

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3322.1—2012

进出口钛精矿化学分析方法 第1部分:主次成分的测定 波长色散X射线荧光光谱法

Chemical analysis of limenite concentrate for import and export—
Part 1: Determination of major and minor components—
Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry

2012-12-12 发布

2013-07-01 实施



中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

前 言

本部分为 SN/T 3322《进出口钛精矿化学分析方法》的第 1 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分由国家认证认可监督管理委员会归口。

本部分起草单位：中华人民共和国宁波出入境检验检疫局。

本部分主要起草人：张建波、陈贺海、刘在美、林力、王谦。

进出口钛精矿化学分析方法
第 1 部分：主次成分的测定
波长色散 X 射线荧光光谱法

1 范围

SN/T 3322 的本部分规定了用波长色散 X 射线荧光光谱仪测定钛精矿中主次成分的方法。本部分适用于钛精矿中主次成分的测定,测定范围(质量分数)见表 1。

表 1 钛精矿中各成分的测量范围

成 分	测定范围(质量分数) %
Al ₂ O ₃	0.1~3.0
CaO	0.1~2.0
Fe	17.0~42.0
MgO	0.05~6.00
MnO	0.01~3.00
P	0.01~0.20
S	0.01~0.20
SiO ₂	0.10~5.00
TiO ₂	35.0~60.0
V ₂ O ₅	0.02~0.50

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 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

GB/T 16597 冶金产品分析方法 X 射线荧光光谱法通则

3 方法提要

试样用熔剂按一定比例熔铸成适合于 X 射线荧光光谱仪测量的试料熔片。在选定的仪器测量条件下测量试料熔片中待测元素特征谱线的 X 射线荧光强度,根据校准曲线计算,且进行元素间干扰效应校正,获得待测成分的含量。

4 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合 GB/T 6682 的二级水。

4.1 混合熔剂:由质量分数为 50% 的四硼酸锂($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)和质量分数为 50% 的偏硼酸锂(LiBO_2)组成,使用前在 650 °C 下灼烧 4 h 以上,然后贮存于干燥器中。

注:也可使用其他组成的四硼酸锂和偏硼酸锂的混合熔剂,如 65 : 35 : 12 : 22 等,但需达到 7.3 的要求。

4.2 三氧化二铁:光谱纯,使用前在 1 050 °C 灼烧至恒重。

4.3 二氧化钛:光谱纯,使用前在 1 050 °C 灼烧至恒重。

4.4 硝酸锂:使用前在 105 °C 干燥 2 h。

4.5 溴化锂:使用前在 105 °C 干燥 2 h。

4.6 硝酸锂-溴化锂混合溶液:称取适量的硝酸锂(4.4)和溴化锂(4.5)配制成硝酸锂浓度约为 220 mg/mL,溴化锂浓度约为 10 mg/mL 的混合溶液。

5 仪器与设备

5.1 波长色散 X 射线荧光光谱仪,符合 GB/T 16597 规定。

5.2 坩埚,用非浸润的铂黄合金(可用 95% Pt+5% Au)制成,容积大于 30 mL。

5.3 模具,用非浸润的铂黄合金(可用 95% Pt+5% Au)制成,要求底部内表面平整光滑。

注:坩埚和模具可合二为一。

5.4 熔样炉,能够加热并控温在 1 030 °C ± 5 °C。

5.5 高温炉,能够加热并控温在 1 050 °C ± 10 °C。

5.6 分析天平,感量为 0.1 mg。

5.7 瓷坩埚,30 mL。

6 试样

试样粒度应小于 100 μm,在 105 °C ± 5 °C 烘 2 h 后置于干燥器中备用。

7 分析步骤

7.1 测量次数

对于同一试样,进行两次平行测定,取其平均值。

7.2 灼烧减量的测定

用蒸馏水洗净瓷坩埚(5.7),烘干,于 1 050 °C 的高温炉(5.5)内灼烧至恒重,放置于干燥器中。称取约 1.00 g 试样,精确至 0.1 mg,置于恒重的瓷坩埚(5.7)内,于 1 050 °C 的高温炉(5.5)内灼烧至恒重。

试样的灼烧减量(L)数值以质量分数(%)表示,按式(1)计算:

$$L = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_1 ——试样和坩埚灼烧前的质量,单位为克(g);

m_2 ——试样和坩埚灼烧后的质量,单位为克(g);

m ——试样质量,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后两位。

7.3 试料熔片制备

试料熔融时称量可按下列两种方式之一进行:

7.3.1 准确称取 0.600 0 g 在 1 050 °C 灼烧至恒重的试样,7.000 0 g 混合熔剂(4.1)于坩埚(5.2)中,均精确至 0.3 mg,混匀后加入 1 mL 硝酸锂-溴化锂溶液(4.6),在电炉上烘干。此称量方式测得的结果为样品的灼烧基结果,且不能测量 S。

7.3.2 当 X 射线荧光光谱仪软件具有灼烧减量校正功能时,可直接称取 0.600 0 g 烘干后的试样(第 6 章)和 7.000 0 g 混合熔剂(4.1)于坩埚(5.2)中,均精确至 0.3 mg,混匀后加入 1 mL 硝酸锂-溴化锂溶液(4.6),在电炉上烘干,并把灼烧减量(L)输入软件中参与校正。此称量方式测得的结果为样品的干基结果。

试料和熔剂在 1 030 °C 一起熔融,直至完全熔解且熔体均匀。如果坩埚壁上挂有小熔珠,需摇动坩埚将其熔下。熔融 15 min 后,把熔融物倒入已预热 3 min 以上的模具中,取出,冷却。

也可用自动熔样炉进行试料熔融。

试料熔片应是均匀的玻璃体,表面平整光滑,无团雾及气泡和未熔小颗粒等夹杂,否则应重新制备。

7.4 校准曲线的制作

7.4.1 校准样品熔片

校准样品熔片可以通过以下两种方式制备:

7.4.1.1 有证钛精矿标准物质,并按 7.3 试料熔片制备的方法熔铸成校准样品熔片。

7.4.1.2 配制校准样品,并熔铸成校准样品熔片。校准样品的配制参见附录 A。

7.4.2 测量条件

各元素特征谱线的测量条件通过优化获得,通常应测试 3~4 个不同浓度的样品。推荐的测量条件参见附录 B,不同仪器可根据实际情况选择合适的测量条件,包括背景校正方法和测量时间。铁和钛特征谱线的最大强度应控制在 300 keps 左右。钒的峰位可通过配制一个不含钛且含较高钒含量(约 0. x%)的样品来确定。

7.4.3 校准方程

本标准建议使用理论 α 影响系数法作为校准方程,参见附录 C。也可选择其他类型的校准方程,如基本参数法、经验 α 影响系数法等。但应注意校准方程参数的个数。校准方程参数是指曲线的截距、斜率、经验 α 影响系数和谱线重叠系数等。每增加一个参数,应增加三个校准样品以确保该参数的可靠性。校准方程中各测量元素以氧化物形式参与校正。测定钒时,应校正 Ti K β 对 V K α 的谱线重叠影响。

7.5 测量

7.5.1 漂移校正

选择合适的试料熔片作为漂移校正熔片进行仪器的漂移校正。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决定。当更换流气计数器的气体后,应进行漂移校正。

7.5.2 试料熔片测量

预热仪器直至仪器稳定后,按选定的测量条件测定试料熔片。若进行仪器漂移校正,仪器稳定后,先进行漂移校正,再进行试样熔片测定。

7.6 结果计算

根据测出的试料熔片中各元素特征谱线的 X 射线荧光强度,按校准方程计算出各成分的含量。若测得的是灼烧基结果,应按式(2)转换成干基结果,

$$C_i = C_{mi} \times (100 - L)/100 \dots\dots\dots(2)$$

式中:
 C_i ——干基下第 i 种测量成分的含量,%;
 C_{mi} ——灼烧基下第 i 种测量成分的含量,%;
 L ——灼烧减量,%。

对于含量在 1% 及以上的成分,计算结果表示到小数点后两位;含量在 1% 以下的成分,计算结果表示到两位有效数字。

8 精密度

由 6 个实验室对 5 个水平的试样进行精密度试验并按 GB/T 6379.2 统计,结果见表 2。

表 2 精密度 %

成分	重复性限 r	再现性限 R
Al_2O_3	$r=0.072\ 1m-0.008\ 0$	$R=0.084\ 0$
CaO	$r=0.070\ 8m-0.000\ 7$	$R=0.060\ 4m+0.021\ 3$
Fe	$r=0.250\ 9$	$R=0.445\ 2$
MgO	$r=0.061\ 7m-0.015\ 2$	$R=0.057\ 7m+0.012\ 0$
MnO	$r=0.083\ 5m-0.032\ 2$	$R=0.097\ 3m-0.024\ 7$
P	$r=0.089\ 6m+0.000\ 4$	$R=0.030\ 6m+0.001\ 5$
S	$r=0.113\ 0m+0.000\ 5$	$R=0.079\ 4m+0.007\ 7$
SiO_2	$r=0.056\ 0m+0.007\ 9$	$R=0.156\ 8$
TiO_2	$r=0.316\ 6$	$R=0.868\ 5$
V_2O_5	$r=0.083\ 5m+0.003\ 2$	$R=0.210\ 0m-0.007\ 2$

附 录 A
(资料性附录)
校准样品配制

A.1 配制方法

以有证铁矿标准物质和二氧化钛为基础配制校准样品,配制的校准样品各成分的范围应包含表 1 所示的各成分范围并有一定的梯度。有证铁矿标准物质的个数至少为六个,最好九个以上。根据设定的校准样品浓度按校准样品质量为 0.6 g 和熔剂质量为 7.0 g 分别计算出有证铁矿标准物质、二氧化钛(4.3)和混合熔剂(4.1)的质量,再在坩埚中分别称取相应的质量。混匀后按 7.3 试料熔融的方法熔铸成校准样品熔片,并按实际称量的质量计算出各成分的浓度。此外配制一个只有二氧化钛(4.3)和氧化铁(4.2)的校准样品,作为其他成分的零点。

若仪器软件中有灼烧减量校正功能,有证铁矿标准物质和二氧化钛(4.3)的质量之和可以不等于 0.6 g,其与 0.6 g 之间的差值可以用灼烧减量来表示。若仪器软件无灼烧减量校正功能,可先称取有证铁标准物质和二氧化钛(4.3),再根据称量的总质量,按照 0.6 : 7.0 的关系称量熔剂。

若氧化镁和氧化锰未能包含表 1 所示的范围,可用水镁石标准物质、锰矿标准物质和二氧化钛、三氧化二铁来配制校准样品,使氧化镁和氧化锰的范围也能包含表 1 所示的范围。配制方法同上。

A.2 校准样品配制中使用的标准物质示例

A.2.1 铁矿石标准物质

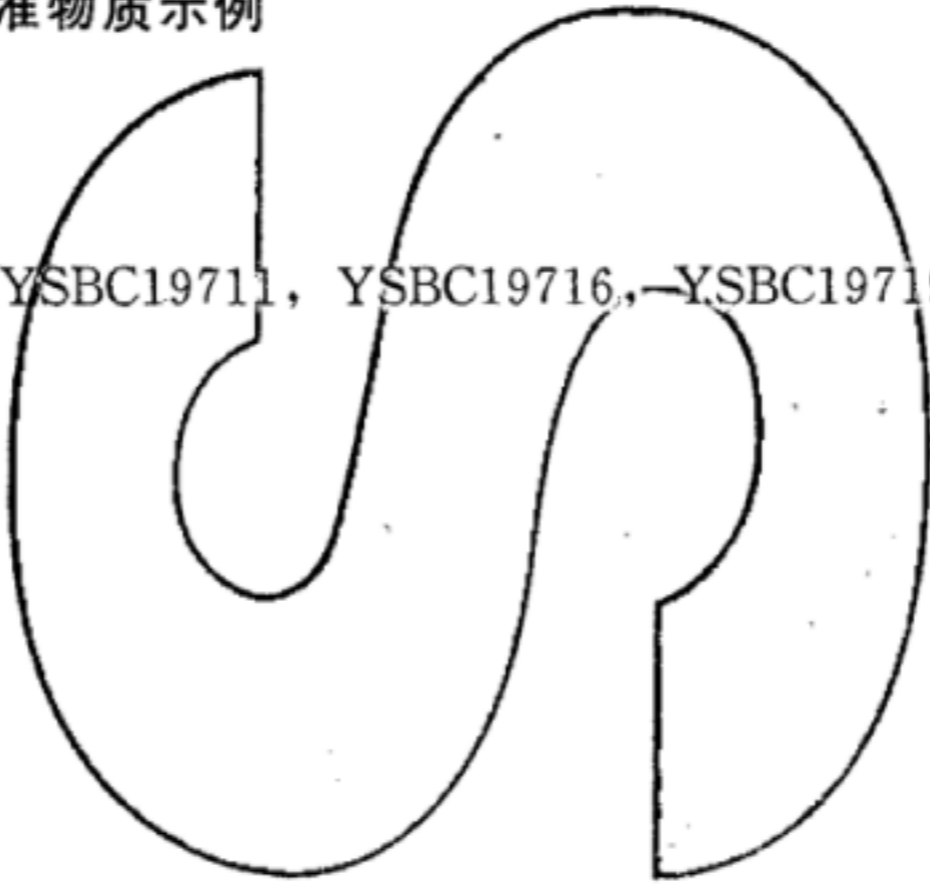
GBW07224, YSBC19706, YSBC19711, YSBC19716, YSBC19719, ECRM682-1, ECRM676-1, JSS813-3, JSS852-2。

A.2.2 锰矿石标准物质

GBW07265, GBW07266。

A.2.3 水镁石标准物质

GBW03128, GBW03129。



附 录 B
(资料性附录)
测量条件

表 B.1 推荐的仪器测量条件

成分	谱线	电压 kV	电流 mA	准直器 (°)	晶体	探测器	峰位 (°)	背景 (°)	测量时间 s
Al ₂ O ₃	Al K α	30	116	0.23	PET	FC	144.620	146.885	20
CaO	Ca K α	50	70	0.23	LiF200	FC	113.085	115.248	20
Fe	Fe K α	60	15	0.17	LiF200	SC	57.521	—	30
MgO	Mg K α	30	116	0.23	XS-55	FC	20.594	22.677	30
MnO	Mn K α	60	58	0.23	LiF200	SC	62.969	64.492	10
P	P K α	30	116	0.46	XS-Ge-C	FC	140.987	144.963	30
S	S K α	30	116	0.23	XS-Ge-C	FC	110.631	111.882	30
SiO ₂	Si K α	30	116	0.23	PET	FC	109.004	110.722	30
TiO ₂	Ti K α	50	55	0.23	LiF200	FC	86.145	—	30
V ₂ O ₅	V K α	50	70	0.23	LiF220	FC	123.159	120.751	10

附 录 C
(资料性附录)
校准方程

理论 α 影响系数法的校准方程见式(C.1)。

$$c_i = s \times (1 + \sum \alpha_{ij} \times c_j)(1 + \sum \beta_{ij} \times I_j) \times I_i + b \quad \cdots \cdots \cdots (C.1)$$

式中：

- c_i ——测量元素的浓度，%；
 - s ——校准方程的斜率；
 - α_{ij} ——影响元素对测量元素的理论 α 影响系数；
 - c_j ——影响元素的浓度，%；
 - β_{ij} ——谱线重叠系数；
 - I_j ——重叠谱线的强度；
 - I_i ——测量元素的强度；
 - b ——校准方程的截距。
-

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
进出口钛精矿化学分析方法
第 1 部分：主次成分的测定
波长色散 X 射线荧光光谱法
SN/T 3322.1—2012

*

中国标准出版社出版
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100013)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)
总编室：(010)64275323
网址 www.spc.net.cn
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 16 千字
2013 年 6 月第一版 2013 年 6 月第一次印刷
印数 1—1 600

*

书号：155066·2-25333 定价 16.00 元



SN/T 3322.1-2012