同时兼顾轻、重元素, 并且所有分析元素同时测量, 分析速度快。所有元素均使用密封气体检测器, 稳定性好。

融片法水泥工作曲线



熔融法水泥分析稳定性 (n=20)

元素	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O
平均值	20.81	4.99	4.01	61.64	3.19	0.18
最大值	20.85	5.02	4.02	61.68	3.22	0.19
最小值	20.78	4.97	4.00	61.59	3.14	0.16
标准偏差	0.018	0.01	0.0034	0.020	0.016	0.0036
C.V.(%)	0.086	0.19	0.085	0.032	0.52	2.02

2、压片法: 当采用粉末压片法时, 必须保证同一类样品建立一条工作曲线, 或者说同一牌号的水泥

建一条工作曲线，这样才能保证分析的可靠性。采用粉末压片法时，受到基体效应的影响，相对于熔片分析曲线的正确度要差一些，绝对误差也大一些，但完全可以满足生产需要，并且同一试样的稳定性良好。以下是采用 JIS 标样，使用粉末压片法建立的工作曲线和稳定性数据。

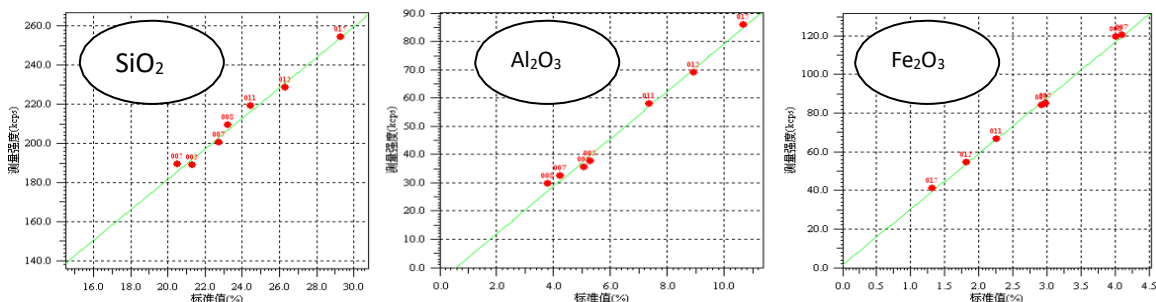
分析条件

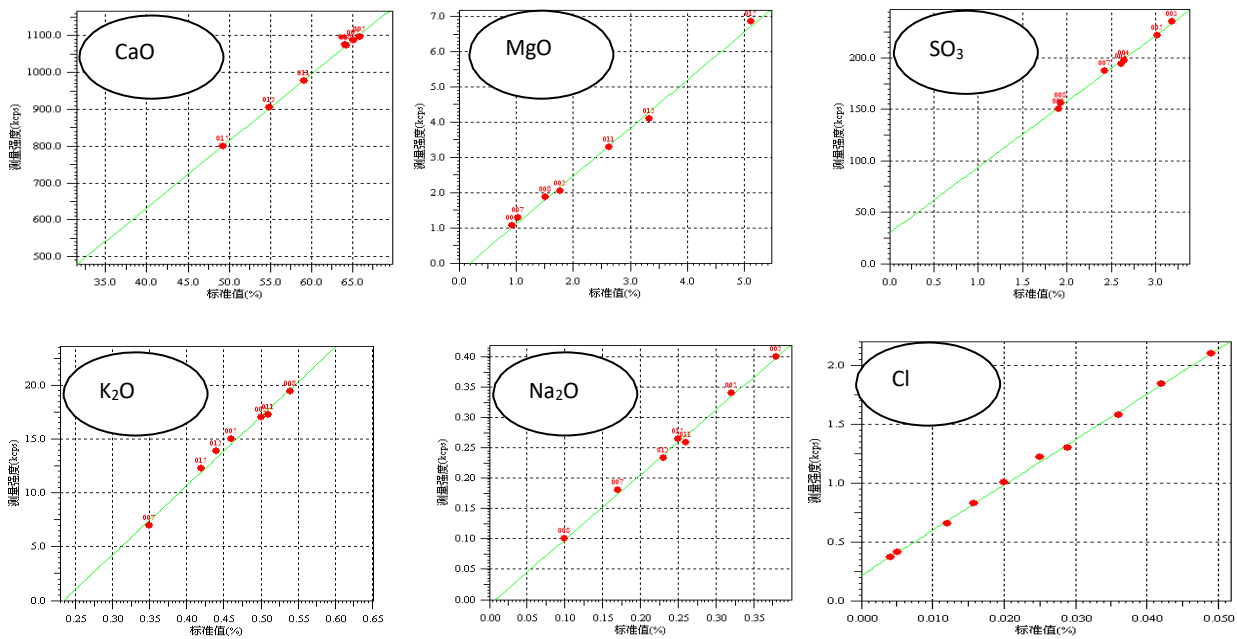
分析仪器：MXF-2400 多道荧光光谱仪			光管：端窗 Rh 靶	
样品形态：粉末压片		照射直径：30mm	管压：40KV	管流：70mA
元素	分析谱线	晶体	检测器	积分时间
SiO ₂	Ka	PET	密封气体正比计数器	40s
CaO	Ka	LiF	密封气体正比计数器	40s
MgO	Ka	TAP	密封气体正比计数器	40s
Al ₂ O ₃	Ka	PET	密封气体正比计数器	40s
Fe ₂ O ₃	Ka	LiF	密封气体正比计数器	40s
K ₂ O	Ka	LiF	密封气体正比计数器	40s
Na ₂ O	Ka	L60A	密封气体正比计数器	40s
SO ₃	Ka	NaCl	密封气体正比计数器	40s
Cl	Ka	Ge	密封气体正比计数器	40s

水泥压片法分析稳定性 (n=20)

元素	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Cl
平均值	19.71	4.53	3.84	62.46	3.72	0.49	0.077	3.23	0.0041
最大值	19.76	4.55	3.85	62.49	3.74	0.49	0.080	3.24	0.0043
最小值	19.68	4.53	3.84	62.44	3.71	0.49	0.075	3.22	0.004
R	0.083	0.023	0.010	0.0514	0.031	0.0018	0.0055	0.013	0.0003
标准偏差	0.018	0.0047	0.0023	0.0119	0.0074	0.0004	0.0016	0.0031	0.0001
C.V.(%)	0.091	0.10	0.060	0.0191	0.20	0.090	2.06	0.096	1.31

压片法工作曲线





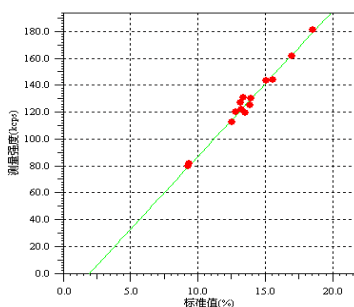
二、水泥生料

生产硅酸盐水泥的原料，主要采用石灰质原料、粘土质原料、铁质材料，以及用来补充前三种材料中成分不足的其它辅助材料。各种原料按一定的比例配制，并经磨细到一定的细度，混合均匀，制备成“生料”。生料的主要成分为 CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃。这四种氧化物按一定含量和一定比例进行配比才能保证最终产品---水泥的质量。因此，准确分析生料的化学成分，并按照分析数据合理调节配比是非常重要的。由于生料是各种原材料配制而成，因此，基体结构复杂，给 X 荧光粉末压片分析带来较大困难，在压片分析中要求生料基体结构基本相似，主要原材料来源相对固定。如果采用熔融法问题会很容易解决，由于其成分与水泥类似（去除烧失量），采用特殊处理可以与水泥共用一条工作曲线，生料的熔融法在此不再多述。采用类似基体的同一生产厂的水泥生料，应用岛津分析中心的 MXF-2400 仪器进行了粉末压片分析试验，分析曲线的准确度可以满足生产需要，同一试样多次分析的稳定性良好。

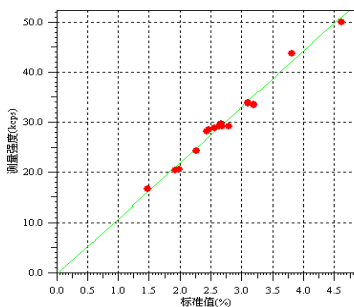
分析条件

分析仪器：MXF-2400 多道荧光光谱仪		光管：端窗 Rh 靶		
样品形态：粉末压片		照射直径：30mm	管压：40KV	管流：70mA
元素	分析谱线	晶体	检测器	积分时间
SiO ₂	Ka	PET	密封气体正比计数器	40s
CaO	Ka	LiF	密封气体正比计数器	40s
MgO	Ka	TAP	密封气体正比计数器	40s
Al ₂ O ₃	Ka	PET	密封气体正比计数器	40s
Fe ₂ O ₃	Ka	LiF	密封气体正比计数器	40s

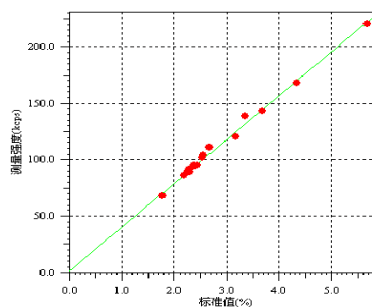
水泥生料压片法工作曲线



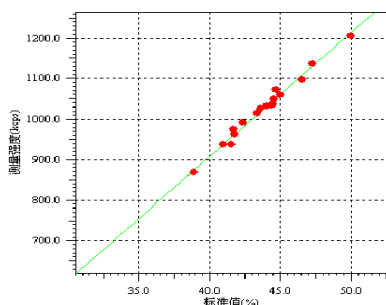
水泥生料中 SiO₂ 的检量线



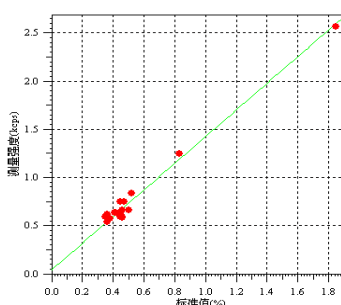
水泥生料中 Al₂O₃ 的检量线



水泥生料中 Fe₂O₃ 的检量线



水泥生料中 CaO 的检量线



水泥生料中 MgO 的检量线

生料分析稳定性数据 (n=20)

样品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
平均值	13.23	2.38	4.30	43.12	0.44
最大值	13.25	2.38	4.30	43.15	0.444
最小值	13.22	2.37	4.29	43.08	0.431
R	0.0395	0.014	0.012	0.072	0.013
标准偏差	0.0082	0.003	0.0024	0.014	0.0026
C.V.(%)	0.062	0.124	0.056	0.032	0.594

三、水泥熟料

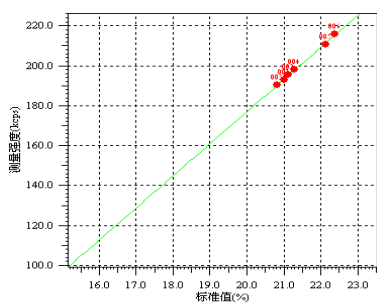
以石灰石和粘土为主要原料，按适当比例配制成生料，烧至部分或全部熔融，并经冷却而获得的半成品。在水泥工业中，最常用的硅酸盐水泥熟料主要化学成分为氧化钙、二氧化硅和少量的氧化铝和氧化铁。主要矿物组成为硅酸三钙、硅酸二钙、铝酸三钙和铁铝酸四钙。硅酸盐水泥熟料加适量石膏共同磨细后，即成硅酸盐水泥。熟料的质量直接影响水泥的质量，因此准确分析水泥熟料是非常必要的，同水泥生料一样，采用熔融法时水泥熟料也可以与水泥共用工作曲线。采用粉末压片法时，必须保证基体相似。由于熟料的化学成分相对比较固定，获得同一牌号系列标样比较困难，在实际工作中需要搜集成分变化较大的试样，准确定值后用作 X 荧光压片分析的标准样品，这一点

非常重要。以下是水泥熟料的工作曲线和稳定性数据，工作曲线所用标样采用从生产中选取合适试样，采用可靠的分析方法（如：熔片法）定值后，作为建立工作曲线的标准样品。

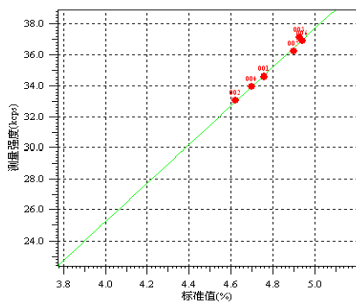
分析条件

分析仪器：MXF-2400 多道荧光光谱仪			光管：端窗 Rh 靶	
样品形态：粉末压片		照射直径：30mm	管压：40KV	管流：70mA
元素	分析谱线	晶体	检测器	积分时间
SiO ₂	Ka	PET	密封气体正比计数器	40s
CaO	Ka	LiF	密封气体正比计数器	40s
MgO	Ka	TAP	密封气体正比计数器	40s
Al ₂ O ₃	Ka	PET	密封气体正比计数器	40s
Fe ₂ O ₃	Ka	LiF	密封气体正比计数器	40s
K ₂ O	Ka	LiF	密封气体正比计数器	40s
Na ₂ O	Ka	TAP	密封气体正比计数器	40s
SO ₃	Ka	NaCl	密封气体正比计数器	40s
Cl	Ka	Ge	密封气体正比计数器	40s

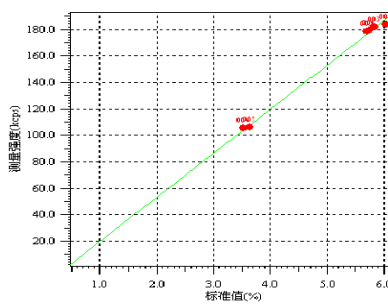
水泥熟料压片法工作曲线



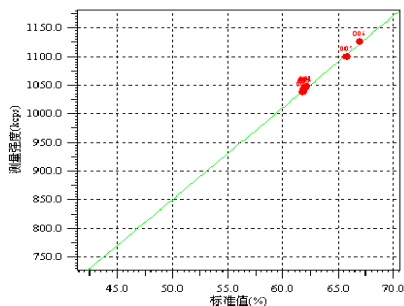
水泥熟料中 SiO₂ 的检量线



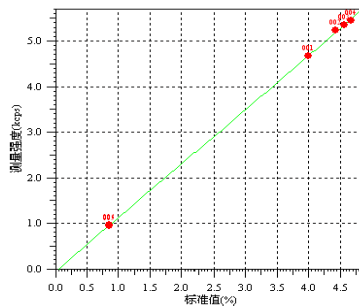
水泥熟料中 Al₂O₃ 的检量线



水泥熟料中 Fe₂O₃ 的检量线



水泥熟料中 CaO 的检量线



水泥熟料中 MgO 的检量线

熟料分析稳定性数据 (n=20)

样品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
平均值	21.16	4.71	5.78	62.06	4.70
最大值	21.17	4.71	5.79	62.12	4.72
最小值	21.15	4.70	5.78	62.03	4.70
R	0.0236	0.0072	0.0113	0.087	0.020
标准偏差	0.0066	0.0023	0.0028	0.023	0.0065
C.V.(%)	0.0314	0.0478	0.0482	0.0371	0.139