

中华人民共和国能源行业标准

NB/T 11260—2023

煤矸石中硅、铝、铁、钙、镁、 钠、钾、磷、钛、锰含量的测定 X射线荧光光谱法

Determination of silicon, aluminum, iron, calcium, magnesium, sodium,
potassium, phosphorus, titanium and manganese in coal
gangue—X-ray fluorescence spectrometric method

2023-05-26 发布

2023-11-26 实施

国家能源局 发布
中国标准出版社 出版

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。

本文件由中国煤炭工业协会提出。

本文件由全国煤炭标准化技术委员会(SAC/TC 42)归口。

本文件起草单位：重庆地质矿产研究院、山东省煤田地质局第五勘探队、重庆华地资环科技有限公司、贵州省煤炭产品质量监督检验院。

本文件主要起草人：翁代群、卢小海、宁曙光、李研宁、万焯钦、杨洁、李金平。

煤矸石中硅、铝、铁、钙、镁、 钠、钾、磷、钛、锰含量的测定 X 射线荧光光谱法

1 范围

本文件规定了用 X 荧光光谱法测定煤矸石中硅、铝、铁、钙、镁、钠、钾、磷、钛、锰含量的方法提要、试剂和材料、仪器设备、样品制备、试验步骤、结果计算与表达、方法精密度。

本文件适用于煤矸石中硅、铝、铁、钙、镁、钠、钾、磷、钛、锰含量的测定。

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 212 煤的工业分析方法

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法提要

煤矸石经灰化后用助熔剂熔融后制成样片。样片受初级 X 射线照射后，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，根据待测元素 X 射线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

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯及以上的试剂和符合 GB/T 6682 规定的三级及以上蒸馏水或与其纯度相当的水。

5.1 探测器气体：气体组成为 90% 氩气和 10% 的甲烷，其他组成也可使用。

5.2 助熔剂：无水四硼酸锂、无水偏硼酸锂，均为优级纯，使用前均需在 200 °C 灼烧 2 h。

5.3 氧化剂：硝酸锂。

5.4 脱模剂：溴化锂。

5.5 标准样品：市售有证标准样品。包括但不限于有证煤灰、矸石灰成分标准物质或与样品基体匹配的纯化学物质组成的混合物。

6 仪器设备

- 6.1 X 射线荧光光谱仪：带有真空样品室的波长色散 X 射线荧光光谱仪或能量色散 X 射线荧光光谱仪。
- 6.2 马弗炉：能保持 $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ ，炉膛应具有相应的恒温区，并具有排烟装置。
- 6.3 高频熔融炉：能保持工作温度 $(1\ 100 \pm 10)^\circ\text{C}$ 。
- 6.4 铂-金合金坩埚(95%Pt+5%Au)。
- 6.5 铂-金合金模具(95%Pt+5%Au)。
- 6.6 分析天平：分度值为 0.1 mg。
- 6.7 试验筛：0.1 mm 标准筛。
- 6.8 研钵和研棒：玛瑙、莫来石或碳化钨制。

7 样品制备

7.1 煤矸石灰样的制备

按照 GB/T 212 的规定制备煤矸石灰样。

7.2 煤矸石灰分的测定

按照 GB/T 212 的规定测定煤矸石灰分。

7.3 熔融制片法

将灰化后的煤矸石样混匀，称取适量的灰样(准确称至 0.000 2 g)两份，与适当比例的助熔剂混合，转移至专用铂-金合金坩埚内，加入适量脱膜剂和氧化剂，置于高频熔融炉中。熔融时间和温度应以保证样品完全熔解为准。为保证熔融均匀，熔融时应不时旋转或振荡坩埚。将熔融液体浇铸到一个模具中，制成玻璃状圆片。用合适的速度冷却玻璃状圆片，玻璃状圆片自动脱模后编号待测。制备的玻璃圆片应表面平整、光滑，出现未熔物、结晶或气泡时，应丢弃并重新熔融。

注 1：推荐称取灰样 $0.500\ 0\ \text{g} \pm 0.000\ 2\ \text{g}$ ，灰样与助熔剂比例为(1：14)。

注 2：样品量和所用的助熔剂量取决于制备仪器所需分析样片的尺寸和厚度。

7.4 制备标准样片

用有证煤灰、矸石灰成分标准物质或与样品基体匹配的纯化学物质组成的混合物按 7.3 制备标准样片，标准样片各元素的含量范围应覆盖待测样品的含量范围。标准样片的制备程序，包括样品质量、助熔剂质量和它们的比例，熔融时间和温度等，都应与分析样片制备一致。

8 试验步骤

8.1 仪器准备

根据仪器型号选择适当的参考条件，进行仪器的调试、准备、参数设置和操作。根据确定的目标元素选择并优化分析谱线，选择最佳工作条件，也可根据标准样品扫描结果调整确认。

8.2 测量

样片放在样品室中，将光滑、均匀、平坦的一面朝向靶源，放样时不要触摸和污染样片表面。在仪器

最佳工作条件下,进行各元素的 X 射线荧光强度测量。

8.3 工作曲线绘制

选用至少 5 个按 7.3 制备的标准样片,按 8.2 测量标准样片各元素的 X 射线荧光强度,绘制工作曲线。

9 结果计算与表达

根据测出的样片中各元素特征谱线的 X 射线荧光强度,应用工作曲线或适当的数学校正模式,计算出灰样中各元素(或氧化物)的质量分数。煤矸石中各元素(或氧化物)的质量分数按照公式(1)进行计算:

$$w_i = w_j \times w \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

w_i ——煤矸石中各待测元素(或氧化物)的质量分数,单位为毫克每千克(mg/kg)或以%表示;

w_j ——从工作曲线上查得煤矸石灰中各待测元素(或氧化物)的质量分数,单位为毫克每千克(mg/kg)或以%表示;

w ——煤矸石灰分的质量分数,以%表示。

计算结果以氧化物形式报出,二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁、氧化钙、氧化镁、氧化钠、氧化钾、五氧化二磷、二氧化钛的计算结果取 2 次重复测定结果的平均值,修约至小数点后两位报出;二氧化锰的计算结果取 2 次重复测定结果的平均值,修约至小数点后三位报出。

10 方法精密度

本文件的精密度是由 8 家实验室测定的 9 个水平试样的结果按照 GB/T 6379.2 的要求统计确定,煤矸石中各组分(以氧化物计)测定结果的精密度见表 1。

表 1 煤矸石中各组分(以氧化物计)测定结果的精密度

元素氧化物	含量范围/ %	重复性限/ %	再现性限/ %
SiO ₂	15.66~60.03	0.48	0.68
Al ₂ O ₃	7.34~35.80	0.29	0.35
Fe ₂ O ₃	2.81~39.61	0.18	0.24
CaO	0.65~18.37	0.15	0.31
MgO	0.69~6.05	0.09	0.14
Na ₂ O	0.27~1.75	0.06	0.10
K ₂ O	0.20~2.09	0.03	0.05
P ₂ O ₅	0.082~1.44	0.02	0.03
TiO ₂	0.26~1.52	0.02	0.08
MnO ₂	0.010~0.612	0.012	0.016