

YB

中华人民共和国黑色冶金行业标准

YB/T XXXXX—XXXX

电渣重熔渣 总钙、氟、二氧化硅、
三氧化二铝、氧化镁含量的测定
波长色散 X 射线荧光光谱法

Electroslag remelting slag—Determination of total calcium, fluorine, silicon dioxide, aluminium oxide, magnesium oxide — Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometric method

(报批稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本文件按照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。

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专利的责任。

本文件由中国钢铁工业协会提出。

本文件由全国钢标准化技术委员会（SAC/TC 183）归口。

本文件起草单位：河南省西保冶材集团有限公司、冶金工业信息标准研究院。

本文件主要起草人：李书成、李伟峰、杨晓明、查花云、朱融。

电渣重熔渣 总钙、氟、二氧化硅、三氧化二铝、 氧化镁含量的测定 波长色散 X 荧光光谱法

警示——使用本文件的人员应具有正规实验室工作实践经验。本文件未指出所有可能的安全问题，使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了用波长色散 X 射线荧光光谱仪测定电渣重熔渣中总钙、氟、二氧化硅、三氧化二铝、氧化镁含量的方法。

本文件适用于电渣重熔渣中总钙、氟、二氧化硅、三氧化二铝、氧化镁含量的测定，测定范围见表 1。

表 1 测定范围

成分	测定范围（质量分数）%
TCa	25.00~45.00
F	10.00~35.00
SiO ₂	0.70~15.00
Al ₂ O ₃	15.00~40.00
MgO	1.00~12.00

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 2007.2 散装矿产品取样、制样通则 手工制样方法

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度 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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 16597 冶金产品分析方法 X 射线荧光光谱法通则

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

将试料和熔剂按一定比例混合，经过高温熔融制成硼酸盐玻璃状样片，用 X 射线荧光光谱仪测量待测试料元素的 X 射线荧光强度，得出待测试料元素成分含量。

5 试剂与材料

除另有说明外，仅使用符合 GB/T 6682 规定的三级以上蒸馏水或与其纯度相当的水。

5.1 氟化钙标准样品，氟化钙含量 $\geq 95\%$ ，标准样品中应有方法中所测成分含量。

将氟化钙放在马弗炉中，在 $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 温度下烘干 1h，然后在干燥器中冷却后储存于干燥器中。

5.2 基准三氧化二铝（质量分数 $\geq 99.9\%$ ）。将三氧化二铝放在马弗炉中，在 $1000^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 温度下，至少灼烧 1h（如果三氧化二铝不是 α 型的，至少应加热到 1250°C ，至少灼烧 2h，使之转变成 α 型），然后在干燥器中冷却后储存于干燥器中。

5.3 基准氧化镁（质量分数 $\geq 99.9\%$ ）。将氧化镁放在马弗炉中，在 $1000^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 温度下至少灼烧 1h，然后在干燥器中冷却后储存于干燥器中。

5.4 基准二氧化硅（质量分数 $\geq 99.9\%$ ）。将二氧化硅在 $1000^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 温度下，至少灼烧 1h，然后在干燥器中冷却后储存于干燥器中。

5.5 基准碳酸钙（质量分数 $\geq 99.9\%$ ）。将碳酸钙放在干燥箱中，在 $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 温度下烘干 1h，然后在干燥器中冷却后储存于干燥器中。

5.6 合成校准样品：分别称取表 2 所列的标准物质质量，精确至 $\pm 0.0001\text{ g}$ ，放入约 1000 mL 塑料容器中充分混匀，然后将混合物移入玛瑙研钵中，在空气湿度不大于 60% 的干燥环境下反复研磨混匀后储存于瓶子中，密封保存。制备两份独立的合成校准样品（不同时间制备）。

表 2 合成标准样品的组分

标准物质名称及含量（质量分数）%	组分	含量（质量分数）%	标准物质量 g
CaF ₂ :96.31、SiO ₂ :3.00、MgO: 0.0022、Al ₂ O ₃ :0.090、CaCO ₃ :0.17（见 5.1）	TCa	36.09	77.000
	F	38.12	
	SiO ₂	2.31	
基准三氧化二铝（见 5.2）	Al ₂ O ₃	20.07	20.000
基准氧化镁（见 5.3）	MgO	3.00	3.000

5.7 混合熔剂（优级纯：67%四硼酸锂+33%偏硼酸锂）：在马弗炉中 $700^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 温度下灼烧 2h，置于干燥器中冷却后储存于干燥器中。

5.8 溴化锂溶液（浓度 30%）。称取 30 g 溴化锂加入 70 mL 纯净水中溶解、摇匀。

5.9 盐酸， ρ 约 1.19 g/mL（优级纯）。

6 设备与仪器

6.1 波长色散 X 射线荧光光谱仪，符合 GB/T 16597 规定。

6.2 电阻熔融炉：电阻熔融炉应能在 $800^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 之间任意预设温度点，可自动恒温，具有自动摇摆、旋转等功能。

6.3 马弗炉：应能在 $800^{\circ}\text{C} \sim 1350^{\circ}\text{C}$ 之间任意预设温度点，可自动恒温。

6.4 干燥箱：应能在室温 $\sim 300^{\circ}\text{C}$ 之间任意预设温度点，可自动恒温。

- 6.5 天平：感量0.1 mg。
- 6.6 铂金坩埚：采用铂-金坩埚(95%Pt+5%Au)，加热熔融操作不易变形。坩埚应具有足够装下熔融所需熔剂与试样的容量。
- 6.7 模具：铂-金模具(95%Pt+5%Au)，应是平底，底部平整光洁，底面积应不小于 X 荧光仪量杯测量面积，其厚度应足以防止变形。(底部厚度不小于 1 mm)，模具直径符合荧光机的测量要求。
- 6.8 不锈钢钳：长度不小于 500 mm
- 6.9 瓷坩埚：容积 50 mL。在马弗炉 1000℃ 温度下灼烧至恒重后，储存于干燥器中。
- 6.10 干燥器：干燥器里面应放有活性变色硅胶。
- 6.11 超声波清洗机：具有清洗坩埚（见 6.6）或模具（见 6.7）功能。

7 试样

按照 GB/T 2007.2 的规定要求，试样全部通过 0.074mm 筛孔。试样分析前在 105℃~110℃ 温度下干燥 1h，置于干燥器冷却至室温。

8 熔融样片的制备

8.1 合成校准样片 (S_1) 及校准样片 $S_2 \sim S_7$ 的制备

8.1.1 按照下述操作分别制备合成校准样片 (S_1) 及校准样片 $S_2 \sim S_7$ 的制备：

称取 $7.000 \text{ g} \pm 0.0002 \text{ g}$ 混合熔剂（见 5.7），在铂金坩埚（见 6.6）倒入约 6 g 混合溶剂，再称取附录 B 表中所列对应的样片试剂质量，精确至 $\pm 0.0001 \text{ g}$ ，放入坩埚中的熔剂上面，轻轻搅拌使熔剂和试样适当混匀，在搅拌时尽量不要触到坩埚底部，然后将剩下的约 1 g 的混合熔剂（见 5.7）覆盖于试样和熔剂上面，滴加 1 滴（约 0.1 mL）溴化锂溶液（见 5.8）。将坩埚放入 $950^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 熔融炉中熔融 7min，熔样时间内设备应有摆动、旋转功能，以保证熔融样片的均匀。取出熔融物坩埚，倒入已加热至 800°C 以上的铂-金合金模具（见 6.7）中冷却成型后剥离。观察样片应无结晶或气泡等缺陷，如有缺陷应重新制备样片。

采用直接成型的模具（见 6.7）熔融样片时，可按上述方法操作，取出熔融物模具，冷却成型后剥离。

8.1.2 熔融样片的储存

将熔融的样片迅速放入干燥器中，不能用手触摸样片分析表面，不要用水或其它试剂擦拭、冲洗及抛光。

8.1.3 坩埚和模具的清洗

每次熔片后要对坩埚和模具进行清洗。通常用盐酸（5+95）煮沸 5min~10min，观测坩埚、模具无残留物后，用纯净水冲洗干净，干燥后使用。也可以将坩埚和模具放入盛有 1:1 盐酸的超声波中清洗至无残留物后，用纯净水冲洗干净，干燥后使用。

8.2 试料样片的制备

8.2.1 试料的灼烧

称取 $2.000 \text{ g} \sim 3.000 \text{ g}$ 试样，精确至 $\pm 0.0001 \text{ g}$ ，置于在瓷坩埚中（见 6.9），放入 $950^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 马弗炉中灼烧 40min，取出置于干燥器中，冷却至室温称重，按式（1）计算灼烧减量 LOI ：

$$LOI = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- LOI*——试料灼烧减量 (%)；
*m*₁——试料和坩埚灼烧前的质量，单位为克 (g)；
*m*₂——试料和坩埚灼烧后的质量，单位为克 (g)；
m——试料质量，单位为克 (g)。

8.2.2 试料样片制备

称取 1.4000 g±0.0001 g 灼烧后试样，其他按 8.1 所述步骤进行操作。

9 分析步骤

9.1 分析条件

选择 X 射线荧光光谱仪最佳合适的工作参数。
 不同设备可按设备操作说明进行。推荐分析条件见表 C。

9.2 建立测量校准曲线

9.2.1 设置并测量标准样片 (*S*₁~*S*₇)

测量标准样片中分析元素的 X 射线强度，用最小二乘法得到式 (2) 强度与各成分含量的二次方程或一次方程，得到校准曲线常数 *a*、*b*、*c* 并保存在计算机的定量分析软件中。

$$W = aI^2 + bI + c \dots\dots\dots (2).$$

式中：

- W*——样品元素成分含量；
I——样品元素的 X 射线强度；
a、*b*、*c*——校正曲线系数。

9.2.2 设置测量漂移校正样片

设置测量漂移校正样片时，采用单点校正可直接用校准 *S* 样片，采用两点校正时，校准样片中各个元素含量分别取上限和下限附近的含量。校准样片的测量应与漂移校正样片在同步进行。

9.2.3 回归计算及基体校正

9.3 漂移校正

由于测量仪器会随着使用时间和状态变化，导致测量结果发生偏离。当测量监控试样成分含量超出允许偏差时，应用漂移校正样片对仪器进行漂移校正，可采用单点校正或两点校正。校正间隔时间可根据仪器的稳定性确定。

9.4 测量试料样片

选择所建立的校准曲线，测量试料样片的 X 射线强度，得出试料样片各元素成分含量。

10 分析结果计算

根据所测得的试料样片的各元素含量，按公式（3）计算出灼烧前试料样品的各成分含量：

$$w = w_1 \times (100 - LOI)\% \dots\dots\dots (3)$$

式中：

w ——试样中个成分含量（%）；

w_1 ——灼烧后试料个成分含量（%）；

LOI ——试料灼烧减量（%）。

分析结果按照 GB/T 8170 修约，将数值修约至两位小数。

11 精密度

本文件的精密度数据是由 8 个实验室对电渣重熔渣中的总钙、氟、二氧化硅、三氧化二铝、氧化镁含量的 5 个不同水平的试样进行共同试验确定的。共同试验数据按照 GB/T 6379.2 进行统计分析，确定的精密度回归方程见表 3。

表 3 精密度

质量分数%	重复性限 r	再现性限 R
TCa	$r=0.224 + 0.00473m$	$R=0.297 + 0.00340m$
F	$r=0.351 + 0.00599m$	$R=0.392+0.00648m$
SiO ₂	$r=0.00563 + 0.0145m$	$R=0.0130 +0.0150m$
Al ₂ O ₃	$r=0.150 +0.00372m$	$R=0.158 + 0.00420m$
MgO	$r=0.0631 + 0.0104m$	$R=0.0631 + 0.0134m$

注：m：试样中元素的平均含量（质量分数）%
 r ：重复性限（实验室内允许重复性限）
 R ：再现性限（实验室间允许重复性限）

重复性限 r 、再现性限 R 按照表 3 给出的方程求得。

在重复性条件下，按照获得的两次独立测量结果差值的绝对值不大于重复性限 r 。

在再现性条件下，获得的两次独立分析结果差值的绝对值不大于再现性限 R 。

12 分析结果的确定

同一试样两次独立分析结果差值的绝对值如果不大于重复性限 r 值，则取其算术平均值作为分析结果。如果两次独立分析结果差值的绝对值大重复性限 r 值，则按附录 A 中规定，追加测量次数并确定分析结果。

分析结果按照 GB/T 8170 修约，将数值修约至两位小数。

13 试验报告

实验报告应至少包括以下内容：

- a) 实验室报告发布日期；
- b) 样品信息；

- c) 样品识别码;
- e) 采用标准;
- d) 结果及其表示。

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

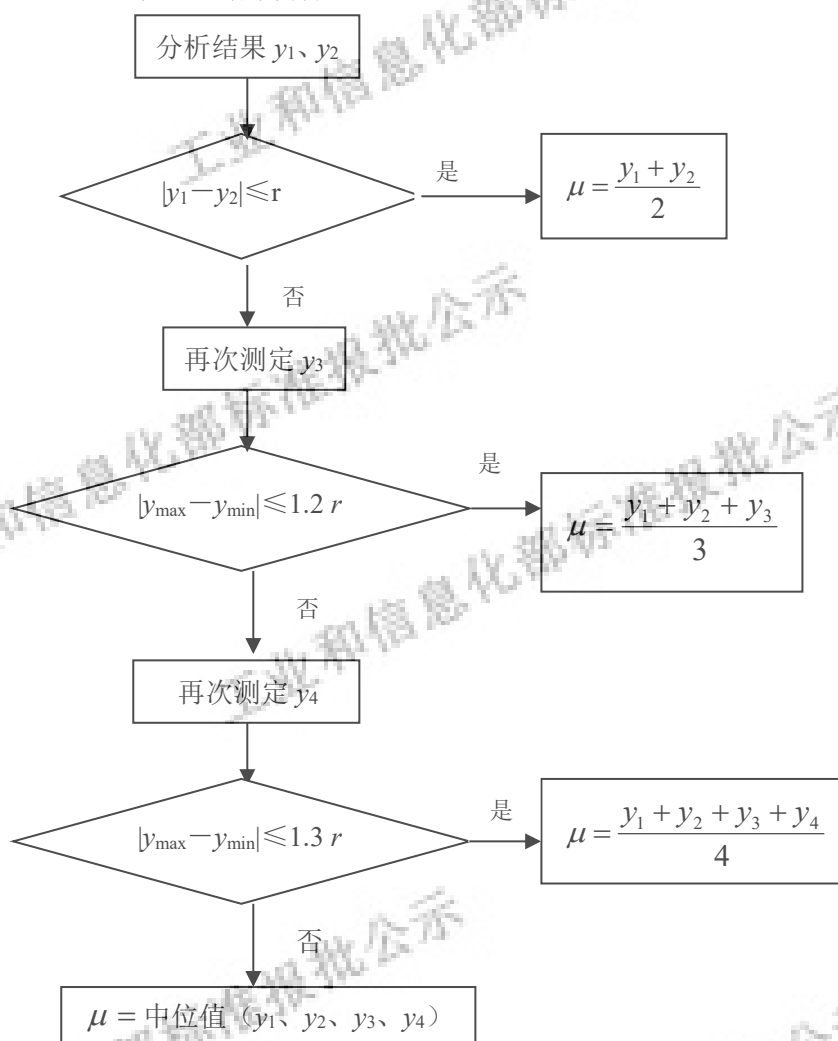
附录 A

(规范性)

试样分析结果接受程序流程图

试样分析结果接受程序流程图见图A.1。

从独立结果开始



图A.1 试样分析结果接受程序流程图

附录 B

(资料性)

合成校准样片的组成及元素转换化合物含量的转换系数

合成校准样片的组成及元素转换化合物含量的转换系数见表B.1和表B.2。

表B.1 合成校准样片的组成

标准样片 编 号	试剂量	成分 (%)				
		TCa	F	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
S ₁	1.4000gS ₁	38.12	36.09	2.31	20.07	3.00
S ₂	1.2600gS ₁ +0.0700gSiO ₂ +0.0700gMgO	34.33	32.48	7.08	18.06	7.70
S ₃	1.1200gS ₁ +0.1400gSiO ₂ +0.1400gMgO	30.51	28.87	11.85	16.06	12.40
S ₄	0.9800gS ₁ +0.2100g SiO ₂ +0.2100gAl ₂ O ₃	26.70	25.26	16.62	29.05	2.10
S ₅	0.5000gS ₁ +0.3500gAl ₂ O ₃ +0.9815gCaCO ₃ (相当于 0.5500gCaO)	41.70	12.89	0.83	32.17	1.07
S ₆	0.4000gS ₁ +0.3000Al ₂ O ₃ +1.2492gCaCO ₃ (相当于 0.7000gCaO)	46.63	10.31	0.66	27.16	0.86
S ₇	0.9000gS ₁ +0.4000Al ₂ O ₃ +0.1000gMgO	24.52	23.20	1.48	41.47	9.07

表B.2 元素转换化合物含量的转换系数

元素	化合物	换算系数
Ca	CaO	1.3992
F	CaF ₂	2.0547

附录C

(资料性)

测量条件

推荐测量条件见表C.1。

表C.1 推荐测量条件

元素	推荐谱线	分光晶体	2θ 角(°)	准直器	电压/kV	电流/mA	时间/s
Ca	k_{α}	LiF200	113.13	300	30	100	10
Al	k_{α}	PE002	144.76	300	30	100	20
Si	k_{α}	PE002	109.09	300	30	100	20
Mg	k_{α}	PX1	22.95	700	30	100	40
F	k_{α}	PX1	44	700	25	160	100