

团 体 标 准

粉末压片-X射线荧光光谱法
测定煤矸石中主量元素

(送审稿)

**Determination of major elements in coal gangue by powder
compaction-X-ray fluorescence spectrometry**

2023-xx-xx发布

2023-xx-xx实施

宁夏化学分析测试协会 发布

目 次

前 言.....	II
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 原理.....	2
5 试剂和材料.....	2
6 仪器设备.....	2
7 试样制备.....	2
8 分析步骤.....	2
9 结果计算.....	3
10 精密度和准确度.....	4
11 注意事项.....	4
附 录 A.....	4
附 录 B.....	5

前 言

本标准按照GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本标准由宁夏化学分析测试协会团体标准委员会提出并归口。

本标准起草单位：宁夏回族自治区基础地质调查院、银川市生态环境监测站、宁夏计量质量检验检测研究院、宁夏化学分析测试协会。

本标准主要起草人：杨凡燕、马彦斌、薛俊辉、马程、刘颖、王佳丽、董爱俊、步娟、王莎莎、王鸿、马瑛、张浩生、唐文涛、赵涛、赵双宏、李财虎、张小飞。

本标准系首次发布。

粉末压片-X射线荧光光谱法 测定煤矸石中主量元素

1 范围

本标准规定了粉末压片—X射线荧光光谱法测定煤矸石样品中的三氧化二铝、氧化钙、三氧化二铁、氧化钾、氧化镁、氧化钠、二氧化硅、二氧化钛、五氧化二磷、氧化锰等 10 个成分量的原理、试剂和材料、仪器、试样制备、分析步骤、结果计算、精密度、准确度及注意事项。

本标准适用于煤矸石样品中三氧化二铝、氧化钙、三氧化二铁、氧化钾、氧化镁、氧化钠、二氧化硅、二氧化钛、五氧化二磷、氧化锰等 10 个成分量的测定。测定范围见表 1。

表 1 元素及测定范围

分析组分	含量范围（质量分数）/%
Al ₂ O ₃	0.5%-38%
CaO	0.03%-10%
Fe ₂ O ₃	0.30%-11%
K ₂ O	0.05%-4.0%
MgO	0.05%-5.0%
Na ₂ O	0.05%-5.0%
SiO ₂	0.15%-70%
TiO ₂	0.03%-1.0%
P ₂ O ₅	0.01%-0.20%
MnO	0.003%-0.25%

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，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本文件。

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

JJG 810 波长色散X射线荧光光谱仪

3 术语和定义

本标准没有需要界定的术语和定义。

4 原理

煤矸石样品经过粉末压片后，样片受X射线照射，待测元素原子发出X射线荧光，通过探测器测量待测元素X射线荧光强度，根据荧光强度与含量之间的定量关系，应用校准曲线或适当的数学校正模式，计算出待测元素含量。

5 试剂和材料

5.1 微晶纤维素（分析纯）。

5.2 低压聚乙烯塑料环：壁厚 5 mm，环高 5 mm，内径 $\phi 30$ mm，外径 $\phi 40$ mm。

5.3 氩甲烷气体（90%Ar+10%CH₄）。

6 仪器设备

6.1 压力机：压力大于 25 MPa，可选择设置制片压力。

6.2 X 射线荧光光谱仪：4.0kW 端窗铑靶 X 射线管。

6.3 分析天平：感量 0.1 mg。

7 试样制备

7.1 试样粒径应小于 74 μm 。

7.2 试样需在恒温干燥箱中进行干燥，温度控制在 $105^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ ，保持 2h。

8 分析步骤

8.1 试料

称取 4.0 g 试样（7.2），精确至 0.01 g。

8.2 压片的制备

将煤矸石样品（7.2）在 $105^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ 烘干 2h，称取 4.0g 样品均匀放入低压聚乙烯塑料环（5.2）内，置于压力机（6.1）上，升压至制片压力 20MPa，停留 20s，减压取出，获取内径为 30mm 的样片，在聚乙烯塑料环上标记样品编号，放入干燥器内保存。

注 1：若试料不易成型，用微晶纤维素（5.1）衬底，按上述步骤压制试料片。

注 2：试料片表面光滑，无裂纹。

8.3 校准系列样片制备

本实验选取国家标准物质 GBW03121a、GBW03122a、GBW03101a、GBW03102a、GBW03103、GBW03104、GBW03115、GBW070144、GBW070145、GBW070146 共 10 种，按照各组分含量由低到高的顺序配制成具有一定线性的煤矸石校准样品系列，该系列中各组分含量范围见表 2。按 8.2 的步骤对系

列样品进行制备后，使用 X 射线荧光光谱仪进行测定，以各组分的含量与其相对应的 X 射线荧光强度绘制校准曲线，并以此计算待测样品中各组分的含量。

表 2 各组分含量范围

检测项目	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO
含量范围 (%)	43.4~69.6	12.1~37.7	0.33~10.5	0.04~3.84	0.04~4.72	0.03~9.78	0.02~3.39	0.01~0.20	0.03~0.70	0.002~0.20

8.4 设置测量条件

X 射线管电压为 50kV，电流为 60mA。光栏直径为 30mm，粗准直器，真空光路。试料面罩直径为 30mm。各分析元素的测量参考条件见附录 A.1。

8.5 基体效应的校正

采用经验系数法进行基体校正，校正共存元素吸收增强效应，消除了重叠谱线的干扰。公式如式

(1)

$$W_i = (aI_i^3 + bI_i^2 + cI_i + d) \times (1 + K_i + \sum A_{ij}F_j) + \sum B_{ij}F_j + C_i \quad (1)$$

式中：W_i—被测元素 i 标准值或校正后的含量；

I_i—被校正元素的 X 射线强度；

A_{ij}—共存元素 j 的基体校正系数；

B_{ij}—共存元素 j 对待测元素 i 的谱线重叠干扰校正系数；

F_j—共存元素 j 的测定值或 X 射线强度；a, b, c, d—标准曲线常数；

K_i、C_i—待测元素校准常数。

8.6 测量

8.6.1 设置工作参数:输入分析元素的测量条件(见表 A.1)及校准系列样片(8.3)中待测组分的认定值。

8.6.2 校准系列样片测量:输入校准系列样片名称，在一次开机时间内完成所有校准系列样片中各分析元素的测定。

8.6.3 测量试料样片:仪器预热后，启动定量分析程序，输入试料样片名称。若进行仪器漂移校正，仪器稳定后先进行漂移校正，然后测量试料样片元素分析线的强度，计算出试料样片中组分含量。

9 结果计算

根据测出的试料压片中各元素特征谱线的 X 射线荧光强度，按校准方程计算出各元素的含量。计算结果为 0.XX、X.XX、XX.X。

10 精密度和准确度

测定煤矸石中各项指标的相对误差绝对值不得超过 5%。在重复条件下，获得的两次独立测定结果的相对偏差不得超过 10%。

11 注意事项

11.1 测量时只能拿试料片边缘，以避免试料片的测量面受到污染。

11.2 若分析元素含量过高，超过仪器计数率线性范围，产生漏计数时，应优先选用次灵敏性，对于分析谱线少的元素（比如硅），应使用衰减器。

11.3 在测量未知样品前，应对 PHA 进行调节。PC 探测器可选用 A1 作为调节元素。

附 录 A

(资料性附录)

仪器测量参考条件

X射线荧光光谱仪测量各分析元素的参考工作条件见表A. 1。

表A. 1 X 射线荧光光谱仪测量参考条件

组分	分析线	分光 晶体	探测器	检测器 $2\theta / (^{\circ})$		计数时间s		电压 /kV	电流 /mA
				谱峰	背景	谱峰	背景		
SiO ₂	K _a	PET	PC	108.9	109.5	20	10	50	60
Al ₂ O ₃	K _a	PET	PC	144.7	147.2	20	10	50	60
Fe ₂ O ₃	K _a	LiF1	SC	57.5	58.60	20	10	50	60
CaO	K _a	LiF1	PC	113.1	115.5	20	10	50	60
MgO	K _a	RX25	PC	39.4	40.6	40	20	50	60
TiO ₂	K _a	LiF1	SC	86.1	87.8	40	20	50	60
P ₂ O ₅	K _a	GE	PC	141.0	143.2	40	20	50	60
K ₂ O	K _a	LiF1	PC	136.6	138.4	20	10	50	60
Na ₂ O	K _a	LiF1	PC	46.4	49.8	40	20	50	60
MnO	K _a	LiF1	SC	62.9	63.4	40	20	50	60

附 录 B

(资料性附录)

B.1 精密度试验数据表

精密度试验 (n=11)

检测项目	测定值(%)	平均值(%)	相对标准偏差(%)
SiO ₂	58.5, 58.8, 59.1, 58.6, 58.3, 58.3, 58.0, 58.9, 58.1, 58.0, 58.8	58.5	0.649
Al ₂ O ₃	18.9, 18.9, 18.6, 18.7, 18.7, 18.7, 18.5, 18.6, 18.7, 18.8, 19.0	18.7	0.768
Fe ₂ O ₃	3.09, 3.11, 3.15, 3.12, 3.05, 3.08, 3.13, 3.09, 3.12, 3.14, 3.11	3.11	0.930
K ₂ O	2.25, 2.29, 2.27, 2.33, 2.23, 2.30, 2.26, 2.27, 2.28, 2.28, 2.25	2.27	1.20
Na ₂ O	0.25, 0.25, 0.24, 0.24, 0.24, 0.25, 0.26, 0.25, 0.25, 0.25, 0.25	0.248	2.43
CaO	2.59, 2.82, 2.76, 2.79, 2.68, 2.57, 2.42, 2.63, 2.74, 2.66, 2.71	2.67	4.31
MgO	0.65, 0.65, 0.70, 0.69, 0.72, 0.68, 0.72, 0.63, 0.66, 0.68, 0.64	0.675	4.61
P ₂ O ₅	0.053, 0.053, 0.054, 0.053, 0.052, 0.057, 0.054, 0.047, 0.051, 0.050, 0.052	0.052	4.87
TiO ₂	0.83, 0.81, 0.76, 0.80, 0.74, 0.71, 0.79, 0.85, 0.79, 0.77, 0.80	0.787	4.83
MnO	0.040, 0.043, 0.041, 0.039, 0.042, 0.044, 0.042, 0.038, 0.039, 0.042, 0.039	0.041	4.90

B.2 不同分析方法准确度试验数据表

煤矸石样品 X 射线荧光光谱法和传统方法比较测定结果 (ω/%)

样品编号	测定项目	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	MnO
	参考值	60.32	18.64	3.72	2.22	0.76	0.77	0.048	2.01	0.22	0.045
样品1	测定值	60.83	18.24	3.52	2.16	0.71	0.75	0.043	1.92	0.23	0.042
	相对误差	0.845	2.146	5.376	2.703	6.579	2.021	9.762	4.478	4.545	7.226
	参考值	57.62	24.08	3.31	0.80	0.64	0.73	0.064	3.22	0.51	0.043
样品2	测定值	58.47	23.17	3.14	0.74	0.59	0.79	0.070	2.93	0.49	0.040
	相对误差	1.475	3.779	5.136	7.500	7.813	8.380	8.813	9.006	3.922	7.433

	参考值	54.74	22.37	3.92	1.85	1.13	1.09	0.071	2.00	0.33	0.050
样品3	测定值	55.26	21.98	3.68	1.78	1.02	1.00	0.066	2.09	0.32	0.046
	相对误差	0.950	1.743	6.122	3.784	9.735	8.516	7.208	4.500	3.030	8.459
	参考值	43.90	15.89	2.96	3.72	0.41	0.69	0.072	1.85	0.38	0.030
样品4	测定值	44.89	15.35	2.67	3.46	0.43	0.71	0.066	1.77	0.40	0.032
	相对误差	2.255	3.398	9.797	6.989	4.878	3.423	8.382	4.324	5.263	6.081
	参考值	45.73	24.78	3.65	0.93	0.35	1.05	0.066	0.82	0.19	0.042
样品5	测定值	46.52	25.44	3.44	0.87	0.33	0.99	0.063	0.79	0.18	0.038
	相对误差	1.728	2.663	5.753	6.452	5.714	5.657	5.080	3.659	5.263	9.293
