



中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.62—2005

铁矿石 钙、硅、镁、钛、磷、锰、铝和钡 含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法

Iron ores—Determination of calcium, silicon, manganese, titanium, phosphorus
magnesium, aluminium and barium content—Wavelength dispersive
X-ray fluorescence spectrometric method

2005-07-21 发布

2006-01-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准参考 ISO 9516:1992《铁矿石—硅、钙、锰、铝、钛、镁、磷、硫和钾含量的测定—波长色散 X 射线荧光光谱法》制定的。

本标准与 ISO 9516:1992 比较,主要不同如下:

- a) ISO 9516:1992 的“范围”中,测定 9 个元素(Fe 为参考值)。本标准测定 8 个元素,去掉硫、钾的测定,增加钡的测定;
- b) ISO 9516:1992 采用 α 系数法。本标准采用自洽校正系数法测定校正系数;
- c) ISO 9516:1992 没有试样预处理。本标准准确测量试样灼失量,采用灼烧后的试样熔制样片;
- d) 在“7 熔片制备”中。本标准为使试样与标准 S 样成分一致,需补齐钾量。

本标准的附录 A、附录 B 和附录 C 为规范性附录,附录 D 为资料性附录。

本标准由中国钢铁工业协会提出。

本标准由冶金工业信息标准研究院归口。

本标准起草单位:包头钢铁(集团)公司。

本标准主要起草人:魏春艳、刘凯、德喜、王红霞。



铁矿石 钙、硅、镁、钛、磷、锰、铝和钡
含量的测定波长色散 X 射线荧光光谱法

警告——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准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

本标准规定了用波长色散 X 射线荧光光谱仪测定铁矿石中钙、硅、镁、钛、磷、锰、铝和钡含量的方法。

本标准适用于铁矿石、人造富矿中表 1 所列 8 个元素含量的测定,各元素测定范围(质量分数)见表 1。

表 1 各元素测定范围

元 素	测定范围(质量分数)/%
Ca	0.02~15.00
Si	0.08~15.00
Mg	0.15~5.00
Ti	0.004~8.00
P	0.005~5.00
Mn	0.009~3.00
Al	0.02~5.00
Ba	0.02~3.00

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6379 测试方法的精密度 通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性 (GB/T 6379—1986, neq ISO 5725:1986)

GB/T 6730.1 铁矿石化学分析方法 分析用预干燥试样的制备 (GB/T 6730.1—1986, eqv ISO 7764:1985)

GB/T 10322.1 铁矿石 取样和制样方法 (GB/T 10322.1—2000, idt ISO 3082:1998)

JJG 810—1993 中华人民共和国国家计量检定规程 波长色散 X 射线荧光光谱仪

3 原理

将样品制备成硼酸盐玻璃状熔融样片,测量待测元素的 X 射线荧光强度。在空白熔融样片的分析线位置测量背景,作为试样背景扣除。利用纯化学试剂合成校正熔融样片,应用自洽校正原理校正元素间基体效应后得出结果。

4 试剂与材料

分析中除另有说明外,仅使用认可的分析纯试剂。

4.1 三氧化二铁(Fe_2O_3),优级纯。

将三氧化二铁在 $1\,000^\circ\text{C}$ 下至少灼烧 1 h,然后在干燥器中冷却。

4.2 二氧化硅(SiO_2),优级纯。

将二氧化硅加热到 $1\,000^\circ\text{C}$,至少灼烧 1 h,然后在干燥器中冷却。

4.3 碳酸钙(CaCO_3),优级纯。

将碳酸钙在 105°C 下烘 1 h,然后在干燥器中冷却。

4.4 氧化镁(MgO),优级纯。

将氧化镁在 $1\,000^\circ\text{C}$ 下灼烧 1 h,然后置于干燥器中,冷却后,立即称重。

4.5 三氧化二铝(Al_2O_3),优级纯, α -型。

将三氧化二铝在 $1\,000^\circ\text{C}$ 下,至少灼烧 2 h(如果三氧化二铝不是 α -型,那么应加热到 $1\,250^\circ\text{C}$,至少灼烧 2 h,使之转变成 α -型),然后在干燥器中冷却。

4.6 二氧化钛(TiO_2),优级纯。

将二氧化钛在 $1\,000^\circ\text{C}$ 下至少灼烧 1 h,然后在干燥器中冷却。

4.7 氧化锰(Mn_3O_4),优级纯。

将二氧化锰(MnO_2)置于铂坩埚中在 $1\,000^\circ\text{C}$ 下灼烧 24 h,然后冷却。所得块状材料破碎成细粉,在 550°C 下烧结 1 h,然后在干燥器中冷却。

4.8 磷酸二氢钾(KH_2PO_4),优级纯。

将磷酸二氢钾在 105°C 下烘 1 h,然后在干燥器中冷却。

4.9 碳酸钡(BaCO_3),优级纯。

将碳酸钡在 105°C 下烘 1 h,然后在干燥器中冷却。

4.10 碳酸钾(K_2CO_3),优级纯。

将碳酸钾在 105°C 下烘 1 h,然后在干燥器中冷却。

4.11 硝酸钠(NaNO_3)

将硝酸钠在 105°C 下烘 1 h,然后在干燥器中冷却。

4.12 碘化铵(NH_4I)

碘化铵不需要烘干,但应贮存于干燥器中。

4.13 干燥剂

干燥剂应是新近再生的,自身指示的硅胶。


4.14 熔剂

采用优级纯无水四硼酸锂($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$),应在 500°C 下灼烧 4 h,然后在干燥器中冷却、贮存。

4.15 合成校准样品(S)

按表 2 所列的成分比例称取试剂,精确至 $0.000\,2\text{ g}$,在大型塑料容器中充分混合试剂,破碎所有结块,然后移入玛瑙研钵中,研磨混匀。将粉末移至铂皿中,放入常温的电炉中,缓慢升高炉温,在不少于 1 h 内达 950°C ,在此温度下保温 20 min,然后取出,置于装有硅胶的干燥器中冷却,反复研磨混匀,然后贮存于密封容器中。制备两份独立的合成校准样品(不同天制备)。表 2 中规定的试剂量仅供参考,试剂量可以增减,但必须保证每个组分比例不变。

表 2 合成校准样品的成分

氧化物	氧化物含量(质量分数)/%	试剂量/g	引用章节
Fe ₂ O ₃	67.00	67.000 0 (Fe ₂ O ₃)	4.1
SiO ₂	10.00	10.000 0 (SiO ₂)	4.2
CaO	6.50	11.600 9 (CaCO ₃)	4.3
 MgO	5.00	5.000 0 (MgO)	4.4
Al ₂ O ₃	5.00	5.000 0 (Al ₂ O ₃)	4.5
TiO ₂	1.50	1.500 0 (TiO ₂)	4.6
Mn ₃ O ₄	2.00	2.000 0 (Mn ₃ O ₄)	4.7
P ₂ O ₅	2.00	3.835 1 (KH ₂ PO ₄)	4.8
BaO	1.00	1.287 (BaCO ₃)	4.9

5 仪器与设备

5.1 波长色散真空(或氦气)光路的 X 射线荧光光谱仪

波长色散 X 射线荧光光谱仪应符合 JJG 810—1993 的规定。

5.2 熔融机、电炉或煤气喷灯

熔融机、电炉至少能维持 1 100℃,如果用于转变三氧化二铝为 α-型(1 250℃),应能维持较高的温度。

用煤气火焰熔融时,熔化温度应在 1 050℃和 1 100℃之间,使用光学高温计检查温度。煤气喷灯可以用于加热模子,火焰应该调节到使模子亮红热(约 950℃)。

5.3 坩埚和模子

坩埚和模子(或坩埚兼作模子),由不浸润的铂-金或铂-金-铑制造,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。模子应是平底,其厚度应足以防止变形。(底部厚度小于 1 mm不宜使用)。

由于熔融样片底面是分析面,因此模子底部的内表面应该平坦,用约 12 μm 的金钢砂研磨剂定期抛光。

6 取样及试样

按 GB/T 10322.1 规定进行取、制样。

按 GB/T 6730.1 规定制备预干燥试样。

7 熔融样片的制备

7.1 熔融样片的制备精度应满足附录 C 的规定。

7.2 校准 S 样片、校准样片及空白样片的制备

按表 3 所列试剂量称取试剂,精确至 0.000 2 g。加入 6.000 g 熔剂(4.14)、0.360 g 硝酸钠(4.11)。充分混匀后,置于坩埚(5.3)中,于 700℃下预氧化 8 min~10 min,然后升温至 1 050℃~1 100℃熔融 10 min。在此期间摇匀坩埚内熔融物。冷却后加入 0.03 g 碘化铵(4.12),再熔融 3 min。取出后熔融物在坩埚中冷却剥离(或将熔融物注入模子中冷却剥离)。

分别用独立制作的校准样品(S),制备双份校准 S 样片、校准样片和空白样片。

表 3 校准 S 样片及校准样片的组成

名 称	成 分	试剂量/g	引用编号
S 片	100% S	0.608 0 g S+0.143 0 g K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃ (4.10)
Fe 片	50% S+50% Fe ₂ O ₃	0.304 0 g S+0.300 0 g Fe ₂ O ₃ + 0.148 9 g K ₂ CO ₃	Fe ₂ O ₃ (4.1), K ₂ CO ₃ (4.10)
Si 片	50% S+50% SiO ₂	0.304 0 g S+0.300 0 g SiO ₂ + 0.148 9 g K ₂ CO ₃	SiO ₂ (4.2), K ₂ CO ₃ (4.10)
Ca 片	75% S+25% CaO	0.456 0 g S+0.267 7 g CaCO ₃ + 0.146 0 g K ₂ CO ₃	CaCO ₃ (4.3), K ₂ CO ₃ (4.10)
Mg 片	75% S+25% MgO	0.456 0 g S+0.150 0 g MgO+ 0.146 0 g K ₂ CO ₃	MgO (4.4), K ₂ CO ₃ (4.10)
Al 片	75% S+25% Al ₂ O ₃	0.456 0 g S+0.150 0 g Al ₂ O ₃ + 0.146 0 g K ₂ CO ₃	Al ₂ O ₃ (4.5), K ₂ CO ₃ (4.10)
Ti 片	75% S+25% TiO ₂	0.456 0 g S+0.150 0 g TiO ₂ + 0.146 0 g K ₂ CO ₃	TiO ₂ (4.6), K ₂ CO ₃ (4.10)
Mn 片	75% S+25% Mn ₃ O ₄	0.456 0 g S+0.150 0 g Mn ₃ O ₄ + 0.146 0 g K ₂ CO ₃	Mn ₃ O ₄ (4.7), K ₂ CO ₃ (4.10)
P 片	75% S+25% KH ₂ PO ₄	0.456 0 g S+0.287 6 g KH ₂ PO ₄	KH ₂ PO ₄ (4.8)
Ba 片	75% S+25% BaCO ₃	0.456 0 g S+0.193 1 g BaCO ₃ + 0.146 0 g K ₂ CO ₃	BaCO ₃ (4.9), K ₂ CO ₃ (4.10)
100% Si 片	100% SiO ₂	0.600 0 g SiO ₂ +0.154 8 g K ₂ CO ₃	SiO ₂ (4.2), K ₂ CO ₃ (4.10)
100% Fe 片	100% Fe ₂ O ₃	0.600 0 g Fe ₂ O ₃ +0.154 8 g K ₂ CO ₃	Fe ₂ O ₃ (4.1), K ₂ CO ₃ (4.10)
<p>注 1: 在制备校准 S 样片、磷校准样片时,使用磷酸二氢钾,带入了大量的钾,采用将所有样片(包括未知样品熔融样片)都定量加入碳酸钾的方法,以补齐钾量。</p> <p>注 2: 100% Fe 片作为硅、钙、镁、铝、钛和磷的空白样片;100% Si 片作为铁、锰和钡的空白样片。</p> <p>注 3: 有条件的实验室可以使用带有自动摇匀功能的自动熔样机或高频感应炉熔融制备熔融样片,熔制样片时间可根据所用熔融设备进行调整,但制备好的熔融样片必须满足附录 C 的规定。</p>			

7.3 灼烧减(增)量校正系数的测定

称取 1.000 0 g~2.000 0 g 待测试样,于 950℃对试样灼烧 40 min 后,按式(1)计算灼烧减(增)量的校正系数。

$$k = 1 - \frac{m_0 - m_1}{m_0} = \frac{m_1}{m_0} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

k ——灼烧减(增)量校正系数;

m_0 ——试样重,单位为克(g);

m_1 ——灼烧后试样重,单位为克(g)。

7.4 未知样片的制备

称取 0.600 0 g 灼烧后试样(7.3)、0.154 8 g 碳酸钾(4.10),精确至 0.000 2 g。其他按 7.2 进行操作。

7.4.1 目测检查

制好熔融样片后,目测检查熔融样片是否存在未溶解的物质、结晶或气泡等缺陷,有缺陷的熔融样片应该舍弃,重新制备合格的熔融样片。

7.4.2 熔融样片的贮存

为了避免熔融好的样片吸水或受到污染,将熔融好的样片迅速放入干燥器(当熔融样片还是温的),不能用手触及分析表面,不能以任何方式处理,特别不要用水或其他溶剂冲洗、研磨或抛光。

7.4.3 坩埚和模子的清洗

两次熔融之间,需要对坩埚和模子进行清洗。通常用热盐酸(1+1)浸泡约 1 h,目测检查所有残存的熔融物都被除去后,用蒸馏水冲洗干净,干燥后使用。

有条件的实验室也可采用快速清洗法,将坩埚或模子放入盛有盐酸(约 2 mol/L)的烧杯中,放入超声浴中至所有残存熔融物被除去,用蒸馏水冲洗干净,干燥后使用。

8 分析条件和分析步骤

8.1 分析条件

本标准推荐使用下列分析条件:

- 1) 分析线和分析晶体见表 4;
- 2) 校准 S 样片中各元素的 X 射线荧光测量强度不低于表 4 中所列计数值;
- 3) 使用正比计数器和(或)闪烁计数器、脉冲高度选择器、测量时试样旋转;
- 4) 所有熔融样片测定条件必须一致。

表 4 推荐的元素测定条件

元素分析线	波长/nm	分析晶体	计数/N
FeK _α	0.193 7	LiF	10 ⁶
SiK _α	0.712 6	PET	10 ⁴
CaK _α	0.335 9	LiF	10 ⁵
MgK _α	0.989 0	TAP	10 ⁴
AlK _α	0.834 0	PET	10 ⁴
TiK _α	0.275 0	LiF	10 ⁵
MnK _α	0.210 3	LiF	10 ⁵
PK _α	0.615 5	Ge	10 ⁴
BaL _α	0.277 6	LiF	10 ⁴

注 1: X 光管电压应定在 40 kV 或 50 kV,电流随所用的 X 光管而定,功率不超过规定值。
注 2: 输出为计数积分时,应按指定的计数值来调节计数时间。

8.2 仪器漂移校正

8.2.1 漂移校正样片

采用单点校正时可直接用校准 S 样片作为漂移校正样片。采用两点校正时,校正样片中各元素含量分别取测量上限和下限附近的含量,需按(7.2)方法制备漂移校正样片。

8.2.2 漂移校正

由于仪器状态的变化会导致测定结果的偏离,为直接利用原始的 X 射线荧光强度值,在分析工作

前,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,校正的间隔时间可根据仪器的稳定性确定。

8.3 熔融样片强度的测定

在选定的测量条件下,分别测量空白样片、校准 S 样片、校准样片及未知样片的 X 射线荧光强度。

8.4 分析结果的验证

每次分析时,至少使用 1 个含量相近,类型相同的标样,验证分析结果。

9 结果计算

9.1 元素间校正系数及试样含量的计算

按附录 B 中 B.2.1.1 至 B.2.1.3 所列方法,将独立制备的两套校准 S 样片、校准样片的 X 射线荧光强度取平均值后,录入计算机程序中,计算出元素间校正系数。

注 1: 此校正系数对同一台波长色散 X 射线荧光光谱仪,在设备、实验条件一致的情况下可长期使用。

注 2: 若待测样品中含有对待测元素干扰严重的成分,则需将此成分作为残渣项,合成残渣校准样片。根据自洽校正原理,在校正系数计算程序中增加一个参数,计算出残渣对各待测元素的校正系数。

注 3: 使用生产批次不同的熔剂时,应重新测定熔剂空白。

注 4: 采用 100% Si 片作为空白样片时,锰元素含量的测量需进行化学补正。

按附录 B 中 B.2.2 至 B.2.3 所列方法,将未知样片的 X 射线荧光强度,录入计算机程序中,计算出试样含量。

9.2 分析结果的一般处理

9.2.1 重复性和允许差

本标准的精密度是由 8 个实验室测定 6 个水平试样的结果按 GB/T 6379 统计确定的,精密度见表 5。

表 5 精 密 度

元素	R_d	P	σ_d	σ_L
Si	$\lg R_d = -1.526\ 6 + 0.089\ 0 \lg X$	$\lg P = -1.175\ 8 + 0.463\ 9 \lg X$	$\lg \sigma_d = -1.973\ 8 + 0.089\ 0 \lg X$	$\lg \sigma_L = -1.683\ 0 + 0.533\ 3 \lg X$
Ca	$\lg R_d = -1.687\ 2 + 0.358\ 3 \lg X$	$\lg P = -1.276\ 6 + 0.347\ 8 \lg X$	$\lg \sigma_d = -2.134\ 4 + 0.358\ 3 \lg X$	$\lg \sigma_L = -1.786\ 4 + 0.333\ 4 \lg X$
Xg	$\lg R_d = -1.355\ 7 + 0.169\ 1 \lg X$	$\lg P = -1.066\ 6 + 0.479\ 7 \lg X$	$\lg \sigma_d = -1.802\ 9 + 0.169\ 1 \lg X$	$\lg \sigma_L = -1.637\ 4 + 0.734\ 8 \lg X$
Al	$\lg R_d = -1.742\ 6 + 0.203\ 1 \lg X$	$P = 0.022\ 4 + 0.016\ 6 X$	$\lg \sigma_d = -2.189\ 8 + 0.203\ 1 \lg X$	$\sigma_L = 0.006\ 9 + 0.005\ 9 X$
Ti	$\lg R_d = -1.948\ 5 + 0.461\ 0 \lg X$	$\lg P = -1.275\ 9 + 0.438\ 7 \lg X$	$\lg \sigma_d = -2.395\ 7 + 0.461\ 0 \lg X$	$\lg \sigma_L = -1.734\ 3 + 0.438\ 4 \lg X$
Mn	$\lg R_d = -2.320\ 0 + 0.366\ 6 \lg X$	$\lg P = -1.552\ 1 + 0.399\ 7 \lg X$	$\lg \sigma_d = -2.767\ 2 + 0.366\ 6 \lg X$	$\lg \sigma_L = -2.069\ 5 + 0.351\ 1 \lg X$
P	$\lg R_d = -2.643\ 9 + 0.055\ 2 \lg X$	$\lg P = -1.629\ 3 + 0.424\ 1 \lg X$	$\lg \sigma_d = -3.091\ 0 + 0.055\ 2 \lg X$	$\lg \sigma_L = 0.521\ 3 + 1.415\ 9 \lg X$
Ba	$\lg R_d = -2.305\ 6 - 0.148\ 8 \lg X$	$\lg P = -0.707\ 2 + 0.638\ 2 \lg X$	$\lg \sigma_d = -2.752\ 8 - 0.148\ 8 \lg X$	$\lg \sigma_L = -1.115\ 7 + 0.689\ 8 \lg X$
注: X——试样中元素的平均含量(质量百分数),%; R_d ——实验室内允许差(重复性); P ——实验室间允许差; σ_d ——实验室内标准偏差; σ_L ——实验室间标准偏差。				

9.2.2 分析结果的确定

按照附录 A 中步骤,根据表 5 计算独立重复测量结果,与重复测定允许差(R_d)进行比较,来确定分析结果。

9.2.3 实验室间精密度

实验室间精密度用以评价两个实验室报告的最终结果之间的一致性。两个实验室按照 9.2.2 中规

定的相同步骤报告结果后,计算:

$$\mu_{12} = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- μ_1 ——实验室 1 报告的最终结果;
- μ_2 ——实验室 2 报告的最终结果;
- μ_{12} ——最终结果的平均值。

如果 $|\mu_1 - \mu_2| \leq P$ (见 9. 2. 1), 最终结果是一致的。

9. 2. 4 分析值的验收

分析值的验收使用认证标准样品进行验证。步骤与以上所述相同。确认精密度后,实验室最终结果与标准值 A_c 比较。如:

- a) $|\mu_c - A_c| \leq C$, 测量值与标准值之间无显著差异;
- b) $|\mu_c - A_c| > C$, 测量值与标准值之间有显著差异。

式中:

- μ_c ——标准样品的测量值;
- A_c ——标准样品的标准值;
- C ——该值取决于所使用标准样品的种类。

对通过实验室间确定的标准样品:

$$C = 2 \sqrt{\sigma_L^2 + \frac{\sigma_d^2}{n} + V(A_c)} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$V(A_c)$ 是标准值 A_c 的方差。

对仅有一个实验室确定的标准样品:

$$C = 2 \sqrt{\sigma_L^2 + \frac{\sigma_d^2}{n}} \dots\dots\dots (4)$$

注: 除非已确证该标准值没有偏差, 否则不应采用此类标准样品。

9. 2. 5 最终结果的计算

试样的最终结果是可接受分析值的算术平均值, 也可按附录 A 中的规定进行计算。

9. 3 氧化物换算系数

表 6 元素含量转换成氧化物含量的换算系数

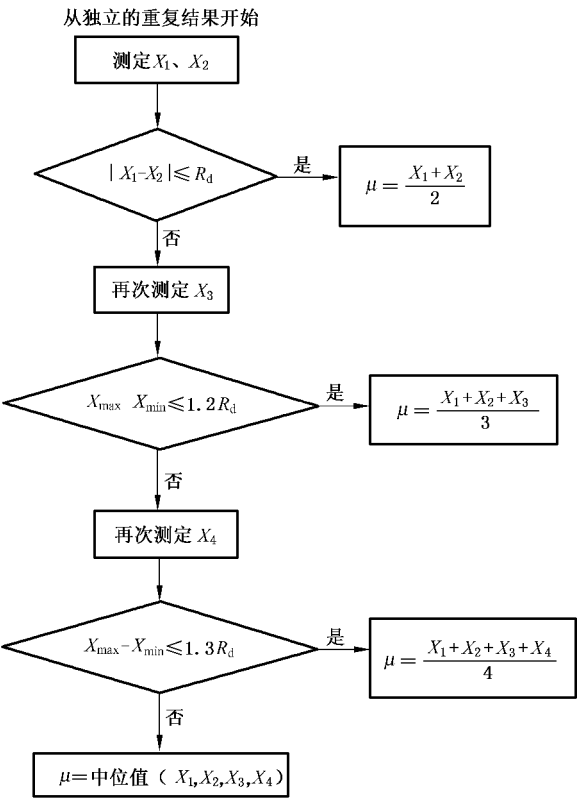
元 素	氧 化 物	换算系数
Si	SiO ₂	2. 139 3
Ca	CaO	1. 399 2
Mg	MgO	1. 658 3
Al	Al ₂ O ₃	1. 889 5
Ti	TiO ₂	1. 668 3
Mn	MnO	1. 291 2
P	P ₂ O ₅	2. 291 4
Ba	BaO	1. 116 4

10 试验报告

试验报告应包括下列信息：

- a) 测试实验室名称和地址；
- b) 试验报告签发日期；
- c) 本标准的编号；
- d) 试样本身必要的详细说明；
- e) 分析结果；
- f) 标准样品名称和结果；
- g) 测定过程中存在的任何异常特性和在本标准中没有规定的可能对试样或标准样品的分析结果产生影响的任何操作。

附录 A
(规范性附录)
试样分析值接受程序流程图



注：R_d 见 9. 2. 1 中定义。



附 录 B

(规范性附录)

元素间校正系数及未知样品含量的计算

B.1 范围

本附录规定使用计算机程序计算元素间校正系数及未知样品含量的方法。

B.2 操作

B.2.1 系数计算

B.2.1.1 测量成分登记

在 Microsoft Visual FoxPro6.0 下运行 c:\tk\tk.prg, 进入“系数计算程序”中的‘测量成分登记’, 在配比一栏中登记 S 样片中各元素含量(氧化物含量), 如: Fe:0.670 0; Si:0.10; Ca:0.065; Mg:0.05; Al:0.05; Ti:0.015; Mn:0.02; P:0.02; Ba:0.01。在 S 量一栏中登记各校正样片中标准混合物 S 所占比例, Fe:0.50; Si:0.50; Ca:0.75; Mg:0.75; Al:0.75; Ti:0.75; Mn:0.75; P:0.75; Ba:0.75。将登记的数据存盘返回。

B.2.1.2 标准强度登记

进入‘标准强度登记’, 按照 S 片、Fe 片、Si 片、Ca 片、Mg 片、Al 片、Ti 片、Mn 片、P 片、Ba 片的顺序登记各样片扣除空白样片强度后的荧光强度, 关闭数据库返回上一级菜单。

B.2.1.3 校正系数计算

进入‘校正系数计算’后返回上一级菜单。校正系数计算完成, 点击“退出”后返回主菜单。

B.2.2 含量计算

B.2.2.1 登记空白强度

进入主菜单中“含量计算程序”, 进入‘登记空白强度’, 分别将 100%Fe 片中 Si、Ca、Mg、AL、Ti、P 的 X 射线荧光强度以及 100%Si 片中 Fe、Mn、Ba 的 X 射线荧光强度录入。关闭数据库返回上一级菜单。

B.2.2.2 修改化学补正值

进入‘修改化学补正值’, 分别录入各元素的化学修正值。关闭数据库返回上一级菜单。

B.2.2.3 登记荧光强度

进入‘登记荧光强度’, 用“Ctrl+Y”键添加新记录, 在 No、Name、Date 项中分别录入试样序号、名称、日期。在 Fe、Si、Ca、Mg、AL、Ti、Mn、P、Ba 项中分别录入待测试样各元素 X 射线荧光强度, 在 SS 项中录入 K 值[灼烧减(增)量校正值], 在 KB 项中录入‘Y’(注: 此项录入‘Y’, 则在关闭数据库的同时, 程序自动将各元素荧光强度扣空白, 同时将此项替换为‘N’, 若录入‘N’则不进行空白的扣除), 关闭数据库返回上一级菜单。

B.2.2.4 迭代计算含量

进入‘迭代计算含量’, 系统提示“请输入欲计算起始序号”将序号录入后回车, 系统将把此序号后所有试样进行含量计算, 然后提示“是否将结果录入总库”, 键入“Y”结果存入 c:\tk\HLZK.DBF 中, 键入“N”不存盘。

B.2.3 结果输出

进入主菜单中“打印程序”, 选择要打印的项目, 根据系统提示进行数据打印输出。

附 录 C
(规范性附录)
试样制备的标准偏差

C.1 范围

本附录规定测定试样制备的精密度的测试方法。

C.2 测试方法

选择两种铁矿石,每种矿石按规定的熔融片制样方法重复制备 5 个熔融样片。对每个熔融样片测量 FeK_α 荧光强度,每个样片至少累积 4×10⁶ 计数。反复这种测量 5 次,每次测量重新装放样片,按表 C.1 格式整理数据。

表 C.1 试样制备精密度测量结果记录举例

试 样	测 量						
	1	2	3	4	5	平均	变动范围
1	41 502	41 485	41 511	41 498	41 492	41 498	26
2	41 505	41 501	41 497	41 513	41 537	41 510	40
3	41 470	41 455	41 459	41 409	41 453	41 449	61
4	41 526	41 545	41 558	41 517	41 565	41 542	48
5	41 500	41 532	41 517	41 494	41 508	41 510	38

注：测量单位可以是计数、计数率或固定计数的时间。

C.3 结果评价

根据下列公式计算试样制备的标准偏差 S_p 和变异系数 S_r 。

$$S_p = \sqrt{\left(\frac{R}{2.33}\right)^2 - \frac{1}{5}\left(\frac{\bar{R}}{2.33}\right)^2} \dots\dots\dots (C.1)$$

$$S_r = \frac{S_p}{\bar{X}} \times 100 \dots\dots\dots (C.2)$$

- 式中：
- \bar{X} ——5 次平均读数的平均值；
 - \bar{R} ——5 个熔片测量 5 次的变动范围读数的平均值；
 - R ——5 个熔片测量 5 次数据的各自平均值之间的变动范围；
 - S_p ——试样制备的标准偏差；
 - S_r ——试样制备的变异系数。

如果 $S_r > 0.2\%$, 需再次测量该试样。如果 S_r 还是大于 0.2% , 那么制备并测量另一组 5 个试样, 反复进行这样的操作直到 S_r 确实小于 0.2% 为止。

举例:

利用表 C.1 中所列的值, 计算: \bar{X} 、 \bar{R} 、 R 、 S_p 、 S_r 值如下:

$$\bar{X} = 41\ 502$$

$$\bar{R} = 43$$

$$R = 93$$

$$S_p = 39.13$$

$$S_r = 0.094\%$$

因为 S_r 小于 0.2% , 试样制备的精密度是满意的, 可以开始对实际试样进行测量。



附 录 D
(资料性附录)
“自洽校正程序”源程序

D.1 范围

本附录列出“自洽校正程序”源程序

D.2 “自洽校正程序”源程序

* * 在 Microsoft Visual FoxPro6.0 下运行。

```

SET TALK OFF
SET STAT OFF
SET PROC TO C:\TK\TK. PRG
DO WHILE. T.
SET COLOR TO RG+/B, R/W,N
@1,0 CLEAR
@4,26 SAY '自洽校正运算程序'
@5, 26 SAY'_____',
SET COLOR TO 0/4
    SET COLOR TO 0/0
    @8,26 CLEAR TO 16,47
    SET COLOR TO 7+/4
    @6,23 TO 16,48 DOUB
    @7,25 CLEAR TO 15,46
    SET COLOR TO 7+/1
    set message to 24 center
    @7,26 PROMPT"1.... 系数计算程序"MESSAGE SPACE(25)+"计算元素间校正系数"
    @9,26 PROMPT"2.... 含量计算程序"MESSAGE SPACE(25)+"计算未知试样含量"
    @11,26 PROMPT"3.... 打印程序"MESSAGE SPACE(25)+"打印计算结果"
    @13,26 PROM"0.... 退出"MESSAGE SPACE(25)+"退出运算程序"
    MENU TO AA
DO CASE
    CASE AA=4
        SET TALK ON
        SET STAT ON
        CLOS ALL
        EXIT
    CASE AA=1
        DO XSJS
    CASE AA=2
        DO HLJS

```

CASE AA=3

DO DY

ENDCASE

ENDDO

RETURN

* * * * 计算元素间校正系数

PROC XSJS

DO WHILE. T.

SET COLOR TO RG+/B,R/W,N

@1,0 CLEAR

@4,26 SAY'自洽校正系数计算程序'

@5,26 SAY'_____'

SET COLOR TO 0/4

SET COLOR TO 0/0

@8,26 CLEAR TO 16,47

SET COLOR TO 7+/4

@6,23 TO 16,48 DOUB

@7,25 CLEAR TO 15,46

SET COLOR TO 7+/1

SET COLOR TO 7+/1/1

@7,26 PROMPT"1... 测量成分登记"MESSAGE SPACE (25)+"登记标准样片 S 片的成分及各校正样片的加入量"

@9,26 PROMPT"2.... 标准强度登记"MESSAGE SPACE (25)+"登记标准样片 S 片及各校正样片的强度"

@11,26 PROMPT"3.... 校正系数计算"MESSAGE SPACE (25)+"计算各元素间校正系数"

@13,26 PROM"0.... 退出"MESSAGE SPACE (25)+"返回上一级目录"

MENU TO B

DO CASE

CASE B=4

EXIT

CASE B=1

DO DJZF

CASE B=2

DO BZQD

CASE B=3

DO JSXs

ENDCASE

ENDDO

RETURN

* * * * * 计算未知试样含量

PROC HLJS

DO WHILE. T.

SET COLOR TO RG+/B,R/W,N

@1,0 CLEAR

@4,26 SAY'计算未知样品含量'

@5,26 SAY' _____',

SET COLOR TO 0/4

SET COLOR TO 0/0

@8,26 CLEAR TO 18,47

SET COLOR TO 7+/4

@6,23 TO 18,48 DOUB

@7,25 CLEAR TO 17,46

SET COLOR TO 7+/1

SET COLOR TO 7+/1/1

@7,26 PROMPT"1.... 登记空白强度"SPACE(25)+"将漂移校正后空白样片强度录入"

@9,26 PROMPT"2... 修改化学补正值"SPACE(25)+"手工校正分析结果的系统差"

@11,26 PROMPT"3.... 登记荧光强度"SPACE(25)+"将漂移校正后的未知样片强度录入"

@13,26 PROMPT"4.... 迭代计算含量"SPACE(25)+"经迭代计算出未知样品的含量"

@15,26 PROMPT"0.... 退出"SPACE(25)+"返回上一级目录"

MENU TO C

DO CASE

CASE C=5

EXIT

CASE C=1

DO KBQD

CASE C=2

DO HXBZ

CASE C=3

DO YGQD

CASE C=4

DO DDJS

ENDCASE

ENDDO

RETURN

* * * * * 数据打印程序

PROC DY

DO WHILE. T.

SET COLOR TO RG+/B,R/W,N

@1,0 CLEAR

@4,26 SAY'数据打印系统'

@5,26 SAY' _____',

SET COLOR TO 0/4

SET COLOR TO 0/0

@8,26 CLEAR TO 16,47

```

SET COLOR TO 7+/4
@6,23 TO 16,48 DOUB
@7,25 CLEAR TO 15,46
SET COLOR TO 7+/1
SET COLOR TO 7+/1/1
@7.27 PROMPT"1..打印组分强度"MESSAGE SPAC(25)+"打印人工混合物组分、配比及强度"
@9,27 PROMPT"2..打印校正系数"MESSAGE SPAC(25)+"打印测量组分及  $\alpha$  系数"
@11,27 PROMPT"3..打印样品含量"MESSAGE SPAC(25)+"打印未知样品迭代计算含量"
@13,27 PROM "0..退出"MESSAGE SPAC(25)+"返回上一级目录"
SET MESS TO 20
MENU TO D
DO CASE
CASE D=4
EXIT
CASE D=1
DO DY1
CASE D=2
DO DY2
CASE D=3
DO DY3
ENDCASE
ENDDO
RETURN

```

* * 登记 S 片成分及其加入量

```
PROC DJZF
```

```
DIME JL(10),S(10),PB(10),DN(10,10)
```

```
STOR 0 TO JL,S,PB,DN
```

```
CLEA
```

```
@4,20 SAY"登记标准样品(S)配比及各组分加入量(1-X)"
```

```
@5,20 SAY"
```

```

@6,0 SAY'
@7,0 SAY' 组分 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
@8,0 SAY'
@9,0 SAY' 配比 |
@10,0 SAY'
@11,0 SAY' S 量 |
@12,0 SAY'
@13,0 SAY' 1-X |
@14,0 SAY'

```

```
@15,6 CLEA TO 16,68
```

```
SET COLO TO 0/2
```

```
@15,8 SAY'1---Fe;2---Si;3---Ca;4---Mg;5---Al;6---Ti;'
```

```

@16,8 SAY'7---Mn;8---P;9---Ba;'
SET COLO TO 7+/1
A=8
B=1
    DO WHIL B<=9
    @7,A GET PB(B) PICT'9.999'
    B=B+1
    A=A+6
    ENDDO
A=8
B=1
    DO WHIL B<=9
    @9,A GET S(B) PICT'9.99'
    B=B+1
    A=A+6
    ENDDO
READ
A=1
    DO WHIL A<=9
    JL(A)=1-S(A)
    A=A+1
    ENDDO
A=8
B=1
    DO WHIL B<=9
    @11,A SAY STR(JL(B),4,2)
    B=B+1
    A=A+6
    ENDDO
A=1
    DO WHIL A<=9
    B=1
    DO WHIL B<=9
    DN(A,B)=PB(B)*S(A)
    IF A=B
    DN(A,B)=S(B)*PB(B)+JL(B)
    ENDIF
    B=B+1
    ENDDO
    A=A+1
    ENDDO

```



* * 登记标准样品测量组分和配比

```
USE C:\tk\ZFPB
dele all
pack
@20,0 SAY''
@22,0 CLEA TO 24,80
D= ''
@22,0 SAY'结果是否存盘,存盘-Y,不存盘按任意键'GET D PICT'X'
READ
IF D= 'Y'. OR. D= 'y'
APPE BLAN
GATH FROM PB(9)
A=1
    DO WHIL A<=9
    APPE BLAN
    REPL fe WITH DN(A,1),si WITH DN(A,2),ca WITH DN(A,3)
    REPL mg WITH DN(A,4),al WITH DN(A,5),ti WITH DN(A,6)
    REPL mn WITH DN(A,7),p WITH DN(A,8)
    REPL ba WITH DN (A,9)
    REPL S_X WITH S(A),I_X WITH JL(A)
    A=A+ 1
    ENDDO
ENDIF
BROW
USE
RETU
```

* * * 登记标准样品测量强度

```
proc bzqd
USE C:\tk\BZQD
BROW
USE
Retu
```

* * * 校正系数计算

```
proc jsxs
CLEA
SELE I
USE C:\tk\ZFPB
@9,22 TO 11,50 DOUB
@10,24 SAY"系统正在进行计算,请等待!"
DIME X (13),JR (13),QD(12,9),R(9),axs(11,9),C(13),KK(9)
DIME BQD(9),AB(11),Y(9)
STOR 0 TO X,JR,QD,R,axs,C,KK,BQD,AB,Y
```

```

GO TOP
SCAT TO C(9)
  A=1


  do while not eof()
    X(A)=S_X
    JR (A) =I_X
    SKIP
    A=A+1
  ENDDO
SELE 2
USE C:\tk\BZQD
GO TOP
A=1
  DO WHIL. NOT. EOF()
  SCAT TO BQD(9)
B=1
  DO WHIL B<=9
  QD(A,B)=BQD (B)
  B=B+1
  ENDDO
  SKIP
  A=A+1
  ENDDO
USE
A=1
  DO WHIL A<=9
KK (A)=X(A+1)/JR(A+1) * (QD(1,A)/QD (A+1,A) * (X(A+1) * C(A)+JR(A+1) )/
  X(A+1)/C(A)-1)
  A=A+1
  ENDDO
A=1
  DO WHIL A<=9
B=1
  DO WHIL B<=9
  axs(B,A)=(X(B+1)/JR(B+1) * (QD(1,A)/QD(B+1,A)-1))/KK(A)-1
  IF A=B
  axs(A,B) =0
  ENDIF
  B=B+1
  ENDDO
  A=A+1
  ENDDO

```

```
a=1
do while a<=9
R(a)=C(a)/(1+axs(1,a)*C(1)+axs(2,a)*C(2)+axs(3,a)*C(3)+axs(4,a)*C(4)+axs(5,a)
    *C(5)+axs(6,a)*C(6)+axs(7,a)*C(7)+axs(8,a)*C(8)+axs(9,a)*C(9))
a=a+1
enddo
USE C:\tk\XSK
dele all
pack
CLEA
A=1
DO WHIL A<=9
APPE BLAN
B=1
DO WHIL B<=9
AB(B)=axs(B,A)
B=B+1
ENDDO
GATH FROM AB(9)
REPL SND WITH R(A)
A=A+1
ENDDO
use
RETU

* * 登记空白强度值
PROC KBQD
USE C:\TK\KBQDK
BROW
USE
RETU
* * 修改化学补正值
proc HXBZ
use c:\tk\HXBZ
BROW
use
retu

* * 登记荧光强度
proc ygqd
USE C:\tk\WZQD
APPE BLAN
BROW
```




```

DELE for fe=0
PACK
USE C:\TK\KBQDK
DIME KBZ(9)
KBZ=0
SCAT TO KBZ(9)
USE C:\tk\WZQD
repl ALL fe WITH fe-KBZ(1),si WITH si-KBZ(2),ca WITH ca-KBZ(3),mg WITH mg-KBZ(4) for
kb='Y'. or. kb='y'
REPL ALL al WITH al-KBZ(5),ti WITH ti-KBZ(6),mn WITH mn-KBZ(7),p WITH p-KBZ(8),ba
WITH ba-KBZ(9)for kb='Y'. or. kb='y'
REPL ALL KB WITH'N'
USE
RETU

```

* * 迭代计算含量

```

proc ddjs
USE C:\tk\BZQD
DIME SQD(9)
STORE 0 TO SQD
GO TOP
SCAT TO SQD(9)
USE C:\tk\XSK
DIME RRR(10),RR(9,10),DD(6,9)
STORE 0 TO RRR,RR,HL,SHL
GO TOP
A=1
    DO WHILE. NOT. EOF ()
        SCAT TO RRR(10)
B=1
    DO WHILE B<=10
        RR(A,B)=RRR(B)
        B=B+1
    ENDDO
    SKIP
    A=A+1
    ENDDO
DIME ZF(9)
STORE"      "TO ZF
ZF(1)='Fe'
ZF(2)='Si'
ZF(3)='Ca'
ZF(4)='Mg'

```



```

ZF(5)='Al'
ZF(6)='Ti'
ZF(7)='Mn'
ZF(8)='P'
ZF(9)='Ba'
C=0
CLEAR
@10,8 say'请输入欲计算起始序号'GET C_PICT'9999'
READ
STOR 0 TO I
sele 1
USE C:\TK\HXBZ
DIME HXBZ(9)
STOR 0 TO HXBZ
SCAT TO HXBZ(9)
USE C:\tk\WZQD
COUNT TO I FOR NO>=C
DIME WQ(10),WQD(I,9),HL(I,10),SHL(I,10),PM(I),RQ(I)
STOR 0 TO WQ,WQD,HL,SHL,HXBZ
STOR'      'TO PM
clea
Y=1
GO C
    do while. not. eof()
        SCAT FIEL fe,si,ca,mg,al,ti,mn,p,ba ,ss TO WQ(10)
        PM(Y) =NAME
        RQ(Y) =DTC(DATE)
B=1
    DO WHILE B<=9
        if wq(B) <0
            WQ(B)=0
        endif
        WQD(Y,B) =WQ(B) * WQ(10)
        B=B+1
    ENDDO
B=1
    DO WHILE B<=9
        SHL(Y,B)=WQD(Y,B)/SQD(B) * RR(B,10)
        B=B+1
    ENDDO
B= 1
    DO WHILE B<=9

```

```

DD(1,B)=SHL(Y,B)*(1+SHL(Y,1)*RR(B,1)+SHL(Y,2)*RR(B,2)+SHL(Y,3)*RR(B,
3)+SHL(Y,4)*RR(B,4)+SHL(Y,5)*RR(B,5)+SHL(Y,6)*RR(B,6)+SHL(Y,7)
*RR(B,7)+SHL(Y,8)*RR(B,8)+SHL(Y,9)*RR(B,9))
B=B+1
ENDDO
A=2
DO WHILE A<=6

B=1
DO WHILE B<=9

DD(A,B)=SHL(Y,B)*(1+DD(A-1,1)*RR(B,1)+DD(A-1,2)*RR(B,2)+DD(A-1,3)*
RR(B,3)+DD(A-1,4)*RR(B,4)+DD(A-1,5)*RR(B,5)+DD(A-1,6)*RR(B,6)+
DD(A-1,7)*RR(B,7)+DD(A-1,8)*RR(B,8)+DD(A-1,9)*RR(B,9))
B=B+1
ENDDO
A=A+1
ENDDO

Z=6
CLEA
A=1
DO WHILE A<=9
HL(Y,A)=DD(6,A)*100
A=A+1
ENDDO
SELE 2
USE C:\tk\HLK
GO BOTT
APPE BLAN
DIME HANL(10)
STOR 0 TO HANL
A=1
DO WHILE A<=10
HANL(A)=HL(Y,A)
A=A+1
ENDDO
GATH FROM HANL(10)
REPL NAME WITH PM(Y),DATE WITH CTOD(RQ(Y))
REPL fe WITH HL(Y,1)*0.6994+HXBZ(1),si WITH HL(Y,2)*.4674+HXBZ(2),ca WITH
HL(Y,3)*.7147+HXBZ(3),mg WITH HL(Y,4)*.6031+HXBZ(4),al WITH HL(Y,5)*.
5293+HXBZ(5)
REPL ti WITH HL(Y,6)*.5995+HXBZ(6),mn WITH HL(Y,7)*.7203+HXBZ(7),p WITH
HL(Y,8)*0.4364+HXBZ(8),ba WITH HL(Y,9)*.8957+HXBZ(9)
Y=Y+1

```

```
sele 1
skip
ENDDO
CLOS ALL
```

```
E= ''
@20,8 SAY'此结果是否录入总库?'GET E PICT'X'
READ
IF E='Y'. OR. E='y'
USE C:\TK\HLZK
APPE FROM C:\TK\HLK
brow fiel NAME,date,fe,si,ca,mg,al,ti,mn,p,ba
ENDIF
USE C:\TK\HLK
clea
dele all
pack
clea
SELE 1
use
sele 2
use
CLEA
RETL
```

```
* * 打印组分强度
proc dy 1
clear
E= ''
@10,8 SAY'是否要打印人工混合物组分,配比及强度?'GET E PICT'X'
READ
IF E='Y'. OR. E='y'
use c:\tk\zfpb
set talk off
list to prin
set talk on
endif
use
retu
```

```
* * 打印校正系数
proc dy2
clear
E= ''
```

@10,8 SAY'是否要打印 α 系数?'GET E PICT'X'

READ

IF E='Y'. OR. E='y'

use e:\tk\xsk

set talk off

list to prin

set talk on

endif

use

retu

* * 打印未知样品含量

proc dy3

clear

E=' '

@10,8 SAY'是否要打印未知样品迭代计算含量?'GET E PICT'X'

READ

IF E='Y'. OR. E='y'

use c:\tk\hlzk

clear

E=' '

@10,8 SAY'请输入要打印未知样品日期'GET E PICT'XX/XX/XX'

READ

set talk off

list to prin for date=ctod(e)

set talk on

endif

use

retu



中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
铁矿石 钙、硅、镁、钛、磷、锰、铝和钡
含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法
GB/T 6730.62—2005

*

中国标准出版社出版发行
北京西城区复兴门外三里河北街 16 号
邮政编码:100045

<http://www.spc.net.cn>

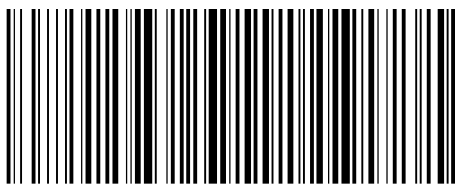
电话:63787337、63787447

2005 年 11 月第一版 2005 年 11 月电子版制作

*

书号: 155066 · 1-26652

版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 6730.62—2005