



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3604—2013

锌精矿中铜、硅、镁、锌、铝、 铁含量的测定 X 射线荧光光谱法

Determination of copper, silicon, manganese, zinc, aluminum
and iron in zinc concentrate ore—X-ray fluorescence spectrometry

2013-08-30 发布

2014-03-01 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。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

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：中华人民共和国广东出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：田琼、杨汝辉、刘益锋、张文昔、宋嘉宁、郑树坚、黄健、钟志光、崔卫国。

锌精矿中铜、硅、镁、锌、铝、 铁含量的测定 X 射线荧光光谱法

1 范围

本标准规定了锌精矿中铜、硅、镁、锌、铝、铁含量的 X 射线荧光光谱测定方法。
本标准适用于锌精矿及锌矿石中下列成分含量的测定,测定范围见表 1。

表 1 锌精矿中各成分的测量范围

%(质量分数)

成 分	测 定 范 围
Cu	0.11 ~ 0.75
SiO ₂	2.16 ~ 33.01
MgO	0.085 ~ 0.96
Zn	20.41 ~ 52.70
Al ₂ O ₃	0.57 ~ 7.66
Fe	4.13 ~ 15.20
S	15.16 ~ 32.00
Pb	1.44 ~ 3.90
CaO	0.96 ~ 4.65
As	0.064 ~ 0.21
K ₂ O	0.18 ~ 2.13
Cd	0.054 ~ 0.13
Mn	0.025 ~ 0.26
注:本标准测定锌精矿中 S、Pb、CaO、As、K ₂ O、Cd、Mn 组分的含量,仅作为实验室内检测分析结果,不宜作为检测报告的分析结果。	

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

粉末样品通过预氧化处理,用合适的熔剂熔铸成适合于 X 射线荧光光谱仪测量形状的玻璃片。测

量玻璃片中待测元素特征谱线的 X 射线荧光光谱强度,在进行元素间干扰效应校正之后,根据校准曲线或方程式来计算,获得待测元素的含量。

4 试剂和材料

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:使用前在 650 °C 下灼烧 4 h,贮存在干燥器中。
- 4.2 硝酸锂:使用前在 105 °C 下干燥 2 h,贮存在干燥器中。
- 4.3 溴化锂:使用前在 105 °C 下干燥 2 h,贮存在干燥器中。
- 4.4 溴化锂溶液(500 mg/mL),称取 500 g 溴化锂(4.3),溶于 800 mL 水中,定容至 1 000 mL。
- 4.5 过氧化氢溶液(质量分数为 30%)。

5 仪器

- 5.1 波长色散 X 射线荧光光谱仪,符合 GB/T 16597 规定。
- 5.2 熔样坩埚,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 铸型模具,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。
- 5.4 熔样炉,可以控温±5 °C 并能加热到 1 100 °C。
- 5.5 高温炉,可以控温±5 °C 并能加热到 1 100 °C。
- 5.6 分析天平,感量为 0.1 mg。

6 试样制备

试样粒度一般应小于 100 μm,并在 105 °C 下干燥 2 h,置于干燥器中冷至室温。

7 测定步骤

7.1 测量次数

对于同一试样,进行两次平行测定。

7.2 灼烧增量的测定

用蒸馏水洗净熔样坩埚(5.2),烘干,于 1 050 °C 的高温炉(5.5)内灼烧至恒量,放置于干燥器中冷却,称量。按 7.3 进行试样称量和试样熔融。收集试样熔片及含有少量剩余熔珠的熔样坩埚一起,稍冷后,在干燥器中冷却至室温,称量。同时不加入试样,做空白试验,测定四硼酸锂和硝酸锂灼烧前、后的总质量。试样的灼烧增量(w)以质量分数计,数值以 % 表示,按式(1)计算:

$$w = \frac{m_4 - m_3 - (m_2 - m_1)}{m_s} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- w ——试样的灼烧增量为质量分数, %;
- m_s ——试样质量,单位为克(g);
- m_1 ——四硼酸锂、硝酸锂和熔样坩埚灼烧前的总质量,单位为克(g);
- m_2 ——四硼酸锂、硝酸锂和熔样坩埚灼烧后的总质量,单位为克(g);
- m_3 ——四硼酸锂、试样、硝酸锂和熔样坩埚灼烧前的总质量,单位为克(g);

m_4 ——四硼酸锂、试样、硝酸锂和熔样坩埚灼烧后的总质量,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后两位。

灼烧增量测定至少做两次平行测定,取平均值。

7.3 试样熔制

7.3.1 试样称量

准确称取 $2\text{ g} \pm 0.000\,2\text{ g}$ 硝酸锂(4.2), $0.3\text{ g} \pm 0.000\,2\text{ g}$ 试样(6),于熔样坩埚(5.2)内,缓慢滴加 0.5 mL 过氧化氢溶液(4.5),同时应摇摆坩埚,充分混匀硝酸锂、试样、过氧化氢溶液,放置至少 2 h 后,烘干,冷却到室温。准确称取 $6\text{ g} \pm 0.000\,2\text{ g}$ 四硼酸锂(4.1),加入 0.2 mL 溴化锂溶液(4.4)。测定时,把灼烧增量 G 输入到软件中参与校正。对于不能直接输入灼烧增量的软件,可使用灼烧量转换公式将实际样品的灼烧增量转换为虚拟样品的灼烧失量参与校正,具体转换方法参见附录 A。

7.3.2 试样熔融

将试样和熔剂一起熔融,不时摇动,直至完全溶解且熔融体均匀。如果熔样坩埚壁上挂有小珠,需用手摇动熔样坩埚把其熔下。试样和熔剂在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 熔融 5 min ,升温至 $1\,050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 熔融 10 min 后,尽可能多地把熔融物倒入已预热的铸型模具中,取出,冷却。

可用自动熔样机进行试样熔融,熔融过程中摇动和转动熔样坩埚,制成的玻璃片在熔样坩埚或铸型模具中成型。

试样熔片应是均匀的玻璃体,表面平整光滑,无气泡、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 校准曲线的样品

选择有一定浓度和梯度范围的系列有证标准物质作为校准标样。如果选用的系列标准物质未能覆盖待测样品的含量范围,允许使用系列标准物质的混合物或加入高纯试剂。

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,各元素的测量条件参见附录 B。

7.4.3 校准方程

可根据实际情况选择合适的校准方程,如理论 α 影响系数法、基本参数法、经验 α 系数法等。理论 α 影响系数法的校准方程参见附录 C。校准方程中各测量元素以氧化物形式参与校正。氧化物转换系数参见附录 D。

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。当更换流量计数器的气体后,应进行漂移校正。

7.5.2 试样熔片测量

预热仪器直至仪器稳定后,按选定的测量条件测定试样熔片。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。

SN/T 3604—2013

7.6 结果计算

根据测出的试料片中各元素特征谱线的 X 射线荧光光谱强度,按校准方程计算出中各元素的含量。

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,计算结果表示到两位有效数字。

8 精密度

本标准的精密度是由 8 个实验室测定 3 个水平试样的结果按 GB/T 6379.2 统计确定,精密度见表 2。

表 2 精密度

%(质量分数)

组分	重复性限 r	再现性限 R
Cu	$r=0.084\ 8\ m+0.006\ 8$	$R=0.029\ 5\ m+0.025\ 0$
SiO ₂	$r=0.002\ 1\ m+0.050\ 7$	$R=0.010\ 5\ m+0.027\ 3$
MgO	$r=0.033\ 0$	$R=0.039\ 2$
Zn	$r=0.105\ 2$	$R=0.295\ 4$
Al ₂ O ₃	$r=0.012\ 0\ m+0.031\ 9$	$R=0.091\ 7$
Fe	$r=0.009\ 8\ m+0.000\ 7$	$R=0.158\ 1$

注： m 为不同水平测量值的总平均值。

附 录 A
(资料性附录)
灼烧量转换公式

A.1 灼烧增量转换公式

定义虚拟试样的质量为 m_v , 实际试样的质量为 m_s 。通常硫化锌精矿的烧增量均小于 60%, 当虚拟试样的质量大于实际试样灼烧后的质量时, 即 $m_v > 1.60m_s$ 时, 则虚拟样品具有了灼烧减量 L_v 。实际操作中, 可令虚拟试样的质量 2 倍于实际试样的质量。虚拟试样的质量转换式(见 A.1)。

$$m_v = 2m_s \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

m_v —— 虚拟试样的质量, 单位为克(g);

m_s —— 实际试样的质量, 单位为克(g)。

虚拟样品的灼烧减量 w_v 的转换式(见 A.2)。

$$w_v = \frac{1-w}{2} \times 100 \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

w_v —— 虚拟试样的灼烧减量, 为质量分数(%);

w —— 实际试样的灼烧增量, 为质量分数(%).

虚拟样品元素的浓度转换式(见 A.3)。

$$w_v = \frac{w_{is}}{2} \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

w_v —— 虚拟试样的组分浓度, 为质量分数(%);

w_{is} —— 实际试样的组分浓度, 为质量分数(%).

A.2 操作示例

制作校准曲线时, 实际称取校准标样的质量是 0.3 g, 由式(A.1)可得, 虚拟校准标样的质量 0.6 g。在软件中输入虚拟校准标样的质量 0.6 g 相应地输入虚拟校准标样的组分浓度(以氧化物形式表示)由式(A.3)转换可得为实际校准标称组分浓度的一半。同时在软件中输入, 虚拟校准试样的灼烧减量, 参与校正, 由式(A.2)转换可得。测定实际试样时, 直接在软件中输入虚拟试样的灼烧减量参与校正, 由式(A.2)转换可得。结果输出时, 在软件中按式(A.3)将虚拟试样的组分浓度转换为实际试样的组分浓度, 即实际试样的组分浓度为虚拟试样的组分浓度的 2 倍, 以此结果输出。

附 录 B
(资料性附录)
测 量 条 件

推荐的仪器测量条件如表 B.1 所示。

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/ μm	晶体	探测器	峰位/ (°)	背景 1/ (°)	背景 2/ (°)	测量时间/ s
Cu	Cu $K\alpha$	50	60	300	LiF200	Duplex	44.991	-0.525	—	10
Si	Si $K\alpha$	30	100	300	PE002-C	Flow	109.015	1.377	—	46
Mg	Mg $K\alpha$	30	100	700	PX1	Flow	22.948	-1.588	0.999	28
Zn	Zn $K\alpha$	40	60	150	LiF200	Scint	41.751	0.947	—	58
Al	Al $K\alpha$	30	100	300	PE002-C	Flow	144.858	-1.613	—	28
Fe	Fe $K\alpha$	50	60	300	LiF200	Duplex	57.504	-0.869	—	14
S	S $K\alpha$	30	100	300	GE111-C	Flow	110.522	1.103 4	—	78
Pb	Pb L β_1	50	60	300	LiF200	Scint	28.247	-0.641	0.493	26
Ca	Ca $K\alpha$	30	100	300	LiF200	Flow	113.110	-0.836	—	10
As	As $K\alpha$	50	60	300	LiF200	Scint	33.882	-0.682	0.814	22
K	K $K\alpha$	30	100	300	LiF200	Flow	136.705	1.373	—	8
Cd	Cd $K\alpha$	50	60	300	LiF200	Stint	15.241	-0.325	0.475	20
Mn	Mn $K\alpha$	50	60	300	LiF200	Duplex	62.969	-0.494	0.598	8
Br	Br $K\alpha$	60	50	300	LiF200	Scint	29.915	0.906	—	4

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)。

$$C_i = D_i + \sum_{m=1}^n L_{ij} \cdot C_m + E_i R_i \left(1 + \sum_{j=1}^n a_{ij} \cdot C_j \right) \dots\dots\dots (C.1)$$

式中：

- C_i ——分析元素 i 的浓度或计数率；
- D_i ——分析元素 i 校准曲线截距；
- L_{ij} ——重叠干扰系数；
- C_m ——谱线重叠元素 m 的浓度或计数率；
- E_i ——分析元素 i 的校准曲线斜率；
- R_i ——分析元素 i 的计数率；
- n ——共存(或重叠干扰)元素数；
- a_{ij} ——共存元素 j 对分析元素 i 的理论 α 影响系数；
- C_j ——共存元素 j 的浓度或计数率。

附 录 D
(资料性附录)
氧化物转换系数

氧化物含量转换为元素含量的换算系数如表 D.1 所示。

表 D.1 氧化物含量转化为元素含量的换算系数

氧 化 物	元 素	换 算 系 数
CuO	Cu	0.798 9
SiO ₂	Si	0.467 4
MgO	Mg	0.603 0
ZnO	Zn	0.803 5
Al ₂ O ₃	Al	0.529 3
Fe ₂ O ₃	Fe	0.699 4
SO ₃	S	0.400 5
PbO	Pb	0.928 3
CaO	Ca	0.714 7
As ₂ O ₃	As	0.757 4
K ₂ O	K	0.830 1
CdO	Cd	0.875 4
MnO	Mn	0.744 5