



中华人民共和国国家标准

GB/T 21114—2019
代替 GB/T 21114—2007

耐火材料 X 射线荧光光谱化学分析 熔铸玻璃片法

Refractories—Chemical analysis by X-ray fluorescence(XRF)—
Fused cast-bead method

[ISO 12677:2011, Chemical analysis of refractory products by
X-ray fluorescence(XRF)—Fused cast-bead method, MOD]

2019-06-04 发布

2020-05-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目 次

前言	I
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 材料类型	1
4 原理	2
5 装置	2
6 试样制备	3
7 灼烧减量(和/或干燥)的测定	3
8 熔剂	3
9 熔融浇铸程序	4
10 校准	6
11 校正	13
12 再现性和重复性	15
13 用有证标准样品测量的准确度	16
14 检测限的定义	17
15 试验报告	17
附录 A (规范性附录) 校准范围和检测限	19
附录 B (规范性附录) 对碳化钨研钵磨样介质的校正	25
附录 C (资料性附录) 熔剂和稀释比	26
附录 D (规范性附录) 验证合成校准的有证标准样品(CRM)举例	27
附录 E (规范性附录) 系列标准样品(SeRM)举例	33
附录 F (规范性附录) 理论计算方程	39
附录 G (规范性附录) 有证标准样品(CRM)	40
附录 H (规范性附录) 用 SeRM 校准时补偿共存成分干扰的校正方法	43
附录 I (规范性附录) 使用有证标准样品得到的标准偏差	64

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 21114—2007《耐火材料 X 射线荧光光谱化学分析 熔铸玻璃片法》，与 GB/T 21114—2007 相比，主要技术变化如下：

- 修改了范围(见第 1 章,2007 年版的第 1 章)；
- 修改了规范性引用文件(见第 2 章,2007 年版的第 2 章)；
- 增加了机械混合器的相关内容(见 5.8)；
- 熔剂中的杂质量 $3D/R$ 更改为 $D/3R$ (见 8.1.9,2007 年版的 8.1.9)；
- 公式 $m(1+\frac{L}{100})$ 更改为 $m(\frac{100}{100-w_L})$ (见 9.1.3,2007 年版的 9.2.3)；
- 增加了关于加入其他组分到校准样品的相关规定(见 10.2.1)；
- 增加了五氧化二磷组分的校准范围和检测限(见表 A.1、表 A.2)；
- 增加了部分标准样品(见附录 D 中表 D.8、表 D.17)；
- 增加了表 I.16、表 I.17、表 I.18(见附录 I)。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 12677:2011《耐火制品 X 射线荧光光谱化学分析(XRF) 熔铸玻璃片法》。

本标准与 ISO 12677:2011 的技术性差异及其原因如下：

- 将适用范围修改为“本标准适用于第 3 章列出的材料类型,其他耐火材料类型可参考使用”，以适应我国的技术条件；
- 关于规范性引用文件,本标准做了具有技术性差异的调整,以适应我国的技术条件,调整的情况集中反映在第 2 章“规范性引用文件”中,具体调整如下：
 - 增加引用 GB/T 3286.8、GB/T 4513.2、GB/T 6900、GB/T 10325、GB/T 15000.7、GB/T 17617；
 - 用修改采用国际标准的 GB/T 6005 代替 ISO 565；
 - 删除 ISO Guide 35:2006、ISO 26845；
- 将第 6 章第 1 段的“本方法适用于实验室样品”，及“注 1:大量采样不属于本方法范围,但可在 ISO 26845 内找到。”改为“按 GB/T 10325、GB/T 17617 和 GB/T 4513.2 采集实验室样品”，以适应我国的技术条件；
- 修改了第 9 章的章条号,以适应我国的技术条件；
- 在 10.2.1 中补充:高纯试剂磷酸二氢铵和磷酸二氢钾,以方便使用；
- 在附录 A 中表 A.1、表 A.2 增加了五氧化二磷组分的校准范围和检测限,以方便使用；
- 在附录 D 中增加了国产标准样品的相关内容,以方便使用；
- 在附录 E 中增加了耐火材料国产系列标准样品的内容,以方便使用；
- 根据共同试验结果,对附录 G 中氧化铁的允许差作了适当的修改,以适应我国的技术条件；
- 附录 I 中增加了采用国产系列标准样品熔融重复性结果,以方便使用。

本标准做了下列编辑性修改：

- 修改了标准名称；
- 在 10.4.2.2 增加“注:也可采用其他校准方程”；
- 在附录 C 中增加了部分熔剂和熔融配比内容；

- 在附录 F 中加注“基体校正 α 系数可按厂商提供的软件进行计算”；
- 在附录 H 中加注“可采用厂商提供的校正方法”；
- 删除了参考文献。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由全国耐火材料标准化技术委员会(SAC/TC 193) 提出并归口。

本标准起草单位:宝山钢铁股份有限公司、中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司、江苏省陶瓷耐火材料产品质量监督检验中心、浙江自立高温科技有限公司、浙江自立新材料股份有限公司。

本标准主要起草人:陆晓明、李黑山、张祥、张毅、曹海洁、朱惠良、喻燕、朱冬冬、徐晓莹、马旭峰、高建荣、戴倩云、陈琴、陈要生。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 21114—2007。

耐火材料 X 射线荧光光谱化学分析

熔铸玻璃片法

1 范围

本标准规定了由氧化物组成的耐火材料和陶瓷的化学分析方法,用熔铸玻璃片方法制样,X 射线荧光光谱(以下简称 XRF)测定。

本标准适用于第 3 章列出的材料类型,其他耐火材料类型可参考使用。

注 1: 当样品中某些元素的含量超过一定的量,如锡、铜、锌和铬,熔融将存在困难,在这种情况下参考相应的文献。

注 2: 对于质量分数大于 99%(干基)的成分,如果已测定所有存在的微量成分和灼烧减量,用差减法求得,这些数值也能通过直接测定进行验证。

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 3286.8 石灰石及白云石化学分析方法 第 8 部分:灼烧减量的测定 重量法

GB/T 4513.2 不定形耐火材料 第 2 部分:取样(GB/T 4513.2—2017,ISO 1927-2:2012,IDT)

GB/T 6005 试验筛 金属丝编织网、穿孔板和电成型薄板 筛孔的基本尺寸(GB/T 6005—2008,ISO 565:1990,MOD)

GB/T 6900 铝硅系耐火材料化学分析方法

GB/T 10325 定形耐火制品验收抽样检验规则(GB/T 10325—2012,ISO 5022:1979,NEQ)

GB/T 15000.7 标准样品工作导则(7) 标准样品生产者能力的通用要求(GB/T 15000.7—2012,ISO Guide 34:2009,IDT)

GB/T 17617 耐火原料抽样检验规则(GB/T 17617—2018,ISO 8656-1:1988,MOD)

3 材料类型

下面列出了使用本标准分析的各种类型的耐火材料,附录 I 列出了部分材料的重复性和再现性统计数据,可以作为首次使用本标准的参考。

- a) 高铝质(Al_2O_3 的质量分数大于 45%)
- b) 铝硅质(Al_2O_3 的质量分数为 7%~45%)
- c) 硅质(SiO_2 的质量分数大于 93%)
- d) 锆英石质
- e) 氧化锆和锆酸盐
- f) 镁质
- g) 镁铝尖晶石质($\sim 70/30$)
- h) 白云石
- i) 石灰石
- j) 氧化镁/氧化铬

- k) 铬矿
- l) 铝铬质
- m) 铝镁尖晶石质(~70/30)
- n) 锆铝硅熔铸材料(AZS)
- o) 硅酸钙
- p) 铝酸钙
- q) 硅酸镁

元素的分析含量范围和所需检测限见附录 A。

注 1: 上述部分材料可以共用校准曲线(见 10.3.4)。

注 2: 还原性材料,如碳化硅,不能采用本标准直接测定,因此未在上面列出。这些材料需要采用特殊的方法进行灼烧和熔融成玻璃片,其余下的步骤能应用本标准。

警示——未正确预处理好的还原性材料,如碳化硅,不仅会导致错误的结果,而且损坏铂金坩埚和铸型模。

4 原理

粉末样品用合适的熔剂来熔融,以消除矿物和粒度效应。并铸成适合 X 射线荧光光谱仪测量形状的玻璃片。测量玻璃片中待测元素的 X 射线荧光强度。根据校准曲线或方程式来分析,且进行元素间干扰效应校正,以获得待测元素的含量。

由于熔铸玻璃片技术的通用性,只要满足重复性、灵敏度和准确度要求,允许使用各种熔剂和校准模式。一个实验室的方法符合以下规定时,即认为符合本标准。

5 装置

5.1 熔样皿

熔样皿采用含 95%(质量分数)的 Pt 和 5%(质量分数)的 Au 非浸润的铂合金制成。如带盖子,应是铂合金(不一定非要非浸润合金)制成。

5.2 铸型模

采用含 95%(质量分数)的 Pt 和 5%(质量分数)的 Au 非浸润的铂合金制成。

注: 熔样皿和铸型模可以合二为一。

5.3 铸型模保温板(选用)

当使用小尺寸铸型模时,为使铸型模从炉中取出后,不致冷却太快,可用一片合适的平整耐火材料做垫板,如 10 mm×50 mm×50 mm 的硅线石片。

5.4 压缩空气喷嘴(选用)

用于将细空气流对准铸型模底部中心直吹,以快速冷却铸型模,任何一种合适的装置均可,一个方便的方法是用不带灯管的煤气灯底座作为空气喷嘴。

大多数情况下,采用快速冷却可获得顺利脱模的均匀玻璃片。

注: 也可采用水冷却金属板。

5.5 熔样炉

能加热到 1 050 °C~1 250 °C,可以控温的电阻炉或高频感应炉。

5.6 自动熔样机

用于玻璃片的自动制备(见 9.1.5)。

5.7 天平

可精确称至 ± 0.1 mg。

5.8 机械混合器

可采用线性和旋转的方式运行。

注：因为产生偏析，不能使用振动式混合。

6 试样制备

按 GB/T 10325、GB/T 17617 和 GB/T 4513.2 采集实验室样品。

各种材料允许采用常规化学分析方法所使用的试样研磨方法。在将碳化钨(及其结合剂)对灼烧减量和数据分析的影响进行适当校正后，应优先使用碳化钨研钵。

有关碳化钨(及其结合剂)对灼烧减量和数据分析的校正见附录 B。为了易于熔融，试样应研磨至足够细，但应低于不致引起污染的限度，通常最大粒度为 $100\ \mu\text{m}$ 即可。但对难熔样品(如铬矿石)，应研磨至 $60\ \mu\text{m}$ 。

可采用两种方法获得所需的粒度：

- a) 机械研磨法，需确定各种分析样品研磨至所需粒度的时间。随后采用最短的研磨时间进行研磨。为了估算研磨时间，使用机械研磨制备典型的分析材料，以逐步增加 2 min 进行试验，筛选每次研磨的样品，直到全部样品过 $100\ \mu\text{m}$ 的筛子，此时间作为该材料的研磨时间，如果应用于所有材料，采用所有材料中那个需要最长的研磨时间达到要求的时间。当研磨硬的材料时，如：铬铁矿，应过筛，但这样会引起偏析，因此，筛选后，在转移到样品袋前，样品应通过搅拌或翻转充分混合。因为重矿物在静止时会分离，建议在称量前将样品再一次摇匀。
- b) 手工研磨法，研磨 20 s 后，用 GB/T 6005 规定的 $100\ \mu\text{m}$ 筛子筛分，将筛上剩余物再研磨 20 s，再筛分，反复进行，直至所有样品通过筛子。将样品转至一个合适的容器，用机械式混料器(如立式线性混合器)混合 1 min。

注：方法 a) 是首选。

7 灼烧减量(和/或干燥)的测定

灼烧减量的测定按 GB/T 3286.8 或 GB/T 6900 进行。

8 熔剂

8.1 熔剂的选择和稀释比(熔剂与试样之比)

8.1.1 XRF 化学分析熔铸玻璃片法的一个优点是可选择多种熔剂。对一个给定的校准程序，应始终使用同样的熔剂。任何一种熔剂和稀释比应满足 8.1.2~8.1.9 的条件。

注：附录 C 给出了已成功用于耐火材料分析的熔剂，预烧熔剂的优点是水分含量较低。

8.1.2 样品应被熔剂全部熔解，且在浇铸过程中不损失。

8.1.3 玻璃片应是透明的，并且无失透现象出现。

8.1.4 在合理的计数时间下(≤ 200 s),待测元素应达到所需的检测限(见第14章检测限定义和附录A)。

8.1.5 在合理的计数时间(≤ 200 s),每个待测元素的计数,应达到该元素要求的重复性标准(见12.1和附录G)。

8.1.6 重元素吸收剂可混在熔剂中,只要能满足:

——尽管灵敏度降低,但仍满足8.1.4和8.1.5的要求。

——重元素与任何一种待测元素无谱线重叠。

8.1.7 如测定挥发性成分,则应使用低熔点熔剂。熔融温度低至在整个熔融过程中该元素不致损失。

8.1.8 对待测元素(如铅、锌、钴)与铂金形成合金,应在低于出现合金反应的温度($1\ 050\ ^\circ\text{C}$)以下进行熔融。

8.1.9 熔剂相对于待测元素应是纯的,当稀释比大于1时(参见附录C),熔剂中的杂质会影响测定结果,熔剂比例越高影响越大。因此熔剂中的杂质质量不应大于 $D/3R$ 。

其中:

R ——稀释比;

D ——待测元素的检测限。

熔剂级试剂应由合格供方提供每批熔剂的分析数据。当更换一批熔剂时,应重新检查校准。

8.2 熔剂水分的补偿

熔剂含有一定量的水分,应通过以下两种方法之一进行补偿:

a) 使用前,在 $700\ ^\circ\text{C}$ 下灼烧10 h以上,然后贮存在干燥器中;

b) 每千克充分混合的熔剂取2份,各1 g,一份在常规熔融温度下熔融10 min,一份在规定的熔融时间熔融,取灼烧减量较大者校正熔剂用量[见9.1.2 f)]。熔剂应密封保存。每周或每千克测定一次灼烧减量。灼烧减量 w_L 以质量分数表示,按式(1)计算校正因子 F :

$$F = \frac{100}{100 - w_L} \dots\dots\dots (1)$$

未烧熔剂量是校正因子 F 与规定的无水熔剂量的乘积。

注:按上法测定灼烧减量 $\leq 0.5\%$ 时,也可不补偿。

9 熔融浇铸程序

9.1 熔样和铸片

9.1.1 程序选择

自始至终使用选择的程序,更换程序,应重新进行校准。

9.1.2 要求

熔样和铸片前应做到:

a) 制备双份或单份玻璃片,应在试验报告中注明;

b) 应根据使用的铸型模类型选择样品和熔剂的总量,且始终一致;

c) 分析同类材料的稀释比 R 应相同;

d) 熔融物目测应是均匀的;

e) 熔融过程中,样品成分无明显损失。如:超温时的还原或挥发损失;

f) 熔融过程中熔剂的任何损失都应是再现的;

g) 样品制备过程中不得以任何形式污染、以任何成分影响被测样品,可通过已知研磨材质组分,

或通过测定研磨纯材料或已知组分材料增加的杂质量来确认；

- h) 制备的玻璃片,选定的测量表面无瑕疵；
- i) 玻璃片的上表面作为测量面时,它应是凸面或平面,并且在任何直径方向都是对称的；
- j) 已知成分的标准玻璃片应采用与样品相同的方法制备；
- k) 如铸型模变形,用合适的模具重新整形；若用玻璃片底面来分析,铸型模的上表面也应平整和无损伤；
- l) 玻璃片相对于测量的 X 射线波长应是无限厚的,在耐火材料分析中使用的谱线参数,通常能达到无限厚。

注 1: 建议熔融双份玻璃片。如果测定附录 A 中有关材料的所有氧化物,将获得成分总量,可用来验证分析结果。

注 2: 尽管使用氧化剂,在 1 200 °C 仍会有某些元素挥发,如硫。

9.1.3 试样熔融

待测试样熔融成玻璃片可选用下列方法之一：

- a) 预烧试样:试样在 $(1\,025 \pm 25)^\circ\text{C}$ 灼烧到恒量,放入干燥器,冷却到室温。称取试料于熔样皿中,精确至 0.000 1 g,并记录质量 m ,称取熔剂量按 8.2 计算。
- b) 未烧试样:试样在 $(110 \pm 10)^\circ\text{C}$ 干燥至恒量,放入干燥器,冷却到室温。称取质量为 $m(\frac{100}{100-w_L})$ 的试料于熔样皿中,精确至 0.000 1 g,其中 w_L 为试样在 $(1\,025 \pm 25)^\circ\text{C}$ 的灼烧减量。

与 9.1.3 a) 一样,试料可与预烧熔剂混合也可与未烧熔剂混合。

将试料和熔剂一起熔融,不时旋转,直至完全熔解且熔体均匀。对碳酸盐样品,开始时应慢慢升温熔融,以避免喷溅。

注 1: 影响含氧化铬和氧化锆材料的熔融问题见 9.3。

注 2: 若是石灰石、白云石、碳酸镁材料,建议称取烘干的试样,进行灼烧减量校正。

注 3: 根据材料类型选择熔融温度。

9.1.4 手动玻璃片铸造

9.1.4.1 通则

熔融过程包括在马弗炉 $(1\,200 \pm 50)^\circ\text{C}$ 下加热熔样皿、铸型模和保温装置(如果使用)5 min。然后使用以下方法之一浇铸。

- a) 炉外铸造:试料在 $(1\,200 \pm 50)^\circ\text{C}$ 熔融 5 min 后,从炉(5.5)内取出铸型模保温板(5.3),将铸型模保温板放在水平面上,立即放置铸型模在保温板上,取下熔样皿的盖子,立即将熔融物注入铸型模(5.2)中。
- b) 炉内铸造:试料在 $(1\,200 \pm 50)^\circ\text{C}$ 熔融 5 min 后,去掉熔样皿(5.1)盖子,倒入炉(5.5)内的铸型模(5.2)中,确保尽可能多的熔融物倒入铸型模中,从炉内取出铸型模放在一个水平面上。
- c) 二合一熔铸模具:经 5 min $(1\,200 \pm 50)^\circ\text{C}$ 熔融后,从炉中取出熔样皿,如果没有使用脱模剂,熔体可以上升到容器的侧面。因此,小心操作熔样皿确保熔体充满熔样皿的模具部分,然后将熔样皿放在石墨砖上冷却。
- d) 用喷灯加热铸型模:试料按规定的温度和时间熔融后,将熔融物倒入预加热的铸型模中,然后关掉喷灯。让熔融物固化,并按 9.1.4.2 中使用喷气(5.4)或水冷却金属板来加速冷却过程。

注 1: 当使用玻璃片上表面进行分析时,在浇铸过程中产生的玻璃片表面波纹,会导致错误的分析结果,为了避免波纹,宜使熔融物沿着铸型模的边缘注入。为了保持上表面曲率一致,尽可能把熔融物全部倒入铸型模中,以保证玻璃片一致性。

注2：大多数的耐火材料含有少量或微量 Cr_2O_3 、 ZrO_2 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。如果熔融不完全，在 $1\,200\text{ }^\circ\text{C} \pm 50\text{ }^\circ\text{C}$ ，将引起非玻璃化。然而，若有经验表明，这种非玻璃化不影响分析结果，只要校准标准以同样的方法制备，样品可在低至 $1\,050\text{ }^\circ\text{C} \pm 25\text{ }^\circ\text{C}$ 的炉内进行浇铸。

注3：少量碘酸盐、碘化锂、碘化铵加入熔融物中有助于避免玻璃片冷却时裂开和有助于脱模。碘对钛 $\text{TiK}\alpha$ 有小的谱线重叠，因此测定低含量的钛时，可能需要进行校正。如果使用少量的脱模剂，所有的样品和任何校准标准样品宜加入同样量的脱模剂，并采用同样的步骤制备玻璃片。为保持铸型模良好的光洁度不宜使用这些脱模剂，但是含有高铬样品的熔融会出现一些问题，它可用 NH_4Br 或 LiBr ，但宜注意 $\text{BrL}\alpha$ 靠近 $\text{AlK}\alpha$ 。当测定低含量铝时，高含量的 Br 会影响铝的测量结果，可能需要进行校正；当测定低含量铝时，推荐使用加入碘化锂、碘酸盐， NH_4Br 或 LiBr 量不宜超过 1 mg 每克样品，如果使用铬靶 X 光管，溴的影响更大。因此使用溴脱模剂前，宜检查溴对铝的影响。

9.1.4.2 玻璃片冷却方法

不使用空气喷嘴时，将铸型模放在水平的表面上冷却。使用空气喷嘴时，将铸型模放在喷嘴上方，此时熔融物可以是熔融状态或固体状态。若是熔融状态且采用上表面分析，应确保空气喷嘴上方的铸型模支架是水平的，使空气直达铸型模底部中心。当玻璃片固化和脱离铸型模后，关掉空气喷嘴。

注：为了使玻璃片脱模，可轻敲铸型模。

9.1.5 自动制备玻璃片

除按 9.1.4 制备玻璃片外，也可采用自动熔样机制备，且应符合 9.1.2 和 12.1 的规定。

9.2 贮存

在不当的温度和湿度条件下玻璃片会变质，因此应以避免水化和污染的方式贮存。玻璃片使用前，测量面应清洗，若经过长时期贮存还应抛光。

注：已报道的污染源如下：

- a) 来源于光谱仪真空油和大气中的硫；
- b) 如果实验室接近海洋，来源于大气中的钠和氯；
- c) 香烟烟气中的钾；
- d) 贮存玻璃片塑料袋表面的污染。

9.3 特殊问题

熔融高含量氧化铬或氧化锆的样品时会产生问题，铬氧化物难以在熔剂中熔解，同样氧化锆也有这个问题，相比铬氧化物容易，但冷却时会引起析晶，甚至在完全熔解后也会产生此现象。在建立熔融方法之前，针对实验室涉及的最高含量的氧化物材料进行熔剂、样品熔剂比、温度、熔融时间试验。通常对于铬矿、锆英石、氧化锆需要不同的熔融程序。

虽然采用 9.2 的贮存条件，含有高含量氧化锆的玻璃片表面比其他玻璃片易吸湿，这使轻元素的背景增强，此现象可通过在 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h 来消除。

10 校准

10.1 校准用标准样品

用纯试剂或系列标准样品 (SeRMs) 制备的玻璃片来建立计算方程和元素间干扰效应的校正，系列标准样品不同于有证标准样品 (CRMs)，后者用来验证用纯试剂校准的有效性。CRMs 和 SeRMs 分别列在附录 D 和附录 E 中，若有证标准样品 (CRMs) 系列满足 10.2.2 和 10.4.1 的要求，可作为系列标准样品。

10.2 试剂和系列标准样品(SeRMs)

10.2.1 试剂的纯度和制备

用来制备校准阳离子的标准玻璃片的试剂,次要成分应采用纯度 $\geq 99.95\%$ (质量分数)(不包括水和 CO_2)的纯氧化物或碳酸盐,对二氧化硅和氧化铝其纯度应 $\geq 99.99\%$ (质量分数)。针对不能形成稳定氧化物或碳酸盐的硫或磷的试剂,试剂应保证准确的化学计量。

熔融时称量的试剂,应不含水(氧化物应不含二氧化碳)或对其进行校正。试剂应是已知的氧化态。

采用以下的方法确保得到正确的氧化态。所用试剂应是高纯试剂,当新购进一批试剂时应与前一一批试剂做比较。因此,应在校准范围的高段制作新的玻璃片,并且测量该玻璃片与先前用同样试剂制备的玻璃片进行比较。除试剂中的元素外,样品中的所有元素的测量强度与先前的强度相比,差别不应大于那个元素的检测限。

为了获得按含量计算已知化学计量的试剂,熔样前应做如下处理:

- 二氧化硅、氧化铝和氧化镁:取样品 $\leq 5\text{ g}$,在 $(1\,200 \pm 50)^\circ\text{C}$ 灼烧至少 30 min,在干燥器中冷却至室温,再称重测定灼烧减量。按测定结果计算未烧物质的称样量制备玻璃片;
- 氧化锰(Mn_3O_4)、氧化钛(IV)、氧化镍(II)、氧化铬(III)、锆、钪、铈、钇、镧和其他稀土:取样品 $\leq 5\text{ g}$,在 $(1\,000 \pm 25)^\circ\text{C}$ 灼烧至少 30 min,在干燥器中冷却至室温备用;
- 氧化铁(III)、氧化锡(IV)、氧化钴(Co_3O_4)和磷酸锂:取样品 $\leq 5\text{ g}$,在 $(700 \pm 25)^\circ\text{C}$ 灼烧至少 30 min,在干燥器中冷却至室温备用;
- 碳酸钙、碳酸钡、碳酸锶、碳酸钾和碳酸钠,氧化钨、氧化镓、硫酸锂、磷酸二氢钾:在 $(230 \pm 20)^\circ\text{C}$ 烘 2 h,在干燥器中冷却至室温备用;
- 磷酸二氢铵:在 $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ 烘 2 h,在干燥器中冷却至室温备用。

只要校准所用氧化物或它们的化合物,具有足够纯度和保证热处理后化学计量等,其他氧化物也可以加入到校准样品中。此外,还应考虑元素/氧化物在熔融中的挥发性问题,以及熔融过程中与容器形成合金的元素。处理这些问题的要点可参考文献资料。另外,校准样品应符合本标准的其他要求。

注 1: 稀土吸收大气中的水和二氧化碳。

注 2: 通常 2 h 的干燥能满足要求。

用碳化钨(WC)研磨样品时,碳化钨会进入试样。为监测它的存在,使用碳化钨研钵的实验室宜建立三氧化钨(WO_3)校准曲线,并校正分析结果和灼烧减量(见附录 B)。XRF 化学分析与湿法化学分析不同,不会由于钨受到任何显著的交叉干扰,且钨的污染易于发现,如果钨杂质超过 0.5%(质量分数)应采用校正,见附录 B。

10.2.2 系列标准样品制备(SeRMs)

系列标准样品可代替合成标准用作为校准,系列标准样品应满足下列几点:

- SeRM 应符合 GB/T 15000.7 的要求;
- SeRM 应有较均等的含量梯度;
- 氧化物含量变化应互相独立;
- 在一个系列中最少应有 10 个标准样品;
- 系列标准样品应通过均匀性检查;
- 证书中应提供实验室间和实验室内偏差的统计值;
- 化学分析值应用另一种技术验证(如 ICP)。

10.3 用试剂校准

10.3.1 校准标准样品

为简单起见,建议使用二元校准标准样品。

校准要准确明白,不模棱两可,以便于发现称量差错并加以更正。

注:如多元氧化物合成标准样品的多重线性回归满足所有标准规定,则可使用,而无经验者可能会遇到包括称量误差和无法分解谱线重叠等严重的困难。

10.3.2 使用二元和三元标准样品的校准方法

10.3.2.1 一般规则

采用纯氧化物或碳酸盐的简单混合物,按制备样品玻璃片的方法制备校准玻璃片,这些标准样品的成分被特定地和独立地设计成校准以下三部分的每一部分:

- a) 描述校准曲线形状的系数;
- b) 谱线重叠校正;
- c) 质量吸收校正系数(如 α 系数)。

本方法的优点是每一系数彼此独立且容易识别称量差错。虽然开始它可能比多元素校准需要更多的标准样品数量。但使用的标准样品仅包含 1 个~2 个或至多 3 个成分,并且校准一旦建立,很容易扩大校准范围和加入另外的元素,而无需重新再定义和再测量已建立的校准系数、重叠校正和质量吸收校正。

10.3.2.2 基体的定义

第 3 章所列出的材料类型可分为三种基体:

- a) 单一主成分,如氧化锆;
- b) 二主成分,如铝硅质;
- c) 三或多种主成分,如铬矿。

对第一种情况,以 100% 的主要氧化物为基体,并对此进行校正,这使得校准范围很容易扩展,所有测量成分的校准可采用主量氧化物和次量氧化物二元混合物的方案获得,其总量为 100%。

对其他两种情况,选一种成分为主成分并按 10.3.2.4 制作二元混合物标准。通常选含量高的氧化物为主成分(如铝硅质选 SiO_2)。与第一种情况的唯一不同是以第 2 主成分的 100% 作为第 1 主成分的零点,并且这两种主要氧化物的校准由二者的二元混合物制得。当进行谱线重叠校正时,以主量氧化物为 100% 进行校正(而对第一主量氧化物则按第 2 主量氧化物为 100% 进行校正)。质量吸收系数校正,通常设计为次量成分和主成分的二元混合物进行相互校正(见 10.3.2.9、10.3.2.10、10.3.2.11)。

10.3.2.3 漂移校正

有两种方法补偿光谱仪漂移:

- a) 监控标准样品(用计数率补偿);

当使用本方法时应测量每个元素的背景。

监控标准样品应是含有所有校准元素的稳定玻璃片,各元素含量应使其计数率的统计误差小于或等于校准的统计误差。监控标准样品应在建立校准前测量,并且在每一次样品分析前均应进行测量。

贮存建立校准时的首次计数率和本次的计数率,并且得出光谱仪的漂移校正因子。

当漂移校正因子大于 1.3 或小于 0.7 时(最大漂移 $\pm 30\%$),应进行再校准[第 2 种方法,见 b)]。

- b) 漂移校正标准样品(再校准标准样品)。

为了补偿背景和灵敏度漂移,需一套漂移校正标准样品。在这套漂移校正标准样品中,对每个元素均应包括一个零含量和一个高含量标准样品,高含量点应大于待测元素最高含量的 0.6 倍。以 100% 主要氧化物标准样品作为其他所有成分的零点(以第 2 主成分为 100% 作为主成分的零点)。在谱线重叠的某些情况下可尝试另外选择(如 100% SiO_2 不能作为 $\text{SrL}\alpha$ 的零点,100% TiO_2 不能作为 $\text{BaL}\alpha$ 的零点)。同样,两种有谱线干扰的元素不能组合在同一漂移校正标准样品中。

漂移校正应在可能进行多天的整个校准过程中测量。

注:通常,漂移校正标准样品不作为校准标准样品使用。

漂移校正标准样品在每次样品分析中均使用到。大多数仪器软件,将自动地进行二点再校准。如果仪器不附带这些软件,用户可将 11.3 中列出的一些适当的算法,编入自己的软件中。

10.3.2.4 校准标准样品数

主量氧化物和校准氧化物的二元混合物,除了零点,应有下列标准样品数量(以下含量均为质量分数):

- $<2\%$, 含量间隔近似相等的标准样品至少 2 个;
- $<10\%$, 含量间隔近似相等的标准样品至少 3 个;
- $<20\%$, 含量间隔近似相等的标准样品至少 4 个;
- $>20\%$, 至少从 5% 含量开始以 10% 的整倍数增加(10%, 20%, 30% 等)直至高于校准范围,最高为 100%。

注:可使用多元氧化物合成标准样品或系列标准样品。

10.3.2.5 校正系数的计算

强度(或其对漂移校正的比)对浓度作图,如果任何一点离开了曲线,重新测量标准玻璃片。如果仍然偏离曲线,重新制备玻璃片,大多数的校准为直线,因此线性方程用作表达浓度与强度关系,用来计算未知浓度。其他校准可能是平滑的曲线,可以用三种方法之一表达:

- a) 二次方程式;
- b) 应用本身氧化物质量吸收校正的线性方程(这接近二次方程式并且一些制造商的软件是表达二次方程关系的唯一方法);
- c) 应用待测主量氧化物的质量吸收校正的线性方程。

注:小于 10 个标准样品,建议不采用这些方程。

对稍稍弯曲的曲线(如铝硅酸盐中的铝)可以采用以上的任何一种方法,对明显弯曲的曲线应采用方法 c),如果线性关系仍然不好,应用 a)、b) 组合模式。

10.3.2.6 谱线重叠校正标准样品

在所有情况下使用 10.3.2.4 中的标准样品。这些标准样品完全满足单一主氧化物基体分析的需要。当有两种主要氧化物存在时,需增加一套标准样品来校正次量成分对次主量氧化物谱线重叠的影响,这些标准样品由次量和次主量氧化物总量为 100% 的二元混合物组成。该次量氧化物含量应等于或大于要校准的次量氧化物的最大值。

注:二元标准也可用来测定质量吸收校正系数(见 10.3.2.8)。

10.3.2.7 谱线重叠校正

首先把一套二元标准样品(见 10.3.2.4)按未知试样在光谱仪上测量、计算,确定校正系数。记录二元混合物中用来计算谱线重叠校正的一个元素对另一元素的表现质量分数,因有一系列这样的标准样品,可通过比较来发现错误结果。当计算平均谱线重叠系数时,干扰元素含量大的标准样品应给予较大

的权重。对这些校准范围,谱线干扰可用下述方法表达:1%(质量分数)干扰氧化物相当于待测元素X%(质量分数),X是谱线重叠系数。

这些校正在分析中与质量吸收系数校正一起迭代。

同样的方法可应用于背景校正。如果ZrO₂范围超过20%(质量分数),应考虑Zr二次线对NaKα和MgKα线的影响。

对有些严重一级谱线重叠,可用同样的晶体/探测器组合测量干扰线,采用非迭代强度校正可能更好,这由各实验室自行决定,但应在报告中注明采用这种校正及理由。

10.3.2.8 质量吸收校正标准样品

在10.3.2.4中给出的校准标准样品用于计算次量成分对主成分的吸收校正系数,用10.3.2.6来计算次量成分对第2主成分的质量吸收系数或者第2主成分对次量成分的质量吸收系数。主成分之间或对次量成分适用的质量吸收校正系数通常由仪器的回归软件进行计算。

测定次量成分之间的质量吸收校正系数需要三元混合物标准,2种最大次量成分含量与主量氧化物之和为100%。如果没有其他数据可以用来验证称量差错,应配制双份标准样品。即使制作一套8个次量成分的双份标准样品也是很耗时的工作,因此允许使用另一种方法,对于相同的基体和X光管,可用先前计算的经经验质量吸收校正系数或理论质量吸收校正系数,后者由仪器制造商提供或用其他商用软件或自备软件计算。计算理论质量吸收校正系数的模式列于附录F。如采用相同阳极的X光管和相同的稀释比分析相同类型的材料(第3章),也能使用先前在其他仪器上计算的系数。理论和经验质量吸收校正系数满足式(2)的条件时,能代替从特别制作标准样品中得来的系数:

$$a) \quad \alpha_{ij} \times C_j \leq 0.025 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

α_{ij} ——干扰氧化物对待测氧化物的质量吸收系数;

C_j ——干扰氧化物的最大含量,以质量分数计,数值以百分数表示。

b) 质量吸收系数不是由于分析线靠近干扰元素吸收边而产生的。

如果不能满足上述条件a)或b),那么应使用合成标准样品来确定经验质量吸收校正系数。

注1:按上式所示,如果使用的质量吸收校正系数的误差是20%,待测成分的误差小于0.5%。

注2:出射角和激发电压可能有偏差时,建议测定校正系数。

10.3.2.9 质量吸收校正系数的数学模型

模型是以浓度为基础,通用方程见式(3):

$$V_c = V_u (1 + \sum \alpha_{ij} \times C_j) \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

α_{ij} ——干扰氧化物j对待测氧化物i的质量吸收系数;

C_j ——干扰氧化物的浓度,以质量分数计,数值以百分数表示;

V_u ——根据未校正标准值得到经谱线重叠和背景校正后的待测氧化物的表观强度、强度比或浓度;

V_c ——从标准样品中待测氧化物真实浓度校准曲线得到的真实强度或强度比(如采用浓度,是校正后的真实浓度)。

对XRF化学分析熔铸玻璃片法通常不需要更加复杂的校正项。

10.3.2.10 质量吸收校正系数的计算

将测定质量吸收校正系数的标准样品设计成每次校正一个成分,因此,式(3)的单一干扰情况可重写为式(4):

$$\alpha_{ij} = \frac{(V_c - V_u)}{(V_u \times C_j)} \dots\dots\dots (4)$$

在整个计算过程中应使用相同的 V 值,如强度、比值或浓度。

重复测量经验质量吸收系数[见式(2)]的结果偏差应满足 $\Delta\alpha_{ij} \times C_j < 0.005$,一次测定结果, $\Delta\alpha_{ij} \times C_j < 0.005$ [见式(2)], $\Delta\alpha_{ij}$ 由经验和理论 α 校正计算,如果这些条件不能满足,有关的玻璃片应重测,如果还不能满足,应制备新的玻璃片来测定。

10.3.2.11 确定理论质量吸收校正系数的准则

为了避免需要用大量标准样品计算经验质量吸收校正系数,可使用自己的、商用的或光谱仪制造商的软件来计算合适的理论质量吸收校正系数,所用的软件应满足下列规定:

- a) 所使用的模型不仅包括对荧光辐射的质量吸收效应,而且包括激发辐射(作为单波长处理);
- b) 模型包括 X 射线对样品的入射角和从样品发射 X 射线荧光的出射角;
- c) 稀释比按常数计;
- d) 计算理论 α 系数的基体对应于校准中使用的基体(见 10.3.2.2)。

用 10.3.2.5 给出产生各种校准系数方法。

许多现代仪器,可能无法确定是否满足上述要求。如果是这样的话,该系数应始终按 10.3.2.10 段末的描述检查。

如果该软件不生成 α 校正,但应用基本参数,则校准的准确性应使用一定范围的有证的标准样品进行检验。如果没有 CRM,那么应采用已知浓度的内部控制样品或合成标准样品。

如果主基体氧化物对待测氧化物无需校正质量吸收系数,基体被认为是待测氧化物和主基体氧化物的二元混合物,通常按待测氧化物校准的最大量与主基体氧化物之和为 100% 混合,加入干扰氧化物的作用是代替主基体氧化物。

另一方面,如果要校正主基体氧化物对待测氧化物的影响,则基体是 100% 的待测氧化物,加入干扰氧化物的作用是代替待测氧化物。

10.3.3 多元素校准

10.3.3.1 在 10.3.1 和 10.3.2.1 中描述的方法,是以其他元素的影响最小化进行的,元素间干扰(质量吸收校正)用二元和三元玻璃片来计算。因此,在无任何其他干扰元素的情况下测定一个元素对另一元素的影响。另一种选择是多元素校准法,计算出许多元素对特定的元素同时影响。

10.3.3.2 用高纯试剂制备(见 10.2.1)一系列含有各待测元素的合成校准玻璃片即系列标准样品玻璃片(见 10.2.2)。各玻璃片中每个待测元素的含量不同,覆盖每个元素的分析范围,能够估算谱线重叠和元素间影响效应。

计算出各种校正因子涉及复杂的计算,因此需要像 M.V.R(多变量回归)这样的计算机程序。

很明显所需校准玻璃片数目取决于分析程序的大小。大概数目 N 可通过下式计算:

$$N = n^2 + 1$$

n 是由回归计算测定的因子总数,包括校准曲线、谱线及背景校正和质量吸收校正。

10.3.3.3 为了使系统工作,应对可能的干扰知识有较深的了解,且仔细设计玻璃片成分。由于玻璃片数目随分析程序数量增加,差错的机会也将增加。如称重、玻璃片制备等差错可能难以识别,将会产生错误的干扰因子。识别差错的方法是制备双份校准玻璃片,以便比较每组的强度,这显然加大了校准的工作量,如果分析程序非常大,应对 M.V.R 程序进行检查,确保能胜任该工作。

10.3.4 校准范围

尽管本标准对测量范围未做严格规定,但对材料中重要氧化物的典型范围做了规定,见附录 A。

第3章中材料类型依据种类来分,该分类并不出于校准目的。例如:镁铬质、铬镁质和铬矿可以是一个校准中连续系列的部分。另一个例子是硅酸镁,除氧化镁外,能和铝硅酸盐耐火材料共同使用相同的所有校准和元素间校正。在下面给出其他可能的组合,但未全部列出。

如果采用二氧化硅对氧化铝进行质量吸收校正,反之亦然,并且零点加大权重,则应建立从0%到100%(质量分数)的这两种氧化物的单个校准,校准的低点和高点是准确的,尽管应用这些质量吸收校正,校准可能仍然不是线性的。在这种情况下,允许将校准表示为二次方程,但从不采用更高级次方程,扩展校准的两端应始终用适当的合成标准样品检查。

锆英石、AZS和铝镁尖晶石可以是铝硅酸盐范围的扩展。

锆英石可以是氧化锆材质的一部分。

白云石和石灰石可以组合成一个系列。

镁铝尖晶石可以是镁质的扩展。

10.4 使用 SeRMs 校准

10.4.1 校准标准样品

应主要用附录 E 中的 SeRMs 制备校准玻璃片,以获得覆盖待测样品含量范围的校准标准样品。如果这些标准样品未覆盖被测样品的含量范围,允许使用 SeRMs 的混合物或加入纯试剂。当 SeRMs 用来建立校准时,应用合成标准样品进行验证(见附录 G)。

当用 SeRMs 建立校准时,合成标准样品的理论值(以试剂量计算的质量分数)与在校准曲线上得到的结果的差值,应与有证标准样品(CRMs)的误差要求范围一样(见附录 G)。

10.4.2 校准曲线和方程

10.4.2.1 校准曲线

测量标准玻璃片的 X 射线荧光强度以建立校准曲线,用最小二乘法求得强度与浓度的二次方程或一次方程见式(5):

$$C_i = aI_i^2 + bI_i + c \dots\dots\dots (5)$$

式中:

- C_i ——成分 i 的质量分数;
- I_i ——成分 i 的 X 射线荧光强度;
- a, b, c ——系数(一次方程时, $a = 0$)。

10.4.2.2 校准方程

如果 10.4.2.1 中校准曲线不能获得足够的准确度,校准方程[见式(6)]应通过附录 H 定义的方法得到:

$$C_i = (aI_i^2 + bI_i + c)(1 + \sum \alpha_j C_j) + \sum l_j C_j \dots\dots\dots (6)$$

式中:

- α_j ——共存成分 j 对 i 元素的基体校正系数;
- C_j ——共存元素 j 的质量分数;
- l_j ——共存元素 j 重叠校正系数。

注:也可采用其他校准方程。

检验校准曲线准确度用式(7),如果此值超过要求的分析允许误差应使用共存成分校正系数的方程:

$$s_i = \sqrt{\frac{\sum (C_i - C'_i)^2}{(N - \Phi)}} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

s_i ——成分 i 的准确度;

C'_i ——成分 i 从校准曲线上求得的质量分数;

N ——做校准曲线用的玻璃片数目;

Φ ——系数的数目(一次方程为 2,二次方程为 3)。

在许多情况下, s_i 和校准曲线由 X 射线荧光光谱仪的计算机同时算出,当要明显提高准确度时,即便未校正共成成分时的分析偏差小于分析允许误差,仍然要采用共存校正系数的校准方程。

注:用 SeRM 和纯试剂进行重叠校正是一样的(见 10.3.2.6 和 10.3.2.7)。

11 校正

11.1 谱线重叠校正

谱线重叠校正最好采用二元标准样品,可以是单位质量分数干扰物对待测氧化物(质量分数)(见 10.3.2.7)进行校正,在某些情况下可用强度校正。

Zr 对 HfL α 有干扰,因此用细准直器测定 HfL β 或 HfM α 。Zr 对 NaK α ,Ca 对 MgK α 和 Cr 对 MnK α 的干扰也应引起注意。

11.2 背景校正

通常采用 11.1 给出的方式进行校正,对同时式光谱仪尤其如此。对顺序式光谱仪,可选择 1 或 2 个背景峰进行测量。在用 Cr 靶测量 Na 和 Mg 时,或者当氧化物成分含量小于 0.05%(质量分数)时,如果需要,建议测量非峰值背景。

另一种方法是采用多个设定的小范围校准,使在该小范围内背景变化不大。

连续背景的完整分析和精确测量是按照与样品制备的物理差异和原级激发谱变化无关进行的。

在 X 射线荧光光谱中,背景有三种基本的来源:

a) 来自 X 射线光管的辐射:

1) 具有同样的能量:它不能被消除,因为与它相应的光子与测定的峰具有同样能量。

注:除非用原级谱线滤光片,否则建议不用接近 X 射线光管原级线的分析线(如用 Cr 靶测定 MnK α)。

2) 它的高次线:相应于所测量的光子能量 2 倍、3 倍、4 倍的能量的光子(在 50 kV,更高级不被激发)。

b) 来自样品的荧光辐射:

1) 来自样品中另外元素的 2 级、3 级、4 级谱线;

2) 由另一元素发出的同样能量辐射,它与测量峰类型不同(这是干扰无法解决的情况,需要选择新的测量峰)。

c) 来自晶体的杂散荧光辐射。

这取决于样品和晶体类型。

11.3 漂移校正

在校准和进行每批样品分析时要监测校准的高低两端,应使用一套比值(即再校准)标准样品校正漂移(见 10.3.2.3)。强度按式(8)计算:

$$R = N_b + \frac{(N'_s - N'_b) \times (N_t - N_b)}{N'_t - N'_b} \dots\dots\dots (8)$$

式中:

N_b ——低比值标准玻璃片相同元素的原计数;

N'_s ——相关元素标准或样品玻璃片的计数；
 N'_b ——低比值标准玻璃片相同元素的现计数；
 N_t ——高比值标准玻璃片相同元素的原计数；
 N'_t ——高比值标准玻璃片相同元素的现计数。
 如果令 $N_b=0$ 和 $N_t=1$ ，则式(8)简化为式(9)：

$$R = \frac{N'_s - N'_b}{N'_t - N'_b} \dots\dots\dots (9)$$

注：漂移校正应用在背景和灵敏度上是合适的。

11.4 结果计算

通常漂移校正后强度(或比值)进行质量吸收校正,然后计算浓度,并进行浓度谱线重叠校正,下面的步骤 b)~d)通常需要迭代。然而,如果校准接近直线,可直接对浓度进行质量吸收校正,仅步骤 c)和 d)需要迭代。可用强度对强度或浓度对浓度作为谱线重叠校正,当测量的谱线不是产生干扰的谱线时,不能使用强度对强度的校正方法。

- a) 漂移校正；
- b) 比值或计数率转换为浓度；
- c) 质量吸收校正；
- d) 谱线重叠校正；
- e) 碳化钨灼烧减量校正(附录 B)。

软件应能用二点法进行漂移校正(见 11.3)。如果测量非峰值背景,因为把非峰值背景作为低点那么漂移校正仅测量校准高位点,采用比值法校正,即将计数值校回到建立校准方程时从漂移校正标准样品得到的计数。

11.5 软件要求

11.5.1 软件应具有对校准数据进行回归的能力,包括下列特点：

- a) 数学加权零点的能力；
- b) 从回归中删除校准项(即其他成分)的能力。

11.5.2 应能贮存至少一个常规的分析程序(约 10 个氧化物)所有的谱线重叠和校正系数,对于 10 个元素的分析程序每个元素多至约 20 个校正项,如果预期的程序越大,则需要的校正矩阵越大。

软件能手工输入质量吸收系数、谱线重叠校正系数、校准和再校准(比值)数据并编辑。它应能输入理论质量吸收校正系数和脱机计算系数。

建立初始校准后,新的要求可能需要校准的扩展。在这种情况下,该软件应能接受手动或其他方式对校准系数的修改。

11.5.3 非 XRF 化学分析获得的数据常需要参与分析计算。不管是使用人工还是自动换样器的光谱仪,应能引入下列项目：

- a) 氧化锂的质量分数；
- b) 氧化硼的质量分数；
- c) F 的质量分数；
- d) 灼烧减量或增量；
- e) 在普通材料中少见的其他元素或氧化物。

11.5.4 氧化锂、氧化硼和氟的质量吸收校正系数和背景校正及在普通材料中少见而不用 XRF 化学分析测定的元素或氧化物的数据与由光谱仪获得的浓度数据一起包括在迭代循环中。

11.5.5 可对灼烧减量和碳化钨污染尝试输出浓度值进行校正,并且对碳化钨污染作为灼烧减量进行

校正。

11.5.6 质量吸收校正应是浓度对强度校正。若校准是近似的直线,可采用浓度对浓度校正。

11.5.7 通常谱线重叠校正是浓度对浓度校正,但也可选择强度对强度和浓度对强度校正。

11.5.8 元素间干扰校正迭代应允许常数值收敛[浓度小于 0.001%(质量分数)]或预定迭代次数(一般为 5 次)或两者都用。

12 再现性和重复性

12.1 熔融试验

应在下列情况下进行熔融试验:

- a) 首先证明熔融方法满足标准要求;
- b) 变更样品制备方法,如手动改自动和改变熔融方法时;
- c) 使用新的熔剂和改变稀释比。

实验室应对每一种熔剂及稀释比的使用做样品制备的统计试验,如:用质量比为 5:1 的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 熔融白云石和 10:1 的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 熔融镁砂,应分别进行统计试验。重复性试验应使用有证标准样品(CRM)以相同的条件最少制备 6 个玻璃片,见附录 I。用定时计数法在 XRF 光谱仪上测量这些玻璃片,使计数统计误差到不显著的水平,附录 I 给出了熔融误差和计数误差说明(后者比前者小 10 倍),计算每个氧化物的标准偏差,如果有标准偏差超过附录 G 的给定值,则应修改熔融方法,否则认为该氧化物的测定不符合本标准条款的规定。

注:铁、镍、钴有还原问题,可与熔样皿合金化,采用更强的氧化熔融条件可使标准偏差降低到可接受水平,有效的方法是用无水硝酸锂作氧化剂。

12.2 仪器测试频次

仪器测试按 12.3~12.7 的规定进行:

- a) 首次建立仪器/校准方法或样品制备方法时;
- b) 仪器主要部件变化后,如更换 X 射线光管或计数器窗口;
- c) 每年一次的定期测试。

12.3 样品座的最大允许差

本检查应在光谱仪安装之后,或在用此方法之前及怀疑至少有一个样品座有问题时进行。

注:如果放置样品的参照面是仪器的一部分,并且与样品座无关,不需要进行该项测试。

在每个用于分析的样品座中测定一个 100%纯硅石标准样品 10 次,计算每个样品座的二氧化硅的强度/浓度平均结果,所有的样品座重复这个过程,去除有明显问题的样品座的数据。然后计算总平均值,如果样品座的结果与总平均值的差比附录 G 中规定的范围大,该样品座不能使用,除非采用校正措施。

12.4 样品测量位置的一致性

在每个测量位置对一个 100%纯硅石玻璃片的每个元素测量 10 次,每个测量位置的结果应满足下列限定:

- SiO_2 :平均值 $\pm 0.2\%$ (质量分数);
- 微量成分:平均值 $\pm$ 检测限。

如果任何结果超出限定,应采取校正措施。

注:本检查仅对有多于 1 个测量位置的仪器安装或该部分修理后进行。

12.5 仪器重复性

对批量样品,测量时间大于 1 h,为了监控仪器的中期漂移,对整夜或长期运行,应以合适的 CRMs 按下列方法之一测量:

- 每隔 1 h 测量一次 CRM 玻璃片,测量结果和原始结果之差应符合附录 G 的规定。如测量 CRM 玻璃片的结果不符合 G.1c) 的规定,其后所有已测量的样品应重测。
- 在仪器安装的最初 6 个月内、维修或维护后(取时间短者),应按 a) 的规定每隔 1 h 测量一次 CRM 玻璃片,结果应符合附录 G 的规定。通过测量最大批量样品时每隔 1 h 测量一次 CRM 玻璃片达到监控仪器漂移的目的,最大批量测量的总时间不应超过 24 h。以后,可以仅在分析开始和结束时测量 CRM,结果应符合 G.1c) 的规定,否则那些样品应重测。

注:在开始和结束时测量监控玻璃片是显示仪器是否漂移的一种方法。

12.6 顺序式光谱仪系统

顺序式光谱仪或配置测角仪的同时式光谱仪,要求确保分析线正确设置在他们的峰值位置上。这个通常使用制造商提供的软件和制造商提供的特殊标准样品进行校准。如果不是这种情况,那么手动建立各自晶体和探测器的 θ 和 2θ 关系,这就要求用来调整测角仪的谱线使用的标准样品无干扰元素。

对于每个晶体/探测器组合(包括多层晶体),通常至少要用 2 个标准样品进行检查。

注:在安装之后,用本标准之前和每年的维护和测角系统维修之后宜进行这项测试,对无机械联动莫尔条纹原理的 θ 和 2θ 系统,也推荐测角系统应在每日或使用之前(使用频次较小时)复零调整。

12.7 死时间

死时间是因为计数器被先前的脉冲占有而不能响应的的时间。

应用下列的方法之一克服死时间:

- 应使用探测器的线性响应范围。

注:对大多数数量成分的响应是线性的。

- 应用死时间电子校正器来产生线性响应。
- 对每个探测器计算死时间,并且对计数进行数学校正。

12.8 其他测试项目

应遵照仪器使用说明书进行其他项目的测试。

12.9 流气

用在 XRF 光谱仪的流气正比计数器中。

为了防止正比计数器灵敏度的漂移,应控制钢瓶和连接管线的温度。管线应尽可能短,尽可能放在存放光谱仪的温控室内。在安全规则允许的范围内,气瓶应放在 XRF 光谱仪房间内。若不可能,气瓶应放在温控柜内($\pm 2^\circ\text{C}$)。否则应放在一个恒温的房间内。由于同样的原因,新钢瓶应在使用前约 2 h 放到恒温间内恒温。

由于钢瓶中气消耗完时,气体成分变化,剩余气体低于其容量 10% 时,应停止使用。

13 用有证标准样品测量的准确度

13.1 合成校准的有效性

应用 CRM 制成的玻璃片与每批样品一起测量,获得的结果应符合附录 G 的规定,合适的 CRMs

也列在附录 G 中(见 10.4.1 和附录 G)。

如果 CRM 的结果超差,应重测,如果结果仍不能接受,应重新制备 CRM 玻璃片,并且测量,如结果仍然超差,应采用必要的补救措施和再校准。

13.2 SeRM 校准的有效性

应用合成标准玻璃片与每批样品一起测量,获得的结果应符合附录 G 的规定。

13.3 重新制备 CRMs 或合成标准玻璃片检查 SeRM 校准

出现下列情况下重新制备 CRM 或合成标准玻璃片:

- a) 更换了一批熔剂;
- b) 改变制备的方法;
- c) 玻璃片超过 6 个月,除非能证明玻璃片在更长的时间内稳定且无污染。

14 检测限的定义

用百分含量表示的检测限定义如式(10):

$$D = \frac{3}{S} \sqrt{2R_b} \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中:

D ——检测限;

S ——被测氧化物灵敏度,单位质量分数的净计数;

R_b ——被测氧化物在特定材料的 100% 基体氧化物标准中的计数。

对 S 和 R_b 应采用相同的计数时间测定。

注:对铝硅质,除了 SiO_2 本身 100% SiO_2 对所有氧化物来说作为零基体,100% Al_2O_3 对 SiO_2 来说是含量为零的基体。对单一主氧化物如氧化镁、氧化钙是不需要检测限。

本定义在考虑漂移校正误差之后,在第三项上加了 $\sqrt{2}$ 因子。

15 试验报告

试验报告应包括下列信息:

- a) 使用标准,即 GB/T 21114—2019;
- b) 实验室名称和地址;
- c) 委托人名称和地址;
- d) 证书或报告的唯一标识(如系列号);
- e) 证书或报告的每页上有一个唯一的页标识形式(如证书或报告的系列号加上具有唯一的页码,“几页中第几页”);
- f) 样品接受日期、测试日期;
- g) 报告或证书发出日期;
- h) 结果和依据;
- i) 证书或报告内容负责人或授权人的清晰签字;
- j) 清晰的测试产品标识(包括产品制造商的名字、型号或种类、序号,作为唯一标识);
- k) 对本标准的任何偏离;
- l) 涉及测试结果有效性的采样、样品制备的细节;

- m) 对测试结果校准的不确定度的评定(只有当涉及有关测试结果的采信或应用,不确定度影响到与技术规范或极限值的一致性,应委托人要求这些信息才在测试报告和证书中出现);
- n) 委托人要求的可能涉及有关测试结果的采信或适用性及其他有效信息。

附 录 A
(规范性附录)
校准范围和检测限

表 A.1～表 A.8 列出了相关材料中最重要氧化物的校准范围和检测限。

注：除非特别说明，范围的下限是检测限。

表 A.1 高铝质、铝硅质和其他硅酸盐

氧化物	范围/%
Al ₂ O ₃	1～99 ^a
SiO ₂	0.05～99 ^a
TiO ₂	0.01～5
Fe ₂ O ₃	0.01～20
CaO	0.01～5
CaO ^b	0.01～70
MgO	0.03～5
MgO ^b	0.01～50
Na ₂ O	0.05～10
K ₂ O	0.01～5
P ₂ O ₅	0.01～3
WO ₃	0.02～2
Co ₃ O ₄ ^c	0.01～1
NiO ^c	0.01～1
SO ₃ ^d	0.01～10
注：如需要可加入其他元素。	
^a 检测限 0.05%。 ^b 硅酸盐和铝酸盐的钙、镁。 ^c 采用含有钴或镍的碳化钨研钵研磨的样品，其钴、镍和钨的分析范围。 ^d SO ₃ 会在熔融时丢失。	

表 A.2 硅质

氧化物	范围/%
SiO ₂	93～100
TiO ₂	0.01～0.5
Al ₂ O ₃	0.01～2
Fe ₂ O ₃	0.01～2

表 A.2 (续)

氧化物	范围/%
CaO	0.01~3
MgO	0.03~0.5
Na ₂ O	0.05~0.5
K ₂ O	0.01~2
P ₂ O ₅	0.01~3
WO ₃ ^a	0.02~1
Co ₃ O ₄ ^a	0.01~1
NiO ^a	0.01~1
^a 采用含有钴或镍的碳化钨研钵研磨的样品,其钴、镍和钨的分析范围。	

表 A.3 锆英石和 AZS

氧化物	范围/%
SiO ₂	10 ^a ~90
TiO ₂	0.001~1
Al ₂ O ₃	0.01~70
Fe ₂ O ₃	0.01~2.0
CaO	0.01~2
MgO	0.01~10
Na ₂ O	0.1~2
K ₂ O	0.01~2
ZrO ₂	10 ^a ~70
HfO ₂	0.01~2
P ₂ O ₅	0.01~2
SnO ₂	0.01~0.1
WO ₃ ^b	0.02~1
Co ₃ O ₄ ^b	0.01~1
NiO ^b	0.01~1
^a 不是检测限。	
^b 采用含有钴或镍的碳化钨研钵研磨的样品,其钴、镍和钨的分析范围。	

表 A.4 氧化锆

氧化物	范围/%
SiO ₂	0.01~30
TiO ₂	0.01~1
Al ₂ O ₃	0.01~10
Fe ₂ O ₃	0.01~2
CaO	0.01~6
MgO	0.01~6
Na ₂ O	0.2~2
K ₂ O	0.01~2
ZrO ₂	70~100
HfO ₂	0.01~2
P ₂ O ₅	0.01~5
Y ₂ O ₃	0.01~6
CeO ₂	0.01~6
La ₂ O ₃	0.01~6
WO ₃ ^a	0.02~1
Co ₃ O ₄ ^a	0.01~1
NiO ^a	0.01~1
^a 采用含有钴或镍的碳化钨研钵研磨的样品,其钴、镍和钨的分析范围。	

表 A.5 镁和铝镁尖晶石

氧化物	范围/%
SiO ₂	0.01~15
TiO ₂	0.01~1
Al ₂ O ₃	0.01~35
Fe ₂ O ₃	0.01~10
CaO	0.01~5
MgO	65~100
Na ₂ O	0.05~10
K ₂ O	0.05~1
P ₂ O ₅	0.02~5
Cr ₂ O ₃	0.01~10
MnO	0.01~1
ZrO ₂	0.02~10

表 A.5 (续)

氧化物	范围/%
HfO ₂	0.01~1
BaO	0.01~1
WO ₃ ^a	0.02~1
Co ₃ O ₄ ^a	0.01~1
NiO ^a	0.01~1
^a 采用含有钴或镍的碳化钨研钵研磨的样品,其钴、镍和钨的分析范围。	

表 A.6 白云石

氧化物	范围/%
SiO ₂	0.01~20
TiO ₂	0.01~1
Al ₂ O ₃	0.01~5
Fe ₂ O ₃	0.01~2
CaO	50~65
MgO	30~45
Na ₂ O	0.05~2
K ₂ O	0.01~1
Cr ₂ O ₃	0.01~1
Mn ₃ O ₄	0.01~1
P ₂ O ₅	0.01~2
SrO	0.01~1
BaO	0.01~1
SO ₃ ^a	0.01~2
ZrO ₂	0.01~3
WO ₃ ^b	0.02~1
Co ₃ O ₄ ^b	0.01~1
NiO ^b	0.01~1
^a SO ₃ 会在熔融时损失。	
^b 采用含有钴或镍的碳化钨研钵研磨的样品,其钴、镍和钨的分析范围。	

表 A.7 石灰石

氧化物	范围/%
SiO ₂	0.01~20
TiO ₂	0.01~1
Al ₂ O ₃	0.01~5
Fe ₂ O ₃	0.01~2
CaO	65~100
MgO	0.03~30
Na ₂ O	0.05~2
K ₂ O	0.01~1
Cr ₂ O ₃	0.01~1
Mn ₃ O ₄	0.01~1
P ₂ O ₅	0.01~2
SrO	0.01~1
BaO	0.01~1
SO ₃ ^a	0.01~2
ZrO ₂	0.01~3
WO ₃ ^b	0.02~1
Co ₃ O ₄ ^b	0.01~1
NiO ^b	0.01~1
^a SO ₃ 会在熔融时损失。	
^b 采用含有钴或镍的碳化钨研钵研磨的样品,其钴、镍和钨的分析范围。	

表 A.8 镁铬质、铬矿、铝铬质

氧化物	范围%
SiO ₂	0.01~10
TiO ₂	0.01~2
Al ₂ O ₃	0.01~40
Fe ₂ O ₃	0.01~30
CaO	0.01~10
MgO	5~100
Na ₂ O	0.1~5
K ₂ O	0.01~5
Cr ₂ O ₃	0.01~40 ^a
Mn ₃ O ₄	0.01~2

表 A.8 (续)

氧化物	范围 %
P ₂ O ₅	0.01~5
SO ₃	0.01~5 ^b
ZrO ₂	0.01~3
WO ₃ ^c	0.02~1
Co ₃ O ₄ ^c	0.01~1
NiO ^c	0.01~1
^a 大于 40%,常常需要较高稀释,或采用附录 C 中熔剂 <i>j</i>,可达到 50%。 ^b SO₃会在熔融时损失。 ^c 采用含有钴或镍的碳化钨研钵研磨的样品,其钴、镍和钨的分析范围。	

附 录 B

(规范性附录)

对碳化钨研钵磨样介质的校正

B.1 纯碳化钨研磨介质的校正

如果样品在研磨前含有钨,则不能应用此校正。事实上,如果样品中怀疑有钨,不应用碳化钨研磨。样品的真实灼烧减量按式(B.1)计算:

$$L_t = \frac{100 \left[\frac{L_m}{100 - L_m} - \frac{C(m_{rw} - 1)}{100} \right]}{\frac{100}{100 - L_m} - \frac{Cm_{rw}}{100}} \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

L_t ——样品的真实灼烧减量,如果碳化钨杂质不存在,这个变化是灼烧干燥样品的质量变化除以原干燥样品质量,也是样品中挥发组分的质量除以整体样品质量的值;

L_m ——测得的灼烧减量;

C ——XRF 光谱仪测量的在玻璃片中 WO_3 的质量分数;

m_{rw} ——碳化钨的质量分数(WC)与氧化钨的质量分数(WO_3)的比为 0.844 8。

校正碳化钨稀释和灼烧减量影响的 f 因子,按式(B.2)计算:

$$f = \frac{100 - L_t}{100 \left[1 - \frac{C}{100} \right]} \quad \dots\dots\dots (B.2)$$

B.2 含钴或镍的碳化钨研磨介质的校正

碳化钨研钵中 Co、Ni 的附加校正按式(B.3)和式(B.4)计算:

$$L_t = 100 \times \frac{\left[\frac{L_m}{100 - L_m} - \frac{C(m_{rw} + m_{rc}\Phi - 1 - \Phi)}{100} \right]}{\frac{100}{100 - L_m} - \frac{C}{100}(m_{rw} + m_{rc}\Phi)} \quad \dots\dots\dots (B.3)$$

$$f = \frac{100 - L_t}{100 \left[1 - \frac{C(1 + \Phi)}{100} \right]} \quad \dots\dots\dots (B.4)$$

式中:

m_{rc} ——Co(相对分子质量)与 Co_3O_4 (相对分子质量)比为 0.734 2 或 Ni(相对分子质量)与 NiO(相对分子质量)比为 0.785 8;

Φ ——Co、Ni 以氧化物表示的质量分数与钨以氧化物表示的质量分数之比,即(Co_3O_4/WO_3)或 NiO/WO_3 。

注:钴或镍的含量仅需测定一次为随后校正用。

附 录 C
(资料性附录)
熔剂和稀释比

下面列出了可以使用的熔剂、稀释比(熔剂:样品)与第3章中对应的材料类型:

a) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (熔点 $917\text{ }^\circ\text{C}$), 5:1

材料:a,b,c,d,g,h,m,o 和 p。

b) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 9:1

材料:a,b,c,f,g,h 和 i。

c) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (熔点 $917\text{ }^\circ\text{C}$), 10:1

材料:a,b,c,d,f,g,h,j,m,n,o 和 p。

d) 20% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、80% LiBO_2 (熔点 $840\text{ }^\circ\text{C}$), 5:1

材料:a,b,c,d,f,g,m,o,p,q。

e) 85% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、15% La_2O_3 (熔点 $900\text{ }^\circ\text{C}$), 9:1

材料:a,b,c。

f) 77% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、13% Li_2CO_3 、10% La_2O_3 , 10:1

材料:a,b,c,d,e,f,g,h,m,o,p。

g) 75.6% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、20.9% La_2O_3 、33.5% B_2O_3 (熔点 $900\text{ }^\circ\text{C}$), 16.67:1

材料:全部。

h) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (熔点 $917\text{ }^\circ\text{C}$), 8.33:1

材料:e。

i) 55.6% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、44.4% LiBO_2 (熔点 $860\text{ }^\circ\text{C}$), 22.5:1

材料:j,k。

j) 66.7% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、33.3% LiNO_3 , 30:1

材料:j,k,l。

注: 熔融前混合。

k) 35.3% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、64.7% LiBO_2 (典型 12-22, 熔点 $825\text{ }^\circ\text{C}$), 10:1

材料:a,b,c,d,m,n,o,p,q。

l) 50.0% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、50.0% LiBO_2 , 10:1

材料:a,b,c,d,m,n,o,p,q。

m) 66.0% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、34.0% LiBO_2 , 10:1

材料:a,b,c,d,m,n,o,p,q。

n) 57% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、43% LiBO_2 (典型 57:43, 熔点 $880\text{ }^\circ\text{C}$), 10:1

材料:e,f,g,h,i,j,k,o,p,q。

注: 熔剂 d、k、l 非常适合在 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 熔融, 因此最适合有如硫这样的挥发元素的材料。

o) 66.7% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、33.3% LiBO_2 , 10:1

材料:a,b,c,d,e,f,g,h,m,n,o,p。

p) 33.3% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、66.7% LiBO_2 , 10:1

材料:a,b,c,d,e,f,g,h,m,n,o,p。

q) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 LiBO_2 、 LiF , 10:1

材料:全部。

r) 50% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、50% LiBO_2 , 22.5:1

材料:全部。

附 录 D

(规范性附录)

验证合成校准的有证标准样品(CRM)举例

D.1 高铝

表 D.1~表 D.4 列出了高铝标准样品的标准值。

表 D.1 英国分析物质研究所有限公司(BCS)有证标准样品 %

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	LiO ₂	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	LOI
309(硅线石)	34.1	61.1	1.51	1.92	0.22	0.17	0.34	0.46	—	—	—	—	(0.10)
394(烧结铝矾土)	4.98	88.8	1.90	3.11	0.08	0.12	0.02	0.02	<0.01	0.22	(0.08)	(0.15)	(0.40)
395(铝矾土)	1.24	52.4	16.3	1.93	0.05	0.02	(0.02)	(0.02)	(0.01)	(0.14)	(0.07)	—	27.8

表 D.2 (美国)国家标准技术研究院(NIST)有证标准样品 %

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Sr ₂ O ₃	LOI
77a(烧成耐火制品)	35.0	60.2	1.00	2.66	0.05	0.38	0.037	0.090	0.092	0.09	(0.22)
78a(烧成耐火制品)	19.4	71.7	1.2	3.22	0.11	0.70	0.078	1.22	1.3	0.25	(0.42)

表 D.3 日本陶瓷协会有证标准样品(CerSJ) %

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ZrO ₂	LOI
R301(烧结铝矾土)	7.24	87.5	1.40	2.90	0.03	0.02	0.03	0.04	0.07	0.13	0.35
R301(烧结铝矾土)	3.45	90.6	1.76	3.17	0.02	0.03	0.02	0.02	0.05	0.30	0.22
R651(铝页岩)	21.74	71.7	1.48	3.15	0.19	0.10	0.03	0.65	0.19	0.13	0.58

表 D.4 中国有证标准样品 %

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI
GSBD52001-00	1.49	79.26	1.12	3.05	0.060	0.077	—	0.17	0.148	14.38
GSBD44001-921778	4.20	90.58	1.82	2.13	0.16	0.38	0.12	0.19	—	—

D.2 黏土

表 D.5~表 D.8 列出了黏土标准样品的标准值。

表 D.5 BCS 和欧洲有证标准样品 (ECRM) %

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
375(钠长石)	67.1	19.8	0.12	0.38	0.89	(0.05)	10.4	0.79	0.226
376(钾长石)	67.1	17.7	0.10	<0.02	0.54	(0.03)	2.83	11.2	(0.02)
ECRM776-1(黏土砖)	62.76	29.28	1.43	1.62	0.31	0.476	0.488	2.92	0.062
348(球黏土)	51.13	31.59	1.04	1.08	0.173	0.305	0.344	2.23	0.071
编号	Cr ₂ O ₃		ZrO ₂	BaO		Li ₂ O	PbO		LOI
375(钠长石)	(0.001 8)		0.010 7	(0.010 6)		—	(0.000 4)		(0.39)
376(钾长石)	(0.001)		(<0.01)	0.021		—	0.009 0		(0.35)
ECRM776-1(黏土砖)	0.022		0.04	0.122		0.019	—		(0.03)
348(球黏土)	0.016		0.03	(0.04)		—	—		11.75

表 D.6 NIST 有证标准样品 %

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
70a(钾长石)	67.12	17.9	0.075	0.01	0.11	—	2.55	11.8
99a(塑性黏土)	65.2	20.5	0.065	0.007	2.14	0.02	6.2	5.2
98a(塑性黏土)	48.94	33.19	1.34	1.61	0.31	0.42	0.082	1.04
76a(烧成耐火制品)	54.9	38.7	1.60	2.03	0.22	0.52	0.07	1.33
97b(燧黏土)	42.38	39.22	1.188	2.48	0.034 8	0.187	0.066 3	0.618
98b(塑性黏土)	57.01	27.02	1.69	1.35	0.106 2	0.594	0.201 6	3.38
679(黏土砖)	52.07	20.80	12.94	0.96	0.227 8	1.252	0.175 8	2.931
编号	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	ZrO ₂	BaO	Rb ₂ O	SrO	LOI
70a(钾长石)	—	—	—	—	0.02	0.06	—	0.40
99a(塑性黏土)	0.02	—	—	—	0.26	—	—	0.26
98a(塑性黏土)	0.11	0.03	—	0.042	0.03	—	0.039	12.44
76a(烧成耐火制品)	0.12	—	—	—	—	—	0.037	0.34
97b(燧黏土)	(0.05)	0.033 2	0.006 1	(0.070)	(0.020)	—	0.009 9	(13.3)
98b(塑性黏土)	(0.07)	0.017 4	0.015 0	(0.03 0)	(0.08)	—	0.022 4	(0.75)
679(黏土砖)	(0.172)	0.016 0	0.223 4	—	(0.048 2)	—	0.008 7	—

表 D.7 CerSJ 有证标准样品 %

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI
R602(耐火黏土)	45.9	37.1	0.58	0.12	1.42	0.37	0.58	0.58	—	12.7
R701(长石)	68.8	17.31	0.092	0.009	—	—	3.35	10.4	—	0.49
R802(腊石)	60.7	32.3	0.23	0.19	0.04	<0.01	0.09	0.07	0.05	6.0

表 D.8 中国有证标准样品

/%

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI
YSBC18804-01	52.53	43.56	1.93	0.96	0.25	0.23	—	—	—	0.078
GBW03115	55.90	28.57	0.86	1.21	0.70	0.30	1.74	1.54	—	8.72
GSBD54001-00	44.40	38.56	0.66	1.73	0.074	0.074	—	—	—	14.05

D.3 硅石

表 D.9~表 D.12 列出了硅石标准样品的标准值。

表 D.9 BCS 有证标准样品

/%

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O
516(高纯硅砖)	98.73	0.513	0.059 6	0.172	—	0.024 3	0.038 7	0.019 5
313/1(高纯玻璃砂)	99.78	0.036	0.012	0.017	0.000 13	0.006	0.001 3	0.003
编号	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	LOI	Mn ₃ O ₄	PbO	BaO		
516(高纯硅砖)	0.127	0.008 1	0.24	0.001 2	0.012 7	0.004 0		
313/1(高纯玻璃砂)	0.005	($\leq$ 0.000 2)	(0.1)	—	—	—		

表 D.10 NIST 有证标准样品

/%

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O
198(硅砖)	—	0.16	0.66	0.02	0.008	2.71	0.07	0.012
199(硅砖)	—	0.48	0.74	0.06	0.007	2.41	0.13	0.015
81a(玻璃砂)	—	0.66	0.082	0.12	—	—	—	—
165(低铁玻璃砂)	—	0.059	—	0.12	—	—	—	—
1413(高铝玻璃砂)	82.77	9.90	0.24	0.11	—	0.74	0.06	1.75

编号	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	BaO	LOI
198(硅砖)	0.017	0.022	—	—	—	0.21
199(硅砖)	0.094	0.015	—	—	—	0.17
81a(玻璃砂)	—	—	0.004 6	0.034	—	—
165(低铁玻璃砂)	—	—	(0.000 1)	0.034	—	—
1413(高铝玻璃砂)	3.94	—	—	0.006	0.12	—

表 D.11 CerSJ 有证标准样品

%

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI
R404(石英粉)	>99.99	11 ^a	6 ^a	0.2 ^a	<0.1 ^a	1 ^a	0.4 ^a	0.00
R405(0 硅石)	97.76	1.07	0.022	0.029	0.023	0.060	0.71	0.13
R406(硅石)	96.71	1.31	0.564	0.016	0.005	0.030	0.13	0.97
^a μg/g。								

表 D.12 中国有证标准样品

%

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	LOI
GBW03112	98.51	0.84	0.093	0.02	0.077	0.066	0.021	0.061	0.004 1	0.001 6	0.24
GSBH8801-93	96.16	0.894	0.852	0.219	1.203	0.132	0.018	0.093	—	—	—
GSBD53001-92	98.38	0.057	0.45	0.20	0.009	0.021	—	—	—	—	—

D.4 锆英石与氧化锆

表 D.13 和表 D.14 列出了锆英石与氧化锆标准样品的标准值。

表 D.13 BCS 有证标准样品

%

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O
388(锆英石)	32.7	0.291	0.049	0.232	(0.04)	(<0.05)	<0.02
358(氧化锆)	0.2	0.1	0.05	0.2	1.5	3.5	—
编号	K ₂ O		P ₂ O ₅	ZrO ₂	HfO ₂	BaO	LOI
388(锆英石)	<0.03		0.12	64.9	1.30	—	(0.20)
358(氧化锆)	—		—	92.5	1.6	(<0.000 1)	0.1

表 D.14 CerSJ 有证标准样品

%

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂ (HfO ₂)	LOI
R501(锆英砂)	32.6	0.39	0.06	0.16	66.5	0.11
R502(锆英砂)	32.8	5.87	0.10	0.24	60.3	0.26

D.5 氧化镁,白云石,石灰

表 D.15~表 D.17 列出了氧化镁,白云石,石灰标准样品的标准值。

表 D.15 BCS 有证标准样品

/%

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
319/1(镁砂)	1.55	0.97	4.63	0.03	0.14	2.28	(90.6)	(0.009)	(<0.01)
389/1(高纯镁砂)	0.89	0.23	0.29	0.015	0.008	1.66	(96.7)	0.011	(<0.01)
ECRM782-1(白云石)	0.92	0.17	0.23	<0.01	0.06	30.8	20.9	(<0.01)	(<0.01)
393(石灰石)	0.70	0.12	0.045	0.009	0.010	55.4	0.15	(<0.03)	0.02
512(白云石)	0.379	0.055	0.030	0.002 0	0.003 6	30.61	21.59	(0.01)	(<0.02)
513(石灰石)	0.228	0.108	0.027 5	(0.004)	0.009 5	55.59	0.182	(<0.3)	0.015 0
362(尾矿样品)	9.03	0.67	0.483	0.047	—	44.21	0.068	0.084	0.14

编号	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	BaO	SrO	LOI	Mn ₃ O ₄	PbO	ZnO	S	Cd
319/1(镁砂)	—	(0.02)	—	—	—	—	—	—	—	—
389/1(高纯镁砂)	—	0.28	—	—	—	—	—	—	—	—
ECRM782-1(白云石)	—	<0.01	—	—	46.7	—	0.002 9	0.008 2	(0.016)	—
393(石灰石)	(0.01)	—	0.006	0.019	43.4	—	—	—	—	—
512(白云石)	(<0.02)	(<0.001)	(<0.02)	0.024	46.8	—	—	—	—	—
513(石灰石)	(0.005)	0.001 2	(0.005)	0.017 6	43.61	—	—	—	—	—
362(尾矿样品)	(0.014)	(0.003)	(2.02)	0.034	32.81	0.829	2.63	259	1.48	0.020

表 D.16 NIST 有证标准样品

/%

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO
1C(含黏土石灰石)	6.84	1.30	0.55	0.07	0.025	50.3	0.42
88b(石灰石白云石)	1.13	0.336	0.277	(0.016)	0.0160	29.95	21.03
编号	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SrO ₂	LOI		
1C(含黏土石灰石)	0.02	0.28	0.04	0.030	39.9		
88b(石灰石白云石)	0.029 0	0.010 3	0.004 4	0.007 6	(46.98)		

表 D.17 中国有证标准样品

/%

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	P ₂ O ₅	LOI
GSBH30007-98	0.60	0.11	0.33	0.003 1	0.023	0.42	98.50	0.007 1	0.22
GSBH30008-98	0.21	0.036	0.37	0.001 8	0.020	0.37	98.99	0.006 2	0.26
GSB03-3130-2014	0.595	0.507	0.53	0.019	0.052	1.24	96.75	0.058	0.19
GBW07214	0.38	0.017	0.071	—	0.009	54.95	0.67	0.002 5	43.57
GBW07215	1.17	0.50	0.29	—	0.018	51.56	2.67	0.002 5	43.22
GBW07216	0.092	0.02	0.226	—	0.029	36.55	16.59	0.004 1	46.23
GBW07216	0.96	0.295	0.376	—	0.062	30.60	20.73	0.002 7	46.30

D.6 镁铬质

表 D.18～表 D.20 列出了镁铬质标准样品的标准值。

表 D.18 BCS 有证标准样品 %

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO
369(镁铬质)	2.59	14.7	10.3	0.14	0.11	1.17	53.5
370(镁铬质)	3.01	12.3	7.23	0.13	0.11	1.54	61.8
396(低硅镁铬质)	1.37	5.73	10.9	0.26	0.17	1.12	64.6
编号	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	BaO	SrO	LOI	
369(镁铬质)	—	—	17.2	(<0.01)	(<0.01)	—	
370(镁铬质)	—	—	13.4	(<0.01)	(<0.01)	—	
396(低硅镁铬质)	(0.06)	(0.03)	15.6	—	—	(0.04)	

表 D.19 NIST 有证标准样品 %

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	LOI
103a(铬质耐火材料)	4.63	29.96	12.43	0.01	0.11	0.69	18.54	0.01	32.06	—

表 D.20 中国有证标准样品 %

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	LOI
YSBC19803-80	3.90	7.42	5.62	—	—	1.02	66.29	—	15.42	—

附 录 E
(规范性附录)
系列标准样品 (SeRM) 举例

注：下列的数据均为无烧失量样品的标准值。

E.1 高铝质

表 E.1 和表 E.2 列出了高铝质标准样品的标准值。

表 E.1 日本耐材技术协会系列标准样品

%

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃ ^a
301	43.97	46.88	3.534	1.032	0.018	0.798	0.691	0.170	2.010	(0.87)
302	37.71	53.95	4.492	0.597	0.200	0.871	0.697	0.565	0.667	—
303	36.19	59.29	1.477	0.164	0.008	1.040	0.855	0.700	0.207	—
304	27.53	63.02	3.467	4.337	0.059	0.183	0.376	0.276	0.388	—
305	20.06	68.78	2.820	3.304	0.010	0.658	0.304	0.809	3.120	—
306	17.38	74.30	1.959	2.689	0.019	0.627	0.100	0.996	1.761	—
307	10.92	80.53	2.987	1.235	0.016	0.153	0.615	1.089	2.372	—
308	10.24	86.51	0.412	1.794	0.112	0.099	0.053	0.263	0.108	—
309	2.127	89.97	1.279	3.862	0.003	1.025	0.289	0.423	0.923	—
310	0.413	94.93	0.024	2.069	0.045	0.038	0.981	0.081	1.329	—
^a B ₂ O ₃ 为参考值。										

表 E.2 宝钢系列标准样品

%

编号	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O
HA1	99.6	0.07	0.03	0.03	0.01	0.02	0.004	0.002	0.02
HA2	95.4	0.5	0.1	0.6	0.01	2.7	0.4	0.1	0.2
HA3	92.6	1.1	0.5	0.4	4.8	0.4	0.04	0.1	0.05
HA4	88.4	7.0	0.1	1.1	0.02	1.4	0.7	0.8	0.4
HA5	80.2	12.5	2.9	0.6	3.1	0.2	0.2	0.2	0.04
HA6	72.6	21.5	0.9	0.2	3.6	0.4	0.1	0.2	0.1
HA7	66.6	27.2	0.5	0.5	0.9	0.3	0.2	1.6	1.9
HA8	59.6	33.6	1.9	0.2	2.2	0.1	0.05	1.7	0.4
HA9	40.8	45.6	4.8	1.8	0.9	0.1	1.1	3.7	1.0
HA10	47.5	38.9	0.8	3.7	0.3	1.1	2.3	1.1	4.0

E.2 黏土质

表 E.3 和表 E.4 列出了黏土质标准样品的标准值。

表 E.3 TARJ-SeRM 系列 NO.1 %

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
101	88.67	8.11	0.314	0.302	0.116	1.061	0.217	1.014	0.165
102	80.55	13.81	3.982	0.454	0.015	0.049	0.673	0.304	0.145
103	80.42	18.09	0.407	0.370	0.005	0.072	0.016	0.124	0.350
104	67.35	22.52	3.244	2.943	0.017	0.259	0.070	0.300	3.048
105	69.33	25.41	0.768	2.254	0.199	0.408	0.223	0.653	0.819
106	63.72	29.95	1.925	0.680	0.024	0.145	0.982	0.600	1.819
107	55.41	37.14	2.205	1.155	0.019	0.711	0.493	0.218	2.577
108	55.37	40.14	1.549	1.055	0.020	0.277	0.270	0.207	0.810
109	54.30	41.30	0.893	1.964	0.011	0.145	0.125	0.307	0.794
110	49.59	46.73	0.849	1.668	0.014	0.107	0.165	0.085	0.342

表 E.4 TARJ-SeRM 系列 NO.2 %

编号	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂
121	86.35	6.077	0.407	0.056	0.023	1.968	0.126	3.208	0.234	0.324	0.018	1.119
122	78.34	10.27	0.248	1.039	0.204	0.435	0.658	1.042	2.059	4.905	0.819	0.203
123	79.20	13.32	4.136	0.459	0.012	0.135	1.329	0.296	0.109	0.807	0.014	0.008
124	73.99	16.58	2.605	2.748	0.246	1.101	0.109	0.313	1.793	0.191	0.117	0.112
125	79.331	18.72	0.504	0.309	0.008	0.130	0.084	0.072	0.692	0.046	0.010	0.023
126	67.07	21.42	3.355	2.853	0.038	0.457	0.127	0.284	3.140	0.498	0.651	0.049
127	68.64	23.10	0.927	2.196	0.174	0.182	0.153	1.757	0.542	1.786	0.273	0.046
128	54.39	26.06	4.459	1.379	0.244	2.804	3.107	0.374	1.849	3.363	0.854	1.014
129	62.33	30.14	1.462	0.967	0.018	0.157	2.235	0.234	1.929	0.201	0.107	0.112
130	53.53	32.78	0.532	3.362	0.370	1.956	0.620	2.323	1.422	0.920	1.055	0.836
131	52.80	36.69	2.212	1.164	0.032	0.786	1.025	0.769	2.624	1.614	0.070	0.264
132	50.69	39.17	1.648	0.298	0.119	1.300	0.350	2.165	0.798	2.390	0.116	0.753
133	50.14	39.05	3.696	1.934	0.017	0.109	2.036	0.335	0.915	0.344	1.278	0.574
134	47.35	44.42	1.081	1.743	0.245	0.200	0.205	0.132	0.376	3.840	0.244	0.359
135	37.33	49.01	3.063	0.076	0.049	2.364	1.247	2.884	2.771	0.488	0.428	0.203

E.3 硅石

表 E.5 列出了硅石标准样品的标准值。

表 E.5 TARJ-SeRM 系列

%

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
201	84.43	9.723	1.466	0.032	0.147	2.781	0.733	0.316	0.147
202	85.80	7.602	3.975	0.567	0.004	0.817	0.020	1.015	0.024
203	87.44	5.100	1.788	0.182	0.112	3.981	0.472	0.616	0.245
204	89.76	4.503	2.084	0.150	0.107	1.794	0.313	0.316	0.948
205	90.50	3.093	1.249	0.325	0.064	3.113	0.092	0.933	0.533
206	92.94	1.773	3.208	0.018	0.018	1.205	0.072	0.180	0.507
207	94.13	1.704	0.965	0.079	0.042	2.520	0.160	0.047	0.227
208	94.51	0.463	0.064	0.005	0.001	4.200	0.056	0.635	0.017
209	96.31	0.877	0.373	0.050	0.068	1.894	0.106	0.033	0.181
210	97.80	0.163	0.834	0.005	0.002	0.301	0.789	0.021	0.006

E.4 锆石和氧化锆

表 E.6 列出了锆石和氧化锆标准样品的标准值。

表 E.6 TARJ-SeRM 系列

%

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂
601	0.263	0.119	0.101	0.168	5.586	0.064	0.004	0.002	0.007	0.003	92.08	1.592
602	0.335	0.078	1.622	0.164	0.221	5.034	0.768	0.004	1.342	0.015	88.48	1.526
603	0.967	5.299	2.861	0.934	0.954	0.968	0.187	0.653	0.838	0.029	84.80	1.454
604	3.052	6.933	0.430	0.134	0.094	0.017	1.090	1.942	1.997	3.069	79.45	1.359
605	10.82	4.847	0.177	0.127	1.945	1.999	0.458	0.543	0.354	1.553	75.59	1.318
606	22.10	0.534	0.936	0.117	0.021	0.321	2.034	0.014	0.019	0.008	72.59	1.269
607	32.94	3.539	0.121	0.137	0.048	0.031	0.026	0.043	0.086	0.002	61.68	1.218
608	34.65	0.707	0.092	0.102	0.521	3.127	0.031	0.019	0.117	0.497	58.88	1.217
609	40.55	0.887	0.150	0.153	0.300	0.150	0.943	0.028	0.081	0.012	55.62	1.124
610	45.70	0.451	0.308	0.099	3.078	0.548	0.043	0.010	0.113	0.009	48.74	0.987

E.5 铝锆硅

表 E.7 列出了铝锆硅标准样品的标准值。

表 E.7 TARJ-SeRM 系列

%

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂	参考值	
												MnO	P ₂ O ₅
701	28.47	10.10	2.010	4.965	2.075	0.477	1.847	0.024	1.011	48.11	0.850	0.007	0.027
702	10.01	38.21	0.374	0.211	1.555	1.982	2.027	0.580	0.111	42.62	2.090	0.004	0.028
703	14.66	46.39	0.059	0.072	0.037	0.011	0.535	0.002	0.006	37.39	0.728	0.000	0.035
704	42.64	19.59	0.554	1.026	0.155	0.515	0.228	0.402	0.518	33.48	0.685	0.089	0.130
705	2.002	64.24	0.141	2.024	0.191	0.461	0.301	0.018	2.022	28.01	0.485	0.004	0.017
706	39.62	26.14	0.131	3.806	1.599	0.159	3.521	0.959	0.010	22.89	1.199	0.004	0.016
707	21.17	55.78	1.815	0.289	1.086	0.844	0.199	0.155	0.180	18.16	0.367	0.003	0.055
708	0.547	79.63	0.801	1.021	1.174	1.649	0.089	0.746	0.298	12.86	1.034	0.001	0.002
709	34.45	50.45	0.477	0.091	0.525	1.210	1.040	0.216	2.922	8.340	0.184	0.002	0.009
710	5.629	82.36	1.151	3.005	0.225	0.049	1.421	0.637	1.028	2.967	1.512	0.002	0.042

E.6 氧化镁

表 E.8 列出了氧化镁标准样品的标准值。

表 E.8 TARJ-SeRM 系列

%

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	参考值						
						TiO ₂	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃
401	6.424	8.106	3.890	0.208	81.24	0.017	0.011	0.006	0.003	0.004	0.035	0.016
402	5.462	1.999	5.050	3.570	83.77	0.026	0.011	0.010	0.001	0.006	0.077	0.127
403	8.144	4.060	1.553	0.615	85.48	0.003	0.014	0.004	0.001	0.010	0.044	0.031
404	1.223	6.014	2.908	1.786	88.02	0.007	0.030	0.009	0.001	0.006	0.053	0.011
405	3.479	1.372	1.346	1.690	91.95	0.054	0.074	0.009	0.015	0.014	0.120	0.011
406	1.196	1.139	0.874	4.805	91.85	0.004	0.011	0.002	0.000	0.006	0.041	0.013
407	2.432	0.100	2.145	0.675	94.55	0.003	0.014	0.004	0.001	0.080	0.044	0.023
408	0.460	2.544	0.134	0.672	96.19	0.004	0.010	0.001	0.000	0.009	0.015	0.099
409	0.534	0.202	0.490	0.744	98.03	0.003	0.015	0.002	0.001	0.019	0.023	0.038
410	0.188	0.058	0.050	0.595	99.08	0.003	0.010	0.001	0.000	0.003	0.045	0.026

E.7 镁铬质

表 E.9 列出了镁铬质标准样品的标准值。

表 E.9 TARJ-SeRM 系列

%

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	参考值			
									P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	NiO	ZnO
501	0.928	2.926	4.813	0.006	0.020	0.924	87.72	2.832	0.036	0.019	0.018	0.006
502	3.120	11.99	1.022	0.013	0.018	0.201	76.33	7.503	0.026	0.024	0.026	0.004
503	9.106	7.155	3.009	0.047	0.038	3.815	63.19	13.61	0.032	0.037	0.036	0.013
504	2.192	17.58	4.117	0.014	0.011	2.611	54.88	18.37	0.034	0.016	0.015	0.011
505	1.824	7.775	17.77	0.118	0.109	0.493	50.18	21.75	0.023	0.075	0.078	0.021
506	2.167	14.70	7.495	0.134	0.072	0.460	46.69	28.21	0.018	0.086	0.094	0.010
507	5.692	24.99	12.96	0.166	0.115	1.613	22.34	31.99	0.010	0.130	0.204	0.037
508	3.082	3.983	22.71	0.014	0.006	1.031	30.88	38.20	0.016	0.008	0.010	0.005
509	1.967	20.31	10.16	1.205	0.082	2.871	20.47	42.63	0.013	0.118	0.044	0.037
510	4.902	12.18	14.95	0.133	0.176	0.290	16.82	50.25	0.016	0.111	0.193	0.041
511	2.895	6.652	27.09	0.105	0.126	0.071	10.57	52.26	0.004	0.054	0.108	0.052
512	10.57	29.26	26.02	0.047	0.025	4.063	24.82	4.990	0.019	0.012	0.018	0.013

表 E.10 宝钢系列标准样品

%

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃
MGCR1	1.0	1.7	2.8	0.04	0.07	1.1	85.7	0.02	0.03	0.1	7.1
MGCR2	0.9	3.2	4.9	1.0	0.1	2.4	72.6	—	—	0.3	14.4
MGCR3	0.2	30.0	0.2	0.2	0.02	3.7	60.9	0.04	0.02	2.6	1.9
MGCR4	9.1	9.9	6.5	0.1	0.1	1.3	53.8	0.9	0.2	0.2	17.8
MGCR5	11.9	8.2	8.4	0.1	0.5	1.5	40.2	0.5	1.1	0.3	27.1
MGCR6	1.3	7.1	9.9	0.1	0.2	1.0	48.2	—	—	0.09	32.2
MGCR7	7.4	23.5	7.3	0.6	1.0	5.0	31.6	0.4	1.5	—	21.4
MGCR8	4.6	17.1	14.9	0.1	0.2	2.8	22.6	0.2	—	0.9	35.8
MGCR9	8.2	14.0	18.1	0.2	0.2	0.1	13.9	0.8	—	0.02	44.1
MGCR10	3.0	12.5	23.3	0.2	0.3	0.03	10.7	—	0.2	—	49.6

E.8 镁铝质

表 E.11 和表 E.12 列出了镁铝质标准样品的标准值。

表 E.11 TARJ-SeRM 系列 %

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	参考值		
										MnO	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂
801	0.355	93.49	2.009	0.217	0.141	3.261	0.199	0.014	0.002	0.002	0.003	0.008
802	3.329	84.25	1.035	1.484	2.003	6.132	0.159	0.462	0.957	0.003	0.002	0.002
803	0.583	74.23	4.904	2.516	0.576	16.20	0.869	0.007	0.017	0.005	0.002	0.004
804	5.178	64.66	4.020	0.132	4.767	20.84	0.089	0.044	0.111	0.020	0.010	0.002
805	2.498	58.03	0.732	1.059	0.282	36.04	0.540	0.015	0.682	0.006	0.001	0.000
806	0.514	48.85	0.165	0.004	0.979	49.41	0.049	0.001	0.048	0.026	0.006	0.001
807	0.586	39.96	0.323	0.198	2.759	55.07	0.329	0.153	0.530	0.005	0.002	0.001
808	0.799	28.68	0.565	0.714	0.994	67.01	0.409	0.692	0.229	0.017	0.001	0.001
809	0.363	19.86	0.115	2.888	4.479	70.11	0.049	0.989	1.068	0.006	0.001	0.001
810	4.211	10.08	3.118	1.916	0.180	78.96	0.759	0.167	0.513	0.016	0.004	0.004

表 E.12 宝钢系列标准样品 %

编号	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
MGAL1	93.2	0.1	0.03	2.5	0.015	0.01	0.06	4.0	0.002	0.04
MGAL2	64.8	18.2	0.7	7.0	0.024	2.1	0.2	4.0	1.0	1.8
MGAL3	60.5	15.0	1.9	18.1	0.6	0.03	1.1	2.0	0.02	0.3
MGAL4	11.0	14.5	1.2	61.0	0.3	0.9	1.1	1.0	0.6	8.2
MGAL5	43.8	0.7	0.03	53.3	0.2	0.03	1.0	0.02	0.3	0.6
MGAL6	51.2	0.3	0.02	47.1	0.1	0.003	0.8	0.02	0.03	0.5
MGAL7	38.2	9.1	0.6	35.5	2.0	0.6	4.7	3.0	0.2	6.2
MGAL8	26.6	4.7	0.3	56.9	1.1	0.3	2.7	2.3	0.6	4.7
MGAL9	83.8	2.3	0.002	10.0	0.002	0.01	2.4	0.5	0.03	0.6
MGAL10	75.2	0.1	0.004	23.8	0.001	0.001	0.3	0.01	0.02	0.4

附 录 F
(规范性附录)
理论计算方程

理论计算方程见式(F.1)：

$$\alpha_Y^X = \frac{\mu_Y^T - \mu_M^T + A(\mu_Y^X - \mu_M^X)}{100N\mu_F^T + o\mu_X^T + (100 - o)\mu_M^T + A(100N\mu_F^X + o\mu_X^X + (100 - o)\mu_M^X)} \dots\dots\dots (F.1)$$

式中：

- α_Y^X —— Y 对 X 的质量吸收校正系数；
- X —— 待测氧化物；
- Y —— 干扰氧化物；
- μ —— 线性吸收系数；
- T —— X 光管的辐射；
- M —— 基体氧化物(如硅铝质材料的 SiO_2)；
- A —— $\sin(\text{入射角})/\sin(\text{出射角})$ ；
- N —— 熔剂对样品的质量比；
- o —— 氧化物 X 的质量分数；

注：基体校正 α 系数可按厂商提供的软件进行计算。

附 录 G
(规范性附录)
有证标准样品(CRM)

G.1 CRM 的统计允许误差

本标准的主体部分中要求的各种统计试验可接受允许误差,按下面的允许误差因子 f_T 计算:

- a) 任何 CRM 中各氧化物熔融精度(见 9.1 和 12.1)应小于或等于 f_T 并以只进不舍的规则修约至 0.01%;
- b) 当用 CRM 用于验证合成标准校准时,其任何氧化物(见 13.1)测定的值与标准值之差应小于或等于 $2f_T$ 并以只进不舍的规则修约至 0.01%。同样当用 SeRM 用来建立校准时,合成标准样品的理论值与从校准曲线上得到的值之差也应小于或等于 $2f_T$;
- c) 用连续测量 CRM 来确认漂移(12.5)的测量值之差应小于或等于 f_T ,并以只进不舍的规则修约至 0.01%;
- d) 在不同的样品座中测量 100%SiO₂ 标准样品的值与总平均值(12.3)之间的差值应小于或等于 f_T ,并以只进不舍的规则修约至 0.01%。

注 1: f_T 等于 0.3%SiO₂。见表 G.1 和表 G.2。

用式(G.1)计算 f_T ,误差补偿因子 f_L 值在表 G.1 中给出。

$$f_T = f_L + 0.004\ 867\ 1C - 0.000\ 020\ 52C^2 \quad \dots\dots\dots (G.1)$$

注 2: 不考虑被测氧化物和被分析材料类型,方程 G.1 包括了工作组 CEN/TC187/WG4 在实验室循环试验中得到的置信度为 95%的标准偏差。

表 G.1 含量误差补偿因子

氧化物	f_L
Na ₂ O	0.021
MgO	0.011
Al ₂ O ₃	0.014
SiO ₂	0.018
Fe ₂ O ₃	0.008
其他	0.004 7
注: 当 $f_L=0$,方程(G.1)的计算值在表 G.2 中列出。	

表 G.2 0.004 867 1C-0.000 020 52C² 的计算值

C/%	计算值
100	0.282
90	0.272
80	0.258
70	0.241
60	0.218

表 G.2 (续)

C/%	计算值
50	0.192
40	0.161
30	0.128
20	0.089
10	0.047
9	0.042
8	0.038
7	0.033
6	0.028
5	0.023
4	0.019
3	0.015
2	0.010
1	0.005
0.75	0.004
0.5	0.002
0.25	0.001
0	0

G.2 有证标准样品(CRMs)的示例

G.2.1 通则

CRMs 的典型例子在 G.2.2~G.2.13 中列出,也允许使用 SeRMs(见附录 E)。

G.2.2 矾土

BCS394 矾土(重复性标准偏差见表 I.2)。

G.2.3 硅酸盐

ECRM776-1 耐火砖(重复性标准偏差见表 I.1、表 I.10,标准偏差见表 I.11)。

对 I.2、I.3 给出的各类耐火材料,尽可能使用与待测材料接近的 CRM。

BCS372/2,硅酸钙(水泥)。

RM203A,硅酸镁(滑石)。

NIST76a 灼烧耐火材料(Al_2O_3 :40%)见表 I.16 再现性。

G.2.4 硅石

BCS 313/1 高纯硅石(重复性标准偏差见表 I.10)或 BCS314 硅砖。

G.2.5 锆英石/AZS

BCS388 锆英石(重复性标准偏差见表 I.5),BCS388(33.3%)和 BCS394(66.7%)的混合物。

BCS388 锆英石(再现性见表 I.17)。

G.2.6 氧化锆

BCS358。

G.2.7 氧化镁

BCS389 高纯菱镁矿(重复性标准偏差见表 I.3)。

G.2.8 尖晶石

BCS389(33.3%)和 BCS394(66.7%)的混合物(重复性标准偏差见表 I.9)或 BCS394(30%)和 BCS389(70%)。

G.2.9 白云石

ECRM782-1(先前的 CRMBCS368 重复性标准偏差见表 I.6)。

G.2.10 石灰石

BCS393(重复性标准偏差见表 I.7)。

G.2.11 铬类

BCS369 镁铬(重复性标准偏差见表 I.4)。

BCS308 希腊铬矿(重复性标准偏差见表 I.8)。

TARJ 内部标准样品铬矿(CR1)(再现性标准偏差和重复性标准偏差见表 I.18)。

G.2.12 铝酸钙

BCS394(33.3%)和 BCS372/1(66.7%)的混合物。

G.2.13 其他

也可使用以上未包含的 CRM。

附录 H (规范性附录)

用 SeRM 校准时补偿共存成分干扰的校正方法

H.1 范围

本附录定义了耐火材料 X 射线荧光光谱分析共存成分校正的原理和方法。

注：可采用厂商提供的校正方法。

H.2 校正种类

共存成分 2 种影响的校正：

- 重叠校正；
- 质量吸收校正。

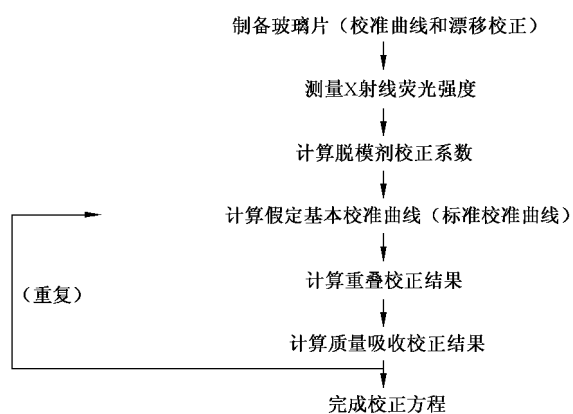
H.3 校正概述

H.3.1 通则

X 射线荧光光谱分析的共存成分校正，在 H.3.2 和 H.3.3 中描述。

H.3.2 校准曲线和校正方程的计算

测量玻璃片的漂移校正和校准曲线，过程如图 H.1 所示。



注：如脱模剂残留产生谱线重叠，也校正其影响。

图 H.1 校正方程计算的流程图

H.3.3 未知样品分析

从 H.3.2 得到的校正方程用于常规分析，过程如图 H.2。

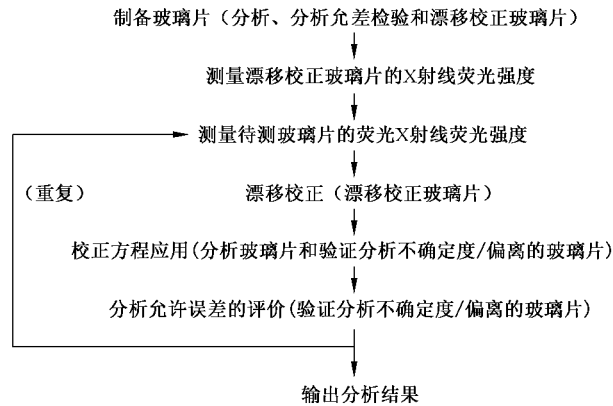


图 H.2 常规分析流程图

H.4 原理、方法和步骤

H.4.1 重叠校正

H.4.1.1 通则

如果共存元素与分析元素谱线重叠，其影响用式(H.1)校正：

$$C_i = (aI_i^2 + bI_i + c) + \sum l_{ij}C_j \quad \dots\dots\dots (H.1)$$

式中：

- C_i ——待测元素 i 质量分数；
- I_i ——待测元素 i 的强度；
- l_{ij} ——干扰成分 j 对待测元素 i 的重叠校正系数；
- C_j ——共存成分 j 的质量分数；
- a, b, c ——校准曲线的系数。

H.4.1.2 重叠校正系数计算过程

不同的光谱仪其重叠校正系数不同，需按如下方法单独计算：

a) 用假定基本曲线计算

用不含有重叠成分的玻璃片样品，可得到的假定基本曲线方程见式(H.2)，含有重叠谱线的玻璃片样品的 X 射线荧光强度和成分在基本曲线上作图，由假定基本曲线得到的测定结果和化学值之间的偏差决定重叠校正系数[见式(H.3)]。

$$\hat{X}_i = aI_i + b \quad \dots\dots\dots (H.2)$$

$$\Delta C_i = l_{ij}C_j + e \quad \dots\dots\dots (H.3)$$

式中：

- $\hat{X}_i$ ——待测元素 i 的假定基本值的质量分数；
- ΔC_i ——待测元素 i 从假定基本校准曲线得到测定结果与化学值的差值；
- e ——误差。

示例 1：用 SeRM 系列得到镁铬砖和火泥中 CrK β 对 MnK α 重叠校正系数的步骤。

步骤 1-1：测量 JRRM501~JRRM512、JRRM401、JRRM404、JRRM405 的 MnK α 强度。

步骤 1-2：JRRM401、JRRM404 和 JRRM405 的强度列于表 H.1。

表 H.1 计算假定基本校准曲线的数据

编号	C_{MnO} (MnO%)	I_{MnO} MnO 的强度(kc/s ^a)	y	x	x^2	xy
JRRM401	0.011	2.681 8	-0.027	-0.464 5	0.215 76	0.012 54
JRRM404	0.030	2.997 2	-0.008	-0.149 1	0.022 23	0.001 19
JRRM405	0.074	3.759 9	0.036	0.613 6	0.376 50	0.022 09
平均	$\bar{C}_{\text{MnO}}=0.038$	$\bar{I}_{\text{MnO}}=3.146 3$	—	—	—	—
^a kc/s=每秒千计数。						

令： $y = C_{\text{MnO}} - \bar{C}_{\text{MnO}}$ ； $x = I_{\text{MnO}} - \bar{I}_{\text{MnO}}$

a 和 b 用最小二乘法计算如下：

$$a = \frac{\sum (I_{\text{MnO}} - \bar{I}_{\text{MnO}})(C_{\text{MnO}} - \bar{C}_{\text{MnO}})}{\sum (I_{\text{MnO}} - \bar{I}_{\text{MnO}})^2} = \frac{\sum xy}{\sum x^2} \dots\dots\dots (\text{H.4})$$

$$b = \bar{C}_{\text{MnO}} - a\bar{I}_{\text{MnO}} \dots\dots\dots (\text{H.5})$$

根据表 H.1 中的值用式(H.4)和式(H.5)计算：

$$a = \frac{0.035\ 82}{0.614\ 49} \approx 0.058\ 3$$

$$b = 0.038 - 0.058\ 3 \times 3.146\ 3 \approx -0.145$$

则,导出假定基本曲线方程如式(H.6)：

$$\hat{X}_{\text{MnO}} = 0.058\ 3 I_{\text{MnO}} - 0.145 \dots\dots\dots (\text{H.6})$$

步骤 1-3 :表 H.2 列出从 JRRM501~JRRM512 中的测量值。

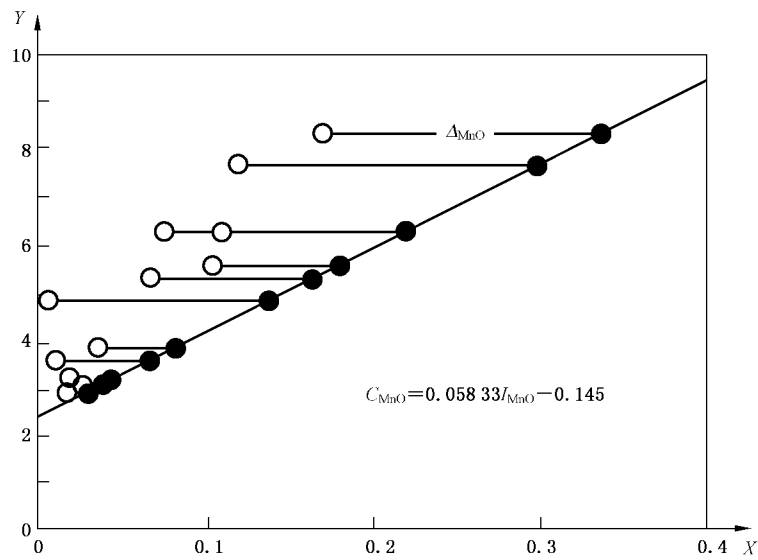
表 H.2 计算谱线重叠的数据

编号	MnO 标准 值 C_{MnO} %	MnK α X 射线荧光 强度 I_{MnO} kc/s	$\hat{X}_{\text{MnO}}$ 用例 (1)计算的 结果 %	ΔC_{MnO} $= (C_{\text{MnO}} - \hat{X}_{\text{MnO}})$ %	$C_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ 共存 成分标准值 的平均值 %	x^a	x^2	y^a	xy
501	0.020	2.987 7	0.029	-0.009	2.832	-23.219	539.122	0.077	-1.788
502	0.018	3.249 5	0.044	-0.026	7.503	-18.548	344.028	0.060	-1.133
503	0.038	3.916 7	0.083	-0.045	13.62	-12.431	154.530	0.041	-0.510
504	0.011	3.710 1	0.071	-0.060	18.37	-7.681	58.998	0.026	-0.200
505	0.109	5.589 6	0.181	-0.072	21.76	-4.291	18.413	0.014	-0.060
506	0.072	5.359 9	0.167	-0.095	28.21	2.159	4.661	-0.009	-0.019
507	0.115	6.269 1	0.220	-0.105	31.99	5.939	35.272	-0.019	-0.113
508	0.006	4.893 8	0.140	-0.134	38.20	12.149	147.598	-0.048	-0.583
509	0.082	6.292 7	0.222	-0.140	42.63	16.579	274.863	-0.054	-0.895

表 H.2 (续)

编号	MnO 标准 值 C_{MnO} %	MnK α X 射线荧光 强度 I_{MnO} kc/s	$\bar{X}_{\text{MnO}}$ 用例 (1)计算的 结果 %	ΔC_{MnO} $= (C_{\text{MnO}} - \bar{X}_{\text{MnO}})$ %	$C_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ 共存 成分标准值 的平均值 %	x^a	x^2	y^a	xy
510	0.176	8.304 4	0.339	-0.163	50.25	24.199	585.592	-0.077	-1.863
511	0.126	7.640 6	0.300	-0.174	52.26	26.209	686.912	-0.088	-2.306
512	0.025	3.166 0	0.040	-0.015	4.990	-21.061	443.566	0.071	-1.495
平均值	0.066	5.115 0	0.153	$\overline{\Delta C}_{\text{MnO}} =$ -0.086	$\overline{C}_{\text{Cr}_2\text{O}_3} =$ 26.051	—	—	—	—
总值	0.798	61.380 1	1.836	-1.038	312.615	—	3 293.555	—	-10.945
^a $y = \Delta C_{\text{MnO}} - \overline{\Delta C}_{\text{MnO}}$; $x = C_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - \overline{C}_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ 。									

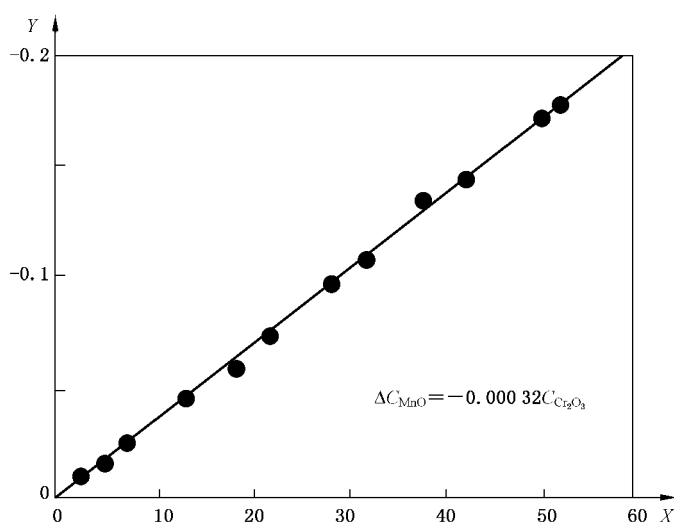
氧化锰估算值如图 H.3 所示。



令: $X = C_{\text{MnO}}, \%$, $Y = \text{MnK}\alpha$ 的 X 射线荧光强度 (I)。
 Δ_{MnO} (质量分数) 表示测量值 (圆圈) 和没有 Cr_2O_3 的假定基本校准曲线计算值 (黑圈) 之间的差值。

图 H.3 氧化锰估算值

表 H.2 中的 ΔC_{MnO} 和 $C_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ 之间的关系如图 H.4 所示。



令 $X = C_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$, $Y = \Delta C_{\text{MnO}}, \%$

图 H.4 ΔC_{MnO} 和 Cr_2O_3 含量关系图

重叠校正系数 l_{ij} 用最小二乘法计算, 见式(H.7):

$$l_{ij} = \frac{\sum (C_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - \bar{C}_{\text{Cr}_2\text{O}_3})(\Delta C_{\text{MnO}} - \bar{\Delta C}_{\text{MnO}})}{\sum (C_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - \bar{C}_{\text{Cr}_2\text{O}_3})^2} = \frac{\sum xy}{\sum x^2} = \frac{-10.945}{3\,293.555} = -0.003\,32 \dots\dots (\text{H.7})$$

获得的镁铬砖和火泥的 $\text{CrK } \beta$ 对 $\text{MnK } \alpha$ 的重叠校正系数 $l_{\text{MnO}, \text{Cr}_2\text{O}_3}$, 是 $-0.003\,32$, 这个系数取决于仪器。

b) 多元回归法计算

应用最小二乘法同时计算系数 a, b, c 和重叠校正系数 l_{ij} 的偏差最小。

c) 标准加入法计算

重叠校正系数可通过含有固定量重叠成分与不含重叠成分的玻璃片的 X 射线荧光强度差而求得。

H.4.2 基体校正

H.4.2.1 通则

X 射线荧光强度可简单由式(H.8)表示。

$$I_i = \frac{kC_i}{\sum (\mu/\rho)_{ij} C_j} \dots\dots\dots (\text{H.8})$$

式中:

I_i ——待测成分 i 的 X 射线荧光强度;

C_i ——待测成分 i 的质量分数;

C_j ——共存成分 j 的质量分数;

μ ——线性吸收系数;

ρ ——密度;

$(\mu/\rho)_{ij}$ ——共存成分 j 对待测成分 i 分析线的质量吸收系数;

k ——常数。

式(H.8)表示含有同样量待测成分样品其强度随共存成分含量的变化而变化, 这称为基体效应。因此所有测量光谱均受共存成分影响, 通常这个影响可以忽略, 然而主成分和重元素(CaO 和更重的元素)有时对结果影响显著。共存成分的校正按式(H.9)进行。

$$C_i = (aI_i^2 + bI_i + c)(1 + \sum \alpha_{ij}C_j) \quad \dots\dots\dots (H.9)$$

式中:

a, b, c ——校准曲线系数;

α_{ij} ——成分 j 对成分 i 的质量吸收校正系数。

H.4.2.2 用多元回归方法计算质量吸收校正系数

未校正结果 $\hat{X}_i$ 应采用尽可能多的玻璃片的校准曲线来计算,质量吸收校正系数 α_{ij} 可通过多元回归法用式(H.9)求出,同时计算假设基本校准曲线和重叠校正系数。

H.4.2.3 理论质量吸收校正系数

理论质量吸收校正系数可依据质量吸收系数采用计算机求得,表 H.5~表 H.12 列出几种耐火材料的理论质量吸收校正系数。

H.4.2.4 用理论质量吸收校正系数的校正步骤

按式(H.9)和理论质量校正系数获得校准曲线,通用理论质量吸收校正系数可在任何化学实验室使用。这些系数只有在实验室测量玻璃片的条件与计算系数时的条件相同时,便可采用,这些条件包括:

- 1) X 光管类型;
- 2) X 光管靶材;
- 3) 入射角和出射角;
- 4) 激发电压;
- 5) 熔剂(包括氧化剂)和样品稀释比。

表 H.5~表 H.12 使用理论质量吸收校正系数有两个方法,一个使用假定基本曲线和一个不使用假定基本曲线。

a) 使用假定基本校准曲线

从式(H.9)导出式(H.10)。

$$\frac{C_i}{1 + \sum \alpha_{ij}C_j} = aI_i^2 + bI_i + c \quad \dots\dots\dots (H.10)$$

如用理论质量吸收系数 α_{ij} ,则假定基本值 $\hat{X}_i$ 可计算如下:

$$\hat{X}_i = \frac{C_i}{1 + \sum \alpha_{ij}C_j} \quad \dots\dots\dots (H.11)$$

$$\hat{X}_i = aI_i^2 + bI_i + c \quad \dots\dots\dots (H.12)$$

校准曲线系数 a, b, c 按式(H.12)计算,从而确定假定基本校准曲线。测量未知样的分析结果 C_i 计算过程如下,由式(H.12)计算假定基本值 $\hat{X}_i$,用已知的 $\hat{X}_i, \alpha_{ij}$ 和 C_j 由式(H.9)计算结果 C_i ,这个计算过程通常由仪器附带的计算机完成。

示例 2:计算 JRRM501 中 Fe_2O_3 的假定基本值。

表 H.9 中的值 从表 E.7 得到的值

↓

↓

$$\begin{aligned} \hat{X}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = & 4.813 / (1 + \frac{0.000\ 34 \times 0.928}{\text{SiO}_2} + \frac{0.000\ 12 \times 2.926}{\text{Al}_2\text{O}_3} + \frac{0.004\ 43 \times 0.006}{\text{TiO}_2} + \frac{0.001\ 22 \times 0.020}{\text{MnO}} \\ & + \frac{0.004\ 50 \times 0.924}{\text{CaO}} + \frac{0.006\ 77 \times 2.832}{\text{Cr}_2\text{O}_3}) = 4.670 \end{aligned}$$

高的 $\alpha_{ij} \times C_j$ 值影响分析结果,低值不影响结果,如仅元素 j 有影响,式(H.13)表示如下:

$$\hat{X}_i = \frac{C_i}{1 + \alpha_{ij} C_j} \dots\dots\dots (H.13)$$

示例 3: 用 SeRM 系列对镁铬砖和火泥计算仅有 Cr_2O_3 对 Fe_2O_3 的校准曲线步骤。

步骤 3-1: 示例 3 中 JRRM501~JRRM512 校准玻璃片的强度和含量列于表 H.3, 计算假定基本值 ($\hat{X}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$)。

表 H.3 示例 3: Fe_2O_3 的假定基本值

JRRMNo.	Fe_2O_3				
	$C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ %	$I_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ kc/s	$\alpha_{\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3} \times$ $C_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$	$1 + \alpha_{\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3} \times$ $C_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$	$\hat{X}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} =$ $C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} / (1 + \alpha_{\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3} \times C_{\text{Cr}_2\text{O}_3})$
501	4.813	21.534	0.019 2	1.019 1	4.722
502	1.022	5.218	0.050 8	1.050 8	0.973
503	3.009	12.724	0.092 2	1.092 2	2.755
504	4.117	16.574	0.124 4	1.124 4	3.662
505	17.78	66.829	0.147 3	1.147 3	15.497
506	7.495	27.881	0.191 0	1.191 0	6.293
507	12.97	45.983	0.216 6	1.216 6	10.661
508	22.71	76.147	0.258 6	1.258 6	18.044
509	10.16	34.109	0.288 6	1.288 6	7.885
510	14.95	47.983	0.340 2	1.340 2	11.155
511	27.09	83.774	0.353 8	1.353 8	20.010
512	26.02	103.590	0.033 8	1.033 8	25.169

$\alpha_{\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3} \times C_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ 的值等于 0.006 77(表 H.9) $\times C_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ (表 E.7)

步骤 3-2: 示例 4 用 X 射线荧光强度 ($I_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$) 和假定 Fe_2O_3 的值通过最小二乘法来计算假定校准曲线。

$$\hat{X}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0.000\ 171 I_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^2 + 0.226\ 36 I_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 0.156 \dots\dots\dots (示例 4)$$

式(H.9)表达如下:

$$C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = (0.000\ 171 I_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^2 + 0.226\ 36 I_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 0.156) (1 + 0.006\ 77 C_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) \dots\dots (示例 5)$$

在未知样品的测定中, 成分 j 无质量吸收校正因子时表示如式(H.14):

$$C_j = a_j I^2 + b_j I_j + c_j \dots\dots\dots (H.14)$$

成分 i 表示如式(H.15):

$$C_i = \hat{X}_i (1 + \sum \alpha_{ij} C_j) \dots\dots\dots (H.15)$$

示例 4: 用假定的 Fe_2O_3 基本曲线和质量吸收系数计算未知样品的 Fe_2O_3 含量。

步骤 4-1: 测量值和校准曲线示例见表 H.4。

表 H.4 示例 4: 计算条件

	Fe_2O_3	Cr_2O_3
未知样 X 射线荧光强度	$I_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 58.853\ \text{kc/s}$	$I_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 315.39\ \text{kc/s}$
假设的基本校准曲线	$X_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0.000\ 171 I_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^2 + 0.226\ 36 I_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 0.156$	
校正后的校准曲线	$C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \hat{X}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} (1 + 0.067\ 7 C_{\text{Cr}_2\text{O}_3})$	$C_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 0.114\ 87 I_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 0.737$

步骤 4-2: Cr_2O_3 含量用表 H.4 中的值由式(H.14)计算:

$$C_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 0.118\ 47 \times 315.39 - 0.737 = 35.492$$

步骤 4-3 :Fe₂O₃ 含量用表 H.4 中 Cr₂O₃ 的含量由式(H.15)计算:

$$C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = [0.000\ 71 \times (58.853)^2 + 0.226\ 36 \times 58.853 - 0.156](1 + 0.006\ 77 \times 35.492) = 17.064$$

另一方面:如成分 j 也受其他共存元素影响,待测成分 i 和校正成分 j 计算如下:

$$C_i = \hat{X}_i (1 + \sum \alpha_{ij} C_j) \quad \dots\dots\dots (\text{H.16})$$

$$C_j = \hat{X}_j (1 + \sum \alpha_{ik} C_k) \quad \dots\dots\dots (\text{H.17})$$

当成分 j 由成分 i 校正,这里用 K 代表,为了得到成分 i 和成分 j 的准确结果有必要进行叠代收敛计算。

示例 5:Fe₂O₃ 和 Cr₂O₃ 收敛值计算如下。

Cr₂O₃ 假定的基本校准曲线是:

$$\hat{X}_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 0.116\ 49 I_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 0.854\ 18, \alpha_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = -0.000\ 65, \text{并且按表 H.4 给出的强度。}$$

步骤 5-1 :计算 Fe₂O₃ 和 Cr₂O₃ 的假定基本值:

$$\hat{X}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0.000\ 171 \times (58.853)^2 + 0.226\ 36 \times 58.853 - 0.156 = 13.758$$

$$\hat{X}_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 0.116\ 49 \times 315.39 - 0.854\ 18 = 35.886$$

步骤 5-2:第 1 次收敛计算 Fe₂O₃ 和 Cr₂O₃。

$$C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 13.758 \times (1 + 0.006\ 77 \hat{X}_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) = 13.758 \times (1 + 0.006\ 77 \times 35.886) = 17.100$$

$$C_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 35.886 \times (1 - 0.000\ 65 \hat{X}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) = 35.886 \times (1 - 0.000\ 65 \times 13.758) = 35.565$$

步骤 5-3:第 2 次收敛计算。

$$C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 13.758 \times (1 + 0.006\ 77 C_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) = 13.758 \times (1 + 0.006\ 77 \times 35.565) = 17.071$$

$$C_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 35.886 \times (1 - 0.000\ 65 C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) = 35.886 \times (1 - 0.000\ 65 \times 17.071) = 35.487$$

步骤 5-4:第 3 次收敛计算。

$$C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 13.758 \times (1 + 0.006\ 77 C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) = 13.758 \times (1 + 0.006\ 77 \times 35.487) = 17.063$$

$$C_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 35.886 \times (1 - 0.000\ 65 C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) = 35.886 \times (1 - 0.000\ 65 \times 17.071) = 35.488$$

步骤 5-5:第 4 次收敛计算。

$$C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 13.758 \times (1 + 0.006\ 77 C_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) = 13.758 \times (1 + 0.006\ 77 \times 35.487) = 17.063$$

$$C_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 35.886 \times (1 - 0.000\ 65 C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) = 35.886 \times (1 - 0.000\ 65 \times 17.063) = 35.487$$

注: C_{Fe₂O₃} 在第 3 次收敛计算中确认是收敛的。

在实际进行多成分测量时需要计算机进行收敛计算。

b) 多元回归方法

这个方法不需假定基本校准曲线,用表 H.5~表 H.12 中的理论基体校正系数直接决定校准系数 a, b, c 。可利用非线性多元回归程序运算。

表 H.5 黏土质耐火制品理论基体校正系数

实例 1									
校正成分	被校正的待测成分								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Al ₂ O ₃			-0.000 38	-0.000 33	-0.000 37	-0.000 30	-0.000 10	-0.000 10	-0.000 27
Fe ₂ O ₃	-0.000 38	-0.001 15		-0.001 77	0.000 92	-0.001 52	0.001 15	0.001 12	-0.001 40
TiO ₂	-0.001 05	-0.000 41	0.007 15		0.006 88	-0.001 69	0.000 46	0.000 48	-0.001 69
MnO	-0.000 51	-0.001 00	0.001 81	-0.001 80		-0.001 66	0.001 01	0.000 99	-0.001 55
CaO	-0.001 21	-0.000 24	0.007 27	-0.006 28	-0.007 05		0.000 30	0.000 33	-0.001 47
MgO	-0.000 19	-0.001 48	-0.000 60	-0.000 52	-0.000 58	-0.000 47		-0.000 20	-0.000 44
Na ₂ O	-0.000 34	-0.001 24	-0.000 91	-0.000 79	-0.000 89	-0.000 72	0.001 27		-0.000 67
K ₂ O	-0.001 36	-0.000 09	-0.007 17	0.006 02	0.006 92	0.005 33	0.000 15	0.000 18	
条件:端窗铈靶,50 kV,顺序式,样品:Li ₂ B ₄ O ₇ =1:10,基本组分 SiO ₂ ,第二基本组分 Al ₂ O ₃ 。									

表 H.5 (续)

实例 2									
校正成分	被校正的待测成分								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Al ₂ O ₃			−0.000 38	−0.000 33	−0.000 37	−0.000 30	−0.000 09	−0.000 09	−0.000 28
Fe ₂ O ₃	−0.000 39	0.001 32		−0.000 77	0.001 07	−0.000 73	0.001 25	0.001 18	−0.000 70
TiO ₂	−0.001 41	0.000 13	0.007 17		0.006 89	−0.001 12	0.000 10	0.000 06	−0.001 31
MnO	−0.000 51	0.001 17	0.001 98	−0.000 94		−0.000 91	0.001 12	0.001 05	−0.000 87
CaO	−0.001 50	0.000 05	0.007 28	0.006 29	0.007 06		0.000 01	−0.000 03	−0.001 22
MgO	−0.000 20	0.001 68	−0.000 60	−0.000 52	−0.000 59	−0.000 47		−0.000 19	−0.000 44
Na ₂ O	−0.000 35	0.001 43	−0.000 91	−0.000 80	−0.000 89	−0.000 72	0.001 40		−0.000 68
K ₂ O	−0.001 58	−0.000 05	0.007 18	0.006 04	0.006 93	0.005 39	−0.000 09	0.000 12	
条件:侧窗铯靶,50 kV,顺序式,样品:Li ₂ B ₄ O ₇ =1:10,基本组分 SiO ₂ ,第二基本组分 Al ₂ O ₃ 。									
实例 3									
校正成分	被校正的待测成分								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Al ₂ O ₃			−0.000 38	−0.000 33	−0.000 37	−0.000 29	−0.000 10	−0.000 09	−0.000 27
Fe ₂ O ₃	−0.000 36	0.001 20		−0.001 71	0.000 68	−0.001 41	0.001 19	0.001 15	−0.001 27
TiO ₂	−0.001 04	0.000 45	0.007 13		0.006 85	−0.001 73	0.000 49	0.000 51	−0.001 70
MnO	−0.000 49	0.001 05	0.001 54	−0.001 80		−0.001 58	0.001 05	0.001 02	−0.001 46
CaO	−0.001 21	0.000 28	0.007 25	0.006 26	0.007 03		0.000 33	0.000 35	−0.001 54
MgO	−0.000 19	0.001 52	−0.000 60	−0.000 52	−0.000 58	−0.000 46		−0.000 20	−0.000 43
Na ₂ O	−0.000 34	0.001 27	−0.000 91	−0.000 79	−0.000 88	−0.000 71	0.001 19		−0.000 67
K ₂ O	−0.001 35	0.000 13	0.007 15	0.006 00	0.006 90	0.005 30	0.000 17	0.000 20	
条件:端窗铯靶,40 kV,同时式,样品:Li ₂ B ₄ O ₇ =1:10,基本组分 SiO ₂ ,第二基本组分 Al ₂ O ₃ 。									

表 H.6 硅质耐火制品理论基体校正系数

实例 1									
校正成分	被校正的待测成分								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Al ₂ O ₃			−0.000 38	−0.000 33	−0.000 37	−0.000 30	−0.000 09	−0.000 09	−0.000 27
Fe ₂ O ₃	−0.000 36	0.001 15		−0.001 78	0.000 92	−0.001 52	0.001 16	0.001 13	−0.001 39
TiO ₂	−0.001 03	0.000 41	0.007 15		0.006 88	−0.001 68	0.000 46	0.000 49	−0.001 68
MnO	−0.000 49	0.001 00	0.001 81	−0.001 81		−0.001 66	0.001 02	0.000 99	−0.001 55
CaO	−0.001 20	0.000 25	0.007 27	0.006 28	0.007 05		0.000 30	0.000 33	−0.001 48
MgO	−0.000 18	0.001 48	−0.000 60	−0.000 52	−0.000 58	−0.000 47		−0.000 20	−0.000 44
Na ₂ O	−0.000 33	0.001 24	−0.000 91	−0.000 79	−0.000 89	−0.000 72	0.001 27		−0.000 67
K ₂ O	−0.001 34	0.000 09	0.007 17	0.006 02	0.006 92	0.005 33	0.000 15	0.000 18	
条件:端窗铯靶,50 kV,顺序式,样品:Li ₂ B ₄ O ₇ =1:10,基本组分 SiO ₂ ,第二基本组分 Al ₂ O ₃ 。									

表 H.6 (续)

实例 2									
校正成分	被校正的待测成分								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Al ₂ O ₃			−0.000 38	−0.000 33	−0.000 37	−0.000 30	−0.000 09	−0.000 08	−0.000 28
Fe ₂ O ₃	−0.000 37	0.001 32		−0.000 77	0.001 07	−0.000 73	0.001 26	0.001 18	−0.000 70
TiO ₂	−0.001 37	0.000 15	0.007 17		0.006 89	−0.001 11	0.000 11	0.000 07	−0.001 30
MnO	−0.000 50	0.001 17	0.001 98	−0.000 94		−0.000 90	0.001 12	0.001 05	−0.000 87
CaO	−0.001 48	0.000 05	0.007 28	0.006 29	0.007 06		0.000 00	−0.000 03	−0.001 23
MgO	−0.000 19	0.001 68	−0.000 60	−0.000 52	−0.000 59	−0.000 47		−0.000 19	−0.000 44
Na ₂ O	−0.000 34	0.001 44	−0.000 91	−0.000 80	−0.000 89	−0.000 72	0.001 40		−0.000 68
K ₂ O	−0.001 55	−0.000 04	0.007 18	0.006 04	0.006 93	0.005 39	−0.000 08	−0.000 12	
条件:侧窗铬靶,50 kV,顺序式,样品:Li ₂ B ₄ O ₇ =1:10,基本组分 SiO ₂ ,第二基本组分 Al ₂ O ₃ 。									
实例 3									
校正成分	被校正的待测成分								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Al ₂ O ₃			−0.000 38	−0.000 33	−0.000 37	−0.000 29	−0.000 09	−0.000 09	−0.000 27
Fe ₂ O ₃	−0.000 35	0.001 20		−0.001 72	0.000 68	−0.001 40	0.001 19	0.001 16	−0.001 27
TiO ₂	−0.001 03	0.000 45	0.007 13		0.006 85	−0.001 72	0.000 49	0.000 51	−0.001 70
MnO	−0.000 48	0.001 05	0.001 54	−0.001 81		−0.001 58	0.001 06	0.001 02	−0.001 45
CaO	−0.001 20	0.000 29	0.007 25	0.006 26	0.007 03		0.000 33	0.000 35	−0.001 55
MgO	−0.000 18	0.001 52	−0.000 60	−0.000 52	−0.000 58	−0.000 46		−0.000 20	−0.000 43
Na ₂ O	−0.000 33	0.001 28	−0.000 91	−0.000 79	−0.000 88	−0.000 71	0.001 30		−0.000 67
K ₂ O	−0.001 34	0.000 13	0.007 15	0.006 00	0.006 90	0.005 30	0.000 18	0.000 20	
条件:端窗铯靶,40 kV,同时式,样品:Li ₂ B ₄ O ₇ =1:10,基本组分 SiO ₂ ,第二基本组分 Al ₂ O ₃ 。									

表 H.7 高铝耐火制品理论基体校正系数

实例 1									
校正成分	被校正的待测成分								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
SiO ₂			0.000 40	0.000 34	0.000 39	0.000 30	0.000 11	0.000 10	0.000 28
Fe ₂ O ₃	−0.000 34	0.001 14		−0.001 48	0.000 134	−0.001 25	0.001 27	0.001 24	−0.001 15
TiO ₂	−0.001 01	0.000 40	0.007 84		0.007 54	−0.001 43	0.000 57	0.000 59	−0.001 45
MnO	−0.000 47	0.000 99	0.002 28	−0.001 50		−0.001 39	0.001 13	0.001 10	−0.001 30
CaO	−0.001 18	0.000 24	0.007 96	0.006 84	0.007 71		0.000 40	0.000 43	−0.001 23
MgO	−0.000 15	0.001 47	−0.000 23	−0.000 19	−0.000 22	−0.000 18		−0.000 11	−0.000 17
Na ₂ O	−0.000 30	0.001 23	−0.000 55	−0.000 48	−0.000 53	−0.000 43	0.001 38		−0.000 41
K ₂ O	−0.001 32	0.000 08	0.007 86	0.006 57	0.007 58	0.005 80	0.000 25	0.000 28	
条件:端窗铯靶,50 kV,顺序式,样品:Li ₂ B ₄ O ₇ =1:10,基本组分 Al ₂ O ₃ ,第二基本组分 SiO ₂ 。									

表 H.7 (续)

实例 2									
校正成分	被校正的待测成分								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
SiO ₂			0.000 40	0.000 35	0.000 39	0.000 31	0.000 10	0.000 10	0.000 28
Fe ₂ O ₃	−0.000 35	0.001 31		−0.000 45	0.001 50	−0.000 44	0.001 36	0.001 28	−0.000 43
TiO ₂	−0.001 41	0.000 12	0.007 86		0.007 55	−0.000 85	0.000 19	0.000 15	−0.001 06
MnO	−0.000 47	0.001 16	0.002 46	−0.000 63		−0.000 63	0.001 22	0.001 15	−0.000 61
CaO	−0.001 50	0.000 04	0.007 98	0.006 86	0.007 72		0.000 10	0.000 06	−0.000 97
MgO	−0.000 15	0.001 68	−0.000 23	−0.000 19	−0.000 22	−0.000 18		−0.000 10	−0.000 17
Na ₂ O	−0.000 30	0.001 43	−0.000 55	−0.000 48	−0.000 53	−0.000 44	0.001 51		−0.000 42
K ₂ O	−0.001 58	−0.000 06	0.007 87	0.006 60	0.007 59	0.005 86	0.000 01	−0.000 03	
条件:侧窗铬靶,50 kV,顺序式,样品:Li ₂ B ₄ O ₇ =1:10,基本组分 Al ₂ O ₃ ,第二基本组分 SiO ₂ 。									
实例 3									
校正成分	被校正的待测成分								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
SiO ₂			0.000 40	0.000 34	0.000 39	0.000 30	0.000 11	0.000 10	0.000 28
Fe ₂ O ₃	−0.000 32	0.001 19		−0.001 42	0.001 10	−0.001 41	0.001 31	0.001 26	−0.001 02
TiO ₂	−0.001 00	0.000 45	0.007 82		0.007 51	−0.001 47	0.000 60	0.000 61	−0.001 46
MnO	−0.000 45	0.001 05	0.002 00	−0.001 51		−0.001 31	0.001 17	0.001 13	−0.001 21
CaO	−0.001 17	0.000 28	0.007 94	0.006 82	0.007 69		0.000 43	0.000 45	−0.001 30
MgO	−0.000 15	0.001 51	−0.000 23	−0.000 19	−0.000 22	−0.000 17		−0.000 11	−0.000 17
Na ₂ O	−0.000 30	0.001 27	−0.000 55	−0.000 47	−0.000 53	−0.000 43	0.001 41		−0.000 41
K ₂ O	−0.001 32	0.000 12	0.007 84	0.006 55	0.007 56	0.005 77	0.000 28	0.000 30	
条件:端窗铑靶,40 kV,同时式,样品:Li ₂ B ₄ O ₇ =1:10,基本组分 Al ₂ O ₃ ,第二基本组分 SiO ₂ 。									

表 H.8 镁质耐火制品理论基体校正系数

实例 1							
校正成分	被校正的待测成分						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO
SiO ₂		−0.001 29	0.000 64	0.000 55	0.000 62	0.000 49	
Al ₂ O ₃	0.000 15		0.000 23	0.000 20	0.000 22	0.000 18	−0.000 11
Fe ₂ O ₃	−0.000 20	−0.000 30		−0.001 34	0.001 60	−0.001 12	0.001 14
TiO ₂	−0.000 88	−0.000 94	0.008 26		0.007 93	−0.001 28	0.000 45
MnO	−0.000 33	−0.000 43	0.002 56	−0.001 37		−0.001 26	0.001 00
CaO	−0.001 05	−0.001 08	0.008 38	0.007 17	0.008 11		0.000 29
条件:端窗铑靶,50 kV,顺序式,样品:Li ₂ B ₄ O ₇ =1:10,基本组分 MgO,第二基本组分 SiO ₂ 。							

表 H.8 (续)

实例 2							
校正成分	被校正的待测成分						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO
SiO ₂		−0.001 44	0.000 64	0.000 55	0.000 62	0.000 49	
Al ₂ O ₃	0.000 15		0.000 23	0.000 20	0.000 22	0.000 18	−0.000 10
Fe ₂ O ₃	−0.000 20	−0.000 33		−0.000 26	0.001 76	−0.000 27	0.001 24
TiO ₂	−0.001 30	−0.001 41	0.008 28		0.007 94	−0.000 67	0.000 07
MnO	−0.000 33	−0.000 46	0.002 75	−0.000 45		−0.000 46	0.001 10
CaO	−0.001 39	−0.001 49	0.008 40	0.007 19	0.008 12		−0.000 03
条件:侧窗铬靶,50 kV,顺序式,样品:Li ₂ B ₄ O ₇ =1:10,基本组分 MgO,第二基本组分 SiO ₂ 。							
实例 3							
校正成分	被校正的待测成分						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO
SiO ₂		−0.001 32	0.000 64	0.000 54	0.000 62	0.000 49	
Al ₂ O ₃	0.000 15		0.000 23	0.000 19	0.000 22	0.000 18	−0.000 11
Fe ₂ O ₃	−0.000 18	−0.000 29		−0.001 28	0.001 34	−0.001 00	0.001 18
TiO ₂	−0.000 87	−0.000 93	0.008 24		0.007 90	−0.001 32	0.000 48
MnO	−0.000 31	−0.000 42	0.002 28	−0.001 37		−0.001 18	0.001 04
CaO	−0.001 04	−0.001 08	0.008 36	0.007 15	0.008 09		0.000 32
条件:端窗铈靶,40 kV,同时式,样品:Li ₂ B ₄ O ₇ =1:10,基本组分 MgO,第二基本组分 SiO ₂ 。							

表 H.9 镁铬质耐火制品理论基体校正系数

实例 1								
校正成分	被校正的待测成分							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃
SiO ₂		−0.000 67	0.000 34	0.000 29	0.000 33	0.000 26	−0.000 40	0.000 32
Al ₂ O ₃	0.000 08		0.000 13	0.000 10	0.000 12	0.000 10	−0.000 44	0.000 11
Fe ₂ O ₃	−0.000 10	−0.000 15		−0.000 54	0.000 86	−0.000 48	0.000 14	−0.000 62
TiO ₂	−0.000 45	−0.000 49	0.004 44		0.004 26	−0.000 60	−0.000 18	0.004 06
MnO	−0.000 17	−0.000 22	0.001 37	−0.000 66		−0.000 62	0.000 07	0.000 71
CaO	−0.000 54	−0.000 56	0.004 51	0.003 85	0.004 35		−0.000 26	0.004 19
Cr ₂ O ₃	−0.000 29	−0.000 33	0.006 79	−0.000 61	0.000 85	−0.000 65		
条件:端窗铈靶,50 kV,顺序式,样品:Li ₂ B ₄ O ₇ =1:10,基本组分 MgO,第二基本组分 Cr ₂ O ₃ 。								

表 H.9 (续)

实例 2								
校正成分	被校正的待测成分							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃
SiO ₂		−0.000 75	0.000 35	0.000 29	0.000 33	0.000 26	−0.000 45	0.000 32
Al ₂ O ₃	0.000 08		0.000 13	0.000 10	0.000 12	0.000 10	−0.000 49	0.000 12
Fe ₂ O ₃	−0.000 10	−0.000 16		−0.000 12	0.000 95	−0.000 13	0.000 13	−0.000 58
TiO ₂	−0.000 69	−0.000 74	0.004 45		0.004 27	−0.000 35	−0.000 45	0.004 07
MnO	−0.000 17	−0.000 24	0.001 47	−0.000 23		−0.000 24	0.000 06	0.000 77
CaO	−0.000 73	−0.000 78	0.004 51	0.003 85	0.004 36		−0.000 49	0.004 20
Cr ₂ O ₃	−0.000 29	−0.000 33	0.006 81	−0.000 38	0.000 90	−0.000 39		
条件:侧窗铬靶,50 kV,顺序式,样品:Li ₂ B ₄ O ₇ =1:10,基本组分 MgO,第二基本组分 Cr ₂ O ₃ 。								
实例 3								
校正成分	被校正的待测成分							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃
SiO ₂		−0.000 69	0.000 34	0.000 29	0.000 33	0.000 26	−0.000 41	0.000 32
Al ₂ O ₃	0.000 08		0.000 12	0.000 10	0.000 12	0.000 09	−0.000 46	0.000 11
Fe ₂ O ₃	−0.000 09	−0.000 15		−0.000 53	0.000 73	−0.000 44	0.000 14	−0.000 65
TiO ₂	−0.000 45	−0.000 48	0.004 43		0.004 24	−0.000 63	−0.000 18	0.004 05
MnO	−0.000 16	−0.000 22	0.001 22	−0.000 66		−0.000 59	0.000 07	0.000 59
CaO	−0.000 54	−0.000 56	0.004 50	0.003 83	0.004 34		−0.000 26	0.004 18
Cr ₂ O ₃	−0.000 29	−0.000 32	0.006 77	−0.000 64	0.000 74	−0.000 64		
条件:端窗铈靶,40 kV,同时式,样品:Li ₂ B ₄ O ₇ =1:10,基本组分 MgO,第二基本组分 Cr ₂ O ₃ 。								

59

59

表 H.10 (续)

实例 2												
校正成分	被校正的待测成分											
	SiO ₂ (SiK _α)	Al ₂ O ₃ (Al K _α)	Fe ₂ O ₃ (Fe K _α)	TiO ₂ (TiK _α)	CaO (CaK _α)	MgO (MgK _α)	Na ₂ O (Na K _α)	K ₂ O (K K _α)	P ₂ O ₅ (P K _α)	Cr ₂ O ₃ (Cr K _α)	ZrO ₂ (ZrL _α)	HfO ₂ (HfM _α)
SiO ₂		−0.000 57	−0.003 28	−0.003 21	−0.003 06	−0.000 48	−0.000 40	−0.002 98	0.001 09	−0.002 67	0.000 00	−0.000 60
Al ₂ O ₃	0.001 01		−0.003 53	−0.003 43	−0.003 26	−0.000 57	−0.000 49	−0.003 17	0.000 92	−0.002 94	−0.000 19	0.001 03
Fe ₂ O ₃	0.000 71	0.000 74		−0.003 66	−0.003 50	0.000 78	0.000 80	−0.003 41	0.000 59	−0.003 76	−0.000 49	0.000 74
TiO ₂	−0.000 33	−0.000 30	0.001 55		−0.003 77	0.000 25	−0.000 20	−0.003 84	−0.000 43	0.002 18	−0.001 40	−0.000 30
CaO	−0.000 46	−0.000 41	0.001 61	0.001 06		−0.000 36	−0.000 31	−0.003 80	−0.000 54	0.002 33	−0.001 49	−0.000 42
MgO	0.000 84	0.001 02	−0.003 68	−0.003 56	−0.003 38		−0.000 59	−0.003 29	0.000 76	−0.003 09	−0.000 34	0.000 86
Na ₂ O	0.000 68	0.000 78	−0.003 89	−0.003 74	−0.003 56	0.000 85		−0.003 45	0.000 57	−0.003 30	−0.000 51	0.000 70
K ₂ O	−0.000 57	−0.000 50	0.001 54	0.000 88	0.000 67	−0.000 46	−0.000 41		−0.000 63	0.002 20	−0.001 58	−0.000 54
P ₂ O ₅	−0.000 62	−0.000 52	−0.003 09	−0.003 06	−0.002 93	−0.000 43	−0.000 35	−0.002 87		−0.002 49	−0.001 60	−0.000 55
Cr ₂ O ₃	0.000 30	0.000 37	0.004 31	−0.003 99	−0.003 83	0.000 44	0.000 49	−0.003 73	0.000 16		−0.000 88	0.000 34
HfO ₂	0.004 22	0.000 04	0.002 45	0.001 32	0.001 27	−0.000 03	−0.000 10	0.001 27	0.004 17	0.003 43	0.002 73	
条件:侧窗铬靶,50 kV,顺序式,样品:Li ₂ B ₄ O ₇ =1:10,基本组分 ZrO ₂ ,第二基本组分 SiO ₂ 。												

表 H.10 (续)

实例 3												
校正成分	被校正的待测成分											
	SiO ₂ (SiK α)	Al ₂ O ₃ (Al K α)	Fe ₂ O ₃ (Fe K α)	TiO ₂ (TiK α)	CaO (CaK α)	MgO (MgK α)	Na ₂ O (Na K α)	K ₂ O (K K α)	P ₂ O ₅ (P K α)	Cr ₂ O ₃ (Cr K α)	ZrO ₂ (ZrL α)	HfO ₂ (HfM α)
SiO ₂		-0.000 66	-0.003 25	-0.003 10	-0.002 98	-0.000 52	-0.000 41	-0.002 91	0.000 47	-0.003 20	0.000 00	-0.000 76
Al ₂ O ₃	0.000 64		-0.003 51	-0.003 33	-0.003 18	-0.000 62	-0.000 50	-0.003 10	0.000 31	-0.003 45	-0.000 17	0.000 69
Fe ₂ O ₃	0.000 34	0.000 51		-0.003 98	-0.003 73	0.000 64	0.000 73	-0.003 60	-0.000 01	-0.004 17	-0.000 48	0.000 40
TiO ₂	-0.000 40	-0.000 21	0.001 55		-0.004 11	-0.000 04	0.000 10	-0.004 04	-0.000 76	0.001 24	-0.001 20	-0.000 33
CaO	-0.000 58	-0.000 37	0.001 62	0.001 21		-0.001 19	-0.000 05	-0.003 94	-0.000 93	0.001 39	-0.001 37	-0.000 51
MgO	0.000 48	0.000 77	-0.003 66	-0.003 45	-0.003 30		-0.000 61	-0.003 22	0.000 15	-0.003 58	-0.000 32	0.000 52
Na ₂ O	0.000 32	0.000 54	-0.003 86	-0.003 64	-0.003 48	0.000 70		-0.003 38	-0.000 03	-0.003 78	-0.000 49	0.000 37
K ₂ O	-0.000 74	-0.000 51	0.001 56	0.001 03	0.000 73	-0.000 34	-0.000 20		-0.001 08	0.001 28	-0.001 51	-0.000 67
P ₂ O ₅	-0.000 78	-0.000 61	-0.003 07	-0.002 95	-0.002 85	-0.000 48	-0.000 36	-0.002 80		-0.003 03	-0.001 38	-0.000 71
Cr ₂ O ₃	-0.000 06	0.000 14	0.004 31	-0.004 15	-0.004 01	0.000 30	0.000 41	-0.003 90	-0.000 42		-0.000 88	0.000 01
HfO ₂	0.003 91	0.000 18	0.000 87	0.000 59	0.000 70	0.000 06	-0.000 04	0.000 75	0.003 62	0.000 58	0.002 99	
条件:端窗铈靶,40 kV,同时式,样品:Li ₂ B ₄ O ₇ =1∶10,基本组分 ZrO ₂ ,第二基本组分 SiO ₂ 。												

表 H.11 铝锆硅质耐火制品理论基体校正系数

实例 1												
校正成分	被校正的待测成分											
	SiO ₂ (SiK _α)	Al ₂ O ₃ (Al K _α)	Fe ₂ O ₃ (Fe K _α)	TiO ₂ (TiK _α)	CaO (CaK _α)	MgO (MgK _α)	Na ₂ O (Na K _α)	K ₂ O (K K _α)	P ₂ O ₅ (P K _α)	Cr ₂ O ₃ (Cr K _α)	ZrO ₂ (ZrL _α)	HfO ₂ (HfM _α)
SiO ₂		−0.000 77	0.000 40	0.000 35	0.000 31	0.000 11	0.000 10	0.000 28	0.000 16	0.000 38	0.000 17	−0.001 30
Fe ₂ O ₃	−0.000 29	0.000 32		−0.001 01	−0.000 89	0.001 31	0.001 27	−0.000 81	−0.000 32	−0.001 04	−0.000 33	−0.000 28
TiO ₂	−0.000 99	−0.000 38	0.007 87		−0.001 29	0.000 59	0.000 61	−0.001 33	−0.001 05	0.007 23	−0.001 06	−0.000 96
CaO	−0.001 16	−0.000 54	0.007 98	0.006 86		0.000 42	0.000 45	−0.001 08	−0.001 21	0.007 45	−0.001 22	−0.001 39
MgO	−0.000 15	0.000 59	−0.000 23	−0.000 19	−0.000 18		−0.000 11	−0.000 17	−0.000 15	−0.000 21	−0.000 15	−0.000 15
Na ₂ O	−0.000 30	0.000 37	−0.000 55	−0.000 48	−0.000 44	0.001 38		−0.000 41	−0.000 33	−0.000 52	−0.000 33	−0.000 30
K ₂ O	−0.001 30	−0.000 67	0.007 87	0.006 59	0.005 82	0.000 27	0.000 30		−0.001 35	0.007 28	−0.001 36	−0.001 28
P ₂ O ₅	−0.001 27	−0.000 72	0.000 69	0.000 57	0.000 49	0.000 16	0.000 16	0.000 44		0.000 64	−0.001 15	−0.001 26
Cr ₂ O ₃	−0.000 67	−0.000 04	0.012 16	−0.001 13	−0.001 23	0.000 94	0.000 94	−0.001 19	−0.000 73		−0.000 74	−0.000 65
ZrO ₂	−0.000 44	0.000 00	0.004 81	0.004 77	0.004 54	0.000 73	0.000 57	0.004 39	−0.000 08	0.004 89		−0.000 50
HfO ₂	0.003 16	0.000 17	0.007 18	0.006 00	0.005 72	0.000 81	0.000 54	0.005 58	0.003 34	0.006 39	0.003 33	
条件:端窗铈靶,40 kV,顺序式,样品:Li ₂ B ₄ O ₇ =1:10,基本组分 Al ₂ O ₃ ,第二基本组分 ZrO ₂ 。												

表 H.11 (续)

实例 2												
校正成分	被校正的待测成分											
	SiO ₂ (SiK _α)	Al ₂ O ₃ (Al K _α)	Fe ₂ O ₃ (Fe K _α)	TiO ₂ (TiK _α)	CaO (CaK _α)	MgO (MgK _α)	Na ₂ O (Na K _α)	K ₂ O (K K _α)	P ₂ O ₅ (P K _α)	Cr ₂ O ₃ (Cr K _α)	ZrO ₂ (ZrL _α)	HfO ₂ (HfM _α)
SiO ₂		−0.000 61	0.000 40	0.000 35	0.000 31	0.000 10	0.000 09	0.000 28	0.000 16	0.000 37	0.000 16	−0.001 47
Fe ₂ O ₃	−0.000 28	0.000 66		−0.000 36	−0.000 36	0.001 42	0.001 35	−0.000 36	−0.000 31	−0.001 87	−0.000 31	−0.000 27
TiO ₂	−0.001 32	−0.000 39	−0.007 88		−0.000 77	0.000 26	0.000 23	−0.001 00	−0.001 34	0.007 22	−0.001 34	−0.001 30
CaO	−0.001 42	−0.000 49	0.007 99	0.006 87		0.000 16	0.000 13	−0.000 91	−0.001 41	0.007 44	−0.001 41	−0.001 39
MgO	−0.000 15	0.000 93	−0.000 23	−0.000 19	−0.000 18		−0.000 10	−0.000 17	−0.000 15	−0.000 21	−0.000 15	−0.000 15
Na ₂ O	−0.000 30	0.000 70	−0.000 55	−0.000 48	−0.000 44	0.001 51		−0.000 42	−0.000 32	−0.000 52	−0.000 33	−0.000 29
K ₂ O	−0.001 50	−0.000 59	0.007 89	0.006 61	0.005 88	0.000 07	0.000 03		−0.001 49	0.007 26	−0.001 49	−0.001 48
P ₂ O ₅	−0.001 47	−0.000 56	0.000 69	0.000 57	0.000 50	0.000 15	0.000 15	0.000 45		0.000 63	−0.001 43	−0.001 43
Cr ₂ O ₃	−0.000 65	0.000 29	0.012 18	−0.000 86	−0.000 85	0.001 07	0.001 02	−0.000 83	−0.000 70		−0.000 71	−0.000 63
ZrO ₂	−0.000 91	0.000 00	0.005 23	0.000 524	0.004 87	0.000 61	0.000 52	0.004 66	−0.000 83	0.004 45		−0.000 93
HfO ₂	0.002 91	0.000 06	0.008 69	0.007 26	0.006 76	0.000 56	0.000 40	0.006 52	0.002 98	0.007 55	0.002 97	
条件:侧窗铬靶,50 kV,顺序式,样品:Li ₂ B ₄ O ₇ =1:10,基本组分 Al ₂ O ₃ ,第二基本组分 ZrO ₂ 。												

表 H.11 (续)

实例 3												
校正成分	被校正的待测成分											
	SiO ₂ (SiK _α)	Al ₂ O ₃ (Al K _α)	Fe ₂ O ₃ (Fe K _α)	TiO ₂ (TiK _α)	CaO (CaK _α)	MgO (MgK _α)	Na ₂ O (Na K _α)	K ₂ O (K K _α)	P ₂ O ₅ (P K _α)	Cr ₂ O ₃ (Cr K _α)	ZrO ₂ (ZrL _α)	HfO ₂ (HfM _α)
SiO ₂		−0.000 74	0.000 40	0.000 34	0.000 30	0.000 10	0.000 10	0.000 28	0.000 16	0.000 38	0.000 17	−0.001 32
Fe ₂ O ₃	−0.000 29	0.000 38		−0.001 03	−0.000 86	0.001 32	0.001 28	−0.000 77	−0.000 32	−0.001 15	−0.000 33	−0.000 28
TiO ₂	−0.000 99	−0.000 33	0.007 85		−0.001 33	0.000 60	0.000 62	−0.001 35	−0.001 05	0.007 21	−0.001 06	−0.000 96
CaO	−0.001 16	−0.000 49	0.007 96	0.006 84		0.000 43	0.000 46	−0.001 12	−0.001 21	0.007 44	−0.001 22	−0.001 13
MgO	−0.000 15	0.000 64	−0.000 23	−0.000 19	−0.000 18		−0.000 11	−0.000 17	−0.000 15	−0.000 21	−0.000 15	−0.000 15
Na ₂ O	−0.000 30	0.000 42	−0.000 55	−0.000 48	−0.000 44	0.001 39		−0.000 41	−0.000 33	−0.000 52	−0.000 33	−0.000 30
K ₂ O	−0.001 31	−0.000 63	0.007 86	0.006 58	0.005 80	0.000 28	0.000 31		−0.001 35	0.007 27	−0.001 36	−0.001 28
P ₂ O ₅	−0.001 30	−0.000 70	0.000 69	0.000 57	0.000 49	0.000 16	0.000 16	0.000 44		0.000 63	−0.001 18	−0.001 28
Cr ₂ O ₃	−0.000 67	−0.000 01	0.012 13	−0.001 20	−0.001 24	0.000 95	0.000 95	−0.001 19	−0.000 72		−0.000 73	−0.000 65
ZrO ₂	−0.000 49	0.000 00	0.005 14	0.004 92	0.004 65	0.000 70	0.000 56	0.004 48	−0.000 16	0.005 12		−0.000 55
HfO ₂	0.003 12	0.000 15	0.006 47	0.005 78	0.005 63	0.000 77	0.000 51	0.005 53	0.003 28	0.005 97	0.003 29	
条件:端窗铈靶,40 kV,同时式,样品:Li ₂ B ₄ O ₇ =1:10,基本组分 Al ₂ O ₃ ,第二基本组分 ZrO ₂ 。												

表 H.12 镁铝质耐火制品理论基体校正系数

实例 1									
校正成分	被校正的待测成分								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
SiO ₂		−0.001 29	0.000 64	0.000 55	0.000 49	0.000 10	0.000 21	0.000 46	0.000 32
Al ₂ O ₃	0.000 15		0.000 23	0.000 20	0.000 18	0.000 00	0.000 11	0.000 17	0.000 15
Fe ₂ O ₃	−0.000 16	−0.000 27		−0.001 12	−0.000 90	0.001 29	0.001 39	−0.000 81	−0.000 19
TiO ₂	−0.000 86	−0.000 93	0.008 27		−0.001 20	0.000 58	0.000 72	−0.001 24	−0.000 92
CaO	−0.001 03	−0.001 08	0.008 39	0.007 18		0.000 41	0.000 56	−0.000 98	−0.001 09
Na ₂ O	−0.000 16	−0.000 21	−0.000 33	−0.000 29	−0.000 26	0.001 38		−0.000 25	−0.000 18
K ₂ O	−0.001 18	−0.001 20	0.008 28	0.006 91	0.006 09	0.000 26	0.000 41		−0.001 23
P ₂ O ₅	−0.001 14	−0.001 24	0.000 94	0.000 77	0.000 68	0.000 16	0.000 27	0.000 62	
条件:端窗铈靶,50 kV,顺序式,样品:Li ₂ B ₄ O ₇ =1:10,基本组分 MgO,第二基本组分 Al ₂ O ₃ 。									
实例 2									
校正成分	被校正的待测成分								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
SiO ₂		−0.001 44	0.000 64	0.000 55	0.000 49	0.000 10	0.000 20	0.000 46	0.000 31
Al ₂ O ₃	0.000 15		0.000 23	0.000 20	0.000 18	0.000 00	0.000 11	0.000 17	0.000 15
Fe ₂ O ₃	−0.000 15	−0.000 27		−0.000 19	−0.000 20	0.001 41	0.001 46	−0.000 21	−0.000 17
TiO ₂	−0.001 29	−0.001 36	0.008 28		−0.000 61	0.000 19	0.000 27	−0.000 85	−0.001 29
CaO	−0.001 37	−0.001 44	0.008 40	0.007 20		0.000 10	0.000 17	−0.000 77	−0.001 36
Na ₂ O	−0.000 15	−0.000 22	−0.000 33	−0.000 29	−0.000 27	0.001 50		−0.000 25	−0.000 17
K ₂ O	−0.001 45	−0.001 50	0.008 29	0.006 93	0.006 16	0.000 02	0.000 09		−0.001 42
P ₂ O ₅	−0.001 35	−0.001 39	0.000 94	0.000 78	0.000 68	0.000 15	0.000 26	0.000 63	
条件:侧窗铬靶,50 kV,顺序式,样品:Li ₂ B ₄ O ₇ =1:10,基本组分 MgO,第二基本组分 Al ₂ O ₃ 。									
实例 3									
校正成分	被校正的待测成分								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
SiO ₂		−0.001 33	0.000 64	0.000 54	0.000 49	0.000 10	0.000 21	0.000 45	0.000 31
Al ₂ O ₃	0.000 15		0.000 23	0.000 19	0.000 18	0.000 00	0.000 11	0.000 17	0.000 15
Fe ₂ O ₃	−0.000 15	−0.000 26		−0.001 09	−0.000 82	0.001 23	0.001 42	−0.000 71	−0.000 18
TiO ₂	−0.000 85	−0.000 92	0.008 23		−0.001 28	0.000 61	0.000 75	−0.001 28	−0.000 92

表 H.12 (续)

实例 3									
校正成分	被校正的待测成分								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
CaO	−0.001 03	−0.001 07	0.008 36	0.007 14		0.000 44	0.000 58	−0.001 12	−0.001 09
Na ₂ O	−0.000 15	−0.000 20	−0.000 33	−0.000 29	−0.000 26	0.001 41		−0.000 25	−0.000 18
K ₂ O	−0.001 18	−0.001 20	0.008 25	0.006 87	0.006 04	0.000 29	0.000 43		−0.001 23
P ₂ O ₅	−0.001 20	−0.001 28	0.000 93	0.000 77	0.000 67	0.000 16	0.000 27	0.000 62	
条件:端窗铯靶,40 kV,同时式,样品:Li ₂ B ₄ O ₇ =1:10,基本组分 MgO,第二基本组分 Al ₂ O ₃ 。									

附 录 I
(规范性附录)
使用有证标准样品得到的标准偏差

表 I.1～表 I.18 列出了部分材料的重复性和再现性统计数据。

表 I.1 使用 ECRM776-1(铝硅酸盐)得到的重复性标准偏差

10 个玻璃片,未校正仪器变化的结果									
熔剂	实验室	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
	标准值	62.76	1.62	29.28	1.43	0.31	0.48	2.92	0.49
(a)	A	0.067	0.006	0.022	0.007 0	0.008	0.009	0.013	0.023
(b)	B	0.31	0.005	0.10	0.011	0.002	0.039	0.006	—
(c)	C	0.028	0.004	0.051	0.008	0.001	0.005	0.036	—
(c)	D	0.18	0.036	0.29	0.024	0.011	0.022	0.032	0.033
(d)	E	0.083	0.003	0.062	0.024	0.016	0.011	0.033	0.011
(d)	F	0.082	0.007	0.070	0.005	0.001	0.006	0.013	0.01
(d)	G ^a	0.24	0.008	0.19	0.015	0.007	0.013	0.011	—
(d)	H	0.11	0.005	0.053	0.006	0.007	0.013	0.007	0.02
(e)	J	0.19	0.007	0.16	0.03	0.009	0.06	0.03	0.02
(e)	K	0.12	0.015	0.086	0.076	0.007	0.024	—	—
(f)	L	0.206	0.013	0.098	0.011	0.009	0.046	0.04	—
(h)	A	0.14	0.005	0.08	0.003	0.002	0.019	0.007	—
(e)	J	0.17	0.007	0.16	0.03	0.009	0.06	0.03	0.05
	上限 f_T^b	0.24	0.013	0.14	0.012	0.006	0.013	0.019	0.023
^a 自动熔样。 ^b 由附录 G 中 f_T 计算。									

表 I.2 使用 BCS394(铝矾土)得到的重复性标准偏差

实验室	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ZrO ₂	P ₂ O ₅
标准值	4.98	3.11	88.9	1.90	0.08	0.12	0.02	0.02	—	—
(d)E	0.008	0.007	0.19	0.013	0.002	0.004	0.001	0.008	0.002	0.00
(d)F	0.009	0.012	0.13	0.007	0.003	0.006	0.003	0.005	0.008	0.00
(d)G	0.160	0.015	0.19	0.007	0.003	0.009	0.007	0.007	—	—
(d)H	0.020	0.007	0.23	0.007	0.001	0.003	0.002	0.01	0.001	0.00
(d)K	0.060	0.014	0.18	0.057	0.005	0.004	—	—	—	—
上限 f_T^a	0.042	0.020	0.28	0.014	0.005	0.012	0.005	0.021	0.005	0.005
^a 由附录 G 中 f_T 计算。										

表 I.3 使用 BCS389(镁砂)得到的重复性标准偏差

实验室	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄
标准值	0.89	0.015	0.23	0.29	1.66	—	0.28	0.01
(d)E	0.01	0.003	0.01	0.003	0.013	0.027	—	0.01
(d)F	0.01	0.003	0.01	0.003	0.013	0.027	0.005	0.01
(d)H	0.02	—	0.01	0.010	0.016	0.026	0.006	—
(e)K	0.03	0.015	0.03	0.020	0.007	0.020	0.016	0.003
上限 f_T^a	0.022	0.005	0.015	0.006	0.013	0.29	0.006	0.005
^a 由附录 G 中 f_T 计算。								

表 I.4 使用 BCS369(镁铬质)得到的标准偏差(重复性)

实验室	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄
标准值	2.59	0.14	14.7	10.3	1.17	53.55	17.2	0.12
(d)K	0.03	0.004	0.015	0.08	0.014	0.17	0.08	0.004
(d)F	0.02	0.01	0.05	0.05	0.01	0.26	0.05	0.005
(d)H	0.05	0.02	0.09	0.05	0.03	0.17	0.09	0.002
(e)J	0.03	0.02	0.03	0.03	0.01	0.11	0.03	0.004
上限 f_T^a	0.030	0.005	0.081	0.053	0.010	0.21	0.082	0.005
^a 由附录 G 中 f_T 计算。								

表 I.5 使用 BCS388(锆英石)得到的标准偏差(重复性)

实验室	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	ZrO ₂	P ₂ O ₅	HfO ₂	MgO
标准值	32.7	0.232	0.291	0.049	(0.04)	64.90	0.12	1.30	—
(d)K	0.065	0.002	0.016	0.004	0.002	0.172	0.002	0.011	0.004
(d)F	0.205	0.007	0.005	0.004	0.001	0.170	0.003	0.019	0.002
(d)H	0.060	0	0.010	0	0	0.080	0	0.006	—
(e)J	0.092	0.009	0.023	0.01	—	0.122	—	—	0.010
上限 f_T^a	0.155	0.006	0.015	0.005	0.005	0.234	0.005	0.011	0.011
^a 由附录 G 中 f_T 计算。									

表 I.6 使用 BCS368(白云石)得到的重复性标准偏差

实验室	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn ₃ O ₄	K ₂ O	Na ₂ O	SrO
标准值	0.92	<0.01	0.17	0.22	30.67	20.95	0.04	<0.01	<0.01	—
(d)E	0.008	0.001	0.011	0.004	0.107	0.099	0.001	0.017	0.018	0.00
(d)H	0.011	0.001	0.012	0.006	0.269	0.120	0.001	—	—	—
(d)M	0.007	0.000	0.005	0.008	0.109	0.103	0.002	0.002	0.000	—
上限 f_T^a	0.022	0.005	0.015	0.006	0.135	0.104	0.005	0.005	0.021	0.005
^a 由附录 G 中 f_T 计算。										

表 I.7 使用 BCS393(石灰石)得到的重复性标准偏差

实验室	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn ₃ O ₄	K ₂ O	Na ₂ O	SrO
标准值	0.70	0.009	0.122	0.045	55.4	0.15	0.010	0.018	<0.02	0.02
(d)E	0.004	0.001	0.003	0.005	0.284	0.005	0.001	0.002	0.007	0.00
上限 f_T^a	0.021	0.005	0.015	0.005	0.211	0.012	0.005	0.005	0.021	0.005
^a 由附录 G 中 f_T 计算。										

表 I.8 使用 BCS308(铬矿)得到的重复性标准偏差

实验室	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O
标准值	4.25	—	19.4	15.3	0.34	16.5	41.2	0.014
(d)H	0.037	0.030	0.183	0.062	0.008	0.005	0.142	0.003
上限 f_T^a	0.038	—	0.101	0.074	0.006	0.086	0.170	0.021
^a 由附录 G 中 f_T 计算。								

表 I.9 使用尖晶石得到的标准偏差(见 G.2.8)

实验室	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	ZrO ₂
M(70-30) ^a	0.007	0.011	0.100	0.010	0.011	0.095	0.006	0.004
E(70-30) ^a	0.012	0.007	0.232	0.007	0.002	0.078	0.002	0.001
M(30-70) ^b	0.011	0.020	0.059	0.012	0.013	0.068	0.010	0.007
^a 70-30=70% BCS 389。 ^b 30-70=70% BCS 394。								

表 I.10 使用硅石得到的重复性标准偏差(见 G.2.4)

实验室	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
标准值	99.43	0.02	0.145	0.020	0.005	0.012	0.037	0.000
E	0.109 9	0.001	0.003	0.003	0.001	0.010	0.001	0.007
上限 f_T^a	0.30	0.005	0.015	0.005	0.005	0.011	0.005	0.021
^a 由附录 G 中 f_T 计算。								

表 I.11 使用 ECRM776-1 得到的标准偏差

一天内同一玻璃片测量 10 次									
仪器	实验室	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
	标准值	62.76	1.617	29.28	1.429	0.31	0.470	2.92	0.49
TXRF	E	0.030	0.004	0.029	0.001	0.001	0.007	0.004	0.013

表 I.11 (续)

一天内同一玻璃片测量 10 次									
仪器	实验室	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
PW1480	G	0.09	0.006	0.09	0.005	0.005	0.008	0.009	—
	J	0.17	0.005	0.15	0.009	0.007	0.04	0.02	0.03
	C	0.061	0.004	0.018	0.003	0.003	0.004	0.030	—
	J	0.35	0.005	0.14	0.009	0.07	0.04	0.02	0.06
PW 1 606	A	0.08	0.006	0.03	0.003	0.003	0.013	0.007	—
PW 1 606	K	0.124	0.015	0.086	0.012	0.007	0.042	—	—

表 I.12 10 个月内重复测定 ECRM776-1 得到的标准偏差(应用漂移校正和每个月测量)

仪器	实验室	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Telsec	E	0.119	0.005 3	0.069 8	0.006 6	0.006 0	0.016 7	0.005 4	0.013
TXRF	H	0.158	0.008 4	0.142	0.005 3	0.007 8	0.021 7	0.011 5	0.051 7
	C	0.151	0.005	0.052	0.010	0.002	0.004 1	0.005	—
PW 1 408	G	0.13	0.025	0.13	0.024	0.006	0.015	0.017	0.034

表 I.13 使用 HAL4 得到的标准偏差(铝硅-重复性)

实验室	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
化学成分	88.37	7.02	0.40	1.42	0.72	0.80	1.06	0.02	0.07
1	0.082	0.018	0.010	0.016	0.004	0.005	0.009	0.002	0.002
3	0.161	0.024	0.006	0.017	0.005	0.005	0.006	0.002	0.009 6
4	0.073	0.031	0.041	0.030	0.003	0.003	0.006	0.003	0.002
5	0.033	0.015	0.008	0.009	0.004	0.005	0.008	0.002	0.012
6	0.078	0.034	—	0.016	0.008	—	0.013	—	0.004
9	0.076	0.004	0.022	0.005	0.008	0.005	0.005	0.002	0.009

表 I.14 使用 MGAL4 得到的标准偏差(镁铝-重复性)

实验室	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	Ti ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅
化学成分	60.98	14.59	10.92	8.12	1.25	1.08	1.01	0.85	0.52	0.26
1	0.102	0.042	0.020	0.033	0.015	0.008	0.009	0.003	0.007	0.001
2	0.269	0.068	0.091	0.037	0.017	0.019	0.017	0.005	0.006	0.017
3	0.204	0.050	0.041	0.072	0.035	0.009	0.013	0.011	0.009	0.004
4	0.089	0.032	0.037	0.040	0.019	0.006	0.014	0.005	0.007	0.004

表 I.14 (续)

实验室	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	Ti ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅
5	0.078	0.068	0.016	0.080	0.010	0.008	0.013	0.004	0.004	0.004
7	0.076	0.048	0.059	0.029	0.011	0.008	0.014	0.021	0.002	0.007
9	0.050	0.078	0.043	0.005	0.005	0.004	0.003	0.032	0.008	0.005

表 I.15 使用 MGCR5 得到的标准偏差(镁铬-重复性)

实验室	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	CaO
化学成分	8.24	27.07	8.37	1.132	40.00	0.556	0.469	0.342	11.84	0.109	1.512
1	0.050	0.027	0.048	0.008	0.069	0.003	0.012	0.004	0.047	0.003	0.013
2	0.067	0.159	0.051	0.029	0.105	0.007	0.033	0.009	0.098	0.006	0.013
4	0.026	0.066	0.030	0.006	0.10	0.006	0.019	0.005	0.054	0.005	0.009
5	0.034	0.092	0.043	0.007	0.090	0.012	0.026	0.004	0.063	0.003	0.009
7	0.051	0.029	0.049	0.003	0.101	0.006	0.009	0.004	0.099	0.007	0.029
9	0.014	0.035	0.008	0.004	0.048	0.007	0.020	0.029	0.052	0.005	0.005

表 I.16 再现性和重复性标准偏差 NIST76a (铝硅酸盐)

	熔剂	实验室	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂
循环测试结果		标准值	54.9	38.7	1.60	2.03		0.22	0.52	0.07	1.33	0.120		
	(c)	JA	54.94	38.44	1.593	2.019	—	0.211	—	0.081	1.398	0.118	0.050	0.089
			55.10	38.53	1.593	2.016	—	0.211	—	0.065	1.408	0.117	0.051	0.082
	(c)	JC	54.52	38.58	1.637	2.015	0.000	0.232	0.506	0.062	1.331	0.117	0.051	0.074
			54.26	38.51	1.626	2.025	0.002	0.213	0.510	0.063	1.337	0.112	0.047	0.068
	(c)	JH	54.79	38.54	1.590	1.980	0.002	0.212	0.516	0.068	1.342	0.112	0.054	0.083
			54.77	38.56	1.592	1.988	0.001	0.212	0.519	0.064	1.339	0.116	0.053	0.083
	(c)	JI	54.99	38.75	1.587	2.011	0.004	0.195	0.526	0.080	1.342	—	0.046	0.102
			54.98	38.68	1.569	2.035	0.004	0.210	0.524	0.085	1.338	—	0.035	0.094
	(c)	JJ	55.02	38.70	1.614	2.014	0.002	0.213	0.520	0.094	1.347	0.120	0.050	0.078
			54.94	38.65	1.602	2.003	0.002	0.212	0.516	0.092	1.349	0.114	0.050	0.078
	(c)	JK	54.98	38.71	1.594	2.009	0.002	0.212	0.527	0.066	1.343	0.119	0.050	0.076
			54.90	38.65	1.595	2.005	0.002	0.214	0.518	0.064	1.340	0.117	0.049	0.076
统计结果	平均值		54.848	38.608	1.599 3	2.010	0.002 2	0.212 0	0.518 2	0.073 5	1.351 2	0.116 2	0.048 8	0.082 0
	S _R		0.240	0.093	0.018 4	0.014 2	0.001 2	0.006 4	0.006 5	0.011 9	0.025 8	0.001 8	0.004 4	0.009 4
	S _r		0.094	0.045	0.007 0	0.008 6	0.000 7	0.007 0	0.003 6	0.005 0	0.003 8	0.002 9	0.003 4	0.003 5
	S _r 上限 ^a		0.223	0.172	0.012	0.014	0.005	0.006	0.014	0.021	0.011	0.005	0.005	0.005
注：S _R 和 S _r 分别表示再现性和重复性标准偏差。														
^a 由附录 G 中 f _T 计算。														

表 I.17 再现性和重复性标准偏差 BCS 388 (锆英石)

	熔剂	实验室	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂
循环测试结果		标准值	32.7	0.291	0.049	0.232	(0.04)	(≤0.05)	(≤0.02)	(≤0.03)	0.12		64.9	1.30
	(c)	JA	32.65	0.302	0.053	0.341	0.029	0.010	0.005	0.005	0.109	0.005	64.58	1.344
			32.63	0.295	0.057	0.240	0.031	0.027	0.002	0.004	0.111	0.009	64.59	1.340
			32.22	0.309	0.057	0.217	0.034	0.060	0.000	0.004	0.107	0.008	—	1.340
	(c)	JB	32.56	0.309	0.058	0.222	0.039	0.084	0.000	0.007	0.112	0.010	—	1.340
			32.85	0.311	0.044	0.243	0.033	0.018	0.005	0.000	0.115	0.001	64.50	1.330
			32.83	0.311	0.044	0.243	0.026	0.018	0.005	0.000	0.115	0.001	64.41	1.296
	(c)	JD	32.77	0.300	0.053	0.232	0.026	0.020	0.005	0.005	0.121	0.007	64.93	1.338
			32.74	0.296	0.052	0.230	0.026	0.013	0.007	0.007	0.118	0.008	64.88	1.335
			32.74	0.302	0.053	0.236	0.041	0.021	0.013	0.007	0.115	0.006	64.73	1.344
	(c)	JE	32.64	0.306	0.052	0.243	0.040	0.019	0.009	0.010	0.110	0.006	64.81	1.341
			32.75	0.309	0.060	0.232	0.020	0.007	0.005	0.004	0.105	0.009	64.90	1.342
			32.80	0.319	0.057	0.234	0.018	0.004	0.005	0.005	0.108	0.006	64.95	1.343
	(c)	JH	32.87	0.289	0.056	0.216	0.037	0.030	0.008	0.005	0.117	0.010	64.61	1.340
			33.01	0.293	0.050	0.216	0.023	0.029	0.007	0.005	0.121	0.008	64.67	1.347
			32.77	0.305	0.052	0.235	0.028	0.012	0.004	0.005	0.116	0.004	64.81	1.378
	(c)	JI	32.80	0.307	0.052	0.230	0.028	0.017	0.000	0.006	0.117	0.005	64.82	1.378
			32.70	0.317	0.057	0.230	0.049	0.021	0.008	0.008	0.132	0.007	64.57	1.332
			32.75	0.308	0.054	0.234	0.046	0.016	0.018	0.009	0.127	0.006	64.67	1.334
	(c)	JK	32.88	0.299	0.058	0.232	0.029	0.014	0.012	0.007	0.116	0.006	64.84	1.338
32.88			0.311	0.058	0.229	0.030	0.016	0.007	0.005	0.118	0.006	64.89	1.341	
32.72			0.306	0.051	0.238	0.042	0.018	0.006	0.005	0.111	0.007	64.78	1.329	
(c)	JR	32.78	0.313	0.053	0.235	0.043	0.018	0.008	0.000	0.111	0.008	64.63	1.331	
统计结果	平均值		32.743	0.305 3	0.053 6	0.232 1	0.022 3	0.022 3	0.006 7	0.005 0	0.115 1	0.006 5	64.737	1.340 0
	S _R		0.144	0.007 0	0.004 0	0.008 3	0.008 2	0.017 4	0.003 1	0.001 9	0.006 3	0.002 2	0.154	0.015 4
	S _r		0.084	0.004 6	0.001 9	0.002 5	0.003 6	0.006 7	0.003 8	0.002 5	0.002 3	0.001 3	0.054	0.007 6
	S _r 上限 ^a		0.155	0.015	0.005	0.006	0.005	0.011	0.021	0.005	0.005	0.005	0.005	0.234
注：S _R 和 S _r 分别表示再现性和重复性标准偏差。														
^a 由附录 G 中 f _T 计算。														

