

# YB

## 中华人民共和国黑色冶金行业标准

YB/T 4177—2008

---

### 炉渣 X 射线荧光光谱分析方法

Determination of chemical composition in slag  
by X-ray fluorescence spectrometry

2008-03-12 发布

2008-09-01 实施

---

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

## 前 言

本标准由中国钢铁工业协会提出。

本标准由冶金工业标准信息研究院归口。

本标准主要起草单位：首钢总公司。

本标准主要起草人：张健、王利杰、程晓娟、杨志强、刘卫平、张东生。

# 炉渣 X 射线荧光光谱分析方法

## 1 范围

本标准规定了利用波长色散型 X 射线荧光光谱仪测定冶金炉渣样品中二氧化硅、三氧化二铝、全铁、氧化钙、氧化镁、氧化锰、五氧化二磷、二氧化钛主要组分的含量。

本标准适用于高炉渣、电炉渣、转炉渣样品中主要组分的测定,各组分测定范围见表 1。

表 1 组分及测定范围

分析组分	测定范围(质量分数)/%
SiO <sub>2</sub>	5~40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1~25
TFe	0.1~30
CaO*	20~70
MgO	0.1~20
MnO	0.01~10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01~3
TiO <sub>2</sub>	0.01~2

注:CaO 是按 TCa 折算的结果。

## 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。凡是注日期的引用标准,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修改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标准的最新版本。凡是不注日期的引用标准,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第 2 部分:确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法(GB/T 6379.2—2004, ISO5725—2:1994, IDT)

GB/T 16597 X 射线荧光光谱法通则

JJG 810 波长色散 X 射线荧光光谱仪检定规程

## 3 原理

将试样和熔剂(四硼酸锂或偏硼酸锂)按一定比例混合,并加入一定量的硝酸钠或硝酸锂作氧化剂,用熔融炉熔融,熔融前或熔融过程中加入一定量的脱模剂,制作成组分均匀、透明、表面光洁、无瑕疵的硼酸盐玻璃状熔融样片。用 X 射线荧光光谱仪测量玻璃状熔融样片中待测元素的 X 射线荧光强度,根据用标准样品制作的校准曲线求出待测试样各元素的含量,并对共存元素影响进行校正。

## 4 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水、去离子水或相当纯度的水。

### 4.1 脱模剂,碘化铵(NH<sub>4</sub>I)或溴化铵(NH<sub>4</sub>Br)。

注:碘的 I<sub>α</sub> 与钛存在谱线重叠;溴的 I<sub>α1,2</sub> 线与铝存在谱线重叠。

- 4.2 无水四硼酸锂(Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>), 优级纯, 在 700℃灼烧 4h, 贮存于干燥器中。
- 4.3 无水偏硼酸锂(LiBO<sub>2</sub>), 优级纯, 在 700℃灼烧 4h, 贮存于干燥器中。
- 4.4 混合熔剂 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>(4.2) : LiBO<sub>2</sub>(4.3) = 4 : 1, 贮存于干燥器中。
- 4.5 标准样品, 采用认可的国家及行业标准样品。
- 4.6 氧化剂, 硝酸钠(NaNO<sub>3</sub>)或硝酸锂(LiNO<sub>3</sub>)的饱和水溶液。

5 仪器设备

- 5.1 烘箱, 温度可控制在 105℃±5℃。
- 5.2 铂/金坩埚(约含铂 95%, 金 5%), 平底, 直径和深度视具体情况而定。
- 5.3 陶瓷坩埚, 体积在 30mL 左右, 耐 1000℃以上高温。
- 5.4 熔融机, 电炉、高频炉或其他加热设备, 能加热到 1050℃, 并能控制温度波动在±30℃。
- 5.5 X 射线荧光光谱仪, 满足 JJG 810 的规定。
- 5.6 天平, 感量在 0.1mg。
- 5.7 马弗炉, 能加热到 1050℃, 并能控制温度波动在±30℃。

6 试样

- 6.1 若样品中含金属铁, 需用磁铁吸出去除。
- 6.2 将试样置于保持温度在 105℃±5℃的烘箱(5.1)中烘干 2h 后, 放入干燥器冷却。
- 6.3 若试样中含硫量高于 0.2%、含碳 0.2%以上, 需将试样置于陶瓷坩埚(5.3)内, 在 600℃~800℃马弗炉(5.7)中灼烧 1h 以上。

7 分析步骤

7.1 熔融样片的制备

准确称取混合熔剂(4.4)5.000g, 加入脱模剂(4.1)0.05g, 两者搅拌后置入铂/金坩埚(5.2)中。称取 0.5000g 试样于混合熔剂(4.4)上, 滴加 5 滴~10 滴氧化剂(4.6)于试样上, 放置于熔融机(5.4)中, 加热至 1050℃融化, 搅拌, 并将气泡赶尽, 熔融时间与搅拌力度应保证使熔融物混合均匀。然后取出冷却, 使熔融物成型为熔融样片(样品及熔剂等试剂量, 要以能覆盖整个铂/金坩埚(5.2)底面的需要量来确定, 但要按比例扩大)。

检查样品熔融混合是否均匀, 以含量最高组分的偏差来衡量, 要求变异系数  $S_r < 0.2\%$ 。

$$S_p = \sqrt{\left(\frac{R}{2.33}\right)^2 - \frac{1}{5} \times \left(\frac{\bar{R}}{2.33}\right)^2} \dots\dots\dots (1)$$

$$S_r = \frac{S_p}{\bar{X}} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- $S_r$ ——变异系数;
- $S_p$ ——试样制备的标准偏差;
- $R$ ——5 个试样测量 5 次数据的各自平均值之间的变动范围;
- $\bar{R}$ ——5 个试样测量 5 次的变动范围读数的平均值;
- $\bar{X}$ ——5 次平均读数的平均值。

7.2 标准样品和标准化样品的制备

7.2.1 采用国家及行业标准样品或纯物质配制的标准样品。标准样品用于绘制校准曲线, 系列标准样

品中各分析元素含量应有适当的梯度。

7.2.2 标准化样品用于对仪器进行漂移校正,这类样品应有良好的均匀性和稳定性,所选样品应覆盖校准曲线的上限和下限。

### 7.3 仪器的准备

#### 7.3.1 仪器工作环境

仪器的工作环境应满足 GB/T 16597 的规定。

#### 7.3.2 仪器工作条件

X 射线荧光光谱仪(5.5)在测量之前应按仪器制造商的要求,使工作条件达到最优化。

### 7.4 测量条件选择

根据所使用仪器的类型、试样的种类、分析元素、共存元素及其含量变化范围,选择合适的测量条件。

7.4.1 分析元素的测量时间取决于待测元素的含量及所要达到的分析精密度,为满足分析需要,一般为 15s~60s。

7.4.2 计数率不足要相应降低熔融稀释比例;计数率超过探测器测量极限要加滤光片。

7.4.3 X 光管电压、电流设定在仪器正常工作范围,功率随分析元素类别及其含量确定,但不应超过额定功率。

7.4.4 使用多个试样盒时,样盒面罩不对分析结果构成明显的影响,样盒面罩直径一般为 25mm~30mm。

7.4.5 如果可能的话,测量时试样应旋转。

7.4.6 使用的分析线及推荐使用的分光晶体列入表 2。

表 2 分析线及推荐使用的分光晶体

元素	晶体	谱线
SiO <sub>2</sub>	PET	Si K <sub>α1,2</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PET	AlK <sub>α1,2</sub>
TFe	LiF200	FeK <sub>α1,2</sub>
CaO	LiF200	Ca K <sub>α1,2</sub>
MgO	人工晶体	Mg K <sub>α1,2</sub>
MnO	LiF200	Mn K <sub>α1,2</sub>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ge111	P K <sub>α1,2</sub>
TiO <sub>2</sub>	LiF200	Ti K <sub>α1,2</sub>

7.4.7 如果使用顺序式 X 射线荧光光谱仪,分析轻元素(原子序数小于 20)选用粗准直器,分析重元素选用细准直器。

7.4.8 测量过程中分光室压力应低于 40Pa,并保持恒定。

### 7.5 校准曲线的绘制

在选定的工作条件下,用 X 射线荧光光谱仪测量一系列与试样基体相似和化学成分相近的有证标准样品(CRM)或标准样品(RM),每个样品应至少测量 2 次。用仪器所配的软件,以标准样品中该元素的含量值和测量的 X 射线荧光强度平均值计算出校准曲线参数、综合吸收校正系数(或  $\alpha$  系数)和谱线重叠干扰校正系数,分别得到综合吸收校正模式和理论  $\alpha$  系数校正模式下的计算公式。

$$w_i = (aI_i^2 + bI_i + c) \times (1 + \sum d_j w_j) - \sum l_j w_j (i \neq j) \dots\dots\dots (3)$$

$$w_i = (bI_i + c) \times (1 + \sum \alpha_j w_j) - \sum l_j w_j (i \neq j) \dots\dots\dots (4)$$

式中：

- $w_i$ ——有证标准样品(CRM)或标准样品(RM)中分析元素  $i$  的参考值, (质量分数) %;
- $d_i$ ——综合吸收校正系数;
- $\alpha$ ——理论  $\alpha$  系数;
- $l_j$ ——光谱重叠校正系数;
- $w_j$ ——有证标准样品(CRM)或标准样品(RM)中共存元素  $j$  的参考值, (质量分数) %;
- $I_i$ ——分析元素  $i$  的 X 射线荧光强度;
- $a, b, c$ ——分析元素  $i$  的校正曲线常数。

### 7.6 标准化

定期进行标准化样品的确认分析, 当仪器出现漂移时, 通过测量标准化样品的 X 射线荧光强度对仪器进行漂移校正。按下列公式计算：

$$I_i = \alpha \times I'_i + \beta \dots\dots\dots (5)$$

$$\alpha = \frac{I_h - I_l}{I'_h - I'_l} \dots\dots\dots (6)$$

$$\beta = I_h - \alpha \times I'_h \dots\dots\dots (7)$$

式中：

- $I'_i$ ——分析元素  $i$  的测量强度;
- $I_i$ ——分析元素  $i$  的校正强度;
- $I'_h$ ——高含量标准化样品的测量强度;
- $I'_l$ ——低含量标准化样品的测量强度;
- $I_h$ ——高含量标准化样品的初始强度;
- $I_l$ ——低含量标准化样品的初始强度;
- $\alpha, \beta$ ——漂移校正系数。

### 7.7 未知试样的分析

用 X 射线荧光光谱仪对未知试样进行强度测量, 由校准曲线计算出分析元素的含量, 当未知试样的二次分析值之差不超过表 3 所列重复性  $r$  时, 取二者平均值为最终分析结果, 若超过  $r$  值, 则应按附录 A 中的流程来处理。一般情况下, 计算结果中分析含量高于 1% 时, 小数点后保留 2 位数字; 低于 1% 时保留 2 位有效数字。

## 8 结果的处理

### 8.1 精密度

本标准的精密度是在 6 个实验室共同试验并按 GB/T 6379.2 所确定的结果, 见表 3。

表 3 重复性与再现性

元素	水平范围/%	重复性 $r$	再现性 $R$	实验室内标准偏差 $\sigma_r$	实验室间标准偏差 $\sigma_L$
SiO <sub>2</sub>	5~40	lg $r = 1.2028 \lg m$ -2.5858	lg $R = 0.6373 \lg m$ -0.3305	lg $\sigma_r = 1.2028 \lg m$ -3.0373	lg $\sigma_L = 0.3876 \lg m$ -0.2187
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1~25	lg $r = 0.1931 \lg m$ -1.1013	lg $R = 0.3216 \lg m$ -0.3300	lg $\sigma_r = 0.1931 \lg m$ -1.5528	lg $\sigma_L = 0.3216 \lg m$ -0.7815

表 3(续)

元 素	水平范围/%	重复性 $r$	再现性 $R$	实验室内标准偏差 $\sigma_r$	实验室间标准偏差 $\sigma_L$
TFe	0.1~30	$\lg r = 0.4353 \lg m$ -1.4478	$\lg R = 0.4601 \lg m$ -0.2758	$\lg \sigma_r = 0.4353 \lg m$ -1.8993	$\lg \sigma_L = 0.4601 \lg m$ -0.7273
CaO	20~70	$\lg r = 0.7510 \lg m$ -1.8098	$\lg R = 1.7046 \lg m$ -2.5453	$\lg \sigma_r = 0.7510 \lg m$ -2.2613	$\lg \sigma_L = 1.7046 \lg m$ -2.9968
MgO	0.1~20	$\lg r = 0.4380 \lg m$ -1.4023	$\lg R = 0.0296 \lg m$ -0.0244	$\lg \sigma_r = 0.4380 \lg m$ -1.8538	$\lg \sigma_L = 0.0296 \lg m$ -0.4759
MnO	0.01~10	$\lg r = 0.5388 \lg m$ -1.5048	$\lg R = 0.4728 \lg m$ -0.2519	$\lg \sigma_r = 0.5388 \lg m$ -1.9563	$\lg \sigma_L = 0.4728 \lg m$ -0.7034
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01~3	$\lg r = 0.5485 \lg m$ -1.5077	$\lg R = 0.1901 \lg m$ -0.4702	$\lg \sigma_r = 0.5485 \lg m$ -1.9592	$\lg \sigma_L = 0.1901 \lg m$ -0.9217
TiO <sub>2</sub>	0.01~2	$\lg r = 0.2912 \lg m$ -1.7590	$\lg R = 0.6373 \lg m$ -0.3307	$\lg \sigma_r = 0.2912 \lg m$ -2.2105	$\lg \sigma_L = 0.6373 \lg m$ -0.7822

注： $m$  是分析元素的含量，用质量百分数计，以%表示。

## 8.2 准确性检查

按照选定的分析条件，用 X 射线荧光光谱仪测量与试样基体相似和化学成分相近的有证标准样品 (CRM) 或标准样品 (RM)，所得分析元素分析值与认证值或参考值  $A_c$  之间在统计上应无显著性差异，按下式判断是否存在显著性差异：

$$|\mu_c - A_c| \leq 2 \sqrt{\sigma_L^2 + \frac{\sigma_r^2}{n} + V(A_c)} \dots \dots \dots (8)$$

式中：

$\mu_c$ ——有证标准样品 (CRM) 或标准样品 (RM) 中待测元素的最终分析结果；

$\sigma_L$ ——共同试验所确定的实验室间的标准偏差；

$\sigma_r$ ——共同试验所确定的实验室内的标准偏差；

$A_c$ ——有证标准样品 (CRM) 或标准样品 (RM) 中分析元素的参考值，(质量分数)%；

$n$ ——CRM 或 RM 的重复测定次数；

$V(A_c)$ —— $A_c$  的方差。

对于仅有一个实验室定值的有证标准样品 (CRM) 或标准样品 (RM)，则按下式判断是否存在显著性差异：

$$|\mu_c - A_c| \leq 2 \sqrt{\sigma_L^2 + \frac{\sigma_r^2}{n}} \dots \dots \dots (9)$$

如果式 (8)、式 (9) 成立，则  $|\mu_c - A_c|$  在统计上无显著差异 (95% 置信水平)，CRM 或 RM 中待测元素的分析结果通过准确度试验；反之有显著性差异，应查找原因，重新校准并确认。

附录 A  
(规范性附录)  
试样分析值验收流程图

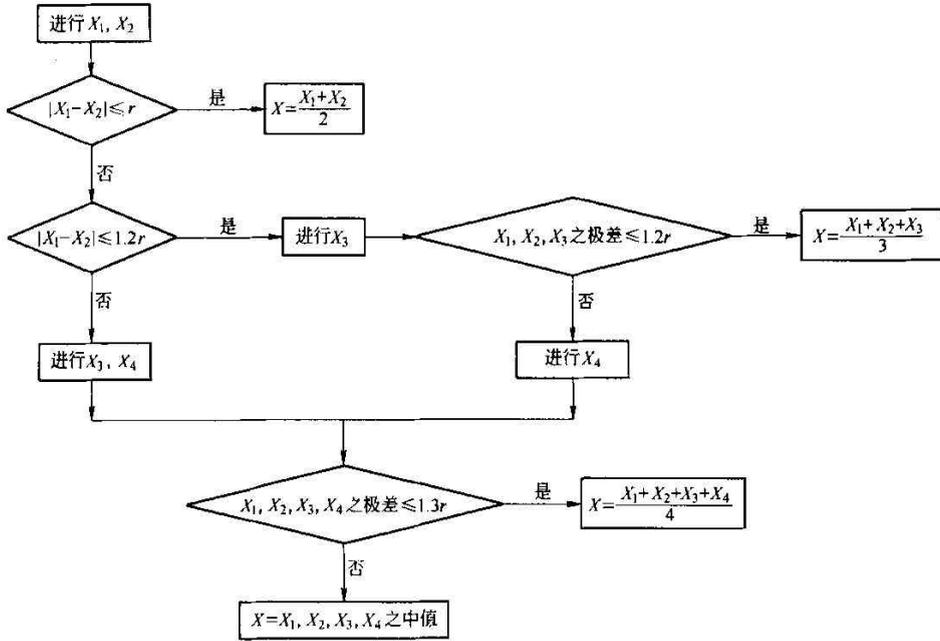


图 A.1 试样分析值验收流程图