АНАЛИЗ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОМ СПЕКТРОМЕТРЕ БРА-135F

Я. Т. Вискрибенцев, А. Д. Гоганов, В. А. Ермолинская
АО ИЦ "Буревестник", Санкт-Петербург
ermolinskaya_va@bourevestnik.spb.ru

УДК 543.426

Приведены основные характеристики универсального рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного спектрометра БРА-135F. Показана возможность его применения при определении элементного состава цемента и материалов цементного производства. Описана разрабатываемая методика измерений, включая процесс пробоподготовки, перечень и диапазоны концентраций определяемых элементов, приведены результаты предварительных испытаний.

ВВЕДЕНИЕ

В течение многих лет для экспресс-анализа цемента и технологических продуктов в производственном цикле на цементных предприятиях используется рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный метод. Его основная задача – определение химического состава образцов для обеспечения необходимого состава сырьевой муки. В работе исследована возможность использования для этой цели рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного спектрометра. АО ИЦ "Буревестник" выпускает рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный спектрометр БРА-135F, который нашел широкое применение в аналитической практике для массовых анализов горных пород, руд, сплавов и других промышленных материалов. Преимущества энергодисперсионного спектрометра: низкая стоимость оборудования и его обслуживания, малая потребляемая мощность, одновременное определение многих (до 15–20) элементов в интервале Z от 9 (F) до 92 (U) в образцах сложного химического состава, отсутствие необходимости внесения изменений в спектрометр при расширении перечня определяемых элементов. При этом возможен как качественный, так и точный количественный анализ*.

ПРОБОПОДГОТОВКА

Изучали перспективы применения спектрометра БРА-135F для определения основных компонентов (MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , SO_3 , K_2O , CaO , Fe_2O_3) в цементах, клинкерах и сырьевой муке. Исследовали образцы, сплавленные с боратным флюсом, при этом диапазон массовых отношений "образец: флюс" варьировали от 1:1,8 до 1:2,2. Преимущество плавающего отношения "образец: флюс" состоит в упрощении процесса взятия навесок образца и флюса без снижения точности анализа.

Подготовка образцов цемента, клинкера и сырьевой муки перед сплавлением включала такие стадии, как сушка и измельчение. Пробы смешивали с боратным флюсом и сплавляли в платиновых тиглях в диапазоне температур 1000–1125 °C в муфельной печи в течение 2–10 мин, после этого тигли переносили в эксикатор, остужали до комнатной температуры, затем взвешивали для нахождения массы потерь при прокаливании. Снова помещали тигли с застывшей смесью в печь на несколько минут, получившийся расплав выливали в стальное кольцо на поверхность стальной разогретой подложки и прижимали массивным плунжером для формирования лицевой поверхности стекла-излучателя. Весь процесс приготовления одного стекла-излучателя занимал не более 15 мин.

ПАРАМЕТРЫ ИЗМЕРЕНИЯ

Стекло-излучатель помещали на разделительное окно измерительной камеры спектрометра. В спектрометре установлена рентгеновская трубка с родиевым анодом с анодной мощностью 10 Вт и полупроводниковый детектор SDD с активной площадью 0,25 см², энергетическим

* Гоганов А. Д., Вискрибенцев Я. Т., Ермолинская В. А. К методике рентгенофлуоресцентного определения элементного состава цемента и материалов цементного производства на энергодисперсионном спектрометре БРА-135F // Тезисы докладов Третьего съезда аналитиков России 8–13 октября 2017 г., г. Москва. <http://www.wssanalytchem.org/car2017/Publications/2017-Abstracts.pdf> 2017. М.: ГЕОХИ РАН, 2017. С. 325.

разрешением 135 эВ (линия MnK α) и допустимой нагрузкой до 10⁵ с⁻¹, постоянная формирования времени сигнала детектора – 1,6 мкс. Измерения вели в вакуумном режиме работы спектрометра. Остальные условия измерения приведены в табл.1 для каждого определяемого элемента.

ГРАДУИРОВКА

Для градуировки спектрометра использовали 25 образцов, среди которых ГСО, ОСО, пробы цементных заво-

дов, их смеси друг с другом и с индивидуальными веществами, включающими определяемые элементы. Необходимо отметить, что ни один образец впоследствии не был исключен из градуировки ни на одном из компонентов, так как получившиеся регрессионные уравнения хорошо описывали взаимные влияния компонентов проб друг на друга. В табл.2 представлены основные характеристики полученных градуировок: вид градуировочных уравнений (где C – расчетная концентрация компонента, I_A – интенсивность сигнала на

Таблица 1. Режимы измерения сплавленных проб

Номер режима	Определяемые элементы	Условия измерения			
		напряжение на трубке, кВ	ток трубки, мкА	фильтр	время экспозиции, с
1	Mg, Al, Si, S, K, Ca	5,4	440	Без фильтра	60
2	Fe, РИ	20,2		Cd	40

Таблица 2. Уравнения связи по каждому компоненту

Компонент	Уравнение связи	Остаточная погрешность градуировки $\sigma_{\text{граф}}$, % масс.	Диапазон содержания компонентов в сплавленных образцах, % масс.
MgO	$C=a_0+a_1I_{Mg}/I_{\text{РИ}}+a_2I_{Mg}I_{Fe}$	0,028	0,4–2,15
Al ₂ O ₃	$C=a_0+a_1I_{Al}+a_2I_{Al}I_{Ca}+a_3I_{Al}I_{\text{РИ}}$	0,028	1,5–2,54
SiO ₂	$C=a_0+a_1I_{Si}+a_2I_{Si}I_{Ca}+a_3I_{Si}I_{\text{РИ}}$	0,053	6,33–8,82
SO ₃	$C=a_0+a_1I_S+a_2I_SI_S$	0,028	0,05–1,58
K ₂ O	$C=a_0+a_1I_K/I_{\text{РИ}}+a_2I_KI_K$	0,033	0,12–0,51
CaO	$C=a_0+a_1I_{Ca}$	0,117	17,57–22,65
Fe ₂ O ₃	$C=a_0+a_1I_{Fe}/I_{\text{РИ}}+a_2I_{Fe}I_{Ca}$	0,012	0,17–1,74

Таблица 3. Результаты анализа ГСО 8847-2006 в условиях повторяемости в один из экспериментальных дней

Компонент пробы	Концентрации компонентов, найденные в результате единичного измерения N, %					$C_{\text{ср}}$, %	$C_{\text{аттест.}}$, %	$\Delta_{\text{абс.}}$, %	СКО (σ), %
	1	2	3	4	5				
MgO	2,41	2,28	2,45	2,28	2,46	2,38	(2,35)*	0,03	0,090
Al ₂ O ₃	5,42	5,39	5,33	5,39	5,37	5,38	5,36	0,02	0,033
SiO ₂	20,18	20,12	20,08	20,12	20,17	20,13	19,99	0,14	0,041
SO ₃	2,88	2,87	2,88	2,90	2,88	2,88	2,92	–0,04	0,011
K ₂ O	0,96	1,00	0,97	0,98	1,00	0,98	(0,9)*	0,08	0,018
CaO	63,91	64,09	63,99	63,86	64,08	63,99	64,04	–0,05	0,10
Fe ₂ O ₃	4,32	4,33	4,29	4,33	4,32	4,32	4,36	–0,04	0,016

(2,35)* – значение концентрации компонента приведено для справки в паспорте ГСО.

Таблица 4. Качественные показатели методики

Определяемый компонент	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Диапазон определяемых концентраций, %	1,2–6	4,5–7,5	19–26	0,15–3	0,2–1	40–70	0,4–5,2
Повторяемость, u_r	0,09	0,06	0,07	0,02	0,01	0,09	0,02
Точность, U_L ($k=2$)	0,27	0,16	0,50	0,18	0,06	0,60	0,17

спектральной линии компонента A , a_n – коэффициент перед n -членом регрессионного уравнения), остаточная погрешность градуировок $\sigma_{\text{граф}}$ в пересчете на концентрации компонентов в сплавленном стекле, а не в исходном образце.

ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ

Для предварительной оценки показателей качества методики выбраны три стандартных образца, не вошедшие в градуировку: ГСО 8846-2006 (цементная сырьевая смесь 27-П-92), ГСО 8847-2006 (портландцемент 32-П-93), ОСО-36-П-2011 (цементная сырьевая смесь). План оценки включал пять экспериментальных дней (сессий) по пять параллельных единичных определений каждого из стандартных образцов ежедневно. В табл.3 приведен пример результатов измерений образца ГСО 8847-2006 (портландцемент 32-П-93) в условиях повторяемости в один из экспериментальных дней. В табл.4

представлены полученные показатели методики, рассчитанные согласно РМГ 61-2010, где u_r – показатель повторяемости, а U_L – показатель точности методики в виде неопределенности с коэффициентом охвата $k=2$, рассчитанный с учетом показателя внутрилабораторной прецизионности.

ВЫВОДЫ

Проведенное исследование показало, что использование энергодисперсионного спектрометра БРА-135F и предварительной методики пробоподготовки для сплавленных проб обеспечивает возможность определения таких компонентов, как MgO, Al₂O₃, SiO₂, SO₃, K₂O, CaO, Fe₂O₃ в цементах, клинкерах и сырьевых смесях. Показатели точности позволяют судить о возможности аттестации разрабатываемой методики и успешном применении в отрасли строительных материалов. ■

КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА "ТЕХНОСФЕРА"

Цена 1960 руб.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

В.Р.Майер

Издание 5-е

Представляем читателю 5-е издание книги, которое расширено за счет современных методов и оборудования. В книге многое доработано, добавлено большое количество ссылок.

Те места в тексте, где не хватало информации о современном положении дел в ВЭЖХ или нужны были дополнительные разъяснения, снабжены примечаниями переводчиков, также добавлены ссылки на соответствующую литературу. В издание включена новая тема — контроль качества. Два раздела в приложениях были обновлены и расширены Бруно И. Ленди: раздел о тестировании хроматографической системы и раздел о выявлении и устранении неисправностей. Были написаны некоторые новые разделы. Книга отличается простотой изложения и, что не менее важно, такими же простыми и понятными иллюстрациями, значительно облегчающими понимание излагаемого материала. Несомненное достоинство книги — множество практических задач, которые автор предлагает решить хроматографисту в ходе обучения. Издание рекомендовано начинающим изучать высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ).

М.: ТЕХНОСФЕРА,
2017. – 408 с.+ 8 с. цв. вкл.
ISBN 978-5-94836-480-3

КАК ЗАКАЗАТЬ НАШИ КНИГИ?

✉ 125319, Москва, а/я 91; ☎ +7 495 234-0110; 📠 +7 495 956-3346; knigi@technosphera.ru, sales@technosphera.ru