

YB

中华人民共和国黑色冶金行业标准

YB/T xxxx—xxxx

高炉渣 多元素含量的测定
X-射线荧光光谱法（粉末压片法）Blast furnace slag—Determination of multi-element contents—
X-ray fluorescence spectrometry (Pressed disc method)

(报批稿)

xxxx-xx-xx发布

xxxx-xx-xx实施

中华人民共和国工业和信息化部

发布

前言

本文件按GB/T1.1—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》给出的规则起草。

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这些专利的责任。

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/TC183）归口。

本文件起草单位：首钢京唐钢铁联合有限责任公司、江苏省沙钢钢铁研究院有限公司、冶金工业信息标准研究院、建龙阿城钢铁有限公司、鞍钢股份有限公司、山东省冶金科学研究院有限公司。

本文件主要起草人：郑明月、郝梦男、邓军华、李晓许、赵飞燕、马成伟、仇金辉、宋文强、张莉、白旭、徐方虎、王姜维、卢杰、刘雪朋、张健、张红宇、张若鹏、范富华、张稀静、王贺春、姜涛、齐郁、朱春要、刘琳、陈剑。

本文件属于首次发布。

高炉渣 多元素含量的测定 X-射线荧光光谱法（粉末压片法）

警告：使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。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 X-射线荧光光谱法测定高炉渣多元素含量的原理、材料和仪器、试样、分析步骤、精密度、试验报告等。

本文件适用于高炉渣中二氧化硅、氧化钙、氧化镁、三氧化二铝、二氧化钛、氧化锰、五氧化二磷、全铁和硫九种化学成分的 X-射线荧光光谱测定，测定范围见表 1。

表 1 测定范围

化学成分	测定范围(质量分数)/%
SiO ₂	29.0~36.0
CaO	33.0~47.0
MgO	4.0~11.0
Al ₂ O ₃	10.0~18.0
TiO ₂	0.5~3.0
MnO	0.1~1.2
P ₂ O ₅	0.006~0.11
TFe	0.3~2.0
S	0.5~1.4

注：规定的含量范围表示已经做过精密度实验，超出该范围的可能也适用，但需要实验室进行确认。

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，注明日期的引用文件，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 6379.1 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 1 部分：总则与定义

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

GB/T 16597 冶金产品分析方法 X 射线荧光光谱法通则

JJG 810 波长色散 X 射线荧光光谱仪

YB/T 4177 炉渣 X 射线荧光光谱分析方法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

选取合适粒度的试料，可加入一定量的粘结剂，研磨混匀后压制成片。X-射线管产生的初级 X-射线照射到平整、光洁的样片表面上时，产生的特征 X-射线经晶体分光后，探测器在选择特征波长相对应的 2θ 角处测量 X-射线荧光强度。根据校准曲线和测量的 X-射线荧光强度，计算出待测元素的质量分数，并对共存元素影响进行校正。

5 材料和仪器

除另有说明外，分析中仅使用认可的分析纯试剂。

5.1 氩甲烷气体（90%Ar+10%CH₄）

使用氩甲烷气体为 X-射线荧光光谱仪流气正比计数器专用气体时，应置于仪器室内。当钢瓶气压低于 1MPa 时，应及时更换。更换后，钢瓶应稳定 2h 至室温后再使用。

5.2 有证标准物质（CRM）

有证标准物质用于日常分析绘制校准曲线时，所选系列标准物质中各元素含量应覆盖分析范围且有适当的梯度。

注：一套完整的、覆盖高炉渣各元素含量范围的、国际认可的 CRM 很难得到。如果其他 CRM（如内部控样）对所关注化学成分由可溯源到 SI 单位的仲裁方法定值，也可以使用。

5.3 粘结剂

纤维素、石蜡、硼酸、四硼酸锂等粘结剂。

5.4 样环

直径不小 30mm。

5.5 压缩空气

无油无水压缩空气，压力不小于 0.5MPa。

5.6 X-射线荧光光谱仪

X-射线荧光光谱仪的校准环境应满足 GB/T16597 的规定，并按 JJG810 的要求检定合格。波长色散荧光光谱仪 X-射线管功率大于 3.0kW。

5.7 压片机

压片机可设置压片时的压力、保压时间，压力不低于 20t，保压时间不低于 30s。

注：也可使用自动制样机。

5.8 天平，可精确称至 $\pm 0.1\text{mg}$ 。

6 试样

试样最大粒度为 15mm。试样中含有金属铁，需用磁铁吸出去除。

7 分析步骤

7.1 样片的制备

7.1.1 样片的配比

粘结剂（见 5.3） $4\text{g} \pm 0.0005\text{g}$ ，试料 $22\text{g} \pm 0.0002\text{g}$ 。

样片的配比根据高炉渣的不同及制样设备的不同可以进行调整,以得到最佳压片效果为宜。标准物质的样片配比应与待检测的未知样品的配比相同,以排除组分差异对测量结果的影响。

7.1.2 研磨

研磨前先用少量试样预清洗研钵一次后,对试样进行初步研磨,样品粒度小于 5mm。

称量试料和粘结剂(见 7.1.1),放入已经清理干净的研钵继续研磨,得到试样粒度小于 0.096mm。

7.1.3 压片

将经过研磨的粉末状样品放入样环(见 5.4),使用压片机(见 5.7)进行压片,得到外观规整、表面均匀、压制密实的样片。

使用压缩空气(见 5.5)对样片表面进行吹扫。

注:也可使用自动制样机进行样片制备。

7.1.4 样片的制备精度

按 7.1.1~7.1.3 步骤,同一标准样品压制 6 个样片,在已建立校准曲线的分析条件下进行连续测量。样片制备的重复性按式(1)、式(2)计算,要求 $S_i < 0.1\%$,以检查压片混合是否均匀。

$$S_i = \frac{\sqrt{\frac{\sum (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{6 - 1}}}{\bar{x}_i} \times y_i \dots\dots\dots (1)$$

$$\bar{x}_i = \frac{\sum x_{ij}}{6} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

s_i — i 化学成分的标准偏差,质量分数 (%) ;

x_{ij} — i 化学成分的 j 样片的 X-射线强度,单位为每秒个数 (cps);

\bar{x}_i — i 化学成分的样片的平均 X-射线强度,单位为每秒个数 (cps);

y_i — i 化学成分的含量,质量分数 (%)。

7.2 测量条件

见附录 A

7.3 校准曲线的绘制与确认

7.3.1 校准曲线的绘制

在选定的测量条件下,用 X-射线荧光光谱仪测量一系列的与试样冶炼过程相似、化学成分应覆盖分析范围且有适当的梯度标准样品或有证标准物质 (CRM)。

标准样品或有证标准物质在 $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 干燥 2h, 在干燥器中冷却至室温后进行压片。每个样品应至少测量 2 次。根据标准样或有证标准物质中该元素的含量值和荧光强度平均值计算校准曲线参数, 基体效应校正、谱线重叠干扰校正的回归运算, 按式(3)或式(4)计算:

$$W_i = (aI_i^2 + bI_i + c) \times (1 + \sum \alpha_{ij}W_j) - \sum L_{ij}W_j \dots \dots \dots (3)$$

$$W_i = (bI_i + c) \times (1 + \sum \alpha_{ij}W_j) - \sum L_{ij}W_j \dots \dots \dots (4)$$

式中:

W_i —校准试样中待测化学成分 i 的推荐值 (或未知试样中待测化学成分 i 基体校正后的含量), 质量分数 (%);

a 、 b 、 c —待测化学成分校准曲线常数;

I_i —校准样片 (或未知样片) 中待测化学成分 i 的 X-射线强度 (或内标强度比), 单位为每秒个数 (cps);

α_{ij} —化学成分 j 对待测化学成分 i 的影响系数 (理论 α 系数);

W_j —共存 j 化学成分的含量, 质量分数 (%);

L_{ij} —共存 j 化学成分对待测化学成分 i 的谱线重叠干扰校正系数。

7.3.2 漂移校正

至少每 6h~8h 或在测量一批未知样品之前, 应对仪器性能进行检查、漂移校正, 其按式(5)、式(6)、式(7)计算:

$$I_i = d \times I_i' + e \dots \dots \dots (5)$$

$$d = (I_{0Hi} - I_{0Li}) / (I_{Hi} - I_{Li}) \dots \dots \dots (6)$$

$$e = I_{0Hi} - d \times I_{Hi} \dots \dots \dots (7)$$

式中:

I_i' — i 化学成分的测量强度, 单位为每秒个数 (cps);

I_i — i 化学成分的校正强度, 单位为每秒个数 (cps);

I_{0Hi} —高含量 i 化学成分的漂移校正试样原始测量强度, 单位为每秒个数 (cps);

I_{0Li} —低含量 i 化学成分的漂移校正试样原始测量强度, 单位为每秒个数 (cps);

I_{Hi} —高含量 i 化学成分的漂移校正试样测量强度, 单位为每秒个数 (cps);

I_{Li} —低含量 i 化学成分的漂移校正试样测量强度, 单位为每秒个数 (cps);

d —曲线斜率;

e —曲线截距。

7.4 未知样片的测量

用 X-射线荧光光谱仪对未知样片进行强度测量, 由校准曲线计算出分析元素的含量, 数值修约按 GB/T 8170 进行。

注: 如需消除高炉炉况异常波动下高炉渣的影响或改善 (减小) 报告值的不确定度, 可使用“接近技术”法。通过同时测量未知样品及同种已知含量的样品, 能够对未知样品的含量进行修正计算。

8 精密度

本文件测试结果的精密度于 2021 年由 5 个实验室,对 5 个水平的样品进行精密度试验,每个实验室对每个水平独立测试 2 次,按 GB/T6379.2 统计确定方法的精密度见表 2。

当两次独立分析结果差值的绝对值不大于 r 时,则取其算术平均值 μ 作为分析结果。如果两次独立分析结果差值的绝对值大于 r 时,按附录 B 的规定追加测定次数并确定分析结果。原始数据见附录 C。

表 2 精密度

化学成分	水平范围 (质量分数) /%	重复性 r	再现性 R
SiO ₂	29.0~36.0	$\lg r = -5.2105 + 2.8996 \lg m$	$\lg R = -0.767 + 0.5467 \lg m$
CaO	33.0~47.0	$\lg r = -2.9339 + 1.4482 \lg m$	$\lg R = -0.0659 + 0.1502 \lg m$
MgO	4.0~11.0	$\lg r = -2.5213 + 1.709 \lg m$	$R = 0.1484 + 0.0298 m$
Al ₂ O ₃	10.0~18.0	$\lg r = -2.5215 + 1.3163 \lg m$	$\lg R = -1.4939 + 1.0669 \lg m$
TiO ₂	0.5~3.0	$\lg r = -1.8172 + 0.7597 \lg m$	$\lg R = -1.1257 + 0.7001 \lg m$
MnO	0.1~1.2	$\lg r = -2.1409 + 0.4278 \lg m$	$\lg R = -1.093 + 0.9103 \lg m$
P ₂ O ₅	0.006~0.11	$r = 0.001063 + 0.01602 m$	$\lg R = -1.7038 + 0.2376 \lg m$
TFe	0.3~2.0	$\lg r = -2.0165 + 1.0739 \lg m$	$R = 0.0245 + 0.0805 m$
S	0.5~1.4	$r = 0.0006 + 0.0082 m$	$\lg R = -0.9038 + 1.0201 \lg m$

注: 式中 m 为两个分析结果的平均值 (质量分数)。

9 试验报告

试验报告应包括下列信息:

- 测试实验室名称和地址;
- 试验报告发布日期;
- 本文件的编号;
- 遵守本文件的程度;
- 试样本身必要的详细说明;
- 分析结果及其表示形式;
- 测定过程中存在的任何异常现象和本文件中没有规定的可能对试样的分析结果产生影响的任何操作。

附录 A

(资料性)
测量条件

表 A.1 测量参数推荐表

待测元素	测量谱线	2 θ 角度 /°	光管电压 /kV	光管电流 / μ A	测量时间 /s	分析晶体
SiO ₂	K _{α}	109.028	50	60	40	PET
CaO	K _{α}	113.08	50	60	40	LiF200
MgO	K _{α}	37.611	50	60	40	AX03
Al ₂ O ₃	K _{α}	144.86	50	60	40	PET
TiO ₂	K _{α}	86.14	50	60	40	LiF200
MnO	K _{α}	62.98	50	60	40	LiF200
P ₂ O ₅	K _{α}	141.04	50	60	40	Ge111
TFe	K _{β}	57.52	50	60	40	LiF200
S	K _{α}	110.68	50	60	40	Ge111

附录 B
(资料性)

试验样分析值接受程序流程图

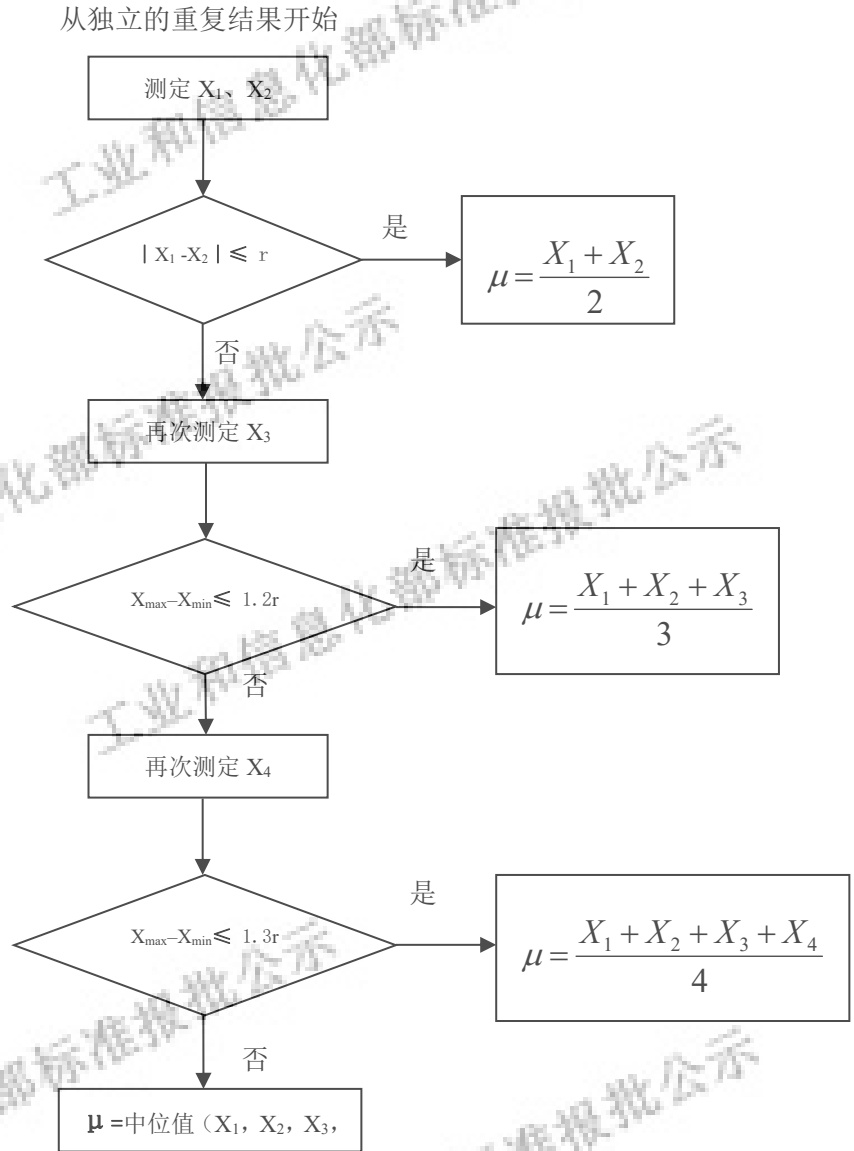


图 B.1 试验样分析值接受程序流程图

附录 C
(资料性)
精密度实验数据

表 C.1 至表 C.9 是 2021 年由 5 个实验室, 对 5 个水平的样品进行精密度试验的原始数据。

表 C.1 SiO₂ 精密度试验原始数据/%

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	29.56	31.55	33.62	34.52	35.35
	29.51	31.62	33.62	34.43	35.49
2	30.07	31.93	34.09	34.20	35.59
	30.06	31.95	34.08	34.22	35.60
3	29.20	31.31	33.21	35.51	36.39
	29.19	31.33	33.21	35.53	36.18
4	29.83	31.64	34.03	34.69	35.82
	29.83	31.51	33.96	34.69	36.03
5	29.27	30.86	33.31	34.38	35.33
	29.14	30.77	33.43	34.26	35.41

表 C.2 CaO 精密度试验原始数据/%

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	33.39	36.03	39.62	43.10	46.11
	33.33	36.09	39.50	43.13	46.10
2	31.99	35.41	40.14	44.51	47.54
	31.98	35.37	40.12	44.55	47.58
3	32.94	36.98	39.87	43.18	46.14
	32.90	36.93	39.87	43.20	46.14
4	32.27	35.60	39.78	44.03	47.17
	32.37	35.54	39.86	44.10	47.28
5	33.33	36.08	39.33	43.26	46.83
	33.14	35.80	39.32	43.63	46.45

表 C.3 MgO 精密度试验原始数据/%

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	4.635	6.453	7.501	8.713	11.01
	4.620	6.459	7.515	8.726	11.08
2	4.376	6.201	7.185	8.639	11.28
	4.384	6.202	7.199	8.626	11.29
3	4.568	6.076	7.342	8.671	10.78
	4.580	6.084	7.334	8.651	10.76
4	4.494	6.312	7.541	8.718	11.34
	4.507	6.369	7.482	8.819	11.17
5	4.369	6.203	7.261	8.757	11.24
	4.411	6.221	7.394	8.782	11.10

表 C.4 Al₂O₃ 精密度试验原始数据/%

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	10.04	12.01	13.91	16.28	17.98
	10.08	12.04	13.97	16.34	17.99
2	10.39	12.23	13.97	15.99	17.81
	10.41	12.23	14.00	16.02	17.80
3	10.13	12.56	14.28	16.00	17.06
	10.16	12.54	14.24	16.00	17.25
4	10.22	12.24	14.05	16.12	17.44
	10.27	12.27	14.13	16.10	17.55
5	10.28	12.05	13.91	15.87	17.59
	10.32	12.10	13.81	15.85	17.56

表 C.5 TiO₂ 精密度试验原始数据/%

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.5680	0.6970	0.8864	1.475	2.465
	0.5691	0.6990	0.8844	1.465	2.473
2	0.5218	0.6954	0.9426	1.507	2.626
	0.5215	0.6899	0.9449	1.506	2.627
3	0.5333	0.7370	0.9271	1.519	2.659
	0.5307	0.7475	0.9253	1.520	2.669
4	0.5419	0.7094	0.9219	1.499	2.635
	0.5412	0.7210	0.9143	1.495	2.649
5	0.5130	0.6860	0.9360	1.491	2.602
	0.5210	0.6780	0.9460	1.523	2.580

表 C.6 MnO 精密度试验原始数据/%

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.1369	0.3184	0.4807	0.7000	1.173
	0.1363	0.3166	0.4847	0.7011	1.171
2	0.1435	0.3418	0.5114	0.7330	1.209
	0.1430	0.3413	0.5128	0.7329	1.211
3	0.1490	0.3421	0.4983	0.7642	1.233
	0.1490	0.3402	0.4953	0.7666	1.236
4	0.1439	0.3511	0.5241	0.7526	1.249
	0.1426	0.3495	0.5147	0.7483	1.248
5	0.1420	0.3450	0.5120	0.7420	1.194
	0.1450	0.3420	0.5110	0.7450	1.187

表 C.7 P₂O₅ 精密度试验原始数据/%

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.0035	0.0075	0.0264	0.0523	0.1020
	0.0035	0.0075	0.0266	0.0527	0.1023
2	0.0060	0.0101	0.0289	0.0561	0.1085
	0.0062	0.0102	0.0285	0.0565	0.1075
3	0.0088	0.0160	0.0284	0.0551	0.1073
	0.0085	0.0158	0.0291	0.0552	0.1069
4	0.0060	0.0104	0.0307	0.0558	0.1090
	0.0068	0.0115	0.0295	0.0543	0.1071
5	0.0069	0.0107	0.0322	0.0637	0.1120
	0.0076	0.0122	0.0333	0.0652	0.1140

表 C.8 TFe 精密度试验原始数据/%

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.378	0.750	1.172	1.300	1.921
	0.379	0.749	1.174	1.298	1.927
2	0.311	0.690	1.136	1.297	1.980
	0.311	0.691	1.137	1.296	1.984
3	0.330	0.672	1.095	1.286	1.860
	0.327	0.671	1.090	1.288	1.862
4	0.309	0.695	1.155	1.332	2.084
	0.310	0.699	1.151	1.341	2.101
5	0.294	0.701	1.104	1.329	1.962
	0.296	0.705	1.099	1.308	1.948

表 C.9 S 精密度试验原始数据/%

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.5081	0.6271	0.7835	0.9219	1.260
	0.5089	0.6280	0.7847	0.9210	1.271
2	0.5104	0.6960	0.7966	0.9853	1.479
	0.5102	0.6985	0.7995	0.9868	1.485
3	0.4468	0.6274	0.8065	1.0290	1.447
	0.4496	0.6286	0.8056	1.0300	1.447
4	0.5316	0.7199	0.8136	1.0196	1.413
	0.5230	0.7208	0.8148	1.0234	1.423
5	0.4910	0.6750	0.7820	1.0060	1.496
	0.4930	0.6790	0.7860	1.0140	1.499