



中华人民共和国国家标准

GB/T 37673—2019

煤灰中硅、铝、铁、钙、镁、钠、 钾、磷、钛、锰、钡、锶的测定 X 射线荧光光谱法

Determination of silicon, aluminum, iron, calcium, magnesium, sodium,
potassium, phosphorus, titanium, manganese, strontium and barium in
coal ash—X-ray fluorescence spectrometric method

2019-06-04 发布

2020-01-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言 III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 方法提要 1

4 试剂和材料 1

5 仪器设备 1

6 样品制备 2

7 试验步骤 3

8 结果计算 3

9 方法精密度 3

10 试验报告..... 4

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国煤炭工业协会提出。

本标准由全国煤炭标准化技术委员会(SAC/TC 42)归口。

本标准起草单位:煤炭科学技术研究院有限公司检测分院、秦皇岛出入境检验检疫局煤炭检测技术中心、长沙开元仪器有限公司。

本标准主要起草人:马克富、张渤、龚婉莉、文胜、邢秀云、田浩、张琦、陈石清。

煤灰中硅、铝、铁、钙、镁、钠、 钾、磷、钛、锰、钡、锶的测定 X 射线荧光光谱法

1 范围

本标准规定了用 X 射线荧光光谱法测定煤灰中硅、铝、铁、钙、镁、钠、钾、磷、钛、锰、钡、锶的方法提要、试剂和材料、仪器设备、样品制备、试验步骤、结果计算、方法精密度和试验报告。

本标准适用于褐煤、烟煤和无烟煤。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 483 煤炭分析试验方法一般规定

3 方法提要

将灰样灼烧至恒重,与粘合剂混合研磨后压制成样片,或用助熔剂熔融后制成样片。样片受初级 X 射线照射后,待测元素原子发出 X 射线荧光,通过探测器测量待测元素 X 射线荧光强度,根据待测元素 X 射线荧光强度与含量之间的定量关系,应用校准曲线或适当的数学校正模式,计算出待测元素含量。

4 试剂和材料

除非另有说明,本标准所用试剂均为分析纯,所用水为去离子水或同等纯度的蒸馏水。

- 4.1 探测器气体:气体组成为 90% 的氩气和 10% 的甲烷,其他组成也可使用。
- 4.2 强吸收剂:氧化镧或氧化钡,纯度 99.99% 以上。
- 4.3 助熔剂:优级纯的锂或钠的硼酸盐、碳酸盐或其混合物,如无水四硼酸锂。
- 4.4 脱模剂:碘化铵或碘化锂。
- 4.5 氧化剂:硝酸锂或硝酸铵。
- 4.6 粘合剂:微晶纤维素、硼酸或硬脂酸。

5 仪器设备

- 5.1 光谱仪:带有真空样品室的波长色散 X 射线荧光光谱仪或能量色散 X 射线荧光光谱仪。
- 5.2 熔融炉或助熔设备:工作温度不低于 1 000 ℃。
- 5.3 熔融坩埚:高纯石墨或铂金制品,高 22 mm,内径 18 mm 或其他更大尺寸适合熔融的坩埚。
- 5.4 压片机:压力可调,最大压力不小于 392 kN(40 t),配有压力指示表。
- 5.5 硼酸模具:硬质钢制成,用于压片的表面平整、光滑,能压制成型好、分析表面光洁度高的样片。

5.6 马弗炉:带有控温装置,并附有热电偶和高温表,能保持 $(815\pm 10)^{\circ}\text{C}$,炉膛应具有相应的恒温区,炉子后壁上部具有直径25 mm~30 mm的烟囱,下部具有插入热电偶的小孔,小孔的位置应使热电偶的热接点在炉膛内能保持距炉底20 mm~30 mm的位置。

5.7 分析天平:分度值0.1 mg。

6 样品制备

6.1 灰样制备

称取一定量的分析试样于灰皿中,使每平方厘米不超过0.15 g。将灰皿送入温度不超过 100°C 的马弗炉中,在自然通风和炉门留有15 mm左右缝隙的条件下,用30 min缓慢升温至 500°C ,在此温度下保持30 min后,升至 $(815\pm 10)^{\circ}\text{C}$,在此温度下灼烧2 h,取出冷却后,将灰样研磨至全部通过0.1 mm标准筛。然后再置于灰皿内,于 $(815\pm 10)^{\circ}\text{C}$ 下灼烧1 h,取出,于空气中放置5 min,转入干燥器中,冷却至室温后立即制备分析样片。如不及时制备分析样片,则应在制备分析样片前于 $(815\pm 10)^{\circ}\text{C}$ 下再灼烧1 h。

6.2 分析样片制备

6.2.1 直接压片法

将灰样混合均匀,称取适量灰样于研钵中与适当比例的粘合剂混合研磨至均匀。将试样放入硼酸模具中塑形,然后整体放入压片机中,在343 kN(35 t)压力下保持20 s,制成具有一定厚度的圆片。制备的样片应表面平整、光滑。

注1:样品量和所用的粘合剂量取决于测试仪器所需分析样片的尺寸和厚度。

注2:压片的压力和时间可根据压片机制片效果进行调整。

6.2.2 熔融制片法

6.2.2.1 将灰样混合均匀,称取适量灰样于熔融坩埚中与适当比例的助熔剂(每克试样使用2 g~10 g助熔剂)混合,再用相同量的助熔剂盖在混合物上。当使用强吸收剂时,其加入量应与样品量相同,将样品、助熔剂和强吸收剂充分混合,再用相同量的助熔剂盖在混合物上。当样片不易脱膜时,可加入少量脱模剂。

注1:样品量和所用的助熔剂量取决于制备仪器所需分析样片的尺寸和厚度。

注2:强吸收剂宜适用于使用常规助熔剂无法进行测定时使用。

6.2.2.2 将盛有试样和助熔剂混合物的熔融坩埚置于熔融炉中,在约 $1\,000^{\circ}\text{C}$ 下熔融。熔融时间应以样品完全分解为准。为保证熔融均匀,熔融时应不时旋转或振荡坩埚。

6.2.2.3 将熔融液体浇铸到一个模具中,制成玻璃圆片。用合适的速度冷却玻璃圆片,该速度应足够快以防止离析作用发生,同时又不能过快,否则会产生应力使玻璃状圆片破裂。制备的样片应表面平整、光滑,出现未熔物、结晶或气泡时,应丢弃或重新熔融有缺陷的样片。

6.2.2.4 助熔剂在熔融过程中出现的质量损失,应采用下列三种方法之一进行消除或校正:

- 把整瓶助熔剂熔融后冷却,重新研磨保存在干燥器中;
- 从每瓶助熔剂中取一部分,各自加热熔融并计算熔融过程中的质量损失率,在制备样片时加以校正;
- 熔融前称量整体混合物质量(助熔剂、样品、强吸收剂等所用到的物质),熔融后再进行称量,计算每个熔融样片各自的质量损失,在制备样片时加以校正。

6.3 标准样片制备

用有证煤灰成分标准物质或与样品基体匹配的纯化学物质组成的混合物按 6.2 制备标准样片,标准样片各元素的含量范围应覆盖待测样品的含量范围。标准样片的制备程序,包括样品质量、粘合剂质量、助熔剂质量和它们的比例,压片压力和时间,研磨、浇铸等,都应与分析样片制备一致。

7 试验步骤

7.1 仪器准备

按仪器说明书进行仪器的调试、准备、参数设置和操作。

7.2 测量

样片放在样品室中,将光滑、均匀、平坦的一面朝向靶源,放样时不要触摸和污染样片表面。参考仪器说明书推荐的参数和程序进行各元素的 X 射线荧光强度测量。每个试样制备两个样片,每片至少进行两次读数。

7.3 校准曲线绘制

选用至少 5 个按 6.3 制备的标准样片,按 7.2 测量标准样片各元素的 X 射线荧光强度,绘制校准曲线。

8 结果计算

根据测出的样片中各元素特征谱线的 X 射线荧光强度,应用校准曲线或适当的数学校正模式,计算出灰样中各元素含量和各元素氧化物含量。结果以氧化物形式报出,按 GB/T 483,二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁、氧化钙、氧化镁、氧化钠、氧化钾、五氧化二磷、二氧化钛的计算结果修约至小数点后两位,取 2 次重复测定结果的平均值修约至小数点后两位报出;二氧化锰、氧化钡、氧化锶的计算结果修约至小数点后三位,取 2 次重复测定结果的平均值修约至小数点后三位报出。

9 方法精密度

煤灰中各组分(以氧化物计)测定结果的精密度见表 1。

表 1 煤灰中各组分(以氧化物计)测定结果的精密度

元素氧化物	含量范围/%	重复性限/%	再现性限/%
SiO ₂	33.2~57.5	1.26	4.39
Al ₂ O ₃	11.6~33.1	0.83	0.51+0.10X
Fe ₂ O ₃	3.1~41.8	0.21+0.005X	0.99+0.035X
CaO	1.5~25.2	0.16+0.01X	0.22+0.07X
MgO	0.4~4.5	0.09+0.04X	0.14+0.09X
Na ₂ O	0.2~7.41	0.20	0.42
K ₂ O	0.3~3.1	0.14	0.16

表 1（续）

元素氧化物	含量范围/%	重复性限/%	再现性限/%
P ₂ O ₅	0.1~3.4	0.05+0.04X	0.23
TiO ₂	0.5~1.5	0.06	0.24
MnO ₂	0.008~0.26	0.01+0.18X	0.02+0.045X
SrO	0.02~0.95	0.04	0.14
BaO	0.05~2.84	0.02+0.03X	0.06+0.20X
注：X 为重复测定结果平均值。			

10 试验报告

- 试验报告应至少包含以下信息：
- 样品标识；
 - 依据标准编号；
 - 试验结果；
 - 与标准的偏离；
 - 试验中出现的异常现象；
 - 试验日期。
-