

ICS 27.100

D 21

备案号: 57173-2017

DL

中华人民共和国电力行业标准

DL/T 1037 — 2016

代替 DL/T 1037 — 2007

煤灰成分分析方法

Standard test method for major and minor elements in coal ash

2016-12-05 发布

2017-05-01 实施

国家能源局 发布

目 次

前言..... II

1 范围..... 1

2 规范性引用文件 1

3 总则..... 1

4 煤灰样品的准备、熔融和溶解 1

5 常量分析方法测定硅、铁、铝、钛、钙、镁..... 3

6 半微量分析方法（分光光度法）测定硅、钛、磷..... 10

7 煤灰中三氧化硫的测定..... 11

8 煤灰中氧化钾、氧化钠的测定（火焰光度法） 11

9 原子吸收分光光度法（酸熔法）测定煤灰中钾、钠、铁、钙、镁、锰..... 11

10 原子吸收分光光度法（四硼酸锂碱熔法）测定煤灰中钾、钠、铁、钙、镁、锰、铝、钛、硅..... 11

11 原子发射光谱法测定煤灰中钾、钠、铁、钙、镁、锰、铝、钛、磷、硅、硫 15

12 X 射线荧光光谱法测定煤灰中硅、铝、铁、钙、镁、钠、钾、钛、硫、磷 18

附录 A（资料性附录） 标准储备溶液的配制方法..... 22

附录 B（资料性附录） 原子发射光谱法测定各元素的分析波长..... 24

附录 C（资料性附录） 波长色散型 X 射线荧光光谱法仪器测量条件 25

DL / T 1037 — 2016

前 言

本标准根据 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》的要求编制。

本标准与 DL/T 1037—2007《煤灰成分分析方法》相比，主要变化如下：

——修改原子吸收分光光度法（四硼酸锂碱熔法）中标准工作溶液、混合标准系列溶液的配制方法、组成及浓度。

——修改原子发射光谱法中标准工作溶液、混合标准系列溶液的配制方法、组成及浓度。

——增加 X 射线荧光光谱法测定煤灰中硅、铝、铁、钙、镁、硫、钛、钾、钠、磷。

本标准由中国电力企业联合会提出。

本标准由电力行业电厂化学标准化技术委员会归口。

本标准主要起草单位：西安热工研究院有限公司、江苏方天电力技术有限公司、华电电力科学研究院、华北电力科学研究院有限公司、国网新疆电力公司电力科学研究院。

本标准主要起草人：杜晓光、吴锁贞、李小江、孙钊、卢远梅、吴颖庆、程健林。

本标准 2007 年第一次发布，本次为第一次修订。

本标准由电力行业电厂化学标准化技术委员会负责解释。

本标准在执行过程中的意见或建议反馈至中国电力企业联合会标准化管理中心（北京市白广路二条一号，100761）。

煤灰成分分析方法

1 范围

本标准规定了煤（焦炭）灰成分的分析方法。

本标准适用于测定煤（焦炭）灰及电站锅炉的飞灰和炉渣中的二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁、氧化钙、氧化镁、氧化钠、氧化钾、二氧化钛、三氧化硫、二氧化锰、五氧化二磷的含量。

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 212 煤的工业分析方法

GB/T 475 商品煤样人工采取

GB/T 1574 煤灰成分分析方法

GB/T 6003.1 金属丝编制网试验筛

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

DL/T 567.1 火电厂燃料试验方法一般规定

DL/T 567.3 飞灰和炉渣样品的采集和制备

DL/T 567.6 飞灰和炉渣可燃物测定方法

DL/T 567.7 灰及渣中硫的测定和燃煤可燃硫的计算

3 总则

3.1 煤灰成分分析方法按照试样称量的多少分为常量法和半微量法。常量法包括重量分析法、容量（滴定）分析法及 X 射线荧光光谱法；半微量法包括分光光度法、原子吸收分光光度法及原子发射光谱法。

3.2 原子吸收分光光度法适用于煤（焦炭）灰中的钾、钠、铁、钙、镁、锰、铝、钛、硅的快速测定。

3.3 原子发射光谱法适用于煤（焦炭）灰中的钾、钠、铁、钙、镁、锰、铝、钛、硅、硫、磷的快速测定。

3.4 X 射线荧光光谱法适用于煤（焦炭）灰中的硅、铝、铁、钙、镁、硫、钛、钾、钠、磷的快速测定。

3.5 本标准除另有说明，在分析中均使用分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的二级以上分析实验室用水。

4 煤灰样品的准备、熔融和溶解

4.1 仪器设备

4.1.1 高温炉（马弗炉或箱型电炉）：带有控温装置，能升温至 1200℃，并可在 815℃±10℃保持恒定，炉膛应具有相应的恒温区。

4.1.2 电子天平：量程为 0g~50g，分辨率 0.0001g。

4.1.3 试验筛：直径为 200mm 的金属网孔试验筛（符合 GB/T 6003.1 中规定），孔径为 0.071mm。

4.1.4 玛瑙研钵：口径为 5cm~10cm。

DL/T 1037—2016

4.1.5 银坩埚（带盖）：容量为 30mL。

4.1.6 铂金坩埚（带盖）：容量为 30mL。

4.1.7 聚四氟乙烯坩埚：容量为 30mL。

4.1.8 电热板：带有控温装置，能升温至 300℃，并在某温度保持恒定。

4.1.9 电热搅拌器：工作温度最高可至 200℃，并配有聚四氟乙烯材料包裹的磁力搅拌子。

4.1.10 塑料容量瓶：容量为 100、200mL。

4.2 试剂

4.2.1 氢氧化钠：分析纯。

4.2.2 盐酸：分析纯。

4.2.3 硝酸：分析纯。

4.2.4 硫酸：分析纯。

4.2.5 高氯酸：分析纯。

4.2.6 氢氟酸：分析纯。

4.2.7 95%乙醇或无水乙醇。

4.2.8 盐酸溶液：体积比为（1+1）。

4.2.9 硝酸溶液：体积分数为 5%。

4.2.10 盐酸溶液：体积分数为 2%。

4.2.11 硫酸溶液： $c_{1/2H_2SO_4} = 0.2\text{mol/L}$ 。

4.2.12 四硼酸锂（ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ）：分析纯。

4.3 煤灰样品准备方法

4.3.1 根据灰分产率的大小取 5g~30g 分析试样、飞灰或炉渣样按 GB/T 212 中灰分的测定方法进行灰化，其灰量应不少于 1.5g~2g。将上述灰样置于玛瑙研钵中研细，使之全部通过孔径 71μm 试验筛，然后放入灰皿内，于 815℃±10℃的高温炉灼烧 1h，取出在空气中冷却 5min，放入干燥器中冷却至室温后称量，再进行检查性灼烧，直至恒重，装入磨口瓶中。

4.3.2 对于存放的灰样，在熔（溶）样前，应在 815℃±10℃的高温炉中重新灼烧 1h，直至恒重。称样前应充分混合。

4.3.3 对于飞灰、炉渣样品，在进行成分分析的同时，应按 DL/T 567.6 中规定的方法测定其水分、灼烧减量。

4.4 熔融和溶解方法

4.4.1 氢氟酸-高氯酸酸溶法：此方法适用于原子吸收分光光度法（空气-乙炔火焰法）测定煤灰中钾、钠、铁、钙、镁、锰，分光光度法测定煤灰中磷。称取灰样 $0.1\text{g} \pm 0.01\text{g}$ ，精确至 0.0002g，于聚四氟乙烯坩埚中，用水润湿，加 2mL 高氯酸、10mL 氢氟酸，置于电热板上缓缓加热（温度不高于 250℃），蒸至白烟基本冒尽，取下坩埚，稍冷，加入（1+1）盐酸 10mL、水 10mL，再放在电热板上加热至近沸并保持 2min，取下坩埚，用热水将坩埚中的灰样溶液移入 100mL 塑料容量瓶中，冷置室温，加水稀释至刻度，摇匀，供分析用。

4.4.2 氢氟酸-硫酸酸溶法：此方法适用于分光光度法测定煤灰中磷，火焰光度法测定煤灰中钾、钠。称取灰样 $0.2\text{g} \pm 0.01\text{g}$ ，精确至 0.0002g，于聚四氟乙烯坩埚中，加 10mL 氢氟酸、0.5mL 硫酸，于通风橱内，在电热板上低温缓缓加热，蒸至近干，再升高温度继续加热至白烟基本冒尽，溶液蒸至干涸但不焦黑为止。取下坩埚，稍冷，用热水将坩埚中的熔融物洗入 100mL 烧杯中，加硫酸溶液 20mL 和适量水，加热至盐类溶解，冷至室温，移入 200mL 塑料容量瓶中，并用水稀释至刻度，摇匀，澄清后

备用。

4.4.3 四硼酸锂碱熔法：此方法适用于原子吸收分光光度法（空气-乙炔火焰法及一氧化二氮-乙炔火焰法）及原子发射光谱法。称取灰样 $0.1\text{g} \pm 0.01\text{g}$ ，精确至 0.0002g ，于铂金坩埚中，将 0.5g 四硼酸锂的一部分加入并用铂丝混合均匀，再把剩余的另一部分盖到混合物上。然后将铂金坩埚放在硅质或其他难熔物质制作的托盘上，放入预先升温至 1000°C 马弗炉中，并保持 20min ，直至熔融物清澈透明。期间使用镶有铂金的坩埚钳轻摇坩埚内熔融物使之完全熔解。取出后冷却至室温。仔细擦拭铂金坩埚底部及外侧以防止污染；然后将其放入 250mL 烧杯中，放入外包聚四氟乙烯的磁转子于铂金坩埚，加入 50mL （5+95）硝酸溶液于坩埚中，放在加热搅拌器上，保持近沸约 30min 并持续搅拌。从加热搅拌器上取下后冷却至室温。将溶液移入 100mL 塑料容量瓶中，用少量水清洗铂金坩埚和烧杯并移入塑料容量瓶中，用水定容，供分析用。

4.4.4 氢氧化钠碱熔法：此方法适用于常量分析法。称取灰样 $0.5\text{g} \pm 0.02\text{g}$ ，精确至 0.0002g ，于银坩埚，用几滴乙醇润湿，加入氢氧化钠 4g ，盖上盖，放入高温炉，在 $1\text{h} \sim 1.5\text{h}$ 内将炉温从室温缓慢升至 $650^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ ，熔融 $15\text{min} \sim 20\text{min}$ 。取出坩埚，用水激冷后，擦净坩埚外壁，平放于 250mL 烧杯中，加入约 150mL 沸水，立即盖上表面皿，待剧烈反应停止后，用少量（1:1）盐酸溶液和热水交替清洗坩埚和坩埚盖，此时溶液体积约为 180mL 。在不断搅拌下，迅速加入盐酸 20mL ，于电炉上微沸约 1min ，取下，迅速冷至室温，移入 250mL 容量瓶中，并稀释至刻度，摇匀，然后储存于塑料瓶，供分析用。

4.4.5 空白溶液：除不加入样品外，其他步骤同样品熔解方法，得到相对应的空白溶液。

5 常量分析方法测定硅、铁、铝、钛、钙、镁

5.1 二氧化硅的测定

5.1.1 动物胶凝聚重量法

参见 GB/T 1574 中规定。

5.1.2 氟硅酸钾容量法

5.1.2.1 方法提要

硅酸盐在强酸溶液中有过量的氟离子和钾离子存在时，能与氟离子作用形成氟硅酸离子（ SiF_6^{2-} ），再与钾离子作用生成氟硅酸钾（ K_2SiF_6 ）沉淀，该沉淀在热水中水解并产生氢氟酸，用氢氧化钠标准溶液滴定，求得样品中二氧化硅的含量。

5.1.2.2 试剂

5.1.2.2.1 硝酸：分析纯。

5.1.2.2.2 固体氯化钾：分析纯。

5.1.2.2.3 氟化钾溶液（ 150.0g/L ）：称取 15g 氟化钾（ $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）溶解于 80mL 水中，加浓硝酸 20mL 。加固体氯化钾至饱和，搅拌并放置 0.5h 后，用快速滤纸过滤于塑料瓶中备用（滤纸不必洗涤），此溶液现配现用。

5.1.2.2.4 氯化钾溶液（ 50.0g/L ）：称取 5g 氯化钾溶解于 100mL 水中。

5.1.2.2.5 95%乙醇或无水乙醇。

5.1.2.2.6 氯化钾乙醇溶液（ 50.0g/L ）：称取 5g 氯化钾溶解于 50mL 水中，加入 50mL 95%乙醇溶液，混匀。

DL/T 1037—2016

5.1.2.2.7 酚酞指示剂溶液 (10.0g/L): 称取 1g 酚酞溶于 100mL 无水乙醇中。

5.1.2.2.8 氢氧化钠标准溶液 (0.15mol/L):

- a) 配制方法: 将 6g 氢氧化钠溶于 1000mL 水中, 充分摇匀, 储存于带胶塞 (装有钠石灰干燥管) 的硬质玻璃瓶或塑料瓶中。
- b) 标定方法: 称取 0.8g 苯二甲酸氢钾置于 400mL 烧杯中, 加入 150mL 新煮沸过的冷水 (该冷水用氢氧化钠溶液中和至呈微红色), 使其溶解, 然后加入 5 滴~6 滴酚酞指示剂溶液 (10.0g/L), 以氢氧化钠标准溶液滴定至微红色。
- c) 氢氧化钠标准溶液对二氧化硅的滴定度按式 (1) 计算:

$$T_{\text{SiO}_2/\text{NaOH}} = \frac{m \times 60.08 \times 1000}{V \times 204.2 \times 4} \quad (1)$$

式中:

$T_{\text{SiO}_2/\text{NaOH}}$ ——氢氧化钠标准溶液对二氧化硅的滴定度, mg/mL;

m ——苯二甲酸氢钾的质量, g;

V ——滴定时消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

60.08——二氧化硅的摩尔质量, g;

204.2——苯二甲酸氢钾的摩尔质量, g;

4——氢氟酸与氟硅酸钾的转换系数。

5.1.2.3 仪器设备

5.1.2.3.1 烧杯: 400mL 玻璃烧杯、300mL 塑料烧杯, 数量若干。

5.1.2.3.2 玻璃棒、塑料棒若干。

5.1.2.4 分析步骤

吸取按 4.4.4 条制取的试液 20mL, 置于 300mL 塑料杯中, 加入 5mL 浓硝酸, 冷却。加 5mL 氟化钾溶液 (150.0g/L), 搅拌。然后加入固体氯化钾, 并不断搅拌至氯化钾饱和析出, 冷却并放置 15min。用快速滤纸过滤, 塑料杯与沉淀用氯化钾溶液 (50.0g/L) 洗涤 3 次~5 次。将滤纸取出置于原塑料杯中, 沿杯壁加入 10mL 氯化钾乙醇溶液 (50.0g/L) 和 1mL 酚酞指示剂 (10.0g/L), 仔细搅碎滤纸, 用滴管缓慢滴加 0.15mol/L 氢氧化钠溶液中和未洗净的酸直至滤纸和沉淀出现微红色, 加 200mL 沸水 (沸水应预先用氢氧化钠溶液中和至酚酞变微红), 立即用 0.15mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至溶液刚出现微红色即为终点, 记下消耗 0.15mol/L 氢氧化钠标准溶液体积 V 。

5.1.2.5 结果计算

二氧化硅含量 (%) 按式 (2) 计算:

$$\omega_{\text{SiO}_2} = \frac{T_{\text{SiO}_2/\text{NaOH}} \times V \times 12.5}{m \times 1000} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

V ——滴定时消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

12.5——全部试液与所分取试液的体积比;

m ——灰样的质量, g。

5.1.2.6 精密度

二氧化硅测定的精密度见表 1。

表 1 二氧化硅测定的精密度

含量 %	重复性限 r %	再现性临界差 R %
≤ 60.00	1.00	2.00
> 60.00	1.20	2.50

5.2 氧化铁的测定〔乙二胺四乙酸（EDTA）容量法〕

5.2.1 方法提要

溶液在 $\text{pH}=1.8\sim 2.0$ 的条件下，以磺基水杨酸为指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定。

5.2.2 试剂

5.2.2.1 磺基水杨酸钠溶液（100.0g/L）：称取 10 克磺基水杨酸钠溶于 100mL 水中。

5.2.2.2 氨水（1:1）：将氨水与等体积的水混合。

5.2.2.3 钙黄绿素-百里酚酞混合指示剂：称取钙黄绿素 0.20g 和百里酚酞 0.16g，与预先在 110°C 烘干的分析纯氯化钾 10g 研磨均匀，装入磨口瓶中，存放于干燥器中备用。

5.2.2.4 氢氧化钾溶液（200.0g/L）：称取 200g 氢氧化钾溶解于 1000mL 水中。

5.2.2.5 碳酸钙标准溶液（2.4mg/mL）：准确称取 $0.6\text{g}\pm 0.0001\text{g}$ 优基纯或基准碳酸钙（预先在 $105^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ 烘过 2h），置于 200mL 烧杯中，加入 100mL 水，盖上表面皿，沿杯口滴加（1:1）盐酸至碳酸钙完全溶解，加热煮沸数分钟，待溶液冷却至室温，移入 250mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

5.2.2.6 EDTA 标准溶液（0.015mol/L）：

- 配制方法：称取 5.6 克乙二胺四乙酸二钠（ $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）置于 400mL 烧杯中，加水约 200mL，加热溶解，过滤。用水稀释至 1L。
- 标定方法：吸取 25mL 钙标准溶液，放入 400mL 烧杯中，加水至 200mL，加入少许钙黄绿素-百里酚酞混合指示剂，在搅拌下加入氢氧化钾溶液（200.0g/L）至出现绿色荧光后，再过量 5mL，于黑色底板上，以 0.015mol/L EDTA 标准溶液滴定至荧光消失，呈红色。
- EDTA 标准溶液对三氧化二铁的滴定度按式（3）计算：

$$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{cV_1}{V_2} \times \frac{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{2M_{\text{CaCO}_3}} = 0.7977 \times \frac{cV_1}{V_2} \quad (3)$$

式中：

$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——EDTA 标准溶液对三氧化二铁的滴定度，mg/mL；

c ——碳酸钙标准溶液的浓度，mg/mL；

V_1 ——吸取碳酸钙标准液的体积，mL；

V_2 ——滴定时消耗 EDTA 标准溶液的体积，mL；

$M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——三氧化二铁的分子量；

M_{CaCO_3} ——碳酸钙的分子量。

- EDTA 标准溶液对三氧化二铝的滴定度按式（4）计算：

$$T_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{cV_1}{V_2} \times \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2M_{\text{CaCO}_3}} = 0.5094 \times \frac{cV_1}{V_2} \quad (4)$$

DL / T 1037 — 2016

式中:

$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ —— EDTA 标准溶液对三氧化二铝的滴定度, mg/mL;

$M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ —— 三氧化二铝的分子量。

e) EDTA 标准溶液对二氧化钛的滴定度按式 (5) 计算:

$$T_{\text{TiO}_2} = \frac{cV_1}{V_2} \times \frac{M_{\text{TiO}_2}}{2M_{\text{CaCO}_3}} = 0.7981 \times \frac{cV_1}{V_2} \quad (5)$$

式中:

T_{TiO_2} —— EDTA 标准溶液对二氧化钛的滴定度, mg/mL;

M_{TiO_2} —— 二氧化钛的分子量。

f) EDTA 标准溶液对氧化钙的滴定度按式 (6) 计算:

$$T_{\text{CaO}} = \frac{cV_1}{V_2} \times \frac{M_{\text{CaO}}}{2M_{\text{CaCO}_3}} = 0.5603 \times \frac{cV_1}{V_2} \quad (6)$$

式中:

T_{CaO} —— EDTA 标准溶液对氧化钙的滴定度, mg/mL;

M_{CaO} —— 氧化钙的分子量。

g) EDTA 标准溶液对氧化镁的滴定度按式 (7) 计算:

$$T_{\text{MgO}} = \frac{cV_1}{V_2} \times \frac{M_{\text{MgO}}}{2M_{\text{CaCO}_3}} = 0.4028 \times \frac{cV_1}{V_2} \quad (7)$$

式中:

T_{MgO} —— EDTA 标准溶液对氧化镁的滴定度, mg/mL;

M_{MgO} —— 氧化镁的分子量。

5.2.3 分析步骤

吸取按 4.4.4 条制取的试液 20mL, 置于 400mL 烧杯中, 用水稀释至 100mL 左右, 用氨水 (1:1) 调节溶液 pH 至 2.0, 将溶液加热至 70℃, 加入 10 滴磺基水杨酸钠指示剂 (100.0g/L), 在不断搅拌下, 趁热用 0.15mol/L EDTA 标准溶液滴至呈亮黄色。

注 1: 铁含量比较低时为无色, 终点时溶液温度应在 60℃ 左右。

5.2.4 结果计算

三氧化二铁百分含量 (%) 按式 (8) 计算:

$$\omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times V \times 12.5}{m \times 1000} \times 100\% \quad (8)$$

式中:

V —— 滴定时消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL。

5.2.5 精密度

三氧化二铁测定的精密度见表 2。

表2 三氧化二铁测定的精密度

含量 %	重复性限 r %	再现性临界差 R %
≤ 5	0.3	0.6
$> 5 \sim 10$	0.4	0.8
> 10	0.5	1.0

5.3 氧化铝的测定

5.3.1 氟盐取代 EDTA 容量法

此方法适用于二氧化钛含量已知的情况。

参见 GB/T 1574 中的规定。

5.3.2 氧化铝与二氧化钛的联合测定法（EDTA-苦杏仁酸法）

5.3.2.1 方法提要

在 $\text{pH}=1.8 \sim 2.0$ 的条件下，以磺基水杨酸为指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定铁离子。在滴定后的溶液中加入对铝、钛离子过量的 EDTA 标准溶液，加热至 $70^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ ，调 pH 值至 3.5，将溶解煮沸。以 PAN 为指示剂，用硫酸铜标准溶液返滴过量的 EDTA。然后加入苦杏仁酸隐蔽钛离子，置换出的 EDTA 用硫酸铜标准溶液滴定。

5.3.2.2 试剂

5.3.2.2.1 苦杏仁酸溶液（100.0g/L）：称取 10 克苦杏仁酸溶解于 100mL 水中。用氨水（1:1）调 pH 至 4 左右。

5.3.2.2.2 醋酸-醋酸钠缓冲溶液（ $\text{pH}=4$ ）：称取 64g 无水醋酸钠溶于水中，加 160mL 冰醋酸，用水稀释至 1L，摇匀（用精密试纸检验）。

5.3.2.2.3 0.3% PAN 溶液：称取 0.3 克 PAN [1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚] 溶于 100mL 乙醇中。

5.3.2.2.4 EDTA 标准溶液（0.015mol/L）：配制方法、标定方法及滴定度计算方法见 5.2.2.6。

5.3.2.2.5 硫酸铜标准溶液（0.015mol/L）：

- 配制方法：将 3.7 克硫酸铜（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）溶于水中，加 5 滴硫酸（1:1），用水稀释至 1L，摇匀。
- EDTA 标准溶液与硫酸铜标准溶液体积比的测定：从滴定管中慢慢放出 10mL 0.015mol/L EDTA 标准溶液于 400mL 烧杯中，用水稀释至约 200mL，加 15mL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液（ $\text{pH}=4.2$ ）。然后加热至沸腾，取下稍冷，加几滴 0.3% PAN 溶液，用硫酸铜标准液滴定至亮紫色。
- EDTA 标准溶液与硫酸铜标准液体积比按式（9）计算：

$$K = \frac{V_1}{V_2} \quad (9)$$

式中：

K ——EDTA 标准溶液与硫酸铜标准溶液体积比，mL/mL；

V_1 ——加入的 EDTA 标准溶液的体积，mL；

V_2 ——滴定时消耗硫酸铜标准溶液的体积，mL。

5.3.2.3 分析步骤

在滴定铁后的溶液中，准确加入 0.015mol/L EDTA 标准溶液 10mL~25mL（对铝，钛含量而言）。

DL / T 1037 — 2016

三氧化二铁含量为 4%~8%时,加入 0.015mol/L EDTA 标准溶液 20mL~25mL;三氧化二铁含量为 8%~11%时,加入 0.015mol/L EDTA 标准溶液 17mL~20mL;三氧化二铁含量大于 11%时,则加入 0.015mol/L EDTA 标准溶液 10mL~15mL。加热至 60℃~70℃,用氨水(1:1)调节溶液 pH 为 3.5(用 pH 计测定)。加入 10mL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液(pH=4.2),煮沸 1min~2min,取下。冷却至 90℃,加入 3 滴~4 滴 0.3% PAN 溶液,用硫酸铜标准溶液滴定至溶液呈亮紫色(记下消耗硫酸铜标准溶液的体积 V_3)。然后加入 10mL 10%苦杏仁酸,继续加热煮沸约 1min,取下。冷却至 50℃左右,加入 1mL~2mL 95%乙醇,补加 1 滴 0.3% PAN 溶液,用硫酸铜标准溶液滴定至溶液呈亮紫色(记下消耗硫酸铜标准溶液的体积 V_4)。

注 2: 滴定终点判断时,如果加入的 0.015mol/L EDTA 标准过量较多或 PAN 溶液较少,则终点溶液颜色为蓝色或蓝紫色;如果加入的 0.015mol/L EDTA 标准过量较少或 PAN 溶液较多,则终点溶液颜色为红色。

5.3.2.4 结果计算

5.3.2.4.1 三氧化二铝百分含量(%)按式(10)计算:

$$\omega_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} [V - (V_3 + V_4) \times K] \times 12.5}{m \times 1000} \times 100\% \quad (10)$$

式中:

V ——加入过量 EDTA 标准溶液的体积, mL;

V_3 ——第 1 次滴定消耗硫酸铜标准溶液的体积, mL;

V_4 ——第 2 次滴定消耗硫酸铜标准溶液的体积, mL。

5.3.2.4.2 二氧化钛百分含量(%)按式(11)计算:

$$W_{\text{TiO}_2} = \frac{T_{\text{TiO}_2} \times V_4 \times K \times 12.5}{m \times 1000} \times 100\% \quad (11)$$

5.3.2.5 精密度

三氧化二铝、二氧化钛测定的精密度见表 3、表 4。

表 3 三氧化二铝测定的精密度

含量 %	重复性限 r %	再现性临界差 R %
≤ 20	0.40	0.80
> 20	0.50	1.00

表 4 二氧化钛测定的精密度

含量 %	重复性限 r %	再现性临界差 R %
≤ 1.00	0.10	0.20
> 1.00	0.20	0.40

5.4 氧化钙的测定(EDTA 容量法)

5.4.1 方法提要

以氟化钾、三乙醇胺掩蔽铁、铝、钛、锰等离子,在 $\text{pH} \geq 12.5$ 的条件下,以钙黄绿素-百里酚酞为

指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定。

5.4.2 试剂

5.4.2.1 氢氧化钾溶液 (200.0g/L)：称取 20g 氢氧化钾溶解于 100mL 水中，储于塑料瓶中。

5.4.2.2 氟化钾溶液 (20.0g/L)：称取 2g 氟化钾 ($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶解于 100mL 水中，保存于塑料瓶中（现配现用）。

5.4.2.3 三乙醇胺溶液 (1:2)：将 1 体积的三乙醇胺与 2 体积的水混合。

5.4.2.4 钙黄绿素—百里酚酞混合指示剂：称取钙黄绿素 0.20g 和百里酚酞 0.16g，与预先在 110℃ 烘干的氯化钾 10g 研磨均匀，装入磨口瓶中，存放于干燥器中备用。

5.4.2.5 EDTA 标准溶液 (0.015mol/L)：配制方法、标定方法及滴定度计算方法见 5.2.2.6。

5.4.3 分析步骤

用移液管吸取按 4.4.4 条制取的试液 10mL 注入 300mL 烧杯中，加入 5mL 氟化钾溶液 (20.0g/L)，摇匀并放置 2min 以上，加水稀释至约 100mL。然后加入 5mL 三乙醇胺溶液 (1:2)，摇匀后，加少许钙黄绿素-百里酚酞混合指示剂，在搅拌下加入氢氧化钾溶液 (200.0g/L) 至出现绿色荧光后，继续加氢氧化钾溶液 (200.0g/L) 使溶液 pH 值达到 13 以上（用 pH 计检验），于黑色底板上，立即用 EDTA 标准溶液滴定至溶液绿色荧光完全消失呈红色，即为终点，同时作空白试验。

5.4.4 结果计算

氧化钙含量 (%) 按式 (12) 计算：

$$\omega_{\text{CaO}} = \frac{T_{\text{CaO}} \times (V_1 - V_0) \times 25}{m \times 1000} \times 100\% \quad (12)$$

式中：

V_1 ——滴定钙消耗的 EDTA 标准溶液，mL；

V_0 ——空白试验时消耗的 EDTA 标准溶液，mL；

25——全部试液与所分取试液的体积比。

5.4.5 精密度

氧化钙测定的精密度表示见表 5。

表 5 氧化钙测定的精密度

含量 %	重复性限 r %	再现性临界差 R %
≤ 5	0.20	0.50
$> 5 \sim 10$	0.30	0.60
> 10	0.40	0.80

5.5 氧化镁的测定 (EDTA 容量法)

5.5.1 方法提要

以氟化钾、三乙醇胺、铜试剂掩蔽铁、铝、钛及微量的铅、锰等，在 $\text{pH} \geq 10$ 的氨性溶液中以酸性

DL/T 1037—2016

铬蓝 K-萘酚绿 B 为指示剂，以 EDTA 标准溶液滴定镁含量。

5.5.2 试剂

5.5.2.1 氟化钾溶液 (20.0g/L): 称取 2g 氟化钾 ($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶解于 100mL 水中，保存于塑料瓶中 (现配现用)。

5.5.2.2 三乙醇胺溶液 (1:2): 体积比为 1:2。

5.5.2.3 酸性铬兰 K-萘酚绿 B 混合指示剂: 称取 0.5g 酸性铬兰 K 和 1.25g 萘酚绿 B，与预先在约 110℃ 干燥过的氯化钾 25g 混合研细，装入磨口瓶中，存放于干燥器中。

5.5.2.4 铜试剂: 称取二乙基二硫代氨基甲酸钠 1.25g 溶于水，加氨水 (1:1) 5 滴，用水稀释至 25mL，以快速滤纸过滤后，存于棕色瓶中。

5.5.2.5 EDTA 标准溶液 (0.015mol/L): 配制方法、标定方法及滴定度计算方法见 5.2.2.6。

5.5.2.6 氨水 (1:1): 将氨水与等体积的水混合。

5.5.3 分析步骤

用移液管吸取按 4.4.4 条制取的试液 10mL 注入 300 mL 烧杯中，加入氟化钾溶液 (20.0g/L) 5mL，摇匀并放置 2min 以上，加水稀释至约 100mL。然后加三乙醇胺溶液 (1:2) 5mL，摇匀后，用氨水 (1:1) 将 pH 值调至 10 (用 pH 计检验)，再加 3 滴铜试剂，摇匀，加酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 指示剂少许，用 0.015mol/L EDTA 标准溶液滴定至溶液呈纯蓝色。

5.5.4 结果计算

氧化镁含量 (%) 按式 (13) 计算:

$$\omega_{\text{MgO}} = \frac{T_{\text{MgO}} \times (V_2 - V_1) \times 25}{m \times 1000} \times 100\% \quad (13)$$

式中:

V_2 —— 试液所耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

V_1 —— 第 5.4 条中滴定氧化钙时所耗 EDTA 标准溶液的体积, mL。

5.5.5 精密度

氧化镁测定的精密度表示见表 6。

表 6 氧化镁测定的精密度

含量 %	重复性限 r %	再现性临界差 R %
≤ 2	0.30	0.60
> 2	0.40	0.80

6 半微量分析方法 (分光光度法) 测定硅、钛、磷

6.1 二氧化硅的测定 (硅钼蓝分光光度法)

参见 GB/T 1574 中规定。

6.2 二氧化钛的测定

6.2.1 二安替比林甲烷分光光度法

参见 GB/T 1574 中规定。

6.2.2 过氧化氢分光光度法

参见 GB/T 1574 中规定。

6.3 五氧化二磷的测定（磷钼蓝分光光度法）

参见 GB/T 1574 中规定。

7 煤灰中三氧化硫的测定

参见 DL/T 567.7 中规定。

8 煤灰中氧化钾、氧化钠的测定（火焰光度法）

参见 GB/T 1574 中规定。

9 原子吸收分光光度法（酸熔法）测定煤灰中钾、钠、铁、钙、镁、锰

参见 GB/T 1574 中规定。

10 原子吸收分光光度法（四硼酸锂碱熔法）测定煤灰中钾、钠、铁、钙、镁、锰、铝、钛、硅

10.1 方法提要

灰样经用四硼酸锂在高温下熔融后，用稀硝酸提取，在盐酸介质中，使用空气-乙炔火焰原子化法测定钾、钠、钙、镁、铁、锰；使用一氧化二氮-乙炔火焰原子化法测定硅、铝、钛。

10.2 仪器设备

10.2.1 电热搅拌器

工作温度最高可至 200℃，并配有聚四氟乙烯材质包裹的磁力搅拌子。

10.2.2 原子吸收分光光度计

包括主机、空心阴极灯（钾、钠、钙、镁、铁、铝、钛、硅、锰元素）、气源（乙炔、一氧化二氮、空气）及燃烧器（一般燃烧器、高温燃烧器）。

10.3 试剂

10.3.1 盐酸：分析纯。

10.3.2 (1:1) 盐酸：体积比为 1:1。

10.3.3 (1:9) 盐酸：体积比为 1:9。

10.3.4 硫酸：分析纯。

10.3.5 四硼酸锂：分析纯。

10.3.6 标准储备溶液。

DL/T 1037—2016

包括元素钾、钠、锰、铁、钙、镁、铝、钛、硅的储备溶液，溶液浓度为 1000mg/L，用于配制标准工作溶液。

标准储备溶液的配制应使用纯度为 99.999%以上的纯金属或盐，也可用市售的有证标准溶液代替或配制。配置方法可参见附录 A。

10.3.7 四硼酸锂溶液

称取 4g（精确至 0.0001g）四硼酸锂放入 400mL 烧杯中，放入磁力搅拌棒。加入 250mL（1:9）盐酸放在加热搅拌器上，加热近沸，不停搅拌并保持此温度直到熔剂溶解（约需 30min），冷至室温，然后移入 1000mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀，转入塑料瓶中。此溶液中四硼酸锂浓度为 4g/L。

10.3.8 镧溶液（ $c=50\text{mg/mL}$ ）

称取高纯三氧化二镧 29.4g 于 400mL 烧杯中，加 50mL 水，缓缓加入（1:1）盐酸 100mL，加热溶解，冷却后移入 500mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀，转入塑料瓶中。

10.3.9 标准工作溶液

10.3.9.1 铁、钙、镁混合标准工作溶液（铁离子浓度为 250mg/L、钙离子浓度为 250mg/L、镁离子浓度为 50mg/L）：准确吸取铁标准储备溶液 25mL、钙标准储备溶液 25mL 及镁标准储备溶液 5mL 于 100mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。转入塑料瓶中。

10.3.9.2 钾、钠、锰混合标准工作溶液（钾离子浓度为 50mg/L、钠离子浓度为 50mg/L、锰离子浓度为 50mg/L）：准确吸取钾标准储备溶液 5mL、钠标准储备溶液 5mL 及锰标准储备溶液 5mL 于 100mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。转入塑料瓶中。

10.3.9.3 硅、铝、钛混合标准工作溶液（硅元素浓度为 400mg/L、铝元素浓度为 250mg/L、钛元素浓度为 20mg/L）：准确吸取硅标准储备溶液 40mL、铝标准储备溶液 25mL、钛标准储备溶液 2mL 于 100mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。转入塑料瓶中。

10.3.10 混合标准系列溶液

使用混合标准（储备）工作溶液按表 7～表 9 配制三组仪器标定用标准系列溶液，包括铁、钙、镁混合标准系列溶液，钾、钠、锰混合标准系列溶液和硅、铝、钛混合标准系列溶液。其中铁、钙、镁混合标准系列溶液在配制时需加入 4mL 镧溶液，最后统一用四硼酸锂溶液定容于 100mL，并储存于塑料瓶中。

表 7 铁、钙、镁混合标准系列溶液配置方法及浓度

标准系列溶液序号	加入铁、钙、镁混合标准 工作溶液体积 mL	溶液浓度 mg/L		
		铁	钙	镁
1	0	0	0	0
2	2	5	5	1
3	4	10	10	2
4	6	15	15	3
5	8	20	20	4

表 8 钾、钠、锰混合标准系列溶液配置方法及浓度

标准系列溶液序号	加入钾、钠、锰混合标准 工作溶液体积 mL	溶液浓度 mg/L		
		钾	钠	锰
1	0	0	0	0

表 8 (续)

标准系列溶液序号	加入钾、钠、锰混合标准 工作溶液体积 mL	溶液浓度 mg/L		
		钾	钠	锰
2	2	1	1	1
3	4	2	2	2
4	6	3	3	3
5	8	4	4	4

表 9 硅、铝、钛混合标准系列溶液配置方法及浓度

标准系列溶液序号	加入硅、铝、钛混合标准 工作溶液体积 mL	溶液浓度 mg/L		
		硅	铝	钛
1	0	0	0	0
2	2	8	5	0.4
3	4	16	10	0.8
4	6	24	15	1.2
5	8	32	20	1.6

10.4 试验步骤

10.4.1 准备工作

测定过程应按原子吸收分光光度计使用说明书的要求进行。应事先确定仪器的测量条件，包括灯电流、灯位置、狭缝宽度、燃烧器高度及转角、燃气及助燃气的流量等，以确定仪器的最佳工作状态。

根据需要测定元素，按表 10 选择其工作条件（波长、火焰气体及燃烧器类型）。

表 10 不同元素在原子吸收分光光度计上测定时的工作条件

元素	特征谱线波长 nm	燃气	助燃气	燃烧器类型
铁	248.3	乙炔	空气	一般燃烧器
钙	422.7	乙炔	空气	一般燃烧器
镁	285.2	乙炔	空气	一般燃烧器
钠	589.0	乙炔	空气	一般燃烧器
钾	766.5	乙炔	空气	一般燃烧器
锰	279.5	乙炔	空气	一般燃烧器
钛	364.3	乙炔	一氧化二氮	高温燃烧器
铝	309.2	乙炔	一氧化二氮	高温燃烧器
硅	251.6	乙炔	一氧化二氮	高温燃烧器

DL / T 1037 — 2016

10.4.2 标准工作曲线的绘制

按照浓度从小到大的顺序依次将标准工作溶液通过雾化器吸管引入原子吸收分光光度计火焰，经仪器分析后，根据吸光度测定值与溶液中元素离子浓度绘制标准工作曲线，并确定曲线是否可靠；否则应查找原因，更正后重新标定。

10.4.3 待测样品溶液的配制

10.4.3.1 待测样品的熔样

按 4.4.3 条四硼酸锂碱熔法进行待测样品的熔样，获得待测样品原液及空白原液。

10.4.3.2 钾、钠、锰、硅、铝、钛待测样品溶液的配制

准确移取待测样品原液 5mL 于 50mL 塑料容量瓶中，用四硼酸锂溶液稀释至刻度，摇匀，此待测样品溶液的稀释倍数为 10。根据样品中元素含量的大小可适当调整待测样品溶液稀释倍数以保证待测样品中元素离子的浓度在标准工作曲线范围内。

当钛含量低时，可直接使用样品溶液进行钛的测定；当硅含量高时，可适当调整待测样品溶液稀释倍数。

10.4.3.3 铁、钙、镁待测样品溶液的配制

准确移取待测样品原液 5mL 于 50mL 塑料容量瓶中，加 2mL 镧溶液，用四硼酸锂溶液稀释至刻度，摇匀，此时待测样品原液稀释至待测样品溶液的稀释倍数为 10。根据样品中元素含量的大小可适当调整待测样品溶液稀释倍数以保证待测样品中元素离子的浓度在标准工作曲线范围内。

10.4.4 待测空白溶液的配制

待测空白溶液配制方法应与 10.4.3 待测样品溶液的配制方法相同。

10.4.5 测定

依次将待测空白溶液、待测灰样溶液通过雾化器吸管引入原子吸收分光光度计火焰，经仪器分析后根据吸光度测定值，查取标准工作曲线，得到空白溶液、灰样溶液中待测元素的浓度。

10.5 计算

按式 (14) 计算煤灰中各组分（以氧化物计）的含量：

$$\omega_{\text{R}_x\text{O}_y} = \frac{(c_1 - c_0) \times D \times V \times G \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad (14)$$

式中：

$\omega_{\text{R}_x\text{O}_y}$ ——被测组分的含量，%；

c_1 ——灰样溶液中被测元素的浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

c_0 ——空白溶液中被测元素的浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

D ——稀释倍数，等于待测样品溶液体积除以移取的样品原液体积；

V ——样品原液体积，mL；

G ——被测元素换算成氧化物的系数，参见表 11；

m ——灰样质量，g。

表 11 被测元素换算成氧化物的系数

氧 化 物	换 算 系 数
SiO ₂	2.139
Al ₂ O ₃	1.890
Fe ₂ O ₃	1.430
CaO	1.399
MgO	1.658
Na ₂ O	1.348
K ₂ O	1.205
TiO ₂	1.668
SO ₃	2.497
MnO ₂	1.579
P ₂ O ₅	2.291

10.6 精密度

原子吸收分光光度法（四硼酸锂碱熔法）测量精密度见表 12。

表 12 原子吸收分光光度法（四硼酸锂碱熔法）测量精密度

氧化物	含量范围 %	重复性限 r %	再现性临界差 R %
SiO ₂	10~60	2.00	4.00
Al ₂ O ₃	5~30	1.00	3.00
Fe ₂ O ₃	5~50	1.00	2.00
CaO	<2	0.25	0.50
	≥2	1.00	1.00
MgO	0.03~10	0.20	0.20 (MgO<2.00)
			0.60 (MgO≥2.00)
Na ₂ O	<5	0.10	0.20
	≥5	0.50	0.70
K ₂ O	0.3~3	0.10	0.20
TiO ₂	0.5~2	0.20	0.40
MnO ₂	<0.2	0.02	0.07

11 原子发射光谱法测定煤灰中钾、钠、铁、钙、镁、锰、铝、钛、磷、硅、硫

11.1 方法提要

灰样用四硼酸锂在高温下熔融后，用稀硝酸提取，提取液采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定其中的钾、钠、铁、钙、镁、锰、铝、钛、磷、硅、硫。

11.2 仪器设备

11.2.1 熔解炉：带有控温装置，能升温至 1200℃，并在 1000℃±20℃保持恒定，炉膛应具有相应的

DL/T 1037 — 2016

恒温区。

11.2.2 铂金坩埚：容量为 30mL。

11.2.3 电热搅拌器：工作温度最高可至 200℃，并配有聚四氟乙烯材料包裹的磁力搅拌子。

11.2.4 电感耦合等离子体原子发射光谱仪（ICP）。

11.3 试剂和材料

11.3.1 四硼酸锂（ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ）

分析纯。

11.3.2 标准储备溶液

标准储备溶液包括元素钾、钠、铁、钙、镁、锰、铝、钛、磷、硅、硫的储备液，其中钾、钠、锰、铁、钙、镁、铝、钛、硅溶液浓度为 1000mg/L，硫、磷溶液浓度为 100mg/L，用于配制标准工作溶液。

标准储备溶液的配制应使用纯度为 99.999%以上的纯金属或盐，也可用市售的有证标准溶液代替或配制。配置方法可参见附录 A。

11.3.3 内标溶液

钇元素（或其他元素如铈、镱）的标准储备液，溶液浓度为 500mg/L。

11.3.4 (5+95) 硝酸溶液

移取 50mL 浓硝酸稀释至 1000mL。

11.3.5 四硼酸锂溶液

称取 4g（精确至 0.0001g）无水四硼酸锂放入 1000mL 烧杯中，放入磁力搅拌棒。加入 500mL (5+95) 硝酸放在加热搅拌器上，加热近沸，不停搅拌并保持此温度直到熔剂溶解（约需 30min）。然后立即将此热溶液移入 1000mL 容量瓶中，冷却至室温后用水定容，摇匀，转入塑料瓶中。此溶液中无水四硼酸锂浓度为 4g/L。

11.3.6 混合标准工作溶液

11.3.6.1 铁、钙、镁、钠、钾、锰混合标准工作溶液（铁离子浓度为 250mg/L、钙离子浓度为 250mg/L、镁离子浓度为 50mg/L、钠离子浓度为 50mg/L、钾离子浓度为 50mg/L、锰离子浓度为 50mg/L）：准确吸取铁标准储备溶液 25mL、钙标准储备溶液 25mL、镁标准储备溶液 5mL、钠标准储备溶液 5mL、钾标准储备溶液 5mL 及锰标准储备溶液 5mL 于 100mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。转入塑料瓶中。

11.3.6.2 硅、铝、钛、硫、磷混合标准工作溶液（硅元素浓度为 200mg/L、铝离子浓度为 125mg/L、钛离子浓度为 10mg/L、硫元素浓度为 25mg/L、磷元素浓度为 10mg/L）：准确吸取硅标准储备溶液 20mL、铝标准储备溶液 12.5mL、钛标准储备溶液 1mL、硫标准储备溶液 25mL、磷标准储备溶液 10mL 于 100mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。转入塑料瓶中。

11.3.7 混合标准系列溶液

使用混合标准（储备）工作溶液按表 13、表 14 配制两组仪器标定用混合标准系列溶液，包括铁、钙、镁、钠、钾、锰混合标准系列溶液和硅、铝、钛、硫、磷混合标准系列溶液。在配制时加入 2mL 内标溶液，最后统一用四硼酸锂溶液定容至 100mL，并储存于塑料瓶中。

表 13 第 1 组混合标准系列溶液（铁、钙、镁、钠、钾、锰）

标准系列溶液序号	加入铁、钙、镁、钠、钾、锰 混合标准工作溶液体积 mL	溶液浓度 mg/L					
		铁	钙	镁	钠	钾	锰
1	0	0	0	0	0	0	0
2	2	5	5	1	1	1	1
3	4	10	10	2	2	2	2
4	6	15	15	3	3	3	3
5	8	20	20	4	4	4	4

表 14 第 2 组混合标准系列溶液（硅、铝、钛、硫、磷）

标准系列溶液序号	加入硅、铝、钛、硫、磷 混合标准工作溶液体积 mL	溶液浓度 mg/L				
		硅	铝	钛	硫	磷
1	0	0	0	0	0	0
2	4	8	5	0.4	1	0.4
3	8	16	10	0.8	2	0.8
4	12	24	15	1.2	3	1.2
5	16	32	20	1.6	4	1.6

11.4 试验步骤

11.4.1 准备工作

试验过程应按原子发射光谱仪使用说明书的要求进行。应事先确定仪器的测量条件，包括高频功率、雾化压力、载气流量、进样速率、积分时间等。在进行灰样溶液测定前，应建立固定的测试方法，包括设定预测定元素，相应的可靠谱线、标定用标准系列溶液浓度。谱线选择可参照附录 B。

11.4.2 标准工作曲线的绘制

选择测定方法，按照溶液浓度从小到大的顺序依次将标准系列溶液通过雾化器吸管引入等离子体，仪器自动分析并根据试验结果用内标法绘制标准工作曲线，确定得到的曲线可靠后保存；否则应查找原因，更正后重新标定。

11.4.3 待测样品溶液的配制

按 4.4.3 条四硼酸锂碱熔法进行待测样品的熔样，获得待测样品原液及空白样品原液。

准确移取待测样品原液 5mL 于 50mL 容量瓶中，加入 1mL 内标溶液，用稀释溶液稀释至刻度，摇匀。此待测样品溶液的稀释倍数为 10。

根据样品中元素含量的大小可适当调整待测样品溶液的稀释倍数以保证待测样品中元素离子的浓度在标准工作曲线范围内。

11.4.4 待测空白溶液的配制

待测空白溶液配制时，除了移取空白样品原液外，其他步骤与 11.4.3 待测样品溶液的配制方法相同。

DL / T 1037 — 2016

11.4.5 待测样品的测定

选择标定好的测定方法，依次将待测空白溶液、待测样品溶液通过雾化器吸管引入等离子体，仪器自动分析，并根据测定结果查取内标曲线，得到待测样品溶液中待测元素的浓度。

11.5 计算

按式（15）计算煤灰中各组分（以氧化物计）的含量：

$$\omega_{R_xO_y} = \frac{(c_1 - c_0) \times D \times V \times G \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \tag{15}$$

式中：

- $\omega_{R_xO_y}$ ——被测组分的含量，%；
- c_1 ——待测样品溶液中被测元素的浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；
- c_0 ——待测空白溶液中被测元素的浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；
- D ——待测样品溶液的稀释倍数；
- V ——待测样品原液的体积， mL ；
- G ——被测元素换算成氧化物的系数，参见表 11；
- m ——灰样的质量， g 。

11.6 精密度

原子发射光谱法测量精密度见表 15。

表 15 原子发射光谱法测量精密度

氧化物	含量范围 %	重复性限 r %	再现性临界差 R %
SiO ₂	2.04~73.73	$-0.13 + 0.09 \bar{x}$	$2.00 + 0.10 \bar{x}$
Al ₂ O ₃	1.04~29.54	$0.17 + 0.06 \bar{x}$	$0.86 + 0.07 \bar{x}$
Fe ₂ O ₃	0.39~47.94	$0.13 \bar{x}$	$0.23 \bar{x}$
CaO	1.04~44.03	$0.11 \bar{x}$	$0.25 \bar{x}$
MgO	0.4~7.29	$0.02 + 0.08 \bar{x}$	$0.11 + 0.11 \bar{x}$
Na ₂ O	0.17~7.44	$0.06 + 0.09 \bar{x}$	$0.10 + 0.17 \bar{x}$
K ₂ O	0.09~2.53	$0.06 + 0.11 \bar{x}$	$0.14 + 0.30 \bar{x}$
TiO ₂	0.06~1.47	$0.02 + 0.07 \bar{x}$	$0.05 + 0.12 \bar{x}$
SO ₃	0.03~12	$0.12 + 0.09 \bar{x}$	$0.12 + 0.15 \bar{x}$
MnO ₂	0.0198~0.0834	$0.16 \bar{x}$	$0.42 \bar{x}$
P ₂ O ₅	0.10~1.34	$0.01 + 0.18 \bar{x}$	$0.11 + 0.31 \bar{x}$

注： \bar{x} ——两次测定结果的平均值。

12 X 射线荧光光谱法测定煤灰中硅、铝、铁、钙、镁、钠、钾、钛、硫、磷

12.1 方法提要

以四硼酸锂和偏硼酸锂的混合熔剂作为熔剂，溴化锂作为助溶剂和脱模剂，将灰样在高温下熔

融，制成玻璃熔片，用 X 射线荧光光谱仪测定其中的硅、铝、铁、钙、镁、钠、钾、钛、硫、磷。

12.2 仪器设备

12.2.1 熔样机：自动火焰熔样机、高频熔样机或高温电炉熔样机。

12.2.2 铂金合金坩埚（95%Pt+5%Au）：规格 30mL，上端内径 45mm，下端内径 33mm，高 25mm。

12.2.3 铂金合金铸模（95%Pt+5%Au）：规格上端内径 34mm，下端内径 32mm，高 3mm。铸模材料厚度约为 1mm。

12.2.4 波长色散型 X 射线荧光光谱仪：端窗铑靶 X 射线管，功率大于或等于 3kW。

12.3 试剂和材料

12.3.1 混合溶剂：按四硼酸锂:偏硼酸锂=67:33 比例混合而成。

12.3.2 溴化锂溶液（40mg/mL）。

12.3.3 有证煤灰标准物质。

12.4 样片制备

12.4.1 混合和烘干：称取灰样 0.8g（称准至 0.1mg）和混合熔剂见 12.3.1 7.2g（称准至 0.1mg）于 25mL 瓷坩埚中，搅拌均匀，转移至铂金合金坩埚中，然后加入 0.6mL 溴化锂溶液见 12.3.2，置于电热板上烘干 5min。

12.4.2 熔融：将铂金合金坩埚置于熔样机（见 12.2.1）上，以丙烷为燃气，空气为助燃气，预加热 2min、低温低速旋转搅拌 2min、高温（950℃~1050℃）高速旋转熔融 4.5min，浇铸成型后自然冷却 2min、鼓风冷却 4min 至室温，成型后形成样片，贴上标签，倒出，装入纸质样品袋中待测。

12.4.3 样片的保存：将装有样片的样品袋置于干燥器中保存。取出测量时应防止 X 射线测量面被污染。

12.4.4 标准化样片的制备：选择不同元素含量范围的标准物质作为标准化灰样，按 12.4.1~12.4.3 步骤制备成样片。

12.5 试验步骤

12.5.1 准备工作

测定过程应按 X 射线荧光光谱仪使用说明书的要求进行。应确定仪器测量条件，包括 X 射线管功率、视野光栏、谱线、晶体、峰值和背景的 2θ 角度、计数时间、狭缝、探测器、PHA 基线/窗宽等，具体参数见附录 C。

12.5.2 背景校正

采用两点法扣背景，按式（16）计算扣除背景后的分析线净强度：

$$I_{\text{net}} = I_{\text{peak}} - \frac{A_{\text{H}} - A_{\text{p}}}{A_{\text{H}} - A_{\text{L}}} \times (I_{\text{BGL}} - I_{\text{BGH}}) - I_{\text{BGH}} \quad (16)$$

式中：

I_{net} ——扣除背景后的分析线净强度，kcps；

I_{peak} ——峰值强度，kcps；

A_{H} ——高背景 2θ 角度，(°)；

A_{p} ——峰 2θ 角度，(°)；

DL / T 1037 — 2016

A_L ——低背景 2θ 角度, ($^\circ$);
 I_{BGL} ——低背景强度, kcps;
 I_{BGH} ——高背景强度, kcps。

12.5.3 仪器漂移校正

测量标准化样片, 校正仪器漂移。

12.5.4 标准工作曲线的绘制

12.5.4.1 典型校准范围

选择 5~8 个煤灰有证标准物质绘制校准曲线。标准灰样中某元素的含量范围即为该元素的测量范围。典型校准范围见表 16。

表 16 典型校准范围

组 分	含 量 范 围 %
SiO ₂	25.60~59.66
Al ₂ O ₃	10.40~34.20
Fe ₂ O ₃	6.04~13.43
CaO	4.73~39.62
MgO	0.71~3.71
Na ₂ O	0.42~0.83
K ₂ O	0.78~1.61
TiO ₂	0.48~2.62
SO ₃	0.40~9.04
P ₂ O ₅	0.04~0.55

12.5.4.2 校准与校正

校准和基体效应校正的计算公式为:

$$W_i = (a \times I_i^2 + b \times I_i + c) [1 + \sum (a_{ij} \times W_j)] \quad (17)$$

式中:

W_i ——标准物质中分析元素 i 的认定值或未知样品中分析元素 i 经基体校正后的值, %;
 a 、 b 、 c ——分析元素 i 的校准曲线常数, 通过回归计算得到;
 I_i ——标准物质或未知样品中分析元素 i 的 X 射线净强度, kcps;
 a_{ij} ——共存元素 j 对分析元素 i 的理论系数, 当仪器设置入射角、出射角、X 射线管靶角、X 射线管的铍窗厚度、靶材元素、灰样与熔融剂质量比等参数, 仪器自动计算理论 a 系数;
 W_j ——标准物质中共存元素 j 的认定值或未知样品中共存元素 j 经基体校正后的值, %。
 以上校准与校正为基本方法, 也可采用仪器说明书给出的方法。

12.5.5 测量

12.5.5.1 测量一系列标准物质各元素分析线强度, 根据式 (17) 计算 W_i , 并利用有证煤灰标准物质的

标准值进行回归分析，求得校准曲线常数 a 、 b 、 c 。

12.5.5.2 测量未知样片各元素分析线强度，采用多次迭代法输出结果。第一次计算时，通过 $W_i=a\times I_i^2+b\times I_i+c$ 算出每个元素的 W_i ；第二次应按照式（17）计算某元素的 W_i 。依次循环进行，直至两次 W_i 计算结果小于 $1/3r$ ，迭代计算结束，输出结果。

12.6 结果计算

测得未知样片分析元素的强度，由计算机软件按式（17）计算含量并自动输出分析结果。

12.7 精密度

X 射线荧光光谱法测量精密度见表 17。

表 17 X 射线荧光光谱法测量精密度

组分	含量范围 \bar{x} %	重复性限 r %	再现性临界差 R %
SiO ₂	20.00～70.00	$r=0.315+0.0020\bar{x}$	$R=0.503+0.0032\bar{x}$
Al ₂ O ₃	5.00～50.00	$r=0.067+0.0099\bar{x}$	$R=0.104+0.0146\bar{x}$
Fe ₂ O ₃	0.50～25.00	$r=0.059+0.0069\bar{x}$	$R=0.086+0.0165\bar{x}$
CaO	0.10～45.00	$r=0.0527\bar{x}^{0.35}$	$R=0.062+0.0240\bar{x}$
MgO	0.01～5.00	$r=0.057+0.0073\bar{x}$	$R=0.084+0.0171\bar{x}$
Na ₂ O	0.10～10.00	$r=0.096+0.0168\bar{x}$	$R=0.104+0.0476\bar{x}$
K ₂ O	0.10～5.00	$r=0.0115+0.0117\bar{x}$	$R=0.021+0.0188\bar{x}$
TiO ₂	0.10～3.00	$r=0.008+0.0100\bar{x}$	$R=0.008+0.0173\bar{x}$
SO ₃	0.01～20.00	0.15	0.20
P ₂ O ₅	0.01～3.00	$r=0.006+0.0166\bar{x}$	$R=0.007+0.0295\bar{x}$
注： \bar{x} ——两次测定结果的平均值。			

附 录 A
(资料性附录)
标准储备溶液的配制方法

A.1 钾标准储备溶液 (1000mg/L)

称取在 400℃~450℃灼烧至恒重的氯化钾 (光谱纯) 0.1907g 于 100mL 烧杯中, 加水溶解, 移入 100mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀, 转入塑料瓶中。

A.2 钠标准储备溶液 (1000mg/L)

称取在 500℃~600℃灼烧至恒重的氯化钠 (光谱纯) 0.2543g 于 100mL 烧杯中, 加水溶解, 移入 100mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀, 转入塑料瓶中。

A.3 钙标准储备溶液 (1000mg/L)

称取在 105℃~110℃干燥 2h 的碳酸钙 (光谱纯) 0.2497g 于 100mL 烧杯中, 加入 2mL 水, 滴加 (1:1) 盐酸至完全溶解, 再加 10mL, 盖上表面皿加热煮沸除去二氧化碳, 用水冲洗表面皿及杯壁, 冷至室温, 移入 100mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀, 转入塑料瓶中。

A.4 镁标准储备溶液 (1000mg/L)

称取在 800℃灼烧至恒重的金属镁 (0.1000g) 或 氧化镁 (光谱纯) 0.1658g 于 100mL 烧杯中, 加入 5mL 盐酸, 盖上表面皿缓缓加热溶解, 用水冲洗表面皿及杯壁, 冷至室温, 移入 100mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀, 转入塑料瓶中。

A.5 铁标准储备溶液 (1000mg/L)

称取金属铁 (光谱纯) 0.1g 或在 105℃~110℃干燥 2h 的三氧化二铁 (光谱纯) 于 100mL 烧杯中, 加入 5mL (1:1) 盐酸, 盖上表面皿缓缓加热溶解, 用水冲洗表面皿及杯壁, 冷至室温, 移入 100mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀, 转入塑料瓶中。

A.6 铝标准储备溶液 (1000mg/L)

称取金属铝片 (光谱纯) 0.1000g 于 100mL 烧杯中, 加入 10mL (1+1) 盐酸, 盖上表面皿缓缓加热溶解, 用水冲洗表面皿及杯壁, 冷至室温, 转入 100mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀, 转入塑料瓶中。

A.7 钛标准储备溶液 (1000mg/L)

称取二氧化钛 (光谱纯) 0.1668g 与 2g~5g 硫酸铵, 混匀后放入 150mL 烧杯中, 加入 50mL~70mL 硫酸, 盖上表面皿, 加热并用玻璃棒不断搅拌, 冒白烟直至溶解完全溶液变清亮为止, 用水冲洗表面皿及杯壁, 冷至室温, 转入 100mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀, 转入塑料瓶中。

A.8 硅标准储备溶液 (1000mg/L)

称取在 900℃灼烧 30min 的二氧化硅 (光谱纯) 0.2140g 于铂金坩埚中, 于 2g 无水碳酸钠 (优级纯、粉状、在 270℃~300℃灼烧过) 的一部分混匀, 其另一部分覆盖于表面, 置于高温炉中, 在 1000℃熔融 40min, 取出冷却后, 用水清洗坩埚外壁, 将坩埚置于 100mL 塑料烧杯中, 用热水在不断搅拌下

溶解熔融物，待溶解后取出坩埚同时用水仔细清洗，冷至室温，移入 100mL 容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀，转入塑料瓶中。

A.9 锰标准储备溶液（1000mg/L）

称取二氧化锰（光谱纯）0.1582g 于 100mL 烧杯中，加入 10mL 盐酸，盖上表面皿，加热至全溶后，冷至室温，转入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，转入塑料瓶中。

A.10 硫标准储备溶液（100mg/L）

称取 0.0443g 无水优级纯硫酸钠于烧杯中，加水溶解，并移入 100mL 塑料容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

A.11 磷标准储备溶液（100mg/L）

称取 0.0426g 优级纯磷酸二氢铵于烧杯中，加水溶解，用 5% HNO_3 移入 100mL 塑料容量瓶中，并稀释至刻度，摇匀。

DL / T 1037 — 2016

附 录 B
(资料性附录)

原子发射光谱法测定各元素的分析波长

推荐使用的被测元素波长见表 B.1。

表 B.1 原子发射光谱法测定各元素的分析波长

元 素	波长 (谱线) nm
Si	212.412、288.16、251.611
Al	308.215
Fe	238.204
Ca	317.93
Mg	279.553
Ti	337.280
P	178.287
Mn	257.610
Na	588.995
K	766.491
S	182.03

附 录 C
(资料性附录)

波长色散型 X 射线荧光光谱法仪器测量条件

推荐的仪器测量条件见表 C.1。

表 C.1 波长色散型 X 射线荧光光谱法仪器测量条件

组分	分析谱线	分光晶体	2θ 峰值 (°)	2θ 背景低 (°)	2θ 背景高 (°)	计数时间 s	狭缝 mm	探测器	PHA 基线/ 窗宽
SiO ₂	K_{α}	PET	109.00	106.06	111.94	40	0.25	FPC	400/1000
Al ₂ O ₃	K_{α}	PET	144.67	142.55	148.05	40	0.60	FPC	400/1000
Fe ₂ O ₃	K_{α}	LiF (200)	57.53	56.33	58.73	30	0.25	SC/FPC	400/1000
CaO	K_{α}	LiF (200)	113.10	112.07	114.45	40	0.25	SC/FPC	400/1000
MgO	K_{α}	AX06	20.09	18.97	21.35	60	0.60	FPC	400/1000
Na ₂ O	K_{α}	AX06	24.24	22.64	26.14	80	0.60	FPC	400/1000
K ₂ O	K_{α}	LiF (200)	136.44	134.80	137.92	40	0.25	SC/FPC	400/1000
TiO ₂	K_{α}	LiF (200)	86.14	85.14	87.75	30	0.25	SC/FPC	400/1000
SO ₃	K_{α}	Ge	110.69	109.19	112.34	40	0.60	FPC	400/1000
P ₂ O ₅	K_{α}	Ge	141.00	138.77	143.26	40	0.60	FPC	400/1000
注：X 射线管电压为 40kV，电流为 66mA，视野光栏直径为 25mm。									