



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3809—2014

氯化钾和硫酸钾中钾含量测定 X 射线荧光光谱法

Determination of potassium content in potassium chloride and potassium sulphate—
X-ray fluorescence spectrometry

2014-01-13 发布

2014-08-01 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

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由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：中华人民共和国满洲里出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：刘本纬、田城、沈利敏、孟斌、杜玉荣、刘海军。

氯化钾和硫酸钾中钾含量测定

X 射线荧光光谱法

1 范围

本标准规定了用波长色散 X 射线荧光光谱仪测定氯化钾和硫酸钾中钾(K_2O)含量的方法。
本标准适用于氯化钾和硫酸钾中钾(K_2O)含量的测定。测定范围(质量分数)见表 1。

表 1 氯化钾和硫酸钾中钾含量的测定范围

试样类型	测定范围(质量分数)/%
氯化钾	53.07~63.18
硫酸钾	38.61~54.05

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。

JJG 810 波长色散 X 射线荧光光谱仪

3 方法摘要

将样品制备成硼酸盐玻璃状熔融样片。测量样片中钾元素以及影响元素特征谱线的 X 射线荧光强度,根据校准曲线计算得出钾(K_2O)含量。

4 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

- 4.1 四硼酸锂和偏硼酸锂混合熔剂(67:33),X 射线荧光专用试剂。使用前在 650 °C 下灼烧 4 h,然后在干燥器中冷却、储存。
- 4.2 溴化锂。
- 4.3 氯化钾,高纯试剂或标准物质。在 500 °C 下灼烧 6 h,然后在干燥器中冷却。
- 4.4 硫酸钾,高纯试剂或标准物质。在 130 °C 烘 2 h,然后在干燥器中冷却。
- 4.5 氯化钠,在 105 °C 下烘 2 h,然后在干燥器中冷却。
- 4.6 硫酸钠,在 105 °C 烘 2 h,然后在干燥器中冷却。
- 4.7 无水硫酸钙,在 500 °C 下灼烧 2 h,在干燥器中冷却。
- 4.8 氧化镁,在 1 000 °C 下灼烧 1 h,然后置于干燥器中,冷却后立即称重。
- 4.9 溴化锂饱和溶液:将溴化锂(4.2)溶于水至饱和,过滤。
- 4.10 混合物 A:取 7 g 氯化钠(4.5)、2 g 无水硫酸钙(4.7)和 1 g 氧化镁(4.8),研磨混匀,储存在干燥器中。

4.11 混合物 B:取 9 g 硫酸钠(4.6)与 1 g 氯化钠(4.5),研磨混匀,储存在干燥器中。

5 仪器

5.1 波长色散 X 射线荧光光谱仪,符合 JJG 810 的规定。

5.2 熔融设备,至少能维持 1 000 ℃。

5.3 坩埚和模具,由不浸润的铂-金(95%Pt+5%Au)制造。坩埚应具有足够装下熔融所需熔剂和试样的容积,模具底部应光滑平整。

5.4 高温炉,至少能维持 600 ℃。

5.5 电子天平,感量 0.1 mg。

6 试样

6.1 试样粒度应小于 100 μm。

6.2 易挥发组分的测定

称取 5.000 0 g 待测试样(6.1)于预先灼烧至恒重的瓷坩埚中,放入高温炉,灼烧 0.5 h。氯化钾试样于 500 ℃进行灼烧,硫酸钾试样于 600 ℃进行灼烧。易挥发组分含量 w 以质量分数(%)表示,按式(1)计算:

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

式中:

m_1 ——灼烧前试样和坩埚的质量,单位为克(g);

m_2 ——灼烧后试样和坩埚的质量,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 样片的制备

7.1 氯化钾样片的制备

7.1.1 氯化钾试料样片的制备

7.1.1.1 称取 6.000 0 g 混合熔剂(4.1)和 0.600 0 g 灼烧后的氯化钾试样(6.2)于坩埚中,精确至 0.000 1 g。充分混匀,加入 1 滴溴化锂饱和溶液(4.9)。

7.1.1.2 设置熔融温度 950 ℃。将坩埚放入熔融设备中熔融 8 min,在此期间摇匀坩埚内熔融物。然后静置 2 min,消除熔融物内的气泡。将熔融物倒入已在熔融设备内预热至少 3 min 的模具中,取出模具,冷却,成型的样片与模具自动剥离。实验室可根据所用熔融设备调整熔融时间和相关步骤,但应保证所有样片所采用的熔融时间和步骤一致。

注:若坩埚底部平整光滑,熔融物也可在坩埚内直接冷却剥离。

7.1.2 氯化钾标准样片的制备

参照表 2,称取 6.000 0 g 混合熔剂(4.1)以及一定质量的氯化钾(4.3)和混合物 A(4.10)于坩埚中,精确至 0.000 1 g。充分混匀,加入 1 滴溴化锂饱和溶液(4.9)。然后按照 7.1.1.2 步骤制备样片。

注:实验室可根据坩埚和模具的大小适当改变试剂、试料用量,但应保证所用试剂、试料的比例与标准相同。

表 2 氯化钾标准样片系列

系列号	氯化钾质量/kg	混合物 A 质量/g	钾的质量分数/%
1	0.600 0	0.000 0	63.18
2	0.588 0	0.012 0	61.91
3	0.576 0	0.024 0	60.65
4	0.564 0	0.036 0	59.38
5	0.552 0	0.048 0	58.12
6	0.540 0	0.060 0	56.86
7	0.528 0	0.072 0	55.59
8	0.516 0	0.084 0	54.33
9	0.504 0	0.096 0	53.07
注：表中钾的质量分数为所用试剂均为纯净物时的数值,仅供参考。			

7.2 硫酸钾样片的制备

7.2.1 硫酸钾试料样片的制备

7.2.1.1 称取 7.000 0 g 混合熔剂(4.1)和 0.700 0 g 灼烧后的硫酸钾试样(6.2)于坩埚中,精确至 0.000 1 g。充分混匀,加入 1 滴溴化锂饱和溶液(4.9)。

7.2.1.2 设置熔融温度 1 000 ℃。将坩埚放入熔融设备中熔融 8 min,在此期间摇匀坩埚内熔融物。然后静置 2 min,消除熔融物内的气泡。将熔融物倒入已在熔融设备内预热至少 3 min 的模具中,取出模具,冷却,成型的样片与模具自动剥离。

7.2.2 硫酸钾标准样片的制备

参照表 3,称取 7.000 0 g 混合熔剂(4.1)以及一定质量的硫酸钾(4.4)和混合物 B(4.11)于坩埚中,精确至 0.000 1 g。充分混匀,加入 1 滴溴化锂饱和溶液(4.9)。然后按照 7.2.1.2 步骤制备样片。

表 3 硫酸钾标准样片系列

系列号	硫酸钾质量/g	混合物 B 质量/g	钾的质量分数/%
1	0.700 0	0.000 0	54.05
2	0.675 0	0.025 0	52.12
3	0.650 0	0.050 0	50.19
4	0.625 0	0.075 0	48.26
5	0.600 0	0.100 0	46.33
6	0.575 0	0.125 0	44.40
7	0.550 0	0.150 0	42.47

表 3 (续)

系列号	硫酸钾质量/g	混合物 B 质量/g	钾的质量分数/%
8	0.525 0	0.175 0	40.54
9	0.500 0	0.200 0	38.61

注：表中钾的质量分数为所用试剂均为纯净物时的数值,仅供参考。

7.3 目测检查

制好样片后，目测检查样片是否存在未溶解的物质、结晶或气泡等缺陷，有缺陷的样片应该舍弃，重新制备合格的样片。

7.4 样片的贮存

为了避免样片吸水或受到污染，应将样片趁热放入干燥器。不能用手触及分析表面，不能以任何方式处理，特别不要用水或其他溶剂冲洗、研磨或抛光。

8 测量条件

仪器测量条件参见附录 A 中表 A.1,不同仪器可根据仪器实际情况选择合适的测量条件。

9 校准曲线

9.1 标准样片的测定

在选定的测量条件下，分别测量标准样品系列中待测元素的谱线强度。

9.2 背景校正

采用单点法扣除背景，按式(2)计算样片 KKα 谱线净强度 R。

$$R = R_P - R_B \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- R_P ——峰位谱线强度；
- R_B ——背景谱线强度。

9.3 校准曲线的制作

根据测得的标准样片 KKα 谱线净强度以及对应的钾(K₂O)的质量分数，制作校准曲线。采用经验系数法，以 BrKα 谱线强度对 KKα 谱线强度进行校正。校准方程见式(3)。

$$w_K = D + ER(1 + \alpha_j R_j) \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- w_K ——样片中钾(K₂O)的质量分数，%；
- D ——校准曲线的截距；
- E ——校准曲线的斜率；
- R ——KKα 谱线净强度；
- α_j ——BrKα 谱线基体校正系数；

R_j ——BrK α 谱线强度。

10 测量

10.1 漂移校正

在测量工作前,应用参与校准曲线的标准样片对仪器进行漂移校正。可采用单点或两点校正,校正间隔依仪器稳定性而定。

10.2 试料样片的测量

在选定的测量条件下,测量试料样片各元素的 X 射线荧光强度。

10.3 测量结果的验证

每次测量时,至少使用一个含量相近、类型相同的标准样品或钾含量已知的试样,验证测量结果。

11 结果计算

根据测出的样片中各元素特征谱线的 X 射线荧光强度,由校准曲线计算得出样片对应的钾(K₂O)的质量分数。待测试样的钾(K₂O)含量 w_K 以质量分数(%)表示,按式(4)计算:

$$w_K = \frac{c_0 \times (100 - V)}{100} \dots\dots\dots (4)$$

式中:
 c_0 ——样片对应的钾(K₂O)的质量分数,%;
 V ——易挥发组分的质量分数,%;
计算结果表示到小数点后两位。

12 精密度

由 8 个实验室分别对 3 个水平的氯化钾和硫酸钾试样进行方法精密度试验,结果见表 4。

表 4 方法精密度 %(质量分数)

试样类型	水平范围	重复性限 r	再现性限 R
氯化钾	57.66~62.59	0.267	0.497
硫酸钾	41.20~52.99	0.206	0.268

SN/T 3809—2014

附 录 A
(资料性附录)
仪器参考测量条件

仪器参考测量条件见表 A.1。

表 A.1 仪器参考测量条件

元素谱线	晶体	准直器	检测器	滤光片	电压 kV	电流 mA	峰位 (°)	背景 (°)	峰位,背景测量时间 s
KKα	LiF200	300 μm	流气	—	24	150	136.70	139.77	10,2
BrKα	LiF200	300 μm	闪烁	黄铜(400 μm)	60	60	29.95	—	10