

水泥生产中石灰石添加物的确定

ARL 9900 IntelliPower™系列

同时-顺序式XRF光谱仪

关键词:

- ARL 9900-3600W
- 水泥
- 石灰石
- XRF/XRD

介绍



水泥工业中对于石灰石浓度的监测需求与日俱增，而碳酸钙（ CaCO_3 ）是最终产品的主要成分。近来欧洲法规允许石灰石作为填料添加到水泥中，浓度可高达30%，具体情况取决于所需水泥类型。因此，快速控制碳酸钙浓度从经济角度而言非常重要，可以确保最终产品的质量并符合相关法规。

这可以利用X射线荧光光谱技术完成，它远胜于其他方法。然而，XRF分析并不直接与某个物相（例如 CaCO_3 ）关联，它给出的是总碳浓度。碳物的XRF分析也面临着难题：

- 轻元素，比如碳，其荧光产额很小，同时由于基体吸收，碳荧光只能从样品表面的薄层（约0.2 μm ）逸出。这说明进行碳XRF分析的有效样品体积相当小。
- 表面污染物和粘合剂/碾磨剂（通常为有机材料，例如硬脂酸）的加入会由于其碳含量而产生不一致的XRF结果。粘合剂可以提高压片样在真空环境中的稳定性。因此，样品制备及其均匀性是使用XRF进行碳含量准确分析的非常重要的因素。

• 当使用XRF测量碳，并将其换算为石灰石浓度时，所有的误差都要乘以因子8。

另一方面，XRD技术仅能够分析特定物相（此例为 CaCO_3 ）。此外，XRD强度不受以上所述因素影响，因为：

- 高能量的入射X射线可以分析比XRF多达10倍以上体积的样品；这使得XRD分析更具有代表性。
- 表面污染物、有机粘合剂或助磨剂不包含 CaCO_3 物相，因此不会影响石灰石分析。

仪器使用和样品

Thermo Scientific ARL 9900系列的光谱室可以安装数个用于主要氧化物分析的固定道和一个可用于游离氧化钙（ CaO ）和方解石（ CaCO_3 ）物相分析的衍射（XRD）系统。另外，XRF测角仪可对周期表中多达83个元素进行定性或半定量分析。因此，此仪器可以在相同的硬件和软件环境下，在同一样品上进行XRF和XRD分析。

衍射系统既可作定性扫描，也可作定量分析，这可通过使用Thermo Fisher Scientific的莫尔条纹定位装置来实现。由于XRF的峰位置和背景对不同参数（例如粒度效应，基体效应）都很敏感，可进行峰检索和峰积分以作出准确分析。然而，我们只使用了峰强度，因此并未观察到明显的峰位移。



本例使用了一系列水泥粉末样品，分为灰水泥和白水泥和精细碾磨过的熟料粉末。所有的样品都不使用粘合剂，在15t下压制40s。

结果与讨论

图1是不同 CaCO_3 浓度的三个白水泥样品的XRD扫描图片。每次扫描都可确认两个明显的峰。位于2.495Å的衍射峰是方解石，而2.447Å的峰是 C_3S 相。两峰充分分离，无需重叠峰剥离校正即实现定量分析。

图2是一系列6个白水泥和熟料标样 CaCO_3 峰强的校准曲线。回归结果汇总于表1。估计标准误差（SEE）为0.17%，证明了标准浓度（以 CO_2 表示）和XRD强度之间良好的相关性。

图3显示了一系列8个灰水泥标样的校准曲线，相关参数列于表2中。同样，0.08%的估计标准误差表明了曲线回归的能力以及全水泥分析仪的分析性能。

短期和长期稳定性测试均在水泥样品3上进行。21次分析（每次分析为100s）的平均值在7.17% CO_2 （ CaCO_3 表示为 CO_2 ）的水平下，给出了低至0.024%的标准偏差。

结论

这些结果表明，使用与ARL 9900的衍射系统，CaCO₃（石灰石）的定量具有如下优势：

- 高灵敏度
- 可靠性
- 水泥分析出色的稳定性

结合“熟料中游离氧化钙分析”应用报告，可使用同一衍射系统实现水泥厂中质量控制所需两个主要物相的监测。XRF-XRD的集成化设计可提供熟料和水泥完整的质量控制解决方案。由于操作效率大大提升和更低的运行成本可实现可观的节约，再也无需单个仪器或方法。

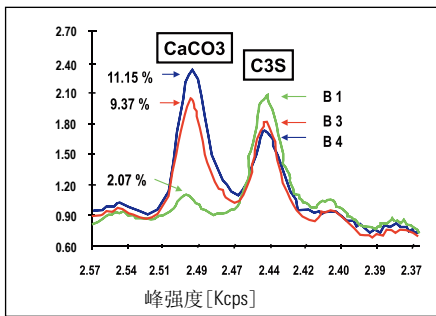


图1：包含不同浓度CaCO₃的三个白水泥压片样的XRD扫描图

名称	强度 (Kcps)	浓度 给定值 (%)	测量值 (%)	差值 (%)
熟料 1	0.883	0.55	0.73	0.18
熟料 2	0.890	0.80	0.78	-0.02
熟料 B 1	1.062	2.07	2.10	0.03
熟料 B 2	1.233	3.65	3.41	-0.24
熟料 B 3	2.000	9.37	9.29	-0.08
熟料 B 4	2.260	11.15	11.27	0.12
估计标准误差				0.17
灵敏度				131 cps/%
检测限 (100s)				645 ppm

表1：白水泥的回归分析结果

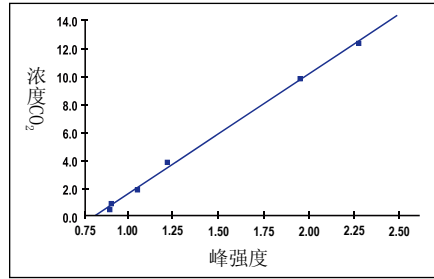


图2：使用6个白水泥和熟料标样的校准曲线。注意到CaCO₃峰强测量值可直接使用（无需背景校正）。

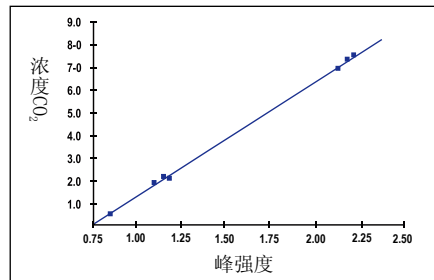


图3：使用8个灰水泥标样峰强的标准曲线。

名称	强度 (Kcps)	浓度 给定值 (%)	测量值 (%)	差值 (%)
熟料 1	1.917	7.17	7.23	0.06
熟料 2	1.964	7.55	7.52	-0.03
熟料 3	1.946	7.45	7.41	-0.04
熟料 4	1.044	1.90	1.85	-0.05
熟料 5	1.103	2.07	2.21	0.14
熟料 6	1.077	2.15	2.05	-0.10
熟料 7	0.815	0.45	0.44	-0.01
熟料 8	0.813	0.40	0.42	0.02
估计标准误差				0.08
灵敏度				162 cps/%
检测限 (100s)				505 ppm

表2：灰水泥的回归分析结果

赛默飞世尔科技

上海
上海浦东新金桥路27号6号楼
电话：86-21-6865 4588
传真：86-21-6445 7830

北京
北京市东城区安定门东大街28号
雍和大厦西楼702-715室
电话：86-10-8419 3588
传真：86-10-8419 3589

广州
广州东风中路410-412号
健力宝大厦3003-3004室
电话：86-20-8348 7138
传真：86-20-8348 6621

服务热线：
800 810 5118 400 650 5118

www.thermo.com
analyze.cn@thermo.com

ISO REGISTERED
9001
COMPANY

Thermo Fisher Scientific,
San Jose, CA USA is ISO Certified.