

ICS75.160.10

D21

备案号：

MT

中华人民共和国煤炭行业标准

MT/T ××××—200×

煤和焦炭灰中常量和微量元素测定方法 X 荧光光谱法

Determination of major and minor elements in coal and coke ash by X-ray
fluorescence spectrometric method

(ASTM D 4326—04: Standard Test Method for Major and Minor Elements in
Coal and Coke Ash By X-Ray Fluorescence, MOD)

(送审稿)

200×—××—××发布

200×—××—××实施

中华人民共和国
国家安全生产监督管理总局 发布

目 次

前言.....	II
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.....	2
8 标定和结果计算.....	3
9 方法精密度.....	3
附录 A (资料性附录) ASTM D 4326-04 章条编号对照.....	4
附录 B (资料性附录) ASTM D 4326-04 的技术性差异及其原因.....	5

前言

本标准参照美国试验与材料协会标准ASTM D 4326-04《X荧光光谱法测定煤和焦炭灰中常量和微量元素》制定，与ASTM D 4326-04的一致性程度为修改采用。在附录A中列出了本标准章条编号与ASTM D 4326-04章条编号的对照一览表。在采用ASTM D 4326-04时，本标准做了一些修改。有关技术性差异已编入正文中并在它们所涉及的条款的页边空白处用垂直单线标识。在附录B中给出了这些技术性差异和编辑性差异及其原因的一览表以供参考。

本标准与ASTM D 4326-04的主要差异如下：

- 引言、范围和规范性引用文件不同；
- 标准正文内容按中国习惯和中国标准内容编写；
- 样品烧灰的温度用 (815 ± 10) ℃代替750℃；
- 标准筛用0.1mm代替75 μm (No.200) 美国标准筛；
- 测定元素中删除了SO₃。

本标准的附录A和附录B为资料性附录。

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归口。

本标准起草单位：煤炭科学研究总院煤炭分析实验室。

本标准主要起草人：皮中原、张云宏。

本标准为首次制定。

煤和焦炭灰中常量和微量元素测定方法 X 荧光光谱法

1 范围

本标准规定了利用 X 荧光光谱法测定煤和焦炭灰中硅、铝、铁、钙、镁、钠、钾、磷、钛、锰、钡、锶等的方法提要、试剂和材料、仪器设备、样品制备、试验步骤、标定、结果计算及方法精密度。本标准适用于煤和焦炭。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 212 煤的工业分析方法(GB/T 212-200X, ISO11722: 1999, ISO1171: 1997, ISO562: 1998, neq)

3 方法提要

煤或焦炭灰样用无水四硼酸锂 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 或其它合适的助熔剂熔融，然后磨片、压片或熔融成玻璃状圆片。制好的样品片被高能 X 射线照射，原子在初级或入射 X 射线作用下而发出特征（次级）X 射线（或称 X 荧光）并被色散，灵敏探测器在各选定波长下测量其强度。探测器的输出通过标定曲线或复杂的数据处理与被测元素含量相关，据此可求得被测元素含量。

本标准用 K 谱线测定全部待测元素。

全部待测元素 Si、Al、Fe、Ca、Mg、Na、K、P、Ti、Mn、Ba、Sr 以元素形式测定，结果以氧化物形式报出。

4 试剂和材料

- 4.1 探测器气体：气流式正比计数器，通用的气体组成为 90% 氩气和 10% 的甲烷，其它组成也可使用。
- 4.2 强吸收剂：氧化镧或氧化钡，纯度 99.99% 以上。
- 4.3 助熔剂：常用的助熔剂为锂或钠的硼酸盐、碳酸盐或混合物，碘化锂或碘化铵作为非润湿剂，硝酸钾或硝酸铵作氧化剂。这些试剂必须不产生光谱干扰。
- 4.4 粘合剂：不产生光谱干扰。

5 仪器设备

- 5.1 马弗炉：见 GB/T 212 规定。
- 5.2 熔融炉或助熔设备：最低工作温度 1000℃。
- 5.3 熔融坩埚：高温石墨或铂金制品，高 22mm，内径 18mm 或其它更大尺寸适合熔融的坩埚。
- 5.4 研钵和研棒：最小容积 25mL，玛瑙、莫来石或碳化钨制品。
- 5.5 试验筛：0.1mm 标准筛。
- 5.6 压片机：配有压力指示表（压力应大于 $1.72 \times 10^8 \text{Pa}$ ）。
- 5.7 激发源：具有稳定电压和高强度、短波 X 射线发射能力。
- 5.8 光度计：带有真空样品室的波长色散装置或能量色散装置。
 - 5.8.1 分析晶体（波长装置）：根据待测元素选择分析晶体，应尽可能使用产生最大强度和最低干扰的分析晶体。在测定样品和标定的时候，必须用相同的分析晶体。
 - 5.8.2 探测器：能量色散系统用锂漂移二极管；波长色散系统用闪烁计数器和气流式计数器。

6 样品制备

6.1 煤和焦炭灰样的制备

6.1.1 煤和焦炭样的灰化程序：称取一定量的空气干燥试样于灰皿中，铺平，使其每平方厘米不超过 0.15g，将灰皿送入温度不超过 100℃ 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 缓慢升至 500℃，在此温度下保持 30 min 后，升至 (815 ± 10) ℃ 然后关上炉门在此温度下灼烧 2h，取出冷却后，研磨全部通过 0.1mm 标准筛，再于 (815 ± 10) ℃ 下灼烧 1h，灼烧后的灰样立即制备分析样片或放入真空干燥器中保存。如灰样已在大气中保存过，或怀疑其吸收了水分或 CO₂，在使用前必须在 (815 ± 10) ℃ 下重新灼烧到质量恒定。

6.1.2 已灰化样品的处置：已灰化的样品、飞灰、炉渣等，在制备分析样片前，必须在 (815 ± 10) ℃ 下灼烧到质量恒定。

6.2 分析样片的制备

6.2.1 将灰样混合均匀，称取一部分灰样（称准至 0.0002g）于熔融坩埚中与一定比例的助熔剂（每克试样使用 2g~10g 助熔剂）混合。再用相同量的助熔剂盖在混合物上，以保证能将坩埚边沾上的试样熔下。

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。当使用强吸收剂时，需加入与样品量相同量的助熔剂。

注 2：使用强吸收剂的优点是允许使用很少的样品量达到任意厚度，并可利用线性回归系数计算含量。然而，它阻止了一些微量元素测定和它的加入可能增加检测器的死时间和使校正程序复杂化，使能量色散系统不能应用。仅当因缺少强吸收剂而无法进行测定或不方便时使用它。

注 3：常用的助熔剂不是一成不变的，在熔融过程中它也有挥发损失，为了消除这种由挥发损失带来的误差，可以采取以下措施：首先把整瓶的助熔剂熔融后冷却，重新研磨保存在干燥箱中；然后从每瓶助熔剂中取一部分，各自加热熔融并测定烧失率，在制备样品时加以校正；最后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），计算熔融损失，以便正确掌握加入的助熔剂量。

6.2.2 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 1000℃ 下熔融。熔融时间以保证样品完全分解为准。为保证熔融均匀，熔融时应不时旋转或振荡坩埚。

6.2.3 使用下面两种方法之一将熔融物制片：1) 将熔融液体浇入一个模中，制成一玻璃状圆片；2) 或者将熔融物冷却，加 2% 的增塑剂或粘合剂并磨成细粉，然后在至少 1.72×10^8 Pa 压力下、加适当的背衬压成片。

6.2.4 用合适的速度冷却玻璃状圆片，该速度应足够快以防止离析作用发生，同时又不能太快，否则会产生应力使玻璃状圆片破裂。制备的样品片应表面均匀、平而光滑。

6.2.5 所有试验样片和标定用标准物质的分析样片的全部制备程序（包括样品质量、助熔剂质量和它们的比例，研磨、浇铸等）必须严格保持一致。即便选择的程序只有很小的变化，都要求所有标准物质制备的样片做出相应的变化。所有标定用的标准物质样片和被测物样片都必须用完全相同的方式制备，所有的称量都应精确到 0.0002g。

7 试验步骤

7.1 X 荧光光度计 (XRF) 的准备

7.1.1 安装、调试和准备

按仪器说明书进行 XRF 仪器的安装、调试和准备。

7.1.2 参数设置和操作

按仪器说明书进行 XRF 仪器参数设置和操作。

7.2 测量

将样片放在样品室中，放样时不要触摸和污染样品表面。按仪器说明书推荐的参数进行测量。每个试样制备和分析两个样品片，每片进行两次读数。

8 标定和结果计算

8.1 标定

8.1.1 标准样片的制备

标准样片的制备程序，包括试样和助熔剂质量、比例、研磨、浇铸等，都应与分析样片制备严格相同。

8.1.2 标定方法

本标准采用两种标定方法——单一标准物质法和标准工作曲线法，分析人员可以根据测定元素和能得到的标准物质进行选择使用。也可以用基体标准物质或由纯化学物质混合制备的合成物质标定仪器。使用单一标准物质时，标准物质测定元素的含量应与待测样品含量接近；使用标准工作曲线法时，标准物质的含量范围要包含待测样品的含量范围。

8.2 结果计算

待测元素质量分数可以用经验系数法、基本参数法或线性回归法计算。

9 方法精密度

方法的重复性限和再现性临界差见表 1。

表 1 方法精密度

元素氧化物	质量分数 (%)		
	质量分数范围	重复性限	再现性临界差
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
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 为被测组分质量分数

附录 A

(资料性附录)

本标准章条编号与 ASTM D 4326-04 章条编号对照

本标准章条编号与ASTM D 4326-04章条编号对照见表 A.1。

表 A.1 本标准章条编号与ASTM D 4326-04章条编号对照

本标准章条编号	对应的 ASTM 标准章条编号
1	1
2	2
3	3
4	6
4.1	6.2
4.2	6.3
4.3	6.4
4.4	6.5
5	5
5.1	5.1
5.2	5.2
5.3	5.3
5.4	5.4
5.5	5.5
5.6	5.6
5.7	5.7
5.8	5.8
5.8.1	5.8.1
5.8.2	5.8.2
6	7/8
6.1	7
6.1.1	7.1
6.1.2	7.2
6.2	8
6.2.1	8.1/8.1.1
6.2.2	8.2
6.2.3	8.3
6.2.4	8.4/8.5
6.2.5	8.6
7	9
7.1	9.1
7.1.1	9.1
7.1.2	9.2
7.2	10
8	12
8.1	12.1
8.1.1	—
8.1.2	12.1
8.2	12.2
9	13

附录 B

(资料性附录)

本标准与ASTM D 4326-04的技术性差异及其原因

表B.1给出了本标准与ASTM D 4326-04的技术性差异及其原因一览表。

表 B.1 本标准与ASTM D 4326-04技术性差异及其原因

本标准章 条编号	技术性差异	原因
2	引用了与 ASTM 标准相应的中国标准，而非 ASTM 标准。	适合中国国情。
5.1	符合中国标准要求的马弗炉。	适合中国国情。
5.5	灰样样品处理统一采用 0.1mm 标准筛。	适合中国国情。
6.1	按照中国标准程序灰化。	适合中国国情。
6.2	按照中国标准程序灰化。	适合中国国情。
9	删除测定元素中的 SO ₃	SO ₃ 在 ASTM D 4326-04 中为推荐性测定元素，给出的精密度也是推荐值，根据实际测定的效果，本标准测定中不包括 SO ₃ 。