

Количественный элементный анализ окислов элементов в порошковых пробах цемента, выполненный на ЭДРФ-анализаторе X-Calibur

Лимор Халай, магистр

Xenometrix LTD, апрель 2016г.



Краткий обзор

Для исследования были взяты восемь типов образцов с разных этапов технологического процесса производства цемента. Для количественного определения элементов методом ЭДРФ были отобраны по шесть проб каждого типа образца: известняк, грубый помол, материал питания обжиговой печи, клинкер, дробленый обычный портланд-цемент (ОПЦ), упакованный ОПЦ, дроблённый пуццолановый портланд-цемент (ППЦ), упакованный ППЦ. Целью было определить концентрацию окислов различных элементов с высокой степенью точности и правильности. Заказчиком были также переданы тринадцать стандартных образцов, анализированных методом «мокрой» химии, для использования в качестве калибровочных стандартов при анализе клинкера, ОПЦ и ППЦ. Один сертифицированный стандарт известняка от NIST был использован при анализе известняка, грубого помола и материала питания обжиговой печи. Все измерения, за исключением определения хлора, проводили в атмосфере гелия, чтобы улучшить сигнал от окислов легких элементов (Na-Si). Все измерения химического состава образцов быстро и легко были выполнены на настольном анализаторе Xenometrix X-Calibur SDD. Результаты анализа представлены ниже.

1. Введение

X-Calibur – это отличный настольный ЭДРФ-анализатор для качественного и количественного элементного анализа. Он воплощает точный, правильный быстрый, простой и неразрушающий аналитический метод, идеально подходящий для количественного анализа элементов в образцах различного типа. X-Calibur использует новейшую оптику с плотной компоновкой, которая позволяет добиться лучшей эффективности счета импульсов для последующего анализа. Высокая скорость счета дает лучшую точность и лучшие пределы обнаружения для всех элементов.

Для количественного определения элементов в составе неизвестного образца следует выбрать наиболее подходящий способ анализа импульсов, учитывающий только «чистые» импульсы для каждого пика в спектре. Способ, который был выбран в данном случае – регрессия с учетом межэлементного влияния, который позволяет получить количественный результат, учитывающий взаимодействие определяемых элементов в матрице.

2. Цель

Анализ окислов различных элементов (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , K_2O , Na_2O , P_2O_5) в порошковых пробах цемента.

3. Экспериментальная часть

3.1 Оборудование и параметры измерения

Все измерения были проведены на приборе Xenometrix X-Calibur с кремниевым дрейфовым детектором (SDD).

Для всех элементов, кроме Cl было использовано прямое возбуждение. При анализе хлора использовали титановый фильтр. Полностью параметры измерения сведены в Таблице 1

Таблица 1. Параметры измерения

Конфигурация прибора	X-Calibur, Rh-анод трубки, 50кВ, 50Вт
Детектор	SDD
Атмосфера	Гелий
Возбуждение	Прямое возбуждение и Ti-фильтр трубки для Cl
Время экспозиции	300 сек., 600 сек. Для Cl и Na
Способ анализа	Регрессия

3.2 Пробоподготовка

Пробоподготовка не требовалась. Порошковые пробы анализировались как есть.

4. Результаты

4.1 Качественный анализ

Спектр на Рис.1 показывает элементы, идентифицированные в неизвестном образце.

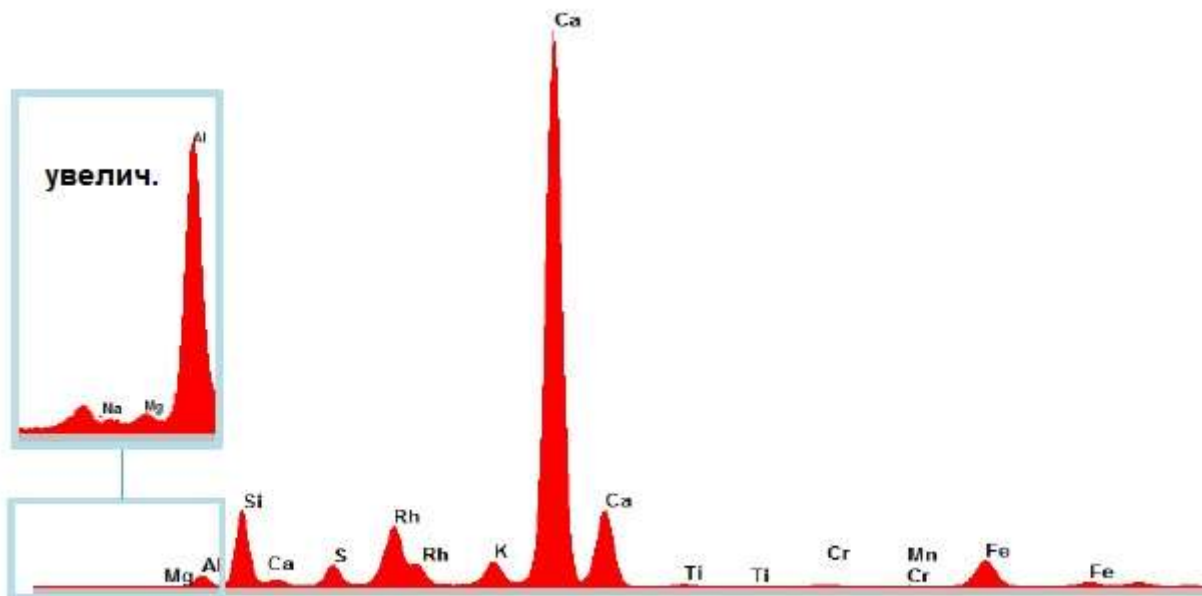


Рис. 1 ЭДРФ-спектр, полученный при прямом возбуждении, 10кВ, 300 сек., порошковая проба цемента

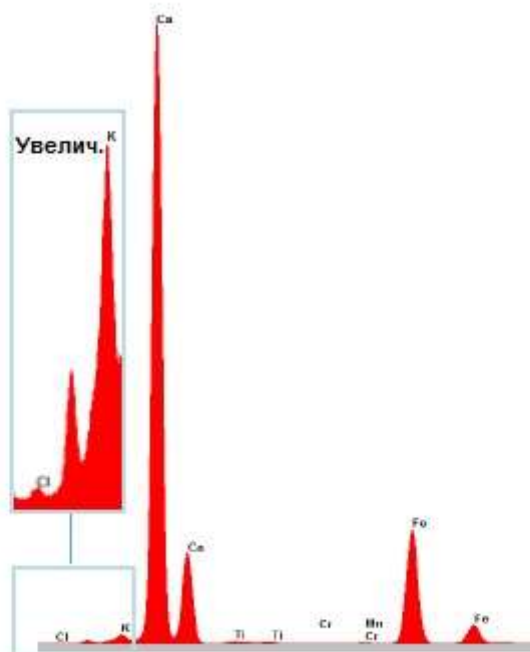


Рис. 2 ЭДРФ-спектр, полученный при возбуждении с Ti-фильтром трубки, 20кВ, 600 сек., порошковая проба цемента

4.2 Количественный анализ

Результаты количественного анализа неизвестных проб представлены на таблицах ниже. В каждой таблице указаны величины концентраций, представленные заказчиком. Стандартное отклонение рассчитывали на основе десяти последовательных измерений каждой пробы без изъятия пробы из турели между измерениями. Полученные величины стандартных отклонений были небольшими для всех элементов, они представлены в Таблице 11 в разделе 4.3.

4.2.1 Известняк, грубый помол, материал питания обжиговой печи

Известняк, грубый помол и материал питания обжиговой печи анализировали, применяя стандартный образец известняка NIST 1С.

Таблица 2. Результаты анализа проб известняка

ИЗВЕСТНЯК							
	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Данные заказчика	[7-15]	[0.1-1]	[0.1-1]	[0.8-1.8]	[40-50]	[0.5-3]	[0.3-2]
Проба №1	11.73	0.20	0.01	1.02	42.53	0.91	0.51
Проба №2	12.20	0.21	0.03	0.92	43.66	0.94	0.52
Проба №3	12.45	0.21	0.03	0.98	44.53	0.96	0.53
Проба №4	12.08	0.19	0	1.02	42.28	0.93	0.50
Проба №5	11.94	0.16	0.001	0.93	41.56	0.87	0.49

Таблица 3. Результаты анализа проб грубого помола.

ГРУБЫЙ ПОМОЛ							
	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Данные заказчика	[7-15]	[0.1-1]	[0.1-1]	[0.8-1.8]	[40-50]	[2-5]	[2-5]
Проба №1	12,66	0,28	0,02	0,74	40,51	1,44	2,564
Проба №2	12,93	0,28	0,01	0,77	40,34	1,51	2,709
Проба №3	13,26	0,29	0	0,86	41,03	1,55	2,668
Проба №4	12,21	0,22	0,01	0,79	37,52	1,41	2,450
Проба №5	12,10	0,20	0,01	0,71	36,59	1,38	2,565
Проба №6	13,00	0,23	0	0,83	39,00	1,51	2,503

Таблица 4. Результаты анализа проб материала питания обжиговой печи

МАТЕРИАЛ ПИТАНИЯ ОБЖИГОВОЙ ПЕЧИ							
	SiO₂	K₂O	Na₂O	MgO	CaO	Al₂O₃	Fe₂O₃
Данные заказчика							
Проба №1	9,97	0,29	0,01	0,59	37,45	1,17	2,06
Проба №2	11,15	0,30	0,04	0,67	37,79	1,39	2,17
Проба №3	12,37	0,30	0,05	0,87	38,59	1,52	2,23
Проба №4	11,98	0,28	0,02	0,70	38,32	1,44	2,17
Проба №5	11,58	0,25	0,05	0,68	36,81	1,42	2,14
Проба №6	11,96	0,26	0,02	0,79	37,19	1,46	2,22

Стандартный образец NIST С1 не сертифицирован на SO₃, поэтому для анализа этого компонента в известняке, грубом помоле и материале питания обжиговой печи использовали 13 стандартов клинкера.

Таблица 5. Результаты анализа SO₃ в известняке, грубом помоле и питании обжиговой печи

	ИЗВЕСТНЯК	ГРУБОЙ ПОМОЛ	ПИТАНИЕ ПЕЧИ
	SO₃	SO₃	SO₃
Данные заказчика	[0.1-1]	[0.1-1]	[0.1-1]
Проба №1	0.47	0.38	0.47
Проба №2	0.40	0.38	0.46
Проба №3	0.39	0.39	0.45
Проба №4	0.49	0.52	0.53
Проба №5	0.55	0.35	0.58
Проба №6		0.52	0.55

4.2.2 Клинкер, дроблёный ОПЦ, упакованный ОПЦ, дроблёный ППЦ, упакованный ППЦ

Клинкер, дроблёный ОПЦ, упакованный ОПЦ, дроблёный ППЦ и упакованный ППЦ анализировали с помощью 13 стандартных образцов клинкера, предоставленных заказчиком.

Таблица 6. Результаты анализа проб клинкера

КЛИНКЕР									
	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cl
Данные заказчика	[18-24]	[0.1-1]	[0.1-1]	[0.3-1.5]	[0.6-2]	[67.5-67]	[2-6.5]	[2.5-6]	[0.01-0.5]
Проба №1	22,87	0,47	0,13	2,76	1,20	62,00	3,80	3,69	0,00
Проба №2	22,87	0,48	0,13	2,80	1,18	62,37	3,73	3,91	0,006
Проба №3	22,96	0,48	0,12	2,80	1,19	62,19	3,73	3,85	0,00
Проба №4	22,95	0,49	0,13	2,79	1,15	62,34	3,92	3,89	0,00
Проба №5	23,34	0,47	0,12	2,68	1,22	61,56	3,68	3,66	0,00
Проба №6	23,28	0,47	0,12	2,63	1,18	61,33	3,52	3,51	0,00

Таблица 7. Результаты анализа проб дроблёного ОПЦ

ДРОБЛЁНЫЙ ОПЦ									
	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cl
Данные заказчика	[18-24]	[0.1-1]	[0.1-1]	[1-3.5]	[0.1-2]	[57-64]	[2-5.5]	[2.5-6]	[0.01-0.5]
Проба №1	22,18	0,47	0,12	3,08	0,95	61,23	3,77	3,50	0
Проба №2	21,53	0,43	0,11	2,64	0,96	61,13	3,29	3,40	0,008
Проба №3	22,35	0,45	0,12	2,88	0,97	61,83	3,86	3,49	0
Проба №4	22,61	0,44	0,12	2,77	1,04	61,26	3,77	3,38	0,005
Проба №5	22,90	0,44	0,12	2,67	1,03	60,63	3,69	3,13	0
Проба №6	22,78	0,44	0,12	2,74	1,03	61,07	3,71	3,29	0

Таблица 8. Результаты анализа проб упакованного ОПЦ

УПАКОВАННЫЙ ОПЦ									
	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cl
Данные заказчика	[18-24]	[0.1-1]	[0.1-1]	[1-3.5]	[0.1-2]	[57-64]	[2-5.5]	[2.5-6]	[0.01-0.5]
Проба №1	22,17	0,50	0,14	1,93	1,31	62,23	4,63	3,86	0,02
Проба №2	21,55	0,47	0,12	1,77	1,20	61,23	3,74	3,44	0,02
Проба №3	21,81	0,51	0,14	2,03	1,33	62,11	4,63	3,74	0,02
Проба №4	22,38	0,49	0,13	1,91	1,29	61,61	4,47	3,63	0,03
Проба №5	22,50	0,48	0,14	1,84	1,32	61,19	4,36	3,50	0,02
Проба №6	22,41	0,48	0,13	1,90	1,33	61,55	4,40	3,63	0,02

Таблица 9. Результаты анализа проб дроблёного ППЦ

ДРОБЛЁНЫЙ ППЦ								
	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Данные заказчика	[25-35]	[0.1-1]	[0.1-1]	[1-3]	[0.8-1.8]	[43-50]	[8-12]	[3-6]
Проба №1	24,39	0,55	0,22	0,93	1,24	56,41	9,24	4,32
Проба №2	24,57	0,57	0,24	0,93	1,23	56,55	9,97	4,56
Проба №3	24,99	0,61	0,28	0,92	1,36	56,99	12,40	4,76
Проба №4	25,00	0,58	0,27	0,91	1,28	56,61	11,76	4,47
Проба №5	25,22	0,57	0,26	0,90	1,32	56,28	11,61	4,30
Проба №6	25,04	0,58	0,27	0,91	1,32	56,64	11,89	4,48

Таблица 10. Результаты анализа проб упакованного ППЦ

УПАКОВАННЫЙ ППЦ								
	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Данные заказчика	[25-35]	[0.1-1]	[0.1-1]	[1-3]	[0.8-1.8]	[43-50]	[8-12]	[3-6]
Проба №1	24,54	0,62	0,28	1,24	1,24	57,35	12,60	4,91
Проба №2	24,30	0,56	0,23	1,15	1,17	56,31	9,46	4,44
Проба №3	24,72	0,62	0,28	1,26	1,27	57,19	12,29	4,75
Проба №4	24,64	0,60	0,27	1,24	1,25	56,94	12,07	4,60
Проба №5	24,87	0,56	0,26	1,17	1,23	56,63	11,46	4,32
Проба №6	24,69	0,59	0,27	1,19	1,21	56,88	11,97	4,57

4.3 Погрешность

Для оценки погрешности метода при анализе проб цемента, делали десять последовательных измерений одной пробы без изменения ее положения между измерениями. В Таблице 11 демонстрируются результаты оценки погрешности измерений, то есть стандартного отклонения, по каждому элементу.

Таблица 11. 10-кратное измерение пробы дроблёного ОПЦ без изменения положения пробы.

Элемент	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
	23.03%	0,41%	0,11%	2,68%	1,00%	59,65%	3,24%	2,77%
	23.13%	0,41%	0,11%	2,67%	1,03%	59,70%	3,33%	2,81%
	23.10%	0,42%	0,11%	2,67%	1,01%	59,71%	3,38%	2,80%
	23.08%	0,42%	0,11%	2,72%	1,06%	59,72%	3,37%	2,82%
	23.11%	0,42%	0,11%	2,67%	1,03%	59,70%	3,38%	2,81%
	23.12%	0,42%	0,11%	2,71%	1,00%	59,72%	3,36%	2,81%
	23.09%	0,42%	0,11%	2,68%	0,99%	59,73%	3,37%	2,82%
	23.06%	0,41%	0,11%	2,73%	0,99%	59,77%	3,42%	2,82%
	23.07%	0,42%	0,11%	2,68%	1,01%	59,73%	3,40%	2,82%
	23.08%	0,42%	0,11%	2,69%	1,01%	59,69%	3,39%	2,82%
Среднее	23.09%	0,42%	0,11%	2,69%	1,01%	59,71%	3,36%	2,81%
СКО	0.029	0,003	0,001	0,022	0,022	0,033	0,050	0,015
Отн. СКО	0.13%	0,83%	0,96%	0,81%	2,16%	0,06%	1,47%	0,54%

5. Заключение

- Все измеренные концентрации соответствуют ожидаемым концентрационным диапазонам.
- Пятиоксида фосфора не было среди предоставленных заказчиком стандартов, поэтому ее содержание не оценивалось.
- Для калибровки системы лучше использовать стандарты с той же матрицей, что и исследуемые образцы. Поскольку полученные от заказчика стандарты были клинкерного типа, их использовали только для соответствующих проб. Стандартный образец известняка от NIST использовали для проб, начиная от известняковых и кончая материалом питания обжиговой печи в технологической цепочке производства цемента.
- Для улучшения точности результатов рекомендуется использовать более одного калибровочного стандарта.

6. Резюме

ЭДРФ – это быстрый и неразрушающий образец метод, который способен осуществить количественный анализ любого образца: твердого, порошкового, жидкого, в течение нескольких минут. ЭДРФ-спектрометры могут играть существенную роль в аналитическом контроле качества на всех этапах технологического процесса. ЭДРФ – идеальный метод элементного анализа, обладающий следующими преимуществами:

- ✓ Минимальная пробоподготовка
- ✓ Быстрый и автоматизированный процесс анализа
- ✓ Нет или почти нет необходимости использовать коррозионные реагенты, используемые в других аналитических методах.
- ✓ Выполнение анализов не требует участия специально подготовленного персонала.

По всем вопросам обращайтесь: **ТОО «Bio Engineering Group»**

г. Нур-Султан, Казахстан

e-mail: info@bioegroup.kz,

тел.: +7 7172 529 639

Контакт в Алматы: тел.: +7 777 234 6774