

中华人民共和国黑色冶金行业标准

YB/T XXXX—XXXX

电熔镁铬砂 氧化镁、三氧化二铝、二氧化硅、氧化钙、二氧化钛、三氧化二铬、三氧化二铁含量的测定 波长色散 X-射线荧光光谱法（熔铸片法）

Fused magnesite chrome sinter—Determination of magnesium oxide, aluminum oxide, silicon dioxide, calcium oxide, titanium dioxide, chromium oxide, iron oxide contents—Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (fused cast bead method)

（报批稿）

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

## 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 318）归口。

本文件起草单位：大连海关技术中心、北京科技大学、广州海关技术中心、冶金工业信息标准研究院。

本文件主要起草人：富瑶、胡晓静、陈新、曾泽、朱融、侯新梅、王恩会、杨涛、刘永梅、刘倩、卢春生、钟志光、王晓远。

# 电熔镁铬砂 氧化镁、三氧化二铝、二氧化硅、氧化钙、二氧化钛、三氧化二铬、三氧化二铁含量的测定 波长色散 X-射线荧光光谱法 (熔铸片法)

警示—使用本文件的人员应有正规实验室工作实践经验。本文件并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

本文件规定了波长色散X-射线荧光光谱法测定电熔镁铬砂中氧化镁、三氧化二铝、二氧化硅、氧化钙、二氧化钛、三氧化二铬、三氧化二铁含量的方法。

本文件适用于电熔镁铬砂中氧化镁、三氧化二铝、二氧化硅、氧化钙、二氧化钛、三氧化二铬、三氧化二铁含量的测定，测定范围见表1。

表 1 测定范围

成分	测定范围 (质量分数) %
MgO <sup>a</sup>	22.00~90.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10~10.00
SiO <sub>2</sub>	0.20~16.00
CaO	0.10~3.00
TiO <sub>2</sub>	0.02~0.15
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.00~40.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10~14.50

<sup>a</sup> MgO含量测定结果仅作参考。

## 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 2007.1 散装矿产品取样、制样通则 手工取样法

GB/T 2007.2 散装矿产品取样、制样通则 手工制样法

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

电熔镁铬砂试料与六偏磷酸钠和偏硼酸锂的混合熔剂按一定比例熔铸成适合于X-射线荧光光谱仪测量的试料熔片；在选定的仪器测量条件下，测量试料熔片中待测元素特征谱线的X射线荧光强度，根据校准曲线或方程式计算，获得样品中待测成分的含量。

### 5 试剂和材料

除另有说明，仅使用认可的分析纯试剂和符合GB/T 6682规定的三级水或与其纯度相当的水。

5.1 六偏磷酸钠（优级纯），650 °C灼烧 4h 后置于干燥器中保存。

5.2 偏硼酸锂（优级纯），650 °C灼烧 4h 后置于干燥器中保存。

5.3 碘化钠。

5.4 碘化钠溶液，200 g/L，称取 2.000 0 g 的碘化钠(见 4.3)用纯净水定容至 10 mL，置于棕色瓶中保存。

### 6 仪器及设备

6.1 分析天平，感量 0.1 mg。

6.2 玻璃称量瓶， $\phi$ 30 mm，带盖，扁型。

6.3 烘箱，能加热到 150 °C，控温精度为 $\pm 2$  °C。

6.4 瓷坩埚，30 mL。

6.5 高温炉，能加热到 1100 °C，控温精度为 $\pm 10$  °C。

6.6 熔样皿，铂-黄坩埚(95 % Pt+5 % Au)制成，30 mL。

6.7 熔样炉，能加热到 1050 °C，控温精度为 $\pm 5$  °C。

6.8 铸型模，铂-黄坩埚(95 % Pt+5 % Au)制成，要求底部内表面平整光滑。

6.9 波长色散 X 射线荧光光谱仪，符合 GB/T 16597 规定。

### 7 试样

按照GB/T 2007.1和GB/T 2007.2进行取样和制样，分析试样粒径应小于100  $\mu$ m，实验室条件下室温自然风干备用。

## 8 分析步骤

### 8.1 测定次数

对同一试样，在同一实验室，应由同一操作者至少独立测定二次。

### 8.2 湿存水量的测定

称取2.000 0 g风干的试料(见7)，置于预先在105 ℃±5 ℃恒重过的称量瓶(见6.2)中，放入105 ℃±5 ℃的烘箱(见6.3)中烘干2 h，将称量瓶盖好，取出，放入干燥器中冷却20 min~30 min，从干燥器中取出称量瓶，稍开瓶盖，再迅速盖好，称重。重复干燥(每次30 min)，称重，直至两次连续称重的差不超过0.000 5 g(恒重)。

试样的湿存水量(A)数值以质量分数(%)表示，按式(1)计算：

$$A = \frac{m_1 - m_2}{m_3} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$m_1$ ——试料、称量瓶和瓶盖在干燥前的质量，单位为克(g)；

$m_2$ ——试料、称量瓶和瓶盖在干燥后的质量，单位为克(g)；

$m_3$ ——试料质量，单位为克(g)。

### 8.3 灼烧减量的测定

用纯净水洗净瓷坩埚(见6.4)，烘干，于1050 ℃~1100 ℃的高温炉(见6.5)内灼烧至恒重，放置于干燥器中备用。称取1.000 0 g风干的试料，置于恒重的瓷坩埚内，于1050 ℃~1100 ℃的高温炉内灼烧至恒重，称重，并将恒重后的样品保存于干燥器中。

试样的灼烧减量(L)数值以质量分数(%)表示，按式(2)计算：

$$L = \frac{m_4 - m_5}{m_6} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$m_4$ ——试料和坩埚灼烧前的质量，单位为克(g)；

$m_5$ ——试料和坩埚灼烧后的质量，单位为克(g)；

$m_6$ ——试料质量，单位为克(g)。

### 8.4 制备试料片

#### 8.4.1 配料

准确称取0.400 0 g 灼烧后的试料（见8.3）、质量比为5:1的六偏磷酸钠（见5.1）和偏硼酸锂（见5.2）混合溶剂6.000 0 g于熔样皿（见6.6）中，混匀后加入0.060 0 g固体碘化钠（见5.3）或6滴碘化钠溶液（见5.4），此称量方式测得的结果为样品的灼烧基结果。可根据铸型模的大小调整样品和熔剂的质量，但样品和熔剂的质量比应保持1:15。

#### 8.4.2 熔融

试料和熔剂在950 °C熔样炉（见6.7）中熔融，不时旋转和/或摇动熔样皿，直至完全熔解且熔体均匀。如果熔样皿壁上挂有小熔珠，需摇动熔样皿使其落入熔体中。一般建议达到950 °C后熔融时间为15 min，熔融时间的确定以能达到要求的重现性为止。取出，直接成型或倒入铸型模（见6.8）中冷却脱模成可测量的玻璃片。

也可使用自动熔样炉进行试料熔融，制成的试料片在熔样皿中或铸型模中成型。

#### 8.4.3 检查

熔融好的试料片表面应平整、光洁，无气泡和未熔颗粒，否则按上述方法重新熔融。

#### 8.4.4 保存

将试料片密封于塑料袋中，并置于干燥器中保存。

### 8.5 校准曲线的制作

#### 8.5.1 测量条件

各元素特征谱线的测量条件通过优化获得，测量条件参见附录A，不同仪器可根据实际情况选择合适的测量条件，包括背景校正方法和测量时间。

#### 8.5.2 校准样品

以基准试剂和一定梯度范围的系列标准样品或有证标准物质来配置校准样品，选择能覆盖被测物含量范围的至少5个同类型的标准试料，按照8.4制备标准试料片。

#### 8.5.3 校准曲线

在选定的测量条件下，测定标准试料片中待测元素的X射线荧光强度。以标准试料片中待测元素氧化物的浓度为横坐标，X射线荧光强度为纵坐标，绘制校准曲线。可选择理论 $\alpha$ 系数法、基本参数法、经验 $\alpha$ 系数法等方法之一对校准曲线进行校正。

#### 8.5.4 校准方程

可根据实际情况选择合适的校准方程，如理论 $\alpha$ 影响系数法、基本参数法、经验 $\alpha$ 影响系数法等。但应注意校准方程参数的个数，每增加一个参数，须增加三个校准样品以确保该参数的可靠性。校准方程以氧化物形式表示。

### 8.6 测定

#### 8.6.1 漂移校正

仪器稳定后，选择不少于2个标准试料片，采用两点校正法校正仪器漂移。校正的间隔时间可根据仪器的稳定性决定。

### 8.6.2 试料片测量

选定适合的测量条件，测定试料片中待测元素的X射线荧光强度，从校准曲线上得出试料片中各待测元素氧化物的浓度。若进行仪器漂移校正，仪器稳定后，先漂移校正，再测定试料片。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 结果计算

根据测出的试料熔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氧化物（除氧化镁）的含量；并按式（3）转换成干基结果。

$$W_i = C_{mi} \times (100 - L) / (100 - A) \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$W_i$ —干基的待测元素氧化物i的含量，质量分数（%）；

$C_{mi}$ —灼烧基（试料片）的待测元素氧化物i的含量，质量分数（%）；

$L$ —灼烧减量，质量分数（%）；

$A$ —湿存水量，质量分数（%）。

干基氧化镁含量由（4）式计算结果。

$$W_{MgO} = 100 - (L + W_{SiO_2} + W_{CaO} + W_{Fe_2O_3} + W_{Al_2O_3} + W_{Cr_2O_3} + W_{TiO_2}) \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$W_{MgO}$ —干基的MgO的含量，质量分数（%）；

$L$ —灼烧减量，质量分数（%）；

$W_{SiO_2}$ —干基的SiO<sub>2</sub>的含量，质量分数（%）；

$W_{CaO}$ —干基的CaO的含量，质量分数（%）；

$W_{Fe_2O_3}$ —干基的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量，质量分数（%）；

$W_{Al_2O_3}$ —干基的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量，质量分数（%）；

$W_{Cr_2O_3}$ —干基的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量，质量分数（%）；

$W_{TiO_2}$ ——干基的TiO<sub>2</sub>的含量，质量分数（%）。

## 9.2 结果表示

试样的最终结果是可接受分析值的平均值。分析结果按GB/T 8170的规定进行修约。质量分数在0.1%及以上的成分，计算结果表示到两位小数；质量分数在0.1%以下的成分，计算结果表示到三位小数。

## 10 精密度

本文件的精密度数据是由8个实验室对电熔镁铬砂中氧化镁、三氧化二铝、二氧化硅、氧化钙、二氧化钛、三氧化二铬、三氧化二铁含量的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2。

表2 精密度

成分	质量分数，%	重复性限 $r$	再现性限 $R$
MgO	22.70~87.00	$0.3131-1.7 \times 10^{-6} m$	$0.4225-3.3 \times 10^{-6} m$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10~9.80	$0.1284+0.0013 m$	$0.2222+0.0044 m$
SiO <sub>2</sub>	0.60~15.50	$0.0881+0.0030 m$	$0.1265+0.0047 m$
CaO	0.40~2.90	$0.0561-0.0024 m$	$0.1060+0.0115 m$
TiO <sub>2</sub>	0.02~0.15	$0.0076-0.0431 m$	$0.0155-0.0687 m$
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.00~35.00	$0.1376+0.0001 m$	$0.2052+0.0002 m$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.30~14.40	$0.0874+0.0009 m$	$0.1229+0.0021 m$

注： $m$ 为两次测定结果的平均值。

重复性限  $r$ 、再现性限  $R$  按照表2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  $R$ 。

## 11 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于重复性限  $r$  值，则按附录B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，将数值修约至三位小数。

## 12 试验报告

试验报告应包括下列内容：

- 鉴别试料、实验室和分析日期的资料；
- 遵守本部分规定的程度；
- 试验结果及其表示；
- 试验中观察到的异常现象；



- e) 对分析结果可能有影响而本部分未包括的操作或者任选的操作。

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

(资料性)

## 波长色散X射线荧光光谱仪的测量条件

波长色散 X 射线荧光光谱仪的推荐测量条件见表 A.1。

表 A.1 测量条件

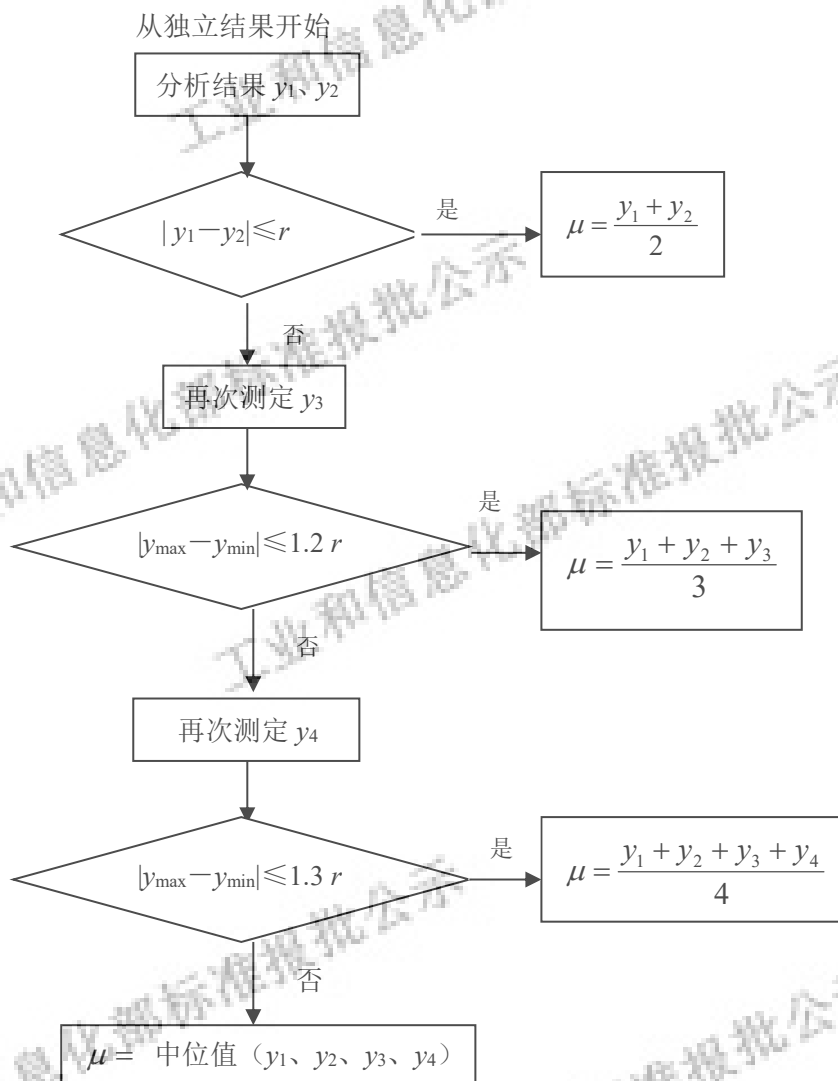
元素	分析谱线	晶体	准直器/ $\mu\text{m}$	探测器	电压/kV	电流/mA	峰位/ $^{\circ}$	测量时间/s
Mg	$K_{\alpha}$	PX1	550	FC	30	120	22.8806	20
Al	$K_{\alpha}$	PE002	550	FC	30	120	144.9146	20
Si	$K_{\alpha}$	PE002	550	FC	30	120	109.1642	20
Ca	$K_{\alpha}$	LiF200	150	FC	30	120	113.1418	20
Ti	$K_{\alpha}$	LiF200	150	FC	40	90	86.194	20
Cr	$K_{\alpha}$	LiF200	150	FC	40	90	69.3752	20
Fe	$K_{\alpha}$	LiF200	150	SC	60	60	57.5126	20

## 附录 B

(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见图B.1。



图B.1 试样分析结果接受程序流程图