

# SN

## 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3012—2011

### 钨精矿中三氧化钨含量的测定 X 射线荧光光谱法

Determination of tungsten trioxide in tungsten ores—  
X-ray fluorescence spectrometry

2011-09-09 发布

2012-04-01 实施



中 华 人 民 共 和 国 发 布  
国家质量监督检验检疫总局

中华人民共和国出入境检验检疫  
行 业 标 准  
钨精矿中三氧化钨含量的测定  
X 射线荧光光谱法

SN/T 3012—2011

\*

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

网址 [www.spc.net.cn](http://www.spc.net.cn)

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

\*

开本 880×1230 1/16 印张 0.5 字数 9 千字

2012 年 3 月第一版 2012 年 3 月第一次印刷

印数 1—1 600

\*

书号: 155066 • 2-22915 定价 14.00 元

## 前 言

本标准是按照 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

本标准由中国国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国厦门出入境检验检疫局、厦门钨业股份有限公司。

本标准主要起草人：普旭力、董清木、蔡鹭欣、王鸿辉、叶淑爱、魏丽英、王彩云。

本标准系首次发布的检验检疫行业标准。



## 钨精矿中三氧化钨含量的测定

### 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律法规规定的条件。

#### 1 范围

本标准规定了用波长色散 X 射线荧光光谱法测定钨精矿中三氧化钨( $\text{WO}_3$ )含量的测定方法。

本标准适用于钨精矿，也适用于其他钨矿石中  $\text{WO}_3$  含量的测定，测定范围(质量分数)：17%～70%。

#### 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 4414 包装钨精矿取样、制样方法

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度和精密度) 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 6379.2—2004, ISO 5275-2:1994, IDT)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008, ISO 3696:1987, MOD)

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

以四硼酸钠和四硼酸锂(质量比 63 : 35)的混合物作为熔剂，硝酸锂为氧化剂，溴化锂为脱模剂，在 1 200℃下熔融制备试料片，用光谱纯  $\text{WO}_3$  配制校准标样，以钨的  $L\alpha$  和钽的  $L\alpha$  线荧光发射强度的比值为纵坐标、 $\text{WO}_3$  浓度为横坐标绘制校准曲线，计算出待测元素的含量。

#### 4 试剂和材料

除非另有说明外，仅使用认可的分析纯及以上纯度试剂。水为符合 GB/T 6682 规定的二级水。

4.1 混合熔剂 [ $m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) : m(\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 65 : 35$ ] (X 射线荧光专用试剂)：在 550℃下至少灼烧 4 h，并置于干燥器中贮存。

4.2 溴化锂( $\text{LiBr}$ )：在 105℃下干燥 1 h。

4.3 溴化锂溶液(400 mg/mL)：称取 200 g  $\pm 0.001$  g 溴化锂(4.2)，溶解于 400 mL 水中，稀释至 500 mL。

4.4 硝酸锂( $\text{LiNO}_3$ )：在 105℃下干燥 1 h。

4.5 硝酸锂溶液(220 mg/mL)：称取 110 g  $\pm 0.001$  g 硝酸锂(4.4)，溶解于 200 mL 水中，稀释至 500 mL。

4.6 三氧化钨( $\text{WO}_3$ )：光谱纯，在 800℃下灼烧 2 h。



- 4.7 五氧化二钽( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ):光谱纯,在 800 °C 下灼烧 2 h。
- 4.8 P-10 混合气:含体积分数为 90% 的氩气和体积分数为 10% 的甲烷气。

5 仪器和设备

- 5.1 波长色散 X 射线荧光光谱仪:符合 GB/T 16597 规定。
- 5.2 铂-金坩埚(95%Pt+5%Au):容积大于 30 mL。
- 5.3 铂-金模具(95%Pt+5%Au):要求底部平整光滑。
- 5.4 熔融炉:可控温并能加热至 1 300 °C,可为马弗炉、高频电炉或者燃气炉。
- 5.5 高温炉:可控温并能加热至 800 °C,可为马弗炉、高频电炉或者燃气炉。

6 试料

按照 GB/T 4414 进行取制样,试样粒度应小于 75  $\mu\text{m}$ ,并在(105±5)°C 干燥 2 h 后置于干燥器中贮存。

7 测定步骤

7.1 测定次数

对试料(6)至少进行两次分析。

7.2 试样熔片制备

7.2.1 称量

称取 0.500 0 g±0.000 2 g 试料(6)、0.500 0 g±0.000 2 g 五氧化二钽(4.7)和 8.000 0 g±0.000 2 g 混合熔剂(4.1)于铂-金坩埚(5.2)中,混合均匀。  
在熔样前应彻底清洗铂-金坩埚。

7.2.2 熔融

在装有试料的铂-金坩埚中加入 0.5 mL 溴化锂溶液(4.3)和 1 mL 硝酸锂溶液(4.5),置于电热板上,烘干,再转移至 700 °C 的高温炉(5.5)中,预氧化 5 min,取出,后转移至 1 200 °C 的熔融炉(5.4)中熔融,熔融过程中,不时旋转或摇动铂-金坩埚,使粘附在铂-金坩埚壁上的小熔珠和样品进入熔体中。5 min 后样品完全熔解且熔体均匀,将熔融物倒入已预热 3 min 以上的铂-金模具(5.3)中,冷却,成型。成型的试料片与模具自动脱模。成型的试料片应是均匀的玻璃体,表面平整光滑,无不熔物,也不应有结晶及气泡,否则应重新制备。

注 1: 熔融过程可采用手动或者自动熔融炉进行。  
注 2: 如铂-金坩埚内底面平整光滑,也可在铂-金坩埚内直接冷却成型。

7.3 校准曲线的绘制

7.3.1 校准样片的制备

选择光谱纯三氧化钨(4.6)按表 1 配制校准试样,按 7.2.2 步骤制备成校准样片。



表 1 校准试样配制

样片编号	称样量/g			三氧化钨含量/%
	三氧化钨	五氧化二钽	混合熔剂	
1	0	0.5	8.5	0
2	0.125	0.5	8.375	25
3	0.25	0.5	8.25	50
4	0.375	0.5	8.125	75
5	0.5	0.5	8	100

注：校准曲线工作范围可以根据实际样品浓度配置。

7.3.2 测量条件

推荐的分析线和测量条件见表 2。

表 2 元素测量条件

分析线	晶体	2θ/(°)	准直器/(°)	探测器	电压/kV	电流/mA	测量时间/s
W Lα	LiF200	43.003	0.15	闪烁计数器	60	50	20
Ta Lα	LiF200	44.399	0.15	闪烁计数器	60	50	20

7.3.3 校准方程

仪器稳定后,参照测量条件(7.3.2)测量校准样片(7.3.1)中 W Lα 线和 Ta Lα 线的 X 射线荧光强度,按式(1)进行回归校正,求出工作曲线常数 *a* 和 *b*。

$C_w = aI_w/I_{Ta} + b$  ..... ( 1 )

式中：

- C<sub>w</sub>* ——三氧化钨含量,质量分数(%)；
- I<sub>w</sub>* ——W Lα 线的 X 射线荧光强度；
- I<sub>Ta</sub>* ——Ta Lα 线的 X 射线荧光强度；
- a, b* ——工作曲线常数。

7.4 样品测量

参照测量条件(7.3.2)测量试样熔片(7.2)中 W Lα 线和 Ta Lα 线的 X 射线荧光强度。

对于含钽或可能含钽的样品,需校正试样中钽对测定的干扰。校正方法为:于铂-金坩埚内称取 0.500 0 g±0.000 2 g 试料(6)、8.500 0 g±0.000 5 g 混合溶剂(4.1),按 7.2.2 步骤制备成不含钽内标的钽干扰校正熔片,测量该试料片中 Ta Lα 的强度,在计算结果时,从试样熔片中 Ta Lα 线的 X 射线荧光强度中予以扣除。

8 结果计算

根据测出的试样熔片和钽干扰校正熔片中各元素的 X 射线荧光强度,按式(2)计算出三氧化钨的含量。



$$C_W = aI_W / (I_{Ta} - I_{Ta,0}) + b \quad \cdots \cdots \cdots (2)$$

式中：  
 $C_W$  ——三氧化钨含量，质量分数(%)；  
 $I_W$  ——W  $L\alpha$  线的 X 射线荧光强度；  
 $I_{Ta}$  ——试样熔片中 Ta  $L\alpha$  线的 X 射线荧光强度；  
 $I_{Ta,0}$  ——钽干扰校正熔片中 Ta  $L\alpha$  线的 X 射线荧光强度(对不含钽的试样， $I_{Ta,0}$  值为零)；  
 $a, b$  ——工作曲线常数。  
 计算结果保留到小数点后两位数字。

9 精密度

本部分的精密度数据在 2010 年由 8 个实验室对 5 个水平的钨矿试样，进行协同试验，每个实验室对每个水平的样品独立测定 3 次，试验数据按 GB/T 6379.2 进行统计，方法的重复性和再现性见表 3。

表 3 精密度单位：%(质量分数)

组分	含量范围	重复性限 $r$	再现性限 $R$
WO <sub>3</sub>	17.78~70.32	$r=0.202\ 3+0.000\ 4\ m$	$R=0.131\ 3\ m^{0.229\ 7}$
$m$ ——试料中 WO <sub>3</sub> 的质量分数(%)。			

在重复性条件下，获得的两次独立测试结果的差值的绝对值不大于重复极限  $r$ ，出现大于重复性限  $r$  的概率不大于 5%。

