



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3916—2014

钼精矿中钼、铁、铅、铜、硅、钙元素的 含量测定 X 射线荧光光谱法

Determination of molybdenum, iron, lead, copper, silicon, calcium in molybdenum
concentrates by X-ray fluorescence spectrometry

2014-04-09 发布

2014-11-01 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

本标准根据 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：中华人民共和国新疆出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：秦婷、张旭龙、万永亮、杨忠、全小盾、热孜婉、朱侠。

钼精矿中钼、铁、铅、铜、硅、钙元素的
含量测定 X 射线荧光光谱法

1 范围

本标准规定了钼精矿中的钼、铁、铅、铜、硅、钙元素含量的波长色散 X 射线荧光光谱测定法。
本标准适用于钼精矿中的钼、铁、铅、铜、硅、钙元素含量的测定,各元素含量测定范围见表 1。

表 1 测定范围 % (质量分数)

元 素	测 定 范 围
Mo	42~59
Fe	1.0~10.0
Pb	0.05~3.0
Cu	0.05~3.0
Si	0.70~7.48
Ca	0.1~4.0

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 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

用四硼酸锂作熔剂,溴化锂为脱模剂制备钼精矿试料片,在选定的仪器的优化条件下,用 X 射线荧光光谱仪测定出待测元素特征谱线的 X 射线荧光光谱强度,根据待测元素的 X 射线荧光光谱强度与待测元素含量之间的定量关系,计算出待测元素的含量。

4 试剂与材料

除另有说明外,所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的二级水。

- 4.1 四硼酸锂(LiB_4O_7):在 650 °C 灼烧 2 h,置于干燥器中贮存备用。
- 4.2 溴化锂(LiBr):在 105 °C 烘 1 h,置于干燥器中贮存备用。
- 4.3 硝酸锂(LiNO_3):在 105 °C 烘 2 h,置于干燥器中贮存备用。
- 4.4 溴化锂溶液:120 mg/mL,称取 60 g 溴化锂,精确至 1 mg,溶解于 200 mL 水中,稀释至 500 mL。
- 4.5 P-10 混合气:含 90% 的氩气和 10% 的甲烷(体积比)。

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 标准规定。
- 5.2 铂黄金坩埚(95% Pt+5% Au):30 mL。
- 5.3 铂黄金模具(95% Pt+5% Au)。
- 5.4 自动熔样机:温度能控制在 $1\,100\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 5.5 马弗炉:温度能控制在 $700\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 5.6 分析天平:最小精度 0.000 1 g。

6 试样制备

试样研磨至粒度小于 0.10 mm,在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘 2 h 后置于干燥器中备用。

7 分析步骤

7.1 试样片的制备

称取四硼酸锂(4.1)2.000 0 g,试样 0.300 0 g,硝酸锂(4.3)3.200 0 g 于铂黄金坩埚(5.2)中,用玻璃棒混匀,再称取四硼酸锂(4.1)4.300 0 g 覆盖在表面,加入 LiBr 溶液(4.3)1 mL,在电炉上烘干后,转入 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中氧化 15 min,再放入 $1\,100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的自动熔样机(5.4)中熔融,熔融过程中进行摇匀。15 min 后倒入已预热的铂黄模具(5.3)中,冷却,成型的试料片与模具自动剥离。

注 1: 试样熔片应是均匀透彻的玻璃体,无团雾,无气泡、表面平整光滑和无未熔小颗粒等杂质,否则应重新制备。

注 2: 试样熔片贮存于干燥器中备用。

7.2 校准片的制备

将不同质量的经过灼烧的 MoO_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 CaCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及 Cu、Pb 的溶液混合,使混合物的总质最约为 0.300 0 g。根据实际质量换算成各元素或氧化物的浓度。按此方法配制 10 个具有一定浓度梯度的校准样品,然后再按试料片的制备方法制备成校准片。校准样品的具体浓度范围参见表 1。校准样品的配制参见附录 A。

7.3 测定

7.3.1 测定条件

各元素特征谱线的测量条件通过优化得到。测量条件参见附录 B,不同仪器可根据实际情况进行调整,选择合适的测量条件。

7.3.2 校准曲线的制作

参照附录 B 推荐的测定条件测定校准片并绘制校准曲线。

7.3.3 校准曲线的校正

7.3.3.1 背景校正

采用 2 点法扣除背景,按式(1)计算峰的净强度:

$$I_n = I_p - \frac{I_{B_1} \times B_2 - I_{B_2} \times B_1}{B_2 - B_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中：
 I_n —— 峰的 X 射线荧光净强度；
 I_p —— 峰 X 射线荧光毛强度；
 I_{B_1} —— 背景 1 处的 X 射线荧光强度；
 I_{B_2} —— 背景 2 处的 X 射线荧光强度；
 B_1 —— 背景 1 的 2θ 角与峰置 2θ 角之差；
 B_2 —— 背景 2 的 2θ 角与峰置 2θ 角之差。

7.3.3.2 基体校正

采用理论 α 系数进行线性回归及基体效应的校正,见式(2)：

$$c_i = D_i + E_i R_i (1 + \sum \alpha_{ij} \times c_j) \dots\dots\dots (2)$$

式中：
 c_i —— 测量元素的浓度；
 c_j —— 影响元素的浓度；
 E_i —— 校准曲线的斜率；
 D_i —— 校准曲线的截距；
 R_i —— 测量元素的 X 射线荧光强度；
 α_{ij} —— 影响元素对测量元素的理论 α 影响系数。

7.3.4 试料测定

按照仪器操作规程稳定仪器后,用校准熔片进行仪器漂移校正,然后测定试料片。

7.3.5 结果计算

根据试样中分析元素的荧光强度测量值,从校准曲线计算出分析元素的含量,取两次重复测定结果的平均值作为各元素的分析结果。对于含量在 1% 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 2 位有效数字。

8 精密度

本方法的精密度是在选择 2 个水平,由 8 个实验室共同实验结果确定的。由于待测试料仅有 2 个水平,因此,直接列出各对应的 R 和 r 值,见表 2。

表 2 精密度

元素	样品水平值/ %	重复性 r	再现性 R
Mo	53.44	0.20	0.45
	48.53	0.23	0.53
Fe	1.06	0.067	0.20
	3.55	0.073	0.16

SN/T 3916—2014

表 2 (续)

元素	样品水平值/ %	重复性 <i>r</i>	再现性 <i>R</i>
Si	4.93	0.075	0.14
	5.31	0.031	0.11
Pb	0.046	0.008	0.014
	0.33	0.034	0.084
Cu	0.057	0.004	0.010
	0.46	0.035	0.061
Ca	0.28	0.013	0.030
	0.37	0.034	0.10

附 录 A
(资料性附录)
校准曲线用校准样品的制备

A.1 范围

本附录给出校准曲线用校准样品的配制方法。

A.2 试剂与材料

除另有说明外,所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的三级水。

- A.2.1 三氧化钼(MoO_3):光谱纯,经过 700 °C 灼烧 1 h,置于干燥器中贮存备用。
- A.2.2 二氧化硅(SiO_2):光谱纯,经过 1 000 °C 灼烧 1 h,置于干燥器中贮存备用。
- A.2.3 三氧化二铁(Fe_2O_3):光谱纯,经过 700 °C 灼烧 1 h,置于干燥器中贮存备用。
- A.2.4 碳酸钙(CaCO_3):光谱纯,经过 220 °C 烘 2 h,置于干燥器中贮存备用。
- A.2.5 硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$):光谱纯,经过 105 °C 烘 2 h,置于干燥器中贮存备用。
- A.2.6 铅标准溶液:1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (硝酸介质),有证书标准物质。
- A.2.7 铜标准溶液:1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (硝酸介质),有证书标准物质。
- A.2.8 四硼酸锂(LiB_4O_7):在 650 °C 灼烧 2 h,置于干燥器中贮存备用。
- A.2.9 溴化锂(LiBr):在 105 °C 烘 1 h,置于干燥器中贮存备用。
- A.2.10 硝酸锂(LiNO_3):在 105 °C 烘 2 h,置于干燥器中贮存备用。
- A.2.11 溴化锂溶液:120 mg/mL ,称取 60 g 溴化锂,精确至 1 mg,溶解于 200 mL 水中,稀释至 500 mL。

A.3 校准片的制备

称取四硼酸锂 2.000 0 g,将不同质量的经过灼烧的 MoO_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 CaCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及 Cu、Pb 的溶液混合,使混合物的总质量约为 0.300 0 g,硝酸锂 3.200 0 g 于铂黄金坩埚中,混匀,再称取四硼酸锂 4.300 0 g 覆盖在表面,加入 LiBr 溶液(4.3)1 mL,在电炉上烘 10 min 后,转入 700 °C 马弗炉中氧化 15 min,再放入 1 100 °C 的自动熔样机中熔融,熔融过程中进行摇匀。15 min 后倒入已预热的铂黄模具中,冷却,成型的试料片与模具自动剥离。其中 MoO_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 CaCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 按预先设计好的浓度梯度称取试剂(精确至 0.1 mg),而 Cu、Pb 用移液枪移取。依照此方法制备校准片。

注:由于钼精矿含硫较高,加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 目的是为了校准确样品与试样基体匹配。

附 录 B
(资料性附录)

波长色散 X 射线荧光光谱仪的测量条件

推荐波长 X 射线荧光光谱仪测量条件参见表 B.1。

表 B.1 推荐的仪器测量条件

元素	谱线	电压 kV	电 流 mA	准直器 nm	晶体	探测器	峰位 (°)	测量时间 s
Mo	Lβ1	25	160	300	GE111	FC	104.901	100
Fe	Kα	60	66	300	LiF200	FC	57.508	30
Pb	Lα	60	66	300	LiF200	SC	33.897	30
Cu	Kα	60	66	300	LiF200	FC	45.014	30
Si	Kα	25	160	300	PE002	FC	109.096	50
Ca	Kα	30	133	300	LiF200	FC	113.065	40
S	Kα	25	160	300	Ge111	FC	110.70	30
注 1：FC-流光比计数器 SC-闪烁计数器。								
注 2：硫做为校正基体效应,只参与测试,不计算结果。								