

ICS 77.120.10
H 30

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T 575.23—2009

**铝土矿石化学分析方法
第 23 部分：X 射线荧光光谱法
测定元素含量**

**Method for chemical analysis of aluminum ores—
Part 23: Determination of element contents
X-ray fluorescence spectrometric method**

2009-12-04 发布

2010-06-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

YS/T 575《铝土矿化学分析方法》共有 24 部分，

- 第 1 部分：氧化铝含量的测定 EDTA 滴定法；
- 第 2 部分：二氧化硅含量的测定 重量-钼蓝光度法；
- 第 3 部分：二氧化硅含量的测定 钼蓝光度法；
- 第 4 部分：三氧化二铁含量的测定 重铬酸钾滴定法；
- 第 5 部分：三氧化二铁含量的测定 邻二氮杂菲光度法；
- 第 6 部分：二氧化钛含量的测定 二安替比啉甲烷光度法；
- 第 7 部分：氧化钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 8 部分：氧化镁含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 9 部分：氧化钾、氧化钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 10 部分：氧化锰含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 11 部分：三氧化二砷含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 12 部分：五氧化二钒含量的测定 苯甲酰苯胺光度法；
- 第 13 部分：锌含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 14 部分：稀土氧化物总量的测定 三溴偶氮胂光度法；
- 第 15 部分：三氧化二镨含量的测定 罗丹明 B 萃取光度法；
- 第 16 部分：五氧化二磷含量的测定 钼蓝光度法；
- 第 17 部分：硫含量的测定 燃烧-碘量法；
- 第 18 部分：总碳含量的测定 燃烧-非水滴定法；
- 第 19 部分：烧失量的测定 重量法；
- 第 20 部分：预先干燥试样的制备；
- 第 21 部分：有机碳含量的测定 滴定法；
- 第 22 部分：分析样品中湿存水含量的测定 重量法；
- 第 23 部分：X 射线荧光光谱法测定元素含量；
- 第 24 部分：碳和硫含量的测定 红外吸收法。

本部分为第 23 部分。

本部分修改采用澳大利亚标准 AS 2564—1982《铝土矿的 X 荧光光谱分析法》，与 AS 2564—1982 相比，主要的技术差别是：

- 由系列标准样品代替合成标准作为校准。
- 根据国内铝土矿的元素含量，确定元素的测量范围，修改为与各元素的化学分析方法的测量范围一致，并制定了相应的允许差。

本部分附录 A 为资料性附录。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会提出并归口。

本部分由中国铝业股份有限公司郑州研究院、中国有色金属工业标准计量质量研究所负责起草。

本部分由中国铝业股份有限公司山东分公司、山西鲁能晋北铝业有限责任公司、开曼铝业(三门峡)有限公司参加起草。

本部分主要起草人：张爱芬、张树朝、马慧侠、路霞、王云霞、钟代果、王晓磊、韩非芬、李玉玲、李慧玲。

铝土矿石化学分析方法

第 23 部分：X 射线荧光光谱法

测定元素含量

1 范围

本部分规定了铝土矿石中三氧化二铝、二氧化硅、全铁(以 Fe_2O_3 表示)、二氧化钛、氧化钾、氧化钠、氧化钙、氧化镁、五氧化二磷、氧化镓、硫、钒、镍和锌等的测定方法。

本部分适用于铝土矿石中三氧化二铝、二氧化硅、全铁(以 Fe_2O_3 表示)、二氧化钛、氧化钾、氧化钠、氧化钙、氧化镁、五氧化二磷、氧化镓、硫、钒、镍和锌等的测定，也适用于粘土、高岭土等样品上述成分的测定。测定范围见表 1。

表 1

组分	含量范围(质量分数)/%	组分	含量范围(质量分数)/%
Al_2O_3	30.00~80.00	SiO_2	1.00~50.00
Fe_2O_3	0.10~30.00	TiO_2	0.50~8.00
K_2O	0.050~3.00	Na_2O	0.050~3.00
CaO	0.050~5.00	MgO	0.050~3.00
P_2O_5	0.010~5.00	S	0.050~3.00
MnO	0.001 0~0.20	V	0.005 0~0.40
Ga	0.002 0~0.050	Zn	0.001 5~0.30

2 方法原理

2.1 试样用无水四硼酸钾和偏硼酸锂混合熔剂熔融，以消除矿物效应和粒度效应，并铸成适合 X 射线荧光光谱仪测量形状的玻璃片，测量玻璃片中待测元素的荧光 X 射线强度。根据校准曲线或方程来分析，校对方程用系列标准样品建立，且进行元素间干扰效应校正。除锌和镍用康普顿散射作内标校正基体效应外，其余各元素用理论 α 系数或基本参数法校正元素间的吸收-增强效应。

2.2 由于熔融玻璃片技术的通用性，允许使用各种熔剂和校准模式，但必须符合一定的再现性、灵敏度和准确度。若一个试验室自己的方法符合规定的条款，即可认为符合本方法。

3 试剂

3.1 无水四硼酸钾和偏硼酸锂混合熔剂 $[\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{LiBO}_2$ (质量比: 12+22)]，熔剂含有一定水分，应通过以下 2 种方法之一进行补偿：

3.1.1 在 700 °C 灼烧 2 h，在干燥器中冷却备用；

3.1.2 每千克充分混合的熔剂取 2 份，一份按规定的熔融温度熔融 10 min，一份按规定的熔融时间熔融，取灼烧减量大的校正熔剂用量。熔剂应密封保存。每周或每千克测定一次灼烧减量。灼烧减量 L 以百分数表示，按公式(1)计算校正因子 F ：

$$F = \frac{100}{100 - L} \quad \dots\dots\dots(1)$$

未烧熔剂量 = $F \times$ 规定的混合熔剂量。

3.2 硝酸铵溶液,500 g/L。

3.3 脱膜剂,溴化锂饱和溶液或碘化铯溶液(300 g/L)。

3.4 监控样品:监控样品应是稳定的玻璃片,含有所有校准元素,其浓度应使其计数率的统计误差小于或等于校准元素的计数率统计误差。

4 仪器及器具

4.1 铂-金合金坩埚(95%Pt+5%Au)。

4.2 铂-金合金铸模(95%Pt+5%Au)。铸模材料底厚度约1 mm,使其不易变形。

4.3 熔样器皿和铸型模可合二为一。若试样在坩埚中熔融后直接成型,则要求坩埚底面内壁平整光滑。使玻璃片从铸模中容易剥离而不破裂。

4.4 熔样机:自动火焰熔样机或高频电感熔样机。若用其他类型熔样机,温度不低于1 150 ℃,且可控制温度,控温精度±15 ℃。

4.5 波长色散X射线荧光光谱仪,端窗铍靶X射线管。

4.6 烘箱:可控制温度105 ℃±5 ℃。

5 试样

5.1 试样粒度应小于125 μm。

5.2 试样需预先在105 ℃±5 ℃的烘箱(4.6)中烘2 h,置于干燥器中,冷却至室温。

6 分析步骤

6.1 测定次数

称取二份试样,进行平行测定,取其平均值。

6.2 试料

根据设备按照试样和熔剂的质量比为1:8~1:10准确称量试样(5)和熔剂(3.1)。

6.3 校正试验

随同试样分析同类型的标准试样。

6.4 试样片的制备

6.4.1 混合:将混和熔剂和试料(6.2)转入铂-金合金坩埚(4.1)内搅拌均匀,加入2 mL硝酸铵溶液(3.2),加入5滴脱膜剂(3.3)。

6.4.2 熔融:在混合试料(6.4.1)熔融前,将坩埚(4.1)置于700 ℃高温炉预氧化5 min。再放入熔样机(4.4)上于1 075 ℃~1 150 ℃熔融10 min~15 min,熔融过程要转动坩埚,使粘在坩埚壁上的小熔珠和样品进入熔融体中。每隔一定时间,熔样机自动摇动坩埚,将气泡赶尽,并使熔融物混匀。

6.4.3 浇铸:将熔融试样(6.4.2)在铸模(4.2)中浇铸成型。将坩埚内熔融物倾入已加热至800 ℃的铸模(4.2)中。将铸模移离火焰,冷却。已成型的玻璃圆片与铸模剥离。试样在坩埚中熔融后直接成型的应在冷却前摇动坩埚,赶出气泡。

6.4.4 样片的保存

取出样片,在非测量面贴上标签,放于干燥器内保存,防止吸潮和污染。测量时,只能拿样片的边缘,以避免X射线测量面的沾污。

6.5 校正

6.5.1 标准样片的制备:选择铝土矿、粘土以及成分与铝土矿岩石接近的国家级标准样品作为标准样品绘制工作曲线,每个元素都应有一个具有足够的含量范围又有一定梯度的标准系列。如上述标样不能满足时,应加配适当人工配制校准样品补充之。标准样片的制备按6.4步骤进行。

6.5.2 背景校正:对于常量元素可选择测量一个或两个背景。

6.5.3 仪器漂移校正:通过监控样测量校正仪器漂移。

6.5.4 校准:对有谱线重叠干扰的元素,须进行谱线重叠干扰校正。锌和镓元素则以强度与 $RhK\alpha$ 线康普顿散射强度之比与推荐值回归分析进行校准。元素间的吸收-增强数应用理论 μ 系数或基本参数法校正。

6.6 X 射线荧光光谱测量

6.6.1 将波长色散 X 射线荧光光谱仪(4.5)预热使其稳定,根据 X 射线管型号调节管电压和管电流。根据 X 射线荧光光谱仪的型号选定工作参数(见附录 A)。

6.6.2 测量监控样品:设置监控样品名,测量监控样品中分析元素的 X 射线强度。监控样品中分析元素的参考强度必须与标准样品在同一开机中测量,以保证漂移校正的有效性。

6.6.3 测量标准样品:输入标准样品名,测量标准样品中分析元素的 X 射线强度。

6.6.4 测量未知样品:启动定量分析程序,测量监控样品,进行仪器漂移校正。测量与未知样品同批制备的标准样品。标准样品中元素的分析结果要满足表 2 规定的重复性要求。输入未知样品名,测量未知样品。

7 分析结果的计算

测量标准样品的 X 射线强度,得到强度与浓度的二次方程或一次方程。二次方程式可通过最小二乘法计算。求出校准曲线常数 a 、 b 、 c 和谱线重叠校正系数 β_k ,并保存在计算机的定量分析软件中。根据未知样品的 X 射线测量强度,由计算机软件按照公式(2)计算含量并自动打印出测量结果。

$$W_i = aI_i^2 + bI_i + c \quad \text{-----(2)}$$

式中:

W_i ——试样中元素 i 的含量;

I_i ——元素 i 的 X 射线强度;

a 、 b 、 c ——校正曲线常数。

8 精密度

8.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在以下给出的平均值范围内,这两个测定结果的绝对差值不超过重复性限(r),超过重复性限(r)的情况不超过 5%。重复性限(r)按表 2 所列数据采用内插法求得。

表 2

组分	含量/%	重复性限(r)/%	组分	含量/%	重复性限(r)/%
Al ₂ O ₃	35.95	0.30	SiO ₂	5.74	0.074
	50.54	0.38		14.06	0.12
	70.16	0.42		46.77	0.38
Fe ₂ O ₃	0.27	0.0029	TiO ₂	0.39	0.012
	4.92	0.034		2.57	0.017
	16.20	0.046		3.54	0.032
	21.23	0.054		7.68	0.048
K ₂ O	0.15	0.0085	Na ₂ O	0.021	0.0062
	0.73	0.012		0.044	0.012
	1.73	0.018		0.32	0.025
	2.77	0.025		1.44	0.043

6.5.4 校准,对有谱线重叠干扰的元素,须进行谱线重叠干扰校正。铈和镱元素则以强度与 RbK α 线康普顿散射强度之比值与推荐值回归分析进行校准。元素间的吸收增强效应用理论 α 系数或基本参数法校正。

6.6 X 射线荧光光谱测量

6.6.1 将波长色散 X 射线荧光光谱仪(4.5)预热使其稳定。根据 X 射线管型号调节管电压和管电流。根据 X 射线荧光光谱仪的型号选定工作参数(见附录 A)。

6.6.2 测量监控样品,设置监控样品名,测量监控样品中分析元素的 X 射线强度。监控样品中分析元素的参考强度必须与标准样品在同一次开机中测量,以保证漂移校正的有效性。

6.6.3 测量标准样品,输入标准样品名,测量标准样品中分析元素的 X 射线强度。

6.6.4 测量未知样品,启动定量分析程序,测量监控样品,进行仪器漂移校正。测量与未知样品同批制备的标准样品。标准样品中元素的分析结果要满足表 2 规定的重复性要求。输入未知样品名,测量未知样品。

7 分析结果的计算

测量标准样品的 X 射线强度,得到强度与浓度的二次方程或一次方程。二次方程式可通过最小二乘法计算。求出校准曲线常数 a, b, c 和谱线重叠校正系数 β_k ,并保存在计算机的定量分析软件中。根据未知样品的 X 射线测量强度,由计算机软件按照公式(2)计算含量并自动打印出测量结果。

$$W_i = aI_i^2 + bI_i + c \quad \text{-----(2)}$$

式中:

W_i ——试样中元素 i 的含量;

I_i ——元素 i 的 X 射线强度;

a, b, c ——校正曲线常数。

8 精密度

8.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在以下给出的平均值范围内,这两个测定结果的绝对差值不超过重复性限(r),超过重复性限(r)的情况不超过 5%。重复性限(r)按表 2 所列数据采用内插法求得。

表 2

组分	含量/%	重复性限(r)/%	组分	含量/%	重复性限(r)/%
Al ₂ O ₃	36.95	0.30	SiO ₂	5.74	0.074
	50.54	0.38		14.06	0.12
	70.16	0.42		46.77	0.38
Fe ₂ O ₃	0.27	0.002 9	TiO ₂	0.39	0.012
	4.93	0.034		2.57	0.017
	16.20	0.046		3.54	0.032
	21.23	0.094		7.68	0.048
K ₂ O	0.15	0.008 5	Na ₂ O	0.021	0.006 8
	0.73	0.012		0.044	0.012
	1.73	0.018		0.32	0.025
	2.77	0.025		1.44	0.043

表 2 (续)

组分	含量/%	重复性限(r)/%	组分	含量/%	重复性限(r)/%
CaO	0.048	0.016	MgO	0.10	0.011
	0.15	0.024		0.25	0.023
	0.37	0.025		0.39	0.059
	2.22	0.048		2.29	0.080
P ₂ O ₅	0.012	0.002 9	S	0.027	0.002 9
	0.15	0.020		0.043	0.004 3
	0.95	0.046		0.076	0.012
MnO	0.003 1	0.001 5	V	0.003 4	0.002 0
	0.028	0.003 5		0.023	0.004 8
	0.15	0.012		0.032	0.005 1
Ga	0.003 5	0.000 6	Zn	0.001 7	0.000 57
	0.007 7	0.001 2		0.012	0.000 57
	0.009 1	0.001 2		0.035	0.000 85

8.2 允许差

实验室间分析结果的差值不大于表 3 所列允许差。

表 3

组分	含量/%	允许差/%	组分	含量/%	允许差/%
Al ₂ O ₃	30.00~50.00	0.50	SiO ₂	≤5.00	0.20
	>50.00~60.00	0.60		>5.00~15.00	0.30
	>60.00~80.00	0.70		>15.00~25.00	0.40
	—	—		>25.00	0.50
Fe ₂ O ₃	≤10.00	0.20	TiO ₂	≤1.00	0.080
	>10.00~20.00	0.30		>1.00~5.00	0.12
	>20.00~30.00	0.40		>5.00~8.30	0.20
K ₂ O	≤0.10	0.030	Na ₂ O	≤0.10	0.030
	>0.10~0.50	0.050		>0.10~0.50	0.050
	>0.50~1.00	0.070		>0.50~1.30	0.070
	>1.00~2.30	0.10		>1.00~2.00	0.10
	>2.00~3.00	0.20		>2.00~3.00	0.20
CaO	≤0.10	0.030	MgO	≤0.080	0.020
	>0.10~0.50	0.040		>0.080~0.50	0.040
	>0.50~1.00	0.060		>0.50~1.00	0.060
	>1.00~5.00	0.20		>1.00~3.30	0.10

表 3 (续)

组分	含量/%	允许差/%	组分	含量/%	允许差/%
P ₂ O ₅	≤0.050	0.010	S	≤0.050	0.010
	>0.050~0.10	0.020		>0.050~0.10	0.020
	>0.10~0.50	0.040		>0.10~0.50	0.040
	>0.50~1.00	0.060		>0.50~1.00	0.080
	>1.00~3.00	0.15		>1.00~5.00	0.15
MnO	≤0.010	0.003 0	V	≤0.010	0.002 0
	>0.010~0.050	0.005 0		>0.010~0.050	0.005 0
	>0.050~0.10	0.010		>0.050~0.10	0.010
	>0.10~0.20	0.020		>0.10~0.40	0.020
Ca	≤0.005 0	0.000 8	Zn	≤0.010	0.002 0
	>0.005 0~0.010	0.002 0		>0.010~0.050	0.006 0
	>0.010~0.050	0.005 0		>0.050~0.10	0.010
	—	—		>0.10~0.30	0.020

9 质量保证与控制

应用国家标准样品或行业标准样品或内控标准样品,使用时至少每半年校核一次本方法标准的有效性。当过程失控时,应找出原因,纠正错误后,重新进行校核。

附录 A
(资料性附录)
X 射线荧光光谱仪工作参数

根据设备,在真空条件下,各元素测量条件见表 A.1。

表 A.1

分析线	准直器	探测器	晶体 ¹⁾	2 θ 角(度)	干扰谱线
AlK α	粗	F ²⁾	PET(PE)	145	BeL α 1
SiK α	粗	F	PET(PE)或 SbIn	105 145	
FeK α	粗或细	Duplex ³⁾ 或 F	PX10 或 LiF200	57	
TiK α	粗或细	F	LiF200	86	
KK α	粗	F	LiF200	137	
NaK α	粗	F	PX1 或 TiAP	28 或 55	ZnL β 1
CaK α	粗	F	LiF200	113	
MgK α	粗	F	PX1 或 TiAP	23 或 45	CaK α
PK α	粗	F	Ge(111) ⁴⁾	141	
SK α	粗	F	Ge(111)	110	
MnK α	粗	F	LiF200	63	Cr K β 1
VK α	粗	F	LiF200	77	TiK β 1
GaK α	粗或细	S	LiF200	39	PbL1
ZnK α	粗或细	F	LiF200	42	

1) 已有 $2d$ 值更大的人工合成多层膜晶体用于分析轻元素。
 2) 氦气正比计数管。
 3) 封闭式正比计数管。
 4) 对 PK α 线推荐采用不反射二级线的 Ge(111)晶体,若用 PET 晶体,应扣除 CaK α β 线对 PK α 线干扰。

中华人民共和国有色金属
行业标准
铝土矿石化学分析方法
第23部分,X射线荧光光谱法
测定元素含量

YS/T 575.23-2009

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

网址 www.spc.nct.cn

电话:58523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 14 千字
2010年3月第一版 2010年3月第一次印刷

书号:155066·2-20377

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



YS/T 575.23-2009