

版权所有 · 禁止翻制、电子发售

**SN**

# 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 2696—2010

## 煤灰和焦炭灰成分中主、次元素的测定 X 射线荧光光谱法

Determination of major and minor elements in coal ash and coke ash—  
X-ray fluorescence spectrometric method

2010-11-01 发布

2011-05-01 实施

中 华 人 民 共 和 国  
国 家 质 量 监 督 检 验 检 疫 总 局 发 布

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准修改采用 ASTM D4326:2004《X 射线荧光法测定煤灰和焦炭灰成分中主要和次要元素的标准试验方法》(英文版)。

本标准与 ASTM D4326:2004 相比,存在如下技术性差异:

- 删除 ASTM D4326:2004 表 1 中的锶元素,只列出测量的 12 个元素;
- 删除 ASTM D4326:2004 的 5.3 中有关使用石墨坩埚的要求;
- 删除 ASTM D4326:2004 的 5.5 中网筛应符合 ASTM E11 规范的要求;
- 删除 ASTM D4326:2004 的 5.8 中有关能量色散 X 射线荧光光谱仪的要求,同时删除与 5.8.2 中与能量色散 X 射线荧光光谱仪有关的探测器内容;
- 删除 ASTM D4326:2004 中 8.3 采用压片法样品制备步骤,同时删除与压片法样品制备有关的仪器(5.6)和试剂(6.5);
- 删除 ASTM D4326:2004 中 10.1 内部实验室可以单次测量的规定;
- 删除 ASTM D4326:2004 中精密度的要求;
- 删除 ASTM D4326:2004 中“7 煤和焦炭灰化制备”,用 GB/T 1574—1995《煤灰成分分析方法》中“5 灰样的制备”替代;
- 修改 ASTM D4326:2004 中熔融样片的说明,增加了详细的熔融样片步骤及所有试剂。

为了便于使用,本标准还做了下列编辑性修改:

- 增加了本标准适用范围的说明;
- 修改“本试验方法”一词改为“本标准”;
- 修改 ASTM D4326:2004 中“5 仪器”与“6 试剂”的编排顺序调整为“4 试剂和材料”与“5 仪器”;
- 修改 ASTM D4326:2004 中“6.4 熔剂”中增加了对所采用熔剂的说明;
- 删除 ASTM D4326:2004 中意义及目的;
- 删除 ASTM 指定标准号的说明;
- 删除 ASTM D4326:2004 中 SI 单位的说明;
- 删除 ASTM D4326:2004 中不是旨在说明所有安全事项的说明;
- 删除 ASTM D4326:2004 中关键词说明;
- 删除 ASTM D4326:2004 中安全警告的说明。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位:中华人民共和国天津出入境检验检疫局、中华人民共和国宁波出入境检验检疫局。

本标准主要起草人:谷松海、宋义、郭芬、魏红兵、王素梅、潘宏伟、林力、张建波。

# 版权所有 · 禁止翻制、电子发售

## 煤灰和焦炭灰成分中主、次元素的测定 X 射线荧光光谱法

### 1 范围

本标准规定了煤灰和焦炭灰成分中主、次元素的 X 射线荧光光谱法测定方法。

本标准适用于煤灰、焦炭灰及煤矸石灰中硅、铝、铁、钙、镁、钠、钾、磷和钛含量的测定,各元素测定范围见表 1。

表 1 煤灰和焦炭灰中主、次元素氧化物的测定范围

%

| 氧化物                            | 灰样,干态      |
|--------------------------------|------------|
|                                | 测定范围(质量分数) |
| SiO <sub>2</sub>               | 33.2~57.5  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 11.6~33.1  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.1~41.8   |
| CaO                            | 1.5~25.2   |
| MgO                            | 0.4~4.5    |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.2~7.41   |
| K <sub>2</sub> O               | 0.3~3.1    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.1~3.4    |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.5~1.5    |

注: MnO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub> 和 BaO 数值作为校正上述 9 个元素。测试范围 MnO<sub>2</sub>: 0.008%~0.26%; SO<sub>3</sub>: 0.05%~2.84%; BaO: 0.41%~14.72%。

### 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 1574 煤灰成分分析方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 16597 冶金产品分析方法 X 射线荧光光谱仪通则

### 3 方法提要

依据 GB/T 1574 对煤或焦炭样品进行灰化并灼烧至恒重,用四硼酸锂和偏硼酸锂(12:22)混合熔剂将灰化后的试样熔融制备测试样片,测量待测元素的 X 射线荧光强度,根据待测元素的 X 射线荧光强度与待测元素含量之间的定量关系,选用回归方程及数学校正模式,计算出待测元素含量。

## 4 试剂和材料

除另有说明外,仅使用分析纯的试剂和符合 GB/T 6682 规定的二级水。

- 4.1 四硼酸锂和偏硼酸锂(12 : 22)混合熔剂,优级纯,500 °C下灼烧 4 h,置于干燥器中冷却、贮存。
- 4.2 碘化铵。
- 4.3 硝酸锂,105 °C烘 1 h,置于干燥器中储存。
- 4.4 氧化镧,纯度 $\geq 99.99\%$ ,950 °C下灼烧 1 h。
- 4.5 硝酸锂溶液(250 g/L),称取 250 g 硝酸锂(4.3)溶于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。
- 4.6 气体,流量计使用的气体比例是 90%的氩气和 10%的甲烷混合气体。

## 5 仪器

- 5.1 波长色散 X 射线荧光光谱仪,符合 GB/T 16597 的规定。
- 5.2 高温炉,空气可自然流通,温度能保持在 815 °C $\pm$ 10 °C,炉体要求应符合 GB/T 1574 的规定。
- 5.3 马弗炉,至少能维持 1 000 °C。
- 5.4 熔样仪,至少能维持 1 000 °C。
- 5.5 分析天平,感量 0.1 mg。
- 5.6 坩埚,由不浸润的铂-金制造坩埚应具有足够装下熔融所需熔剂与灰样的容量。
- 5.7 模具,由不浸润的铂-金制造,模具应是平底,其厚度应足以防止变形(底部厚度小于 1 mm 不宜使用)。
- 5.8 研磨机,玛瑙、刚玉或碳化钨研钵及研杵。
- 5.9 标准筛,筛孔为 250  $\mu\text{m}$ 。
- 5.10 标准筛,筛孔为 75  $\mu\text{m}$ 。

## 6 试样制备

- 6.1 将空气干燥基分析煤样或焦炭样研磨通过 250  $\mu\text{m}$  标准筛(5.9),混合均匀,按 GB/T 1574 中灰样的制备规定的灰化条件烧成煤灰或焦炭灰。再将灰样研磨(5.8)至通过 74  $\mu\text{m}$  标准筛(5.10),然后再置于灰皿内,于 815 °C $\pm$ 10 °C(5.2)下再次灼烧 30 min,质量变化不超过 0.2 mg,即为恒重。取出,放入干燥器内冷却后立即称量灰样。如果灰样储存过程中吸收了水分或 CO<sub>2</sub>,使用前应于 500 °C 到 815 °C 分段煅烧至恒重。
- 6.2 如样品为煤灰、焦炭灰,必须于 815 °C 灼烧至恒重,并于干燥器冷却。

## 7 试样片制备

- 7.1 准确称取 0.7 g 灰样,4 g 四硼酸锂和偏硼酸锂(12 : 22)混合熔剂,0.06 g 碘化铵,于坩埚(5.6)中,如要使用重吸收剂(4.4)时,重吸收剂与样品按 1 : 1 的比例称取,混匀,在混合物的上方覆盖 3 g 四硼酸锂和偏硼酸锂(12 : 22)混合熔剂(称量均精确至 0.1 mg),以保证冲洗掉坩埚壁上的任何物质,加入 1 mL 硝酸锂溶液(4.5),置于电炉上烤干。
- 7.2 将坩埚移至马弗炉(5.3)或熔样仪(5.4)中 1 000 °C 熔融 10 min,确保灰样安全溶解,熔融时转动或振动坩埚以保证熔融均匀。将熔融物倒入模具,制备成测试样片。
- 7.3 测试样片的冷却速度应以既不因冷却速度过慢而引起分层,又不因冷却过快使样片开裂为宜。如

冷却后的玻璃状熔融样片开裂,可以将开裂的样片重新熔融注模,该过程不影响测量精度。

7.4 熔融样片过程的最基本要求是标准物质与待测样品的制备过程完全一致,包括称量灰样和熔剂等的质量,灰样和熔剂等的配比,熔融制备过程等。如灰样制备过程发生变化,应重新制备所有的标准物质。

7.5 熔剂在熔融过程中挥发物的损失会使其重量发生变化。应采用下列三种方法中的一种消除这种质量损失产生的误差:

- a) 把整批熔剂加热到熔融态,然后冷却、研磨,装瓶储存于干燥器中;
- b) 从同一批次熔剂中称取一定量熔剂,加热到熔融状态,并测定其熔融失重,将测得的值作为该批熔剂的校正值;
- c) 称量熔融样片制备过程中总的质量损失,计算每个熔融样片各自的熔融损失。

## 8 标准样片制备

所选标准样品应覆盖表 1 中给出的各元素含量范围。采用标准物质或用纯化合物合成,按照步骤(第 7 章)制备标准样片,参见附录 A。

## 9 测量

将熔融样片放于样品盒,将光滑、均匀、平坦的一面朝向靶源,避免接触熔融样片表面,否则会污染熔融样片。按照厂家推荐的条件设置光谱仪,测量条件参见附录 B。对同一试样平行测定 2 次。

## 10 结果计算

用制备的标准样片(第 8 章)建立标准曲线,采用经验系数法或线性回归法校正。根据测出的试料片中各元素特征谱线的 X 射线荧光强度,计算出灰样中各元素含量。

## 11 精密度

在同一实验室,由同一操作者使用相同的设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行的测试获得的两次测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 10%,以大于这两个测定值的算术平均值的 10%的情况不超过 5%为前提。

## 附录 A

(资料性附录)

## 校准曲线用标准样品的制备

## A.1 范围

本附录给出了校准曲线用煤灰标准样品的配制方法。

## A.2 试剂与材料

除另有说明外,所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的二级水。

A.2.1 三氧化二铝,优级纯,将三氧化二铝在 1 000 °C 下,至少灼烧 2 h(如果三氧化二铝不是 a-型,那么应加热到 1 250 °C,至少灼烧 2 h,使之转变成 a-型),然后在干燥器中冷却。

A.2.2 碳酸钙,优级纯,将碳酸钙在 105 °C 下烘 1 h,然后在干燥器中冷却。

A.2.3 钡标准溶液,1 mg/mL(盐酸介质)。

A.2.4 硝酸锂,105 °C 烘 1 h,置于干燥器中储存。

A.2.5 硝酸锂溶液(250 g/L),称取 250 g 硝酸锂溶于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

A.2.6 碘化氢

A.2.7 四硼酸锂和偏硼酸锂(12 : 22)混合熔剂,优级纯,500 °C 下灼烧 4 h,置于干燥器中冷却、贮存。

## A.3 标准样品的选择

目前市售煤灰国家一级标样有 GBW11127、GBW11128、GBW11129、GBW11130、GBW11131、GBW11132 和 CASD-6 共 7 个标样。灼烧后的国家一级地质标样及土壤标样的无机组成与煤灰相近,所以选择待测元素具有一定梯度的地质标样 GSD-4 和土壤标样 GBW07411、GSS-4、GSS-7、GSS-8 作为标准样品。

## A.4 标准样片的制备

为了获得更好的待测元素梯度范围,在灼烧后的土壤标样 GSS-4 和 GSS-8 中按表 A.1 所列成分比例称取试剂,精确至 0.1 mg。加入 7.000 g 四硼酸锂和偏硼酸锂(12 : 22)混合熔剂于铂-金坩埚中,用玻璃棒混匀,加入  $\text{NH}_4\text{I}$  0.06 g,加入 250 g/L  $\text{LiNO}_3$  溶液 1 mL,加入钡标准溶液,在电炉上烤干后,于 700 °C 马弗炉中预氧化 5 min,放入自动熔样机上熔融,熔样温度约 1 000 °C,熔融过程中熔样机自动进行样品的摇匀。10 min 后倒入已预热的铂黄模具中,风冷冷却后试料片与模具自动剥离,取出待测。

## 版权所有 · 禁止翻制、电子发售

表 A.1 配制标准样品的成分

| 合成标样    | 加入标准物质的量 |                                   |                      |                              |
|---------|----------|-----------------------------------|----------------------|------------------------------|
|         | 原标样量/g   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /g | CaCO <sub>3</sub> /g | Ba <sup>2+</sup> /BaO/(mL/g) |
| GSS-4-1 | 0.4      | 0.1                               | 0.357 0              | —                            |
| GSS-8-1 | 0.3      | 0.3                               | 0.178 5              | 3/0.003 3                    |
| GSS-8-2 | 0.2      | 0.3                               | 0.357 0              | 2/0.002 2                    |
| GSS-8-3 | 0.2      | 0.3                               | 0.357 0              | 1/0.001 1                    |

## A.5 标准样品中各元素含量

配制好的标准样品,各元素含量见表 A.2。

表 A.2 标准样品各元素含量(质量分数)

%

| 标准样品     | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | TiO <sub>2</sub> | MnO   | BaO   | SO <sub>3</sub> |
|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------------------|------------------|-------------------------------|------------------|-------|-------|-----------------|
| GBW11127 | 46.77            | 14.96                          | 5.51                           | 21.37 | 1.73  | 1.360             | 1.410            | 0.500                         | 0.63             | —     | —     | 3.9             |
| GBW11128 | 52.35            | 19.84                          | 17.51                          | 4.05  | 1.07  | 0.490             | 0.920            | 0.280                         | 0.86             | —     | —     | 1.83            |
| GBW11129 | 53.98            | 31.7                           | 7.8                            | 1.44  | 1.08  | 0.220             | 1.360            | 0.280                         | 1.17             | —     | —     | 0.28            |
| GBW11130 | 62.93            | 17.88                          | 6.04                           | 6.11  | 0.9   | 1.180             | 0.870            | 0.850                         | 0.79             | —     | —     | 1.2             |
| GBW11131 | 50.08            | 33.78                          | 4.36                           | 5.5   | 0.76  | 0.410             | 0.870            | 0.180                         | 1.77             | —     | —     | 1.25            |
| GBW1132  | 31.24            | 10                             | 8.16                           | 42.4  | 1.17  | 0.460             | 1.280            | 0.040                         | 0.56             | —     | —     | 2.76            |
| GBW07411 | 57.381           | 14.405                         | 9.536                          | 5.181 | 4.439 | 1.317             | 2.429            | 0.384                         | 0.818            | 1.287 | 0.063 | 0.298           |
| GSD-4    | 60.11            | 17.935                         | 6.756                          | 8.619 | 1.166 | 0.343             | 2.549            | 0.124                         | 1.019            | 0.122 | 0.06  | 0.101           |
| GSS-4    | 56.91            | 26.196                         | 11.505                         | 0.29  | 0.547 | 0.123             | 1.151            | 0.178                         | 2.012            | 0.185 | 0.024 | 0.051           |
| GSS-7    | 37.88            | 33.903                         | 21.737                         | 0.185 | 0.302 | 0.086             | 0.231            | 0.306                         | 3.904            | 0.234 | 0.021 | 0.071           |
| GSS-8    | 64.43            | 13.102                         | 4.924                          | 9.09  | 2.616 | 1.890             | 2.660            | 0.196                         | 0.697            | 0.092 | 0.059 | 0.033           |
| CASD-6   | 47.9             | 26.76                          | 8.84                           | 7.64  | 2.1   | 0.400             | 1.430            | 0.202                         | 1.15             | —     | —     | 2.58            |
| GSS-8-1  | 27.48            | 48.24                          | 2.10                           | 18.10 | 1.12  | 0.806             | 1.135            | 0.084                         | 0.297            | 0.039 | 0.494 | 0.014           |
| GSS-8-2  | 18.35            | 46.45                          | 1.40                           | 31.07 | 0.75  | 0.538             | 0.758            | 0.056                         | 0.199            | 0.026 | 0.330 | 0.009           |
| GSS-8-3  | 18.38            | 46.53                          | 1.40                           | 31.12 | 0.75  | 0.539             | 0.759            | 0.056                         | 0.199            | 0.026 | 0.174 | 0.009           |
| GSS-4-1  | 32.52            | 29.25                          | 6.57                           | 28.74 | 0.313 | 0.070             | 0.658            | 0.102                         | 1.150            | 0.106 | 0.014 | 0.029           |

注 1: 以土壤和地质标样熔制标准样片时,应先在 950 °C 灼烧 40 min,并进行烧失量校正。

注 2: “—”代表没有给出该元素含量数值。

## 附录 B

(资料性附录)

## 波长色散 X 射线荧光光谱仪的测量条件

推荐 X 射线荧光光谱仪的测量条件见表 B.1, 峰位与背景位的测量条件一致。

表 B.1 测量条件

| 元素 | 分析谱线               | 晶体     | 探测器   | 电流/电压<br>(mA/kV) | 测量时间<br>s | 峰位<br>(°) |
|----|--------------------|--------|-------|------------------|-----------|-----------|
| Si | Si $K\alpha_{1,2}$ | PET    | FC    | 80/30            | 30        | 109.158   |
| Al | Al $K\alpha_{1,2}$ | OVO55  | FC    | 60/50            | 30        | 17.172    |
| Fe | Fe $K\alpha_{1,2}$ | LiF200 | FC+SC | 20/30            | 30        | 57.515    |
| Ca | Ca $K\alpha_{1,2}$ | PET    | FC    | 100/30           | 30        | 45.155    |
| S  | S $K\alpha_{1,2}$  | PET    | FC    | 100/30           | 30        | 75.755    |
| Ti | Ti $K\alpha_{1,2}$ | PET    | FC    | 75/40            | 30        | 36.615    |
| K  | K $K\alpha_{1,2}$  | LiF200 | FC    | 60/50            | 35        | 136.755   |
| Na | Na $K\alpha_{1,2}$ | OVO55  | FC    | 100/30           | 35        | 20.055    |
| Mg | Mg $K\alpha_{1,2}$ | OVO55  | FC    | 100/30           | 30        | 20.575    |
| P  | P $K\alpha_{1,2}$  | Ge     | FC    | 100/30           | 30        | 89.475    |
| Mn | Mn $K\alpha_{1,2}$ | LiF200 | FC    | 60/50            | 30        | 62.985    |
| Ba | Ba $L\alpha_{1,2}$ | LiF200 | FC    | 60/50            | 30        | 87.189    |



版权所有 · 禁止翻制、电子发售

SN/T 2696—2010

中华人民共和国出入境检验检疫  
行 业 标 准  
煤灰和焦炭灰成分中主、次元素的测定  
X 射线荧光光谱法  
SN/T 2696—2010

\*

中国标准出版社出版  
北京复兴门外三里河北街 16 号  
邮政编码:100045

网址 [www.spc.net.cn](http://www.spc.net.cn)

电话:68523946 68517548

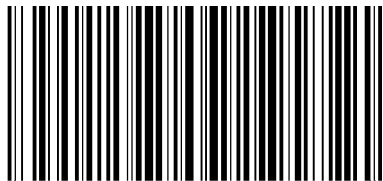
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

\*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 14 千字  
2011 年 4 月第一版 2011 年 4 月第一次印刷  
印数 1—1 600

\*

书号: 155066 · 2-21625 定价 16.00 元



SN/T 2696—2010