



中华人民共和国国家标准

GB/T 24519—2009

锰矿石 镁、铝、硅、磷、硫、钾、钙、钛、 锰、铁、镍、铜、锌、钡和铅含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法

Manganese ores—Determination of magnesium, aluminum, silicon,
phosphorus, sulfur, potassium, calcium, titanium, manganese, iron,
nickel, copper, zinc, barium and lead content—
Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometric method

2009-10-30 发布

2010-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准的附录 A、附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准由中国钢铁工业协会提出。

本标准由全国生铁及铁合金标准化技术委员会归口。

本标准主要起草单位：宁波检验检疫科学技术研究院、上海出入境检验检疫局、天津出入境检验检疫局、冶金工业信息标准研究院、宝山钢铁股份有限公司。

本标准主要起草人：王松青、张建波、陈建国、王谦、陈自斌、任丽萍、谷松海、王晗。

锰矿石 镁、铝、硅、磷、硫、钾、钙、钛、
锰、铁、镍、铜、锌、钡和铅含量的测定
波长色散 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锰矿石中镁、铝、硅、磷、硫、钾、钙、钛、锰、铁、镍、铜、锌、钡和铅含量。

本标准适用于锰矿石中下列元素含量的测定，各元素的测定范围(以氧化物表示)见表 1。

表 1 各元素的测量范围

成 分	测定范围(质量分数)/%
Al ₂ O ₃	0.24~9.78
BaO	0.08~2.96
CaO	0.09~19.8
CuO	0.012~0.045
Fe ₂ O ₃	1.8~30.0
K ₂ O	0.02~4.99
MgO	0.04~3.82
MnO	20.33~75.9
NiO	0.03~0.13
P ₂ O ₅	0.066~0.619
PbO	0.003~0.25
SiO ₂	2.0~47.6
SO ₃	0.018~0.67
TiO ₂	0.04~0.54
ZnO	0.005~0.199

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 2011 散装锰矿石取样、制样方法

GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 1 部分：总则与定义(GB/T 6379.1—2004, ISO 5725-1:1994, IDT)

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 6379.2—2004,ISO 5725-2:1994,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 14949.8 锰矿石化学分析方法 湿存水量的测定(GB/T 14949.8—1994,eqv ISO 310:1981)

GB/T 16597 冶金产品分析方法 X射线荧光光谱法通则

3 原理

粉末样品用合适的熔剂熔融,以消除试样的矿物效应和颗粒效应,并熔铸成适合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荧光X射线强度,根据校准曲线或方程式来分析,且进行元素间干扰效应校正,以获得待测元素的含量。

4 试剂与材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水,符合GB/T 6682的规定。

4.1 熔剂,硼酸锂混合熔剂,推荐使用 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 LiBO_2 质量比为67:33的混合熔剂,也可使用其他比例的混合熔剂,如65:35,50:50,12:22,35:65等。熔剂使用前在650℃下灼烧4h以上,然后贮存在干燥器中。

4.2 氧化剂,推荐使用 LiNO_3 ,也可使用 NH_4NO_3 、 NaNO_3 等。

4.3 脱模剂,推荐使用 NH_4I ,也可以使用 LiI 、 LiBr 等。 LiBr 使用前在105℃烘2h。

注:若化学纯满足要求,也可使用。

4.4 氧化剂-脱模剂混合溶液, LiNO_3 的浓度为220 mg/mL, LiBr 的浓度为10 mg/mL或 NH_4I 的浓度为60 mg/mL。称取220 g LiNO_3 、10 g LiBr 或60 g NH_4I ,溶于500 mL水中,定容至1 000 mL。

注:可根据实际情况选择氧化剂和脱模剂的浓度。

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 熔样皿,用非浸润的铂合金(可用95%Pt+5%Au)制成,容积>30 mL。

5.3 铸型模,用非浸润的铂合金(可用95%Pt+5%Au)制成,要求底部平整光滑。

注:熔样皿和铸型模可合二为一。

5.4 熔样炉,可以控温并能加热到1 100℃。

5.5 天平,感量为0.1 mg。

6 试样制备

按照GB/T 2011进行取制样,试样粒度一般应小于100 μm,并在实验室条件下风干。

7 湿存水和灼烧减量的测定

7.1 湿存水(A)的测定

湿存水(A)的测定按GB/T 14949.8进行。

7.2 灼烧减量的测定

用蒸馏水洗净熔样皿(5.2),烘干,于1 050℃的熔样炉(5.4)内灼烧至恒重,放置于干燥器中冷却。准确称取0.600 0 g的试样(第6章),6.000 0 g的熔剂(4.1),均精确至0.2 mg,加入1 mL氧化剂-脱模剂混合溶液(4.4)后,在1 050℃的熔样炉(5.4)内熔融10 min后,取出熔样皿(5.2),盖上铂金盖子,稍冷后。在干燥器中冷却至室温,称量。

熔剂灼烧减量(L_f)的测定除无需称取试样外,其他与试样灼烧减量的测定相同,包括加入 1 mL 氧化剂-脱模剂混合溶液(4.4)。

熔剂的灼烧减量(L_f)以质量分数计,数值以%表示,按式(1)计算:

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

式中:

m_1 ——熔剂和熔样皿灼烧前的总质量,单位为克(g);

m_2 ——熔剂和熔样皿灼烧后的总质量,单位为克(g);

m_f ——熔剂质量,单位为克(g)。

试样的灼烧减量(L)以质量分数计,数值以%表示,按式(2)计算:

$$L = \frac{m_3 - m_4}{m_s} \times 100 - R \times L_f \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m_3 ——试样、熔剂和熔样皿灼烧前的总质量,单位为克(g);

m_4 ——试样、熔剂和熔样皿灼烧后的总质量,单位为克(g);

m_s ——试样质量,单位为克(g);

R ——稀释比,即熔剂与样品的质量比,此处为 10;

L_f ——熔剂的灼烧减量,质量分数,%。

计算结果表示到小数点后两位。

灼烧减量测定至少做两次平行测定,取平均值。

注:灼烧减量测定时样品、脱模剂、氧化剂、熔剂等质量和熔融温度和时间应和样品熔融时保持一致。

8 试样熔融

8.1 试样称量

试样熔融时的称量可选用下列方法之一:

- a) 试样风干后,称取质量为 $\left[\frac{0.6000}{1 - \frac{L}{100}} \right]$ g 的试样(第 6 章)于熔样皿(5.2)中,精确至 0.2 mg,其中

L 为试样的灼烧减量的质量分数,再称取质量为 6.000 0 g 的熔剂(4.1),混匀后,加入 1 mL 氧化剂-脱模剂混合溶液(4.4),烘干。

- b) 如果仪器软件具有灼烧减量校正功能,可直接称取风干后的质量为 0.600 0 的试样(第 6 章)和质量为 6.000 0 g 的熔剂(4.1),精确至 0.2 mg,混匀后,加入 1 mL 氧化剂-脱模剂混合溶液(4.4),烘干。测定时,把灼烧减量 L 输入软件中参与校正。

注: a) 方式熔样测得的为灼烧基结果, b) 为风干基结果。

8.2 样品熔融

将试样和熔剂一起熔融,不时旋转和/或摇动,直至完全熔解且熔体均匀。如果熔样皿壁上挂有小熔珠,中途需手动摇动熔样皿把其熔下。试样和熔剂在 1 050 ℃ 熔融 10 min 后,尽可能多地把熔融物倒入已预热 3 min 以上的铸型模中,取出,冷却。

也可用自动熔样炉进行试样熔融,熔融过程中摇动和转动熔样皿,制成的玻璃片在熔样皿中或倒入铸型模中冷却成型。

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。

注 1: 可根据使用的铸型模类型,选择样品和熔剂的总量,且始终一致。

注 2: 可根据熔剂的种类选择合适的熔融温度和时间。

注 3: 为了进行准确测量,建议使用电阻加热型熔样炉,熔融温度不大于 1 050 ℃。

9 标准曲线的绘制

9.1 标准校准样品

选择有一定浓度和梯度范围的系列有证标准物质作为标准校准样品,并确保每个测量元素的有证浓度的数量应大于或等于该元素校准曲线系数个数的3倍。校准曲线系数是指由标准校准样品来确定的系数,如曲线的截距、斜率、经验 α 影响系数等等。如果选用的系列标准物质未能覆盖待测样品的含量范围,允许使用系列标准样品的混合物或加入高纯试剂或加入硝酸介质和水介质的标准溶液。若使用高纯试剂,只要可能都应是纯的氧化物或碳酸盐。熔融时称量的试剂,应不含水或二氧化碳,或对其进行校正。

标准校准样品按试样熔融的方法熔铸成玻璃片后进行测量。若标准校准样品按8.1a)方式称量,须将浓度转换成灼烧基的浓度。

9.2 测量条件

各元素特征谱线的测量条件通过优化获得,通常须测试3个~4个不同浓度的样品。测量条件参见附录A,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计算。

9.3 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。但须注意校准方程系数的个数,每增加一个系数,须增加3个标准校准样品以确保该系数的可靠性。理论 α 影响系数法的校准方程参见附录B。校准方程中各测量元素以表1中氧化物的形式参与校正。

注:若脱模剂使用的是溴化物,须测量Br La的强度。若不同熔片中测得的Br La强度差异较大,须校正其对Al的谱线重叠影响。

10 样品测量

10.1 漂移校正

选择合适的标准校准样品的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。

10.2 试样熔片测量

按照仪器厂商的规定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。

11 结果计算

根据测出的试料片中各元素特征谱线的X射线荧光强度,按校准方程计算出各元素的含量,并转换成干基结果。灼烧基结果按式(3)进行换算:

$$C_i = C_{mi} \times (100 - L) / (100 - A) \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

C_i ——干基下测量元素的含量,质量分数,%;

C_{mi} ——灼烧基下测量元素的含量,质量分数,%;

L ——灼烧减量,质量分数,%;

A ——湿存水量,质量分数,%。

风干基按式(4)进行转换:

$$C_i = C_m \times 100 / (100 - A) \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

C_i ——干基下测量元素的含量,质量分数,%;

C_m ——风干基下测量元素的含量,质量分数,%;

A——湿存水量,质量分数,%。

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。

氧化物换算系数参见附录 C。

12 精密度

本标准的精密度是有 8 个实验室测定 8 个水平试样的结果按 GB/T 6379.1 和 GB/T 6379.2 统计确定的,精密度见表 2。

表 2 精密度

%

成 分	重复性 r	再现性 R
Al_2O_3	$r=0.004\ 8m+0.042\ 1$	$R=0.008\ 8m+0.062\ 1$
BaO	$r=0.023\ 8m-0.000\ 3$	$R=0.054\ 7m-0.001\ 4$
CaO	$r=0.004\ 4m+0.005\ 5$	$R=0.011\ 6m+0.025\ 7$
CuO	$r=0.043\ 2m+0.001\ 6$	$R=0.096\ 2m+0.004\ 6$
Fe_2O_3	$r=0.005\ 8m+0.011\ 6$	$R=0.009\ 8m+0.047\ 4$
K_2O	$r=0.022\ 4m-0.000\ 9$	$R=0.041\ 6m+0.007\ 5$
MgO	$r=0.021\ 5m+0.003\ 8$	$R=0.035\ 7m+0.016\ 7$
MnO	$r=0.197\ 0$	$R=0.331\ 0$
NiO	$r=0.039\ 1m+0.001\ 4$	$R=0.059\ 2m+0.002\ 3$
P_2O_5	$r=0.119\ 0m+0.000\ 8$	$R=0.117\ 1m+0.008\ 4$
PbO	$r=0.006\ 7m+0.003\ 6$	$R=0.039\ 0m+0.004\ 2$
SiO_2	$r=0.003\ 0m+0.068\ 7$	$R=0.005\ 9m+0.106\ 4$
SO_3	$r=0.022\ 7m+0.005\ 9$	$R=0.061\ 4m+0.008\ 7$
TiO_2	$r=0.006\ 2m+0.004\ 7$	$R=0.003\ 7m+0.008\ 0$
ZnO	$r=0.005\ 2m+0.002\ 1$	$R=0.012\ 0m+0.003\ 4$
注: m 为两次测定结果的平均值。		

13 试验报告

试验报告应包括下列信息:

- 测试实验室名称和地址;
- 委托人名称;
- 证书或报告的唯一标识;
- 样品接收日期和测试日期;
- 证书或报告发布日期;
- 本标准的编号;
- 试样本身必要的详细说明;
- 分析结果;
- 测定过程中存在的任何异常特性和在本标准中没有规定的可能对试样或标准样品的分析结果产生影响的任何操作。

附 录 A
(资料性附录)
测 量 条 件

A.1 测量条件

测量条件如表 A.1 所示。

表 A.1 测量条件

成分	分析谱线	晶体	准直器 (°)	峰位 (°)	背景 1 (°)	背景 2 (°)	电压 kV	电流 mA	峰位测量时间 s
Al ₂ O ₃	Al Kα	PET	0.46	145.000	139.323	—	30	106	30
BaO	Ba Kα	LiF200	0.15	87.178	89.498	—	50	64	20
CaO	Ca Kα	LiF200	0.46	113.165	115.067	—	50	64	20
CuO	Cu Kα	LiF200	0.15	45.018	44.330	—	60	53	20
Fe ₂ O ₃	Fe Kα	LiF200	0.15	57.522	—	—	60	40	20
K ₂ O	K Kα	LiF200	0.46	136.746	138.716	—	50	64	20
MgO	Mg Kα	OVO-55	0.46	20.864	19.571	22.195	30	106	30
MnO	Mn Kα	LiF200	0.15	62.982	—	—	50	20	30
NiO	Ni Kα	LiF200	0.15	48.660	48.026	49.579	60	53	20
P ₂ O ₅	P Kα	Ge	0.46	140.972	142.671	—	30	106	30
PbO	Pb Lβ	LiF200	0.15	28.235	27.621	28.991	60	53	20
SiO ₂	Si Kα	InSb	0.46	144.602	147.060	—	30	106	20
SO ₃	S Kα	Ge	0.46	110.631	113.557	—	30	106	30
TiO ₂	Ti Kα	LiF200	0.46	86.192	83.883	—	50	60	20
ZnO	Zn Kα	LiF200	0.15	41.785	41.083	42.665	60	53	20

A.2 背景校正

一点法净强度按式(A.1)计算：

$$I_n = I_p - I_b \quad \text{.....(A.1)}$$

式中：

I_n ——分析线净强度；

I_p ——分析线峰值强度；

I_b ——分析线背景强度。

两点法净强度按式(A.2)计算：

$$I_n = I_p - (I_{B1} \times B_2 - I_{B2} \times B_1) / (B_2 - B_1) \quad \text{.....(A.2)}$$

式中：

I_n ——峰的 X 射线荧光净强度；

I_p ——峰的 X 射线荧光总强度；

I_{B1} 、 I_{B2} ——分别为背景 1、2 处的 X 射线荧光强度；

B_1 、 B_2 ——分别为背景 1、2 的 2θ 角与峰位置 2θ 角之差。

A.3 测量时间

各元素的测量时间按式(A.3)计算：

$$CV = (300 \times (I_p \times t_p + I_b \times t_b)^{1/2}) / (I_p \times t_p + I_b \times t_b) \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

式中：

CV——测量元素的变异系数，%，指计数的最大相对变异；

I_p ——峰值的测量强度；

I_b ——背景的测量强度；

t_p ——峰值的测量时间；

t_b ——背景的测量时间， $t_b = t_p \times (I_b / I_p)^{1/2}$ 。

变异系数要求见表 A.2。

根据中等浓度样品的强度和相应成分的变异系数要求，计算出各成分的测量时间。

表 A.2 变异系数要求

成分范围(氧化物)	<0.01%	0.01%~1%	1%~10%	10%~20%	>20%
变异系数	<10	<3	<1	<0.3	<0.1

附 录 B
(资料性附录)
校 准 方 程

理论 α 影响系数法的校准方程见式(B.1)。

$$C_i = s \times (1 + \sum \alpha_{ij} \times C_j) \times (I_i + \beta_{ij} \times I_k) + b \quad \text{.....(B. 1)}$$

式中:

C_i 、 C_j ——测量元素和影响元素的分析值, %;

s 、 b ——校准曲线的斜率和截距;

α_{ij} ——影响元素对测量元素的理论 α 影响系数;

I_i ——测量元素的 X 射线荧光强度;

β_{ij} ——谱线重叠校正系数;

I_k ——重叠谱线的强度。

附 录 C
(资料性附录)
氧化物换算系数

氧化物含量转化为元素含量的换算系数如表 C.1 所示。

表 C.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
Al_2O_3	Al	0.529 3
BaO	Ba	0.895 7
CaO	Ca	0.714 7
CuO	Cu	0.798 9
Fe_2O_3	Fe	0.699 4
K_2O	K	0.830 1
MgO	Mg	0.603 0
MnO	Mn	0.774 5
NiO	Ni	0.785 8
P_2O_5	P	0.436 4
PbO	Pb	0.928 3
SiO_2	Si	0.467 4
SO_3	S	0.400 5
TiO_2	Ti	0.599 3
ZnO	Zn	0.803 5

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
锰矿石 镁、铝、硅、磷、硫、钾、钙、钛、
锰、铁、镍、铜、锌、钡和铅含量的测定
波长色散 X 射线荧光光谱法

GB/T 24519—2009

*

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

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

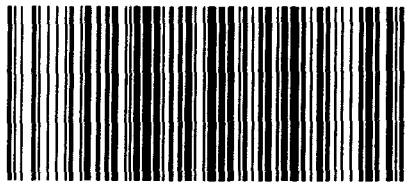
*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 17 千字
2009 年 12 月第一版 2009 年 12 月第一次印刷

*

书号: 155066·1-39386 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 24519—2009