

单波长激发能量色散X射线荧光光谱测定水泥及其原材料全元素方法性能评估

李桂兰¹, 苏明跃², 谢卫东³, 刘小东¹, 滕飞¹

(1.北京安科慧生科技有限公司, 北京 101102; 2.天津海关化矿金属材料检测中心, 天津 300456;
3.北京伟皮科技有限公司, 北京 100000)

摘要: 波长色散X射线荧光光谱(WD-XRF)用于测定水泥常规元素已成行业共识。本文采用水泥、石灰石、铁矿石多个系列标准样品和企业实际样品, 用基准比值法、平行分析比较法系统评估了采用双曲面弯晶(HF-DCC)全聚焦技术实现的单波长激发能量色散X射线荧光光谱仪(SW-ED-XRF)和快速基本参数法测定水泥及其原材料中全元素的实际效果。结果表明, 用SW-ED-XRF测定水泥及其原材料中的Na、Mg、Al、Si、Ca、Fe、P、S、Cl、K、Ti、Cr、Mn等元素或其氧化物含量, 可以在200 s左右时间内, 一次同时测量全部元素含量, 其精密度和准确度达到了常规波长色散X射线荧光光谱仪的水平, 满足GB/T 176—2017《水泥化学分析方法》有关要求。

关键词: 水泥及其原材料; 全元素; 单波长激发能量色散X射线荧光光谱仪(SW-ED-XRF); 双曲面弯晶全聚焦技术; Fast FP算法

中图分类号: TQ172.16 文献标识码: B 文章编号: 1002-9877(2021)12-0059-05 DOI: 10.13739/j.cnki.cn11-1899/tq.2021.12.021

0 引言

X射线荧光分析法通常根据分光系统的不同分为能量色散型X射线荧光分析(ED-XRF)和波长色散型X射线荧光分析(WD-XRF)。迄今为止, 波长色散型X射线荧光分析仪在水泥工业分析中占主导地位, 但其结构复杂, 运行和维护成本高, 分析的元素种类受到选型局限。传统的能量色散型X荧光能谱仪体积较小, 可一次同步分析多种元素, 持有和运行成本较低, 但其因对轻元素的激发效率低以及样品散射连续谱背景过高等原因, 轻元素的分析灵敏度和检测精度欠佳, 难以在水泥企业推广应用。最近几年这一现状正在发生改变, 能量色散X荧光在痕量重元素分析和环境有害重金属分析等诸多方面, 其同时和快速分析的特点是波长色散X荧光分析无法企及的^[1]。

本文采用单波长激发X射线荧光光谱技术(SW-ED-XRF)和快速基本参数法(Fast FP)检测水泥及其原材料全元素。其主要特点是: (1)单色化激发技术, 全聚焦型双曲面弯晶, 将X射线管出射谱中高强度靶材特征谱线和晶体二次靶特征谱线衍射并聚焦到样品面, 单色化照射样品, 能量聚焦提升特征元素激发效率, 同时大幅降低X光管连续谱线的散射线背景干扰, 信噪比大幅提升, 解决了轻元素激发效率低、检测精度低的难题; (2)快速基本参数法: 运用算力和算法, 从X射线产生、激发样品到探测的物理全过程,

利用X射线与物质相互作用的各种物理理论数据库, 进行一系列全谱数学解析, 直接得到样品中元素含量的一种方法^[2-3]。该方法依据X荧光光谱理论消除基体效应、元素间吸收-增强效应、探测器光子效应等影响, 克服了传统经验系数法、理论 α 系数法等方法中的局限性, 自适应全谱拟合, 得到的无标定量结果, 通过少量不同含量标准样品进行系统误差校正后, 即可达到准确定量分析的目的。

1 实验部分

1.1 主要仪器及工作参数

本实验所用仪器为单波长激发能量色散X射线荧光光谱仪MERAK CEM II (北京安科慧生科技有限公司), 采用双曲面弯晶全聚焦技术和二次靶技术。小功率X射线管, 最大功率50 W, 最高激发电压50 kV, 最大工作电流2 000 μ A; SDD硅漂移探测器(分辨率125 eV, Mn-K α), 最大计数率1 000 kcps, 工作于-35 $^{\circ}$ C电制冷条件下; 配备快速基本参数法定量分析软件。双曲面弯晶全聚焦技术光学示意图1。

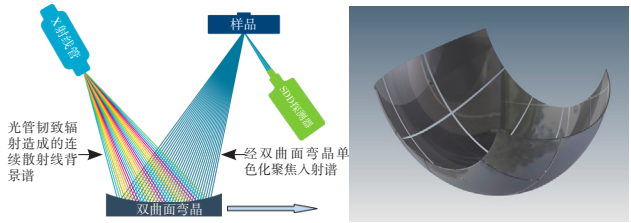


图1 双曲面弯晶全聚焦技术光学示意

1.2 测量样品

用于精密度和准确度验证评估的有4个系列共计130余个样品,覆盖水泥、水泥生料、水泥原材料,其中国际波谱仪器常用水泥标样20个(客户提供,已制成熔片,熔剂样品比为8:1),铁矿石标样21个(天津海关提供,已制成熔片,熔剂样品比为10:1),石灰石菱镁石标样29个(山东冶科院标样),国际FLX标样11个(德国FLUXANA标样),水泥生料R系列、Rs系列及水泥C系列标样31个(国家水泥质检中心标样)。水泥企业样品20余个。

1.3 样品制样

除收到已制成的熔片样品外,其他样品均为粉末样品,分别制成熔片和压片。

样品熔片:委托专业质检实验室制样,按照熔剂样品比10:1配样,分别按照样品灼烧基和干基称重配样。混合熔剂为 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:LiBO}_2=67\%:33\%$ 。

样品压片:压力20 MPa,保压30 s,加硼酸塑形。

1.4 元素间谱线重叠干扰、基体效应校正及校准曲线

运用算力,采用基本参数法与非线性最小二乘法等数学模型,进行全谱快速拟合,减小元素间谱线重叠干扰、元素间吸收增强效应以及基体效应等影响,获取X射线荧光强度并进行无标定量计算,利用无标计算值与标准样品认定值建立工作曲线,对计算值进行校准,得到最终测试结果。

1.5 目标元素

综合考虑了各系列标样给定的元素及其认定值,确定参与评估的水泥及其原材料测量元素(或氧化物): Na_2O 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 P_2O_5 、 SO_3 、 Cl 、 K_2O 、 TiO_2 、 Cr 、 MnO_2 等。考虑到标样认定值中,有些标样给定的是元素单质含量,有些标样给定的是元素氧化物含量,单独系列标样比较时保留了元素单质含量,混合标样比较时按照质量分数进行了氧化物含量统一折算。

2 结果与讨论

2.1 检出限评估

检出限是X荧光分析方法基本性能参数之一,主要用于对低浓度样品检测能力和质量保证的评估。XRF检出限(LOD)常用方法有谱峰背景法和重复测定法两种^[4]。

本研究中,采用重复测定法进行检出限测定,主要观察轻元素 Na_2O 和微量元素P、S、Cl、K、Ti、Mn等的检出限,计算公式如下:

$$LOD=t_{(n-1,0.99)} \times SD$$

式中:

SD —— n 次测定结果的标准偏差;

t ——取值系数。

自由度 $n-1$,置信度99%时 t 分布值见表1。

表1 t 分布值

平行测定次数(n)	自由度($n-1$)	$t_{(n-1,0.99)}$
7	6	3.143
11	10	2.764
21	20	2.528

石灰石标样中,以上观察元素含量均较低(接近空白样品),基本满足检出限测量要求。以石灰石标样YSBC28708b-2018-115#为例(压片法),对该标样采用重复测定法进行了检出限试验($n=21$),结果见表2。

表2 水泥样品Na元素及其他微量元素检出限结果 %

元素	认定值	测量平均值	标准偏差 SD	检出限 LOD
Na_2O	0.007 0	0.009 2	0.000 3	0.000 8
P	0.001 5	0.002 3	0.002 0	0.005 1
S	0.007 0	0.011 6	0.000 2	0.000 5
Cl	-	0.034 0	0.000 2	0.000 5
K_2O	0.030 0	0.033 0	0.001 9	0.004 8
TiO_2	0.008 0	0.010 5	0.000 8	0.002 0
SrO	0.016 0	0.014 6	0.001 4	0.003 5
MnO_2	0.006 9	0.008 0	0.000 4	0.001 0
Cr	-	0.018 0	0.000 4	0.001 0

从表2可以看出,元素含量认定值与检出限比值多数都小于10,用于检出限实验的样品基本符合要求。

另外,检出限与测量时间有关。时间增加,谱峰信噪比会有一定程度改善。本试验所用的测量时间为200 s,分两次测量取平均值。

2.2 精密度评估

用于精密度评估的样品分别选取标样中 Na_2O 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 Fe_2O_3 含量较高的4个代表样品(压片制样和熔片制样),各样品重复测量11次,统计每个样品元素含量的标准偏差,观察标准偏差值(3倍)是否在GB/T 176—2017《水泥化学分析方法》标准规定的重复性限值范围,结果见表3。

由表3可见,样品重复测量时,其元素标准偏差值随样品含量增加而有所增加,相对标准偏差值随样品含量增加而减小;样品压片制样时各元素测量精度,除 Na_2O 含量在19.25%超范围外,其他均满足质量规范要求;熔片制样时,样品制样按照10:1稀释10倍后,元素测量标准偏差值同比压片制样值略高,符合XRF测量规律,可通过控制熔剂样品比或改变测量时间加以控制;较重的微量元素如S、P、Ti、Mn等测量精度均较高。

表3 精密度测试数据汇总										%
项目	FLX-101		FLX-104沸石		FLX-110		菱镁石3#		GB/T 176—2017要求	
	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差	含量范围	重复性限
压片制样	SiO ₂	28.37	0.034 9	46.64	0.036 1	21.08	0.036 0	0.364	0.010 3	0.20
									≤0.5	0.10
	Fe ₂ O ₃	3.38	0.004 8	0.021	0.000 2	0.162	0.001 2	0.662	0.001 6	0.15
									0.50~5	0.20
									>5	0.20
	Al ₂ O ₃	9.51	0.013 0	33.97	0.026 5	4.65	0.012 9	0.139	0.001 6	0.20
	CaO	46.35	0.028 8	0.092	0.001 7	66.03	0.023 7	0.339	0.003 2	0.25
	MgO	1.54	0.010 7	0.068	0.004 6	0.676	0.010 9	46.79	0.022 9	0.15
									≤2	0.20
									>2	0.20
	SO ₃	3.02	0.009 8	0.013	0.000 5	3.10	0.027 7	0.017	0.000 4	0.15
	K ₂ O	1.91	0.010 2	0.008	0.002 9	0.889	0.010 1	0.007	0.000 8	0.10
	Na ₂ O	0.708	0.012 3	19.25	0.050 2	0.038	0.007 3	0.022	0.000 6	0.05
	TiO ₂	0.519	0.002 1	0.014	0.000 8	0.161	0.002 4	0.005	0.000 3	0.05
	Cl	0.046	0.000 2	0.015	0.000 1	0.025	0.000 7	0.064	0.000 4	0.005
									≤0.10	0.010
熔片制样									>0.10	0.05
	P ₂ O ₅	0.197	0.003 0	0.042	0.000 9	0.062	0.002 0	0.016	0.000 6	0.05
	Mn ₂ O ₃	0.115	0.000 9	0.009	0.000 2	0.026	0.001 1	0.018	0.000 1	
	Cr ₂ O ₃	0.026	0.002 2	0.015	0.000 3	0.027	0.003 5	0.009	0.000 2	
	SiO ₂	28.57	0.060 0	46.73	0.099 4	21.14	0.034 8	0.279 4	0.003 9	0.20
									≤0.5	0.10
	Fe ₂ O ₃	3.51	0.009 2	0.06	0.002 2	0.177	0.001 2	0.852 2	0.001 7	0.15
									0.50~5	0.20
									>5	0.20
	Al ₂ O ₃	8.58	0.038	33.65	0.095 4	4.78	0.028 0	0.106	0.006 1	0.20
	CaO	46.44	0.045 9	0.211	0.003 1	65.72	0.059 7	0.354	0.003 1	0.25
	MgO	1.68	0.052 8	0.070	0.083 7	0.84	0.062 4	46.56	0.010 8	0.15
									≤2	0.20
									>2	0.20
	SO ₃	3.06	0.011 6	0.110	0.002 9	2.88	0.009 9	0.035	0.000 6	0.15
	K ₂ O	2.05	0.022 1	0.075	0.005 8	0.89	0.013 1	0.063	0.002 0	0.10
	Na ₂ O	0.51	0.066 8	19.32	0.116 7	0.137	0.036 5	0.214	0.014 8	0.05
	TiO ₂	0.48	0.006 6	0.016	0.003 0	0.179	0.004 9	0.007	0.000 9	0.05
	Cl	0.024	0.000 9	0.064	0.001 9	0.025	0.000 7	0.017	0.000 3	0.005
									≤0.10	0.010
									>0.10	0.05
	P ₂ O ₅	0.175	0.008 4	0.111	0.006 7	0.006	0.008 4	0.050	0.001 3	
	Mn ₂ O ₃	0.115	0.001 4	0.007	0.000 5	0.029	0.000 8	0.020	0.000 4	
	Cr ₂ O ₃	0.009	0.001 7	0.015	0.001 3	0.004	0.000 7	0.026	0.000 7	

2.3 准确度评估

用于准确度评估的有水泥原材料、生料、熟料、水泥及铁矿石等系列国内外标准样品和实际水泥企业样品,分别按照熔片制样和压片制样方法测试验证,其中水泥企业的样品采用与波长色散光谱仪测试结果进行比对验证。

2.3.1 用标准样品评估—国际波长色散光谱仪常用水泥标样(熔片制样)

该套标样共20个,为水泥企业波长色散X荧光光谱仪常用的校正验证用标样,已按照熔剂样品比8:1熔制成片,标样认定值为标样代理机构提供。20个样品测量结果与认定值的拟合线性及均方根偏

差、含量范围见表4。

表4中,均方根偏差是用来衡量测量值与真值(认定值)之间的偏差。可以看到,13个已知元素氧化物含量中(Na、Mg、Al、Si、Ca、Fe、P、S、Cl、K、Ti、Cr、Mn),有11个元素氧化物含量拟合线性度全部在0.99~0.999 9之间,主量元素均方根偏差CaO为0.135%, SiO₂为0.12%,其他元素均在0.054%~0.01%之间(注:熔片自然存放时间较长,Na元素容易受环境污染,例如用手触摸。Cl元素含量覆盖范围过窄)。

2.3.2 用标准样品评估—水泥及原材料混合标样(熔片制样)

用不同时期分批次购买的德国FLUX系列标样

表4 采用标准熔片法-国际波谱常用标样拟合结果

元素	拟合线性 R^2	均方根差SEE/%	含量范围/%	元素	拟合线性 R^2	均方根差SEE/%	含量范围/%
Al ₂ O ₃	0.999 65	0.035	3.4~10.7	Na ₂ O	0.696 77	0.045	0.020~0.38
SiO ₂	0.997 39	0.119	19.59~29.29	TiO ₂	0.998	0.008	0.04~0.73
CaO	0.999 29	0.135	49.28~70	MnO ₂	0.998 93	0.004	0.01~0.53
Fe ₂ O ₃	0.999 15	0.031	0.15~4.18	Cr	0.991 11	0.002	0.003~0.06
MgO	0.998 32	0.054	0.42~5.12	P ₂ O ₅	0.992 51	0.007	0.02~0.4
SO ₃	0.998 06	0.031	1.91~4.70	Cl	0.560 07	0.010	0.008~0.054
K ₂ O	0.997 72	0.013	0.09~1.25				

(包含水泥、石灰石、沸石、白云灰石样品)、山东冶金科学研究所出的石灰石、菱镁石、白云石系列标样、国家水泥质检中心出的生料R系列标样以及Rs系列标样,这些标样分批次分别委托专业质检实验室制成了熔片,熔片熔剂样品比为10:1(灼烧基),熔剂为Li₂B₄O₇与LiBO₂的混合(混合比2:1),受条件

所限,所有熔片均为一次性制样,未进行制样复核筛选。以上水泥、生料、原材料国际国内多个系列的标样共27个,熔片后在同一应用工作曲线下进行测试,27个样品测量结果与认定值的拟合线性及均方根偏差、含量范围见表5。

表5 采用标准熔片法-水泥及原材料标样混合测试拟合结果

元素	拟合线性 R^2	均方根差SEE/%	含量范围/%	元素	拟合线性 R^2	均方根差SEE/%	含量范围/%
Al ₂ O ₃	0.995 28	0.200	0.10~11.03	K ₂ O	0.983 25	0.061	0.005~2.0
SiO ₂	0.999 94	0.072	0.195~28.74	Na ₂ O	0.919 94	0.047	0.003~0.623
CaO	0.999 67	0.324	0.06~65.77	TiO ₂	0.997 42	0.009	0.006~0.534
Fe ₂ O ₃	0.997 46	0.059	0.10~3.6	Mn ₂ O ₃	0.997 26	0.004	0.028~0.233
MgO	0.999 87	0.141	0.20~46.4	Cr	0.948 8	0.001	0.001~0.02
SO ₃	0.997 61	0.125	0.03~10.35	P ₂ O ₅	0.820 15	0.020	0.006~0.179

可以看到,从原材料到水泥,不同种类物料,主量元素Al₂O₃、SiO₂、CaO、Fe₂O₃、MgO、SO₃以及微量元素TiO₂、Mn₂O₃在含量覆盖范围更宽的范围内拟合线性度均能达到0.99~0.999 9,均方根偏差相比国际波谱常用标样略大一些,但也达到了水泥行业分析标准要求。

观察水泥及其原材料各类标样各元素拟合曲线,与国际波谱常用标样拟合曲线相比较,个别样品元素出现离散点(如蛇纹石128#),离散度明显偏大,可能的原因一是标准样品来源于不同行业机构,二是一次性制样,未对样品熔片进行复核筛选。

2.3.3 用标准样品评估—铁矿石标样(熔片制样)

水泥企业在生料配料和水泥配料中常用到矿渣类原料,因此用天津海关的一套铁矿石熔片样品共计21个标样进行测试评估,其中GBW标样5个,GSB标样5个,YSBC标样6个,ISO标样和HIS标样各1个,其他质控定值样品3个。样品定值数据包含TFe、FeO、SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO、Mn、MnO、TiO₂、As、Pb、P、S、Cu、Zn、K₂O、Na₂O、V₂O₅等单质元素或其氧化物含量信息。

测试结果表明,除As、Pb元素不在本仪器测量范围内未检出外,样品各元素拟合结果均良好,其中,

主元素Fe₂O₃含量从45.19%~99.61%,拟合线性系数达到0.999 79,均方根偏差为0.251%。测试客户同时提供的同类普通样品时,根据样品谱图信息识别出部分样品含有Ba、I、Mo等元素,将测量结果反馈给客户并得到了认可。

2.3.4 用标准样品评估—石灰石、菱镁石、白云石系列标样(压片制样)

石灰石、菱镁石、白云石为同一家机构购买的系列标样,共29个,其中石灰石标样20个,菱镁石4个,蛇纹石1个,白云石4个。压片法制样,在同一应用工作曲线下测试29个样品, CaO含量在0.53%~55.48%范围内线性拟合系数达到0.999 87,均方根偏差0.215%。29个样品测量结果与认定值的线性度及均方根偏差均较好。

2.3.5 用标准样品评估—水泥生料和水泥标样(压片制样)

采用国家水泥质检中心的水泥生料R系列和水泥C系列标样直接压片后进行了测试,测试结果与标样认定值进行单独线性拟合和混合线性拟合比较,拟合结果表明,R系列与C系列各自单独拟合时,线性度及均方根偏差良好,基本符合分析要求。

2.3.6 与波谱仪器平行分析比对评估—四家水泥生

料样品

用三家水泥企业实际生产的水泥生料样品和Rs系列生料标样各3个共12个样品进行平行分析比对,方法是:委托某企业客户对这12个样品进行熔片,并用企业在用的波谱仪(岛津品牌)进行分析,以他们的仪器分析值为认定值(标准值),用同样的熔片(消除制样偏差),在本实验仪器上作为未知样品测量,测量结果两者比对,偏差全部在分析标准规定的范围内,各元素线性拟合系数均在0.993 2~0.998 9之间。

2.4 长期稳定性评估

2.4.1 24 h稳定性

无论采用压片法或熔片法制样测量,大量测试结果表明,仪器测量精度具有一致性。

以CEM-XRF-2#标样为例进行仪器24 h连续重复测量,测量时间200 s,环境条件为自然实验室状

态,白天开空调,室温最高达到20℃,下班关空调,室温最低降至10℃左右。

仪器重复测量结果(标准偏差)满足分析标准要求,分别为:

S_{CaO} : 0.049%	S_{SiO_2} : 0.031%
$S_{Al_2O_3}$: 0.023%	$S_{Fe_2O_3}$: 0.004%
S_{MgO} : 0.039%	S_{SO_3} : 0.007%
S_{Na_2O} : 0.016%	S_{TiO_2} : 0.004%

2.4.2 长期稳定性评估

以CEM-XRF系列20个熔片标样为未知样,连续21 d跟踪测试(2021/02/23~2021/03/14),在仪器未进行任何校正的情况下,验证仪器的长期稳定性。统计各元素仪器分析值与认定值的均方根偏差,测试统计结果见表6。测试结果表明,仪器分析的长期稳定性能较好地满足水泥行业分析标准需求。

表6 20个样品测量结果与给定值均方根偏差比较 %

时间	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂
2021/02/23	0.088	0.043	0.037	0.142	0.211	0.013	0.007	0.033	0.021	0.006
2021/02/24	0.080	0.048	0.039	0.101	0.183	0.012	0.010	0.041	0.018	0.005
2021/02/25	0.092	0.063	0.048	0.119	0.177	0.016	0.011	0.031	0.021	0.006
2021/02/28	0.076	0.054	0.038	0.095	0.199	0.013	0.007	0.030	0.022	0.004
2021/03/01	0.082	0.049	0.030	0.079	0.175	0.011	0.007	0.031	0.020	0.006
2021/03/02	0.076	0.063	0.039	0.095	0.201	0.012	0.007	0.031	0.022	0.008
2021/03/07	0.077	0.038	0.051	0.139	0.218	0.029	0.008	0.034	0.017	0.008
2021/03/14	0.075	0.047	0.053	0.113	0.202	0.027	0.007	0.038	0.020	0.004

3 结论

利用单波长激发能量色散X射线荧光光谱仪与快速基本参数法检测水泥原材料、生料及水泥的分析,熔片制样法具有广泛适应性,在用少量标样校正后,可以在全量程范围内对各类物料全元素进行准确定量分析。无论原材料、生料或水泥,熔片制样方法标准化后,可以在同一校正工作曲线下测量各工序各类样品,测量精密度、准确度与稳定性满足水泥行业分析标准要求。

粉末物料受矿物效应、颗粒效应等影响,压片法直接测量分析时需要针对不同种类不同粒度的样品建立对应的校准工作曲线,只能在一个窄一点的范围

内应用。粉末物料压片法具有制样速度快、无成本、测量及时等优点,适用于生产过程控制,应按照工序或按照产品小类分别制作各自的校准工作曲线,有

利于提高仪器分析的准确度。

无论采用哪种样品制样方法,单波长激发能量色散X射线荧光光谱仪与快速基本参数法检测水泥行业样品,都可以一次同时检测分析样品中的主要元素和微量元素,并满足行业分析标准要求,具有较好的推广使用价值。

参考文献:

[1] 王祎亚,王毅民,高新华,等. X射线荧光光谱在岩石分析中的应用评介[J]. 冶金分析, 2020, 40(10): 1-11.

[2] 吉 昂,卓尚军,李国会. 能量色散X射线荧光光谱[M]. 北京: 科学出版社, 2011.

[3] 罗立强,詹秀春,李国会. X射线荧光光谱仪[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.

[4] 李玉武,任立军,王婧瑞,等. 方法检出限三个评估方法标准解读与比较[J]. 中国无机分析化学, 2015, 5(3): 24-33.

(编辑 王新频)