

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T 703—2014
代替 YS/T 703—2009

石灰石化学分析方法 元素含量的测定 X 射线荧光光谱法

Method for chemical analysis of Limestone—Determination of element contents—
X-ray fluorescence spectrometric method

2014-10-14 发布

2015-04-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 YS/T 703—2009《X 射线荧光光谱法测定石灰石中 CaO、MgO、SiO₂ 含量》，本标准与 YS/T 703—2009 相比，主要技术变化如下：

- 确定熔融法为方法一，压片法为方法二；
- 在方法一中增加了铁、铝、钾元素含量的测定；
- 确定各分析方法中元素的测量范围和允许差。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243)归口。

本标准负责起草单位：中国铝业股份有限公司广西分公司、中国铝业股份有限公司河南分公司。

本标准参加起草单位：中国铝业股份有限公司贵州分公司、洛阳香江万基铝业有限公司、中国铝业股份有限公司中州分公司。

本标准起草人：邓文军、何麒麟、杨韵屏、蒋炜、倪良玉、王晓雯、孙剑锋、艾蓁、聂爱红、邱建伟、赵合琴。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- YS/T 703—2009。

石灰石化学分析方法 元素含量的测定

X 射线荧光光谱法

1 范围

本标准方法一规定了熔融石灰石中钙、镁、硅、铁、铝、钾元素含量的测定方法。

本标准方法二规定了压片石灰石中钙、镁、硅元素含量的测定方法。

本标准方法一适用于石灰石中元素含量的测定,测定范围(以氧化物表示)见表 1。

本标准方法二适用于石灰石中元素含量的测定,测定范围(以氧化物表示)见表 2。

表 1

元素	测定范围/%
CaO	42.50~55.80
MgO	0.20~10.70
SiO ₂	0.15~8.00
Fe ₂ O ₃	0.050~0.30
Al ₂ O ₃	0.12~0.40
K ₂ O	0.04~0.20

表 2

元素	测定范围/%
CaO	41.0~65.0
MgO	0.30~11.30
SiO ₂	0.35~5.50

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 2007 散装矿产品的取样、制样通则 手工制样方法

GB/T 6379 测定方法的精密度 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 16597 冶金产品分析方法 X 射线荧光光谱法通则

JJG 810 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 方法原理

方法一:试样用无水四硼酸锂和偏硼酸锂混合熔剂熔融,加少量碘化铵作脱模剂。在熔样机

1 050 °C ± 15 °C 温度下熔融,冷却后制成玻璃样片,测量玻璃样片中待测元素的 X 射线荧光强度。根据校准曲线或方程来分析,校正方程用系列标准样品建立,各元素间用理论 α 系数校正元素间的吸收-增强效应。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。

方法二:采用硼酸镶边衬底,将试样在压片机中压制成片,测量样片中待测元素的 X 射线荧光强度。绘制标准样品的分析线测量强度对浓度的校准曲线,并进行必要的基体效应的数学校正,根据分析试样片中元素谱线的强度求出待测元素含量。

4 试剂

4.1 无水四硼酸锂和偏硼酸锂混合熔剂 [$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{LiBO}_2$], 优级纯,熔剂含有一定水分,应通过以下两种方法之一进行补偿:

4.1.1 在 700 °C 灼烧 2 h,在干燥器中冷却备用。

4.1.2 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,取灼烧失量大者校正熔剂用量。熔剂应密封保存。每周或每千克测定一次灼烧失量。灼烧失量 L 以百分数表示,按式(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。

4.2 脱模剂:碘化铵溶液(300 g/L)。

4.3 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。

4.4 工业硼酸。

5 仪器设备

5.1 铂-金合金坩埚(95%Pt+5%Au)。

5.2 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。

注: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。推荐规格:上端内径 45 mm,下端内径 33 mm,高 25 mm。

5.3 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 1 100 °C,可控制温度,控温精度 ± 15 °C。

5.4 波长色散 X 射线荧光光谱仪:端窗铯靶 X 射线管。

5.5 烘箱:可控温度 105 °C ± 5 °C。

5.6 高温炉:可控温度 1 100 °C ± 20 °C。

5.7 半自动压样机。

5.8 电子天平:感量为 0.000 1 g。

5.9 干燥器:用无色硅胶做干燥剂。

6 试样

6.1 试样粒度应小于 0.125 mm。

6.2 试样需预先在 105 °C ± 5 °C 的烘箱(5.5)中烘 1.5 h,至于干燥器(5.9)中,冷却至室温。

7 步骤

7.1 测定次数

分析时应称取两份试样,进行平行测定,取其平均值。

7.2 试料称量

7.2.1 方法一

试样熔融称量时可选用下列方法之一:

- a) 试样(6)于 1 050 °C ± 50 °C 高温炉(5.6)中灼烧至恒重,放入干燥器冷却到室温,按照质量比为 1 : 10 准确称量灼烧后试样和混合熔剂(4.1)于坩埚(5.1)中,均精确到 0.1 mg,混匀后加入 0.4 mL 碘化铵溶液(4.2)。
- b) 按照试样灼烧基与混合熔剂质量比为 1 : 10 准确称量试样(6)和混合熔剂(4.1)于坩埚(5.1)中,均精确到 0.1 mg,称样量按照式(2)来计算,混匀后加入 0.4 mL 碘化铵溶液(4.2)。

$$m = \frac{100m_0}{100 - L} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

m ——称量试样的质量,单位为克(g);

m_0 ——试样灼烧后的质量,单位为克(g);

L ——试样灼烧失量,%。

- c) 如果荧光仪软件具有灼烧失量校正功能,可直接按照试样和熔剂的质量比为 1 : 10 准确称量试样(6)和熔剂(4.1)于坩埚(5.1)中,均精确到 0.1 mg,混匀后加入 0.4 mL 碘化铵溶液(4.2),并将灼烧失量 L 输入软件中参与校正。

注: a)、b)熔样方法测得为灼烧基结果;c)熔样方法测得为干基结果。

7.2.2 方法二

分别称取 5.000 g 试样(6),7.000 g 硼酸(4.4),精确至 0.001 g。

7.3 校正试验

随同试样分析同类型的标准试样。

7.4 试样片的制备

7.4.1 方法一

7.4.1.1 熔融

在试料(7.2.1)熔融前,将其置于 700 °C 高温炉预熔 3 min。再放入预先升温至 1 050 °C 的熔样机(5.3)上于 1 050 °C 熔融 7 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。

7.4.1.2 浇铸

将装有熔融样品的坩埚从熔样机中取出,放置冷却,即可成片。

注:如选用自动火焰熔样机,则将盛有试样和熔剂混合物的铂-金坩埚(5.1)和铂-金合金铸模(5.2)装入熔样机的指

定位置,然后运行预定的熔样程序即可自动进行 7.4.1.1 和 7.4.1.2。

7.4.2 方法二

采用硼酸镶边衬底,在压片机中压片。压力 200 kN,保压时间 20 s。样片表面须平整光洁。

7.5 样片的保存

取出样片,在非测量面做标识,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,以避免测量面被污染。

7.6 仪器准备

将仪器(5.4)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。

7.7 校准曲线的制作

7.7.1 标准样片的制备

选择石灰石标准样品作为校准样品绘制校准曲线,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。标准样片的制备按 7.4 步骤进行。

7.7.2 标准样片的测量

启动校准曲线制作程序,输入标准样品名及其各元素标准值,测量标准样片中各分析元素的 X 射线强度。

7.7.3 校准曲线制作程序根据标准样品的标准值及对应的 X 射线强度自动生成校准曲线和曲线方程。

7.7.4 仪器漂移校正

测量校正样品中分析元素的 X 射线强度。

注:校正样品中分析元素的参考强度必须与校准曲线制作在同一次开机中测量,以保证漂移校正的有效性。

7.8 测定未知样品

7.8.1 启动定量分析程序,测量校正样品,进行仪器漂移校正。

7.8.2 测定监控样品。监控样品中各元素的分析结果要满足误差要求。

7.8.3 输入未知样品名,测定未知样品。

8 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 ,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,由计算机软件按照式(3)计算含量并自动打印出测量结果。

$$W_i = aI_i^2 + bI_i + c \dots\dots\dots(3)$$

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。

9 精密度

9.1 重复性

在重复性条件下获得两次独立测试结果的测定值,在以下给出的平均值范围内,这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限 r ,超过重复性限 r 的情况下不超过 5%,重复性限 r 按以下数据采用线性内插法求得,方法一见表 3,方法二见表 4。

表 3

组分	含量/%	重复性限 r /%	组分	含量/%	重复性限 r /%
CaO	42.76	0.19	MgO	0.33	0.11
	45.52	0.22		3.16	0.15
	52.37	0.29		8.37	0.2
	55.99	0.38		9.82	0.25
SiO ₂	0.14	0.05	Fe ₂ O ₃	0.048	0.01
	1.36	0.12		0.094	0.02
	3.48	0.18		0.13	0.03
	7.9	0.25		0.22	0.05
Al ₂ O ₃	0.12	0.015	K ₂ O	0.04	0.032
	0.29	0.035		0.09	0.04
	0.33	0.04		0.13	0.05
	0.41	0.045		0.17	0.06

表 4

组分	含量/%	重复性限 r /%
CaO	46.57	0.19
	55.01	0.24
MgO	0.55	0.02
	3.15	0.03
	5.61	0.05
SiO ₂	0.67	0.02
	3.79	0.07
	5.45	0.11

9.2 允许差

实验室间分析结果的差值方法一不大于表 5 所列允许差,方法二不大于表 6 所列允许差。

表 5

组分	含量/%	允许差/%	组分	含量/%	允许差/%
CaO	≤50.00	0.60	MgO	0.30~5.00	0.25
	>50.00	0.70		>5.00~11.00	0.35
SiO ₂	0.15~1.00	0.10	Fe ₂ O ₃	0.02~0.10	0.015
	>1.00~4.00	0.20		>0.10~0.20	0.04
	>4.00~8.00	0.25		>0.20~0.30	0.05
Al ₂ O ₃	0.01~0.05	0.008	K ₂ O	0.04~0.10	0.03
	>0.05~0.10	0.02		>0.10~0.30	0.05
	>0.10~0.50	0.05		>0.30~0.50	0.08

表 6

组分	含量/%	允许差/%
CaO	≤50.00	0.5
	>50.00	0.6
MgO	<1.00	0.1
	1.00~5.00	0.15
	>5.00	0.20
SiO ₂	<1.00	0.10
	1.00~5.00	0.15
	>5.00	0.20

10 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,重新进行校正。

中华人民共和国有色金属
行业标准
石灰石化学分析方法 元素含量的测定
X 射线荧光光谱法
YS/T 703—2014

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

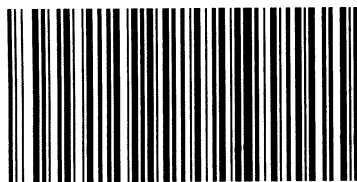
*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 13 千字
2015 年 2 月第一版 2015 年 2 月第一次印刷

*

书号: 155066·2-28195 定价 16.00 元

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)68510107



YS/T 703—2014