**铝土矿石化学分析方法**

**第23部分**

**元素含量的测定-X射线荧光光谱法**

**编制说明**

**（预审稿）**

**中铝郑州有色金属研究院有限公司**

1. 工作简况（包括目的和意义、任务来源、起草单位情况、主要工作过程）
2. 目的和意义

X-射线荧光光谱分析技术是一种高效率的现代化分析检测技术，具有自动化程度高、分析速度快、准确度高、制样简单等优点，在铝土矿的元素含量检测方面应用十分普遍。在国际上，ISO没有相应的X射线荧光光谱分析方法标准用来测量铝土矿中的元素含量。国内标准YS/T 575.23-2009自颁布实施距今已近十年，十年来，中国的铝工业迅猛发展，国内铝土矿资源已发生显著变化，尤其随着国内铝土矿资源的匮乏，中国已成为铝土矿进口大国，而进口的铝土矿均为三水型铝土矿，与国内的一水型铝土矿存在较大的烧失量差异，而烧失量的差异将显著影响X射线荧光光谱方法的检测结果，YS/T 575.23-2009中没有考虑烧失量对检测方法的影响，另外，硫含量较高的铝土矿在熔融的过程中低价态的S易对铂黄坩埚造成腐蚀，且高温熔融会使S以SO2的形式挥发，导致X射线荧光光谱法无法检测高硫铝土矿中的重要元素S的含量，而YS/T 575.23-2009中也没有高硫铝土矿的检测方法，因此YS/T 575.23-2009已不能满足国内日益复杂、多样化的铝土矿X射线荧光光谱分析的需求，因此有必要对现行标准YS/T 575.23进行修订与完善，以适应当前铝工业的生产和使用需要，修订后的标准将进一步完善我国铝土矿分析检测标准体系，为我国铝工业的良好发展打下基础。

2 任务来源

2018年11月有色金属标委会在合肥召开年会，中铝郑州有色金属研究院有限公司提交了YS/T 575.23《铝土矿石化学分析方法 第23部分：波长色散X射线荧光光谱法 测定元素含量》的标准修订建议。2019年5月，工业和信息化部下发工信厅科函[2019]126号文件，批准了YS/T 575.23的标准修订计划，项目编号：2019-0404T-YS。2019年8月，全国有色金属标准化技术委员会在大连召开有色金属标准工作会，会上对YS/T 575.23的标准修订工作进行任务落实，确定了起草思路，并决定由中铝郑州有色金属研究院有限公司牵头负责YS/T 575.23《铝土矿石化学分析方法 第23部分：波长色散X射线荧光光谱法 测定元素含量》的标准修订工作，广东省工业分析检测中心、山东南山铝业股份有限公司、昆明冶金研究院、中铝矿业、中铝山东分公司、岛津仪器公司参与标准修订工作。

3 起草单位情况

3.1 中铝郑州有色金属研究院有限公司

中铝郑州有色金属研究院有限公司（原中国铝业郑州有色金属研究院有限公司）是中国轻金属专业领域唯一的大型科研机构，是我国铝镁工业新技术、新工艺、新材料和新装备的重大、关键和前瞻技术的研发基地，基础研究及原创性技术成果的孵化与转化基地。建有世界上最大的氧化铝试验基地、具有世界先进水平的国家大型铝电解工业试验基地、世界上唯一的铝土矿综合利用试验基地，拥有国内唯一的国家铝冶炼工程技术研究中心，中国铝业博士后科研工作站。2004年通过了中国质量认证中心(CQC)质量、健康安全、环境三大体系认证。依托研究院设立的国家轻金属质量监督检验中心（郑州轻金属研究院检测实验室）主要负责我国铝镁及其合金12类77种产品的质量监督检验、产品质量评价仲裁等工作，多年来一直为行业提供技术支持服务，承担了铝行业绝大部分分析检测等基础技术标准的具体起草工作，是国际标准化组织ISO/TC226（铝用原材料技术委员会）、ISO/TC79（轻金属及其合金）在国内的技术支持单位，是ISO/TC79/SC5、ISO/TC79/SC12主席单位，是国家工业和信息化部确定的有色金属标准样品定点研制单位，是全国有色金属标准化技术委员会铝用炭素材料工作组长单位。

3.2 昆明冶金研究院

昆明冶金研究院现有在职职工242人，平均年龄41岁；硕士研究生70人（博士研究生10人），副高及以上职称80人。配备有门类齐全、原值6000余万元的现代大型精密分析检测设备，包括：辉光放电质谱仪（GD-MS）、电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）、X射线荧光光谱仪、火花直读光谱仪、电感耦合等离子体原子发射光谱仪（ICP-AES）、原子吸收光谱仪、原子荧光光谱仪、红外碳/硫分析仪、扫描电镜、X射线多晶粉末衍射分析仪（XRD）、、矿物解离分析仪、热质联用仪及热膨胀仪等。累计建成省级以上创新平台17个（其中国家级5个），省级科技创新团队4个，院士专家工作站4个；共完成国家973、863计划课题10项、省部重点项目200余项、院企合作项目900余项，每年在研项目约30项；获授权专利300余件，其中发明专利150余件；制定标准30余项，其中国际标准1项；出版专著20余部；取得重大科技成果（鉴定）150项，获得国家发明奖4项、国家科技进步奖10项、省部级科技进步奖60余项。

3.3中铝矿业有限公司

中铝矿业有限公司具有年供矿400万吨，年产氧化铝200万吨、碳素制品12万吨、金属镓40吨，年自发电15亿千瓦时的生产能力。拥有铝土矿资源保有储量1.5亿吨。生产指挥保障中心专职从事科技管理、技术开发、分析检测、高纯镓和超细氢氧化铝系列产品开发及生产。主要任务是围绕公司生产经营和科技发展，研究开发新工艺、新技术、新产品，组织科技计划项目的实施，承担进厂原燃料、出厂产品和部分过程样品的质量检测，承担公司大型窑炉的热工测定，负责金属镓深加工及其衍生产品的开发及生产。

3.4岛津企业管理（中国）有限公司

岛津企业管理（中国）有限公司分析中心始建于 1982 年，按照职能分为GC/GCMS组、LC/LCMS组、无机质谱组、生命科学组、大型科学仪器组和培训组。分别在上海、北京、广州、沈阳、成都、西安、武汉建有分析中心，在深圳分公司建有培训点。另外在厦门、长沙、南京、郑州、济南、青岛等地建有合作点开展培训工作。分析中心现有工作人员110人。工程师中有博士20人，其余90%以上具有硕士学历。实验室主要仪器设备数百台（套）。全部是岛津公司最新型号仪器。总占地面积 2700 平方米，其中教学场地 600 平方米，实验场地 2100  平方米。分析中心可完成日常的客户来访、委托分析、仪器培训、workshop等工作，同时也应对一些热点应用进行日常的方法开发、重点客户的合作应用工作、各种国家及行业标准的修制订工作参与等。分析中心每年开办各类线下仪器的基础操作、维护保养、高级应用等培训班近400期，参加培训人数3500以上。另外在用户现场开展培训，培训用户人数近4000人。另外，在线上E课程也有十几门课程，多达数千人参加。

3.5广东省工业分析检测中心

广东省工业分析检测中心现有高、中、初级专业技术和管理人员约100余人，其中教授有13人，高级工程师27人，硕博士20人，具有中级职称以上科技人员占60%。主要仪器设备有电子探针、透射电镜、X-射线衍射仪、X-射线荧光光谱仪、等离子质谱仪、等离子发射光谱仪、离子色谱仪、原子吸收光谱仪、大型光栅光谱仪、紫外可见分光光度计、氮氧测定仪、碳硫测定仪、光电直读光谱仪、扫描电镜、粒度分析仪、万能拉力试验机、疲劳试验机、摩擦磨损试验机、硬度计等300余台套。实验室面积约4000平方米。中心获得省部级科技进步奖20项。累计申请专利15件，其中授权发明专利5件、授权实用新型专利2件。承担国家、省级各类项目50余项，主持和参与国家、行业标准200余项，发表专著5部，发表论文300余篇。

3.6山东南山铝业股份有限公司

山东南山铝业股份有限公司是南山集团重点骨干企业之一， 1999年成功在上海证券交易所上市。山东南山铝业股份有限公司目前旗下拥有电力、氧化铝、电解铝、铝型材、轻合金等多家大型子公司和分公司，形成一条从能源、电力、氧化铝、电解铝，到铝型材、轻合金熔铸、热轧、冷轧、铝箔的完整加工产业链。铝业公司现拥有160KA、300KA和400KA三种电解槽型，各项生产指标均为国内先进水平。中心实验室主要检测设备有德国OBLF公司光电直读光谱仪、Thermo Electron corporation全铝分析仪，德国布鲁克X-Ray荧光分析仪、衍射分析仪、美国热电的ICP、高频红外碳硫分析仪、美国LECO碳硫分析仪等各种仪器多台（套）。实验室现有固定资产约人民币4000多万，中心实验室专用面积约9720平方米，其中有恒温恒湿面积730平方米。为保证仪器设备的精度和完好率，根据检定周期，按量值溯源系统分别送检，仪器设备完好率始终保持在100%。主要仪器设备均健全了技术安全操作指导书，各类检测工作都严格按照国家、行业标准进行。

4 主要工作过程（征求意见过程，讨论会情况）和工作内容

从项目申报开始，中铝郑州有色金属研究院有限公司（国家轻金属质量监督检验中心）就组建了YS/T 575.23《铝土矿石化学分析方法 第23部分 X射线荧光广谱法测定元素含量》的标准起草项目组，由长期负责标准制修订的教授级高工、数名高级工程师及工程师组成。

2019年8月，全国有色金属标准化技术委员会在大连市组织召开了任务落实会，中国铝业郑州有色金属研究院有限公司接受该标准的修订起草任务，根据会上的讨论情况，确定了起草思路。

2019年2月至2019年6月，与参与标准起草的单位广东省工业分析检测中心、山东南山铝业股份有限公司、昆明冶金研究院、中铝矿业、中铝山东分公司、岛津仪器公司多家单位进行沟通讨论，征求意见，并对修订后的标准方法进行复验。标准起草项目组对复验结果及时进行统计整理，在对上述各单位意见进行汇总的基础上，形成了《预审稿》和《预审稿编制说明》。

**二、** 制定编审原则

1）根据国内外客户的检测要需求，以满足我国铝土矿石在有色金属行业使用需要为原则，不断提高标准的适用性；

2）根据铝土矿石X射线荧光光谱分析的具体情况，力求做到标准所规定的方法简便、快速、精密度高；

3）完全按照GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》和国家标准编写示例的要求进行格式和结构编写。

三、确定标准主要内容的试验过程

3.1灼烧基测量方法

 铝土矿石是一种含有结晶水的矿物，高温灼烧后存在烧失量。不同种类的铝土矿烧失量不同，一水型铝土矿石通常含有一个结晶水，烧失量多在13%左右，三水型铝土矿石通常含有三个结晶水，烧失量多在25%左右。X射线荧光光谱分析需要在高温下熔融制备玻璃片，而在高温熔融制样过程中矿石中结晶水将大量挥发，因此存在烧失量的试样在玻璃片制备前后，样品的质量发生了变化，样品与熔剂的比例也发生了相应变化，而X射线荧光光谱测量结果和样品与熔剂的比例直接相关，因此当试样烧失量差异不大时，烧失量对测量结果影响较小，可忽略不计，当试样烧失量差异较大时，则可能造成错误的测量结果；因此铝土矿石的X射线荧光光谱分析方法必须考虑测量烧失量的差异对检测结果的影响。原标准YST/575.23-2009中没有考虑烧失量的影响，修订后的标准增加了灼烧基的测量方法。将铝土矿样品经高温灼烧预处理后，再进行熔融制样及测量，消除了烧失量对测量结果的影响，可同时测量一水型铝土矿和三水型铝土矿。

3.1.1 试样的制备

试样应符合YS／T 575.19中的要求，即：试样粒度应小于150μm，并按照YS/T575.19要求将试样灼烧至恒重，测量灼减后，置于干燥器中备用。

3.1 .2玻璃片制备方法

本标准提供了两种样品称量方式，并分别对两种称量方式进行了验证与比对。

灼烧基样品的称样量可称取灼烧后的样品，也可按灼减换算为灼烧基的称样量称量，如称量高温灼烧后的样品，则样品的称样量为0.7g，若按灼减换算称样量，则样品的称样量按下式计算：

$$\frac{0.7}{(100-灼减)}×100$$

分别称取7.000 g12:22混合熔剂和0.7g试样于铂金坩埚中，用玻璃棒将样品与熔剂搅拌均匀，加入1滴饱和溴化锂溶液，之后将铂金坩埚连同样品置于全自动熔样机进行熔融，熔样条件为：1075±5 ℃，预熔5 min，摇摆8 min，冷却1.5 min。制备好的玻璃片置于干燥器中备用。

3.1.3工作曲线的建立

以标准样品GBW070036、GBW07177、GBW07178、GBW07179、GBW07180、GLK-3、ZBK-395、ZBK-396、GLK-9来建立工作曲线。上述标准样品可采用1050℃灼烧后的样品进行称量，也可使用灼减换算后的称样量称样，若采用灼减换算后的称样量进行称量，则各样品的称样量见表1。

表1 标准样品的称样量

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 灼减% | 称样量g |  | 样品名称 | 灼减% | 称样量g |
| ZBK-394 | 25.35 | 0.9377 |  | GBW07179 | 13.67 | 0.8108 |
| ZBK-395 | 23.59 | 0.9161 |  | GBW07180 | 14.35 | 0.8173 |
| ZBK-396 | 25.00 | 0.9333 |  | GBW07181 | 0.12 | 0.7008 |
| GBW07177 | 14.62 | 0.8199 |  | GBW07182 | 0.17 | 0.7012 |
| GBW07178 | 15.01 | 0.8236 |  | GBW070036 | 13.74 | 0.8115 |

按照3.1.2的玻璃片制备方法将标准样品制备成均匀透明，表面光滑的玻璃片，建立工作曲线，分别测量Al2O3、SiO2、Fe2O3、TiO2、K2O、Na2O、CaO、MgO、P2O5、 Ga 、Zn 、MnO、V的元素含量。将制备好玻璃片放入X-射线荧光光谱仪进行测量，测量条件见表2。

表2 各元素测量条件

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 分析元素 | 谱线 | 晶体 | 探测器 | 准直器 | 测量时间（S） | 角度 | PHD | 电压（KV） | 电流（mV） |
| LL | UL |
| Ga | Kα | LiF200 | Sicnt | 700μm | 30 | 38.8872 | 21 | 73 | 50 | 50 |
| Zn | Kα | LiF200 | Scint | 700μm | 30 | 41.7826 | 18 | 73 | 50 | 50 |
| Fe | Kα | LiF200 | Flow | 300μm | 10 | 57.6244 | 15 | 64 | 50 | 50 |
| Mn | Kα | LiF200 | Flow | 300μm | 30 | 62.3430 | 32 | 60 | 50 | 50 |
| V | Kα | LiF200 | Flow | 700μm | 30 | 77.4696 | 10 | 59 | 50 | 50 |
| Ti | Kα | LiF200 | Flow | 300μm | 14 | 86.4142 | 10 | 64 | 50 | 50 |
| P | Kα | GE111 | Flow | 700μm | 30 | 140.9849 | 30 | 66 | 25 | 100 |
| Ca | Kα | LiF200 | Flow | 300μm | 16 | 113.5832 | 36 | 64 | 25 | 100 |
| K | Kα | LiF200 | Flow | 300μm | 20 | 137.2894 | 34 | 66 | 25 | 100 |
| S | Kα | GE111 | Flow | 300μm | 12 | 110.4758 | 30 | 70 | 25 | 100 |
| Si | Kα | PE002 | Flow | 300μm | 16 | 108.8594 | 34 | 74 | 25 | 100 |
| Al | Kα | PE002 | Flow | 300μm | 20 | 144.8748 | 32 | 77 | 25 | 100 |
| Mg | Kα | PX1 | Flow | 700μm | 30 | 23.1044 | 32 | 80 | 25 | 100 |
| Na | Kα | PX1 | Flow | 700μm | 30 | 27.8956 | 34 | 78 | 25 | 100 |

将所测标样的荧光X射线强度分别对元素百分含量作图来绘制工作曲线，所测标样的强度与其含量建立起如下关系：

*Ci=LOi+Di+EiRiMi*

式中：——*LO*是谱线重叠校正；——D是曲线截距； ——E是曲线斜率；

 ——R是荧光计数率； ——M是吸收增强效应。

由于元素间存在基体效应，因此需要对工作曲线进行校正，以减小元素间的吸收增强效应，TiO2的Kβ线与V的Kα线有谱线重叠，因此V的测量需要扣除TiO2谱线重叠。本文使用帕纳科公司提供的提供Classic模式进行校正。

3.1.4方法准确度验证

工作曲线建立后，还需要对分析方法的准确度进行评价。X射线荧光光谱分析常用的方法是使用标准物质评价分析方法的准确度。

本文分别采用两种称量方法来建立工作曲线，并分别对建立的工作曲线进行准确度验证。选用GBW07182、ZBK-394、GLK-1三个标准样品进行方法的准确度验证，三个样品分别采用了灼烧后的样品和灼减换算后的样品来制备玻璃片，并在各自对应的工作曲线中进行测量，各元素的测量值见表3。

**表3方法准确度验证结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 成分样品名称　 | Al2O3 | SiO2 | Fe2O3 | TiO2 | K2O | Na2O | CaO | MgO |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| GBW07182 | 标准值 | 75.26  | 19.47  | 1.24  | 3.23  | 0.17  | 0.060  | 0.16  | 0.10  |
| 灼烧基 | 75.11 | 19.23 | 1.28 | 3.22 | 0.16 | 0.060 | 0.16 | 0.10 |
| 灼减换算 | 75.02 | 19.47 | 1.28 | 3.22 | 0.17 | 0.067 | 0.16 | 0.094 |
| ZBK-394 | 标准值 | 59.61 | 6.93 | 29.69 | 2.22 | 0.040 | 0.020 | 0.24 | / |
| 灼烧基 | 60.00 | 6.98 | 29.67 | 2.27 | 0.044 | 0.021 | 0.25 | / |
| 灼减换算 | 59.91 | 7.05 | 29.76 | 2.27 | 0.046 | 0.025 | 0.25 | / |
| GLK-1 | 标准值 | 80.43 | 10.08 | 4.31 | 3.37 | 0.21 | 0.053 | 0.36 | 0.094 |
| 灼烧基 | 80.73 | 10.23 | 4.40 | 3.40 | 0.20 | 0.054 | 0.33 | 0.095 |
| 灼减换算 | 80.52 | 10.19 | 4.43 | 3.40 | 0.20 | 0.057 | 0.32 | 0.092 |

**续表3方法准确度验证结果**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 成分样品名称　 | Ga | Zn | P2O5 | MnO | V |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| GBW07182 | 标准值 | 0.0072  | 0.0018  | 0.160 | 0.0030  | 0.022  |
| 灼烧基 | 0.0079 | 0.0020 | 0.163 | 0.0029 | 0.024 |
| 灼减换算 | 0.0078 | 0.0021 | 0.163 | 0.0027 | 0.025 |
| ZBK-394 | 标准值 | 0.0038 | / | 0.10 | 0.0348 | 0.080 |
| 灼烧基 | 0.0034 | / | 0.108 | 0.0330 | 0.082 |
| 灼减换算 | 0.0037 | / | 0.107 | 0.0351 | 0.079 |

从测量值与标准值的对比结果来看，方法准确度良好；无论采用灼烧样品的方式还是采用灼减换算的方式制备样品，两种方法测量的结果没有显著差异，均可满足检测需求。

3.1.4方法精密度验证

本方法共选择5个样品，按照3.1.2所述方法分别制备成11个玻璃片，测量各元素含量，来考察方法精密度情况。除中铝郑州有色金属研究院外，另有5家单位进行了方法精密度复验验证，灼烧基试样的两种称量方式由各单位随机选取，其中昆明冶金研究院、岛津企业管理有限公司、南山铝业有限公司采用灼减换算的称量方式，中铝郑州有色金属研究院、中铝矿业有限公司采用高温灼烧后的称量方式，复验数据见各单位复验报告，复验数据的汇总情况见表4~表8。

表4 样品SS-1灼烧基复验数据汇总表

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 数据汇总 | Al2O3 | SiO2 | Fe2O3 | TiO2 | K2O | Na2O | CaO | MgO |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 63.88 | 7.32 | 24.59 | 3.12 | 0.010 | 0.063 | 0.060 | 0.022 |
| 标准偏差 | 0.12 | 0.043 | 0.037 | 0.027 | 0.00088 | 0.004 | 0.0022 | 0.0025 |
| 昆明院 | 平均值 | 63.79 | 7.28 | 24.46 | 3.17 | 0.011 | 0.061 | 0.065 | 0.027 |
| 标准偏差 | 0.15 | 0.077 | 0.15 | 0.058 | 0.0011 | 0.0052 | 0.0033 | 0.0024 |
| 中铝矿业 | 平均值 | 63.96 | 7.37 | 24.72 | 3.11 | 0.010 | 0.060 | 0.063 | 0.021 |
| 标准偏差 | 0.089 | 0.066 | 0.13 | 0.013 | 0.00020 | 0.0017 | 0.0014 | 0.0013 |
| 岛津 | 平均值 | 63.89 | 7.67 | 24.66 | 3.20 | 0.015 | 0.058 | 0.060 | 0.023 |
| 标准偏差 | 0.14 | 0.031 | 0.091 | 0.014 | 0.0035 | 0.0041 | 0.0010 | 0.0057 |
| 南山铝业 | 平均值 | 64.02 | 7.29 | 24.67 | 3.10 | 0.0101 | 0.063 | 0.058 | 0.021 |
| 标准偏差 | 0.11 | 0.058 | 0.086 | 0.035 | 0.0010 | 0.0030 | 0.0026 | 0.0028 |
| 重复性限 | 0.36 | 0.16 | 0.31 | 0.094 | 0.0053 | 0.011 | 0.0061 | 0.0096 |
| 再现性限 | 0.42 | 0.49 | 0.41 | 0.16 | 0.008 | 0.012 | 0.010 | 0.012 |
| 平均值极差 | -0.17 | -0.39 | 0.26 | -0.0898 | -0.0048 | 0.0048 | 0.005 | 0.006 |

续表4 样品SS-1灼烧基复验数据汇总

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 数据汇总 | Ga | Zn | P2O5 | MnO | V |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 0.0058 | 0.0022 | 0.13 | 0.012 | 0.055 |
| 标准偏差 | 0.00022 | 0.00017 | 0.0079 | 0.00098 | 0.0013 |
| 昆明院 | 平均值 | 0.0062 | 0.0027 | 0.12 | 0.011 | 0.057 |
| 标准偏差 | 0.0005 | 0.0003 | 0.0098 | 0.0007 | 0.0038 |
| 中铝矿业 | 平均值 | 0.0060 | 0.0021 | 0.13 | 0.012 | 0.057 |
| 标准偏差 | 0.0002 | 0.0001 | 0 | 0 | 0.0014 |
| 岛津 | 平均值 | 0.0061 | 0.0024 | 0.13 | 0.014 | 0.059 |
| 标准偏差 | 0.0002 | 0.0001 | 0.0008 | 0.0005 | 0.0006 |
| 南山铝业 | 平均值 | 0.0057 | 0.0025 | 0.131 | 0.012 | 0.058 |
| 标准偏差 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0041 | 0.0011 | 0.0027 |
| 重复性限 | 0.00087 | 0.00053 | 0.018 | 0.0018 | 0.0061 |
| 再现性限 | 0.0010 | 0.0009 | 0.0210 | 0.0039 | 0.0074 |
| 平均值极差 | -0.0004 | 0.0006 | 0.01 | -0.002 | -0.004 |

表5 样品SS-2灼烧基复验数据汇总表

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 数据汇总 | Al2O3 | SiO2 | Fe2O3 | TiO2 | K2O | Na2O | CaO | MgO |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 51.98 | 11.91 | 28.67 | 5.91 | 0.010 | 0.029 | 0.050 | 0.19 |
| 标准偏差 | 0.12 | 0.048 | 0.06 | 0.033 | 0.0018 | 0.0027 | 0.0029 | 0.0081 |
| 昆明院 | 平均值 | 52.30 | 11.97 | 28.77 | 5.83 | 0.012 | 0.029 | 0.046 | 0.18 |
| 标准偏差 | 0.10 | 0.12 | 0.13 | 0.11 | 0.001 | 0.002 | 0.003 | 0.015 |
| 中铝矿业 | 平均值 | 51.79 | 12.19 | 28.65 | 5.96 | 0.010 | 0.030 | 0.046 | 0.21 |
| 标准偏差 | 0.044 | 0.035 | 0.029 | 0.051 | 0.0005 | 0.0005 | 0.001 | 0.0050 |
| 岛津 | 平均值 | 51.83 | 12.01 | 28.78 | 6.033 | 0.0093 | 0.031 | 0.052 | 0.17 |
| 标准偏差 | 0.16 | 0.065 | 0.17 | 0.042 | 0.00060 | 0.0060 | 0.0011 | 0.0054 |
| 南山铝业 | 平均值 | 51.85 | 12.01 | 28.67 | 5.845 | 0.0089 | 0.027 | 0.049 | 0.189 |
| 标准偏差 | 0.19 | 0.10 | 0.12 | 0.057 | 0.0006 | 0.0012 | 0.0024 | 0.0040 |
| 重复性限 | 0.32 | 0.21 | 0.31 | 0.187 | 0.0031 | 0.010 | 0.0063 | 0.0263 |
| 再现性限 | 0.70 | 0.37 | 0.37 | 0.30 | 0.0044 | 0.010 | 0.010 | 0.048 |
| 平均值极差 | -0.51 | 0.22 | -0.13 | -0.20 | 0.0027 | 0.002 | -0.006 | 0.04 |

续表5 样品SS-2灼烧基复验数据汇总

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 数据汇总 | Ga | Zn | P2O5 | MnO | V |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 0.0039 | 0.0078 | 0.45 | 0.10 | 0.044 |
| 标准偏差 | 0.0003 | 0.00019 | 0.014 | 0.0042 | 0.0019 |
| 昆明院 | 平均值 | 0.0038 | 0.0073 | 0.42 | 0.11 | 0.042 |
| 标准偏差 | 0.0003 | 0.0004 | 0.021 | 0.007 | 0.003 |
| 中铝矿业 | 平均值 | 0.0041 | 0.0084 | 0.45 | 0.10 | 0.042 |
| 标准偏差 | 0.0001 | 0.0001 | 0.0081 | 0.0047 | 0.0021 |
| 岛津 | 平均值 | 0.0044 | 0.0070 | 0.45 | 0.11 | 0.045 |
| 标准偏差 | 0.0002 | 0.0001 | 0.0038 | 0.0007 | 0.0007 |
| 南山铝业 | 平均值 | 0.0039 | 0.0078 | 0.460 | 0.098 | 0.045 |
| 标准偏差 | 0.00023 | 0.00063 | 0.0036 | 0.0033 | 0.0017 |
| 重复性限 | 0.00087 | 0.00053 | 0.018 | 0.0018 | 0.0061 |
| 再现性限 | 0.0010 | 0.0018 | 0.055 | 0.0198 | 0.0074 |
| 平均值极差 | -0.0006 | -0.0011 | 0.03 | -0.010 | -0.003 |

表6 样品DR-3灼烧基复验数据汇总表

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 数据汇总 | Al2O3 | SiO2 | Fe2O3 | TiO2 | K2O | Na2O | CaO | MgO |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 65.58 | 21.63 | 7.44 | 2.75 | 0.63 | 0.092 | 0.45 | 0.23 |
| 标准偏差 | 0.14 | 0.083 | 0.036 | 0.02 | 0.011 | 0.0045 | 0.011 | 0.011 |
| 昆明院 | 平均值 | 65.78 | 21.77 | 7.51 | 2.70 | 0.65 | 0.092 | 0.47 | 0.23 |
| 标准偏差 | 0.08 | 0.075 | 0.067 | 0.077 | 0.025 | 0.004 | 0.032 | 0.025 |
| 中铝矿业 | 平均值 | 65.60 | 21.59 | 7.36 | 2.82 | 0.66 | 0.088 | 0.45 | 0.22 |
| 标准偏差 | 0.11 | 0.067 | 0.040 | 0.0175 | 0.0077 | 0.0016 | 0.0079 | 0.0065 |
| 岛津 | 平均值 | 65.79 | 21.66 | 7.56 | 2.86 | 0.63 | 0.084 | 0.46 | 0.21 |
| 标准偏差 | 0.27 | 0.12 | 0.065 | 0.015 | 0.0066 | 0.0034 | 0.0027 | 0.0031 |
| 南山铝业 | 平均值 | 65.61 | 21.59 | 7.52 | 2.76 | 0.64 | 0.092 | 0.453 | 0.240 |
| 标准偏差 | 0.10 | 0.068 | 0.059 | 0.030 | 0.010 | 0.0014 | 0.0046 | 0.0048 |
| 重复性限 | 0.438 | 0.238 | 0.155 | 0.112 | 0.039 | 0.0091 | 0.0445 | 0.0362 |
| 再现性限 | 0.53 | 0.32 | 0.27 | 0.21 | 0.052 | 0.013 | 0.051 | 0.050 |
| 平均值极差 | -0.21 | 0.18 | -0.20 | -0.16 | -0.03 | 0.008 | -0.020 | 0.02 |

续表6 样品DR-3灼烧基复验数据汇总

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 数据汇总 | Ga | Zn | P2O5 | MnO | V |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 0.0066 | 0.0053 | 0.25 | 0.053 | 0.031 |
| 标准偏差 | 0.00038 | 0.00028 | 0.01 | 0.0014 | 0.0016 |
| 昆明院 | 平均值 | 0.0075 | 0.0057 | 0.27 | 0.058 | 0.030 |
| 标准偏差 | 0.0007 | 0.0008 | 0.03 | 0.0050 | 0.004 |
| 中铝矿业 | 平均值 | 0.0071 | 0.0051 | 0.24 | 0.051 | 0.030 |
| 标准偏差 | 0.0001 | 0.0001 | 0.004 | 0.0005 | 0.0007 |
| 岛津 | 平均值 | 0.0069 | 0.0049 | 0.25 | 0.053 | 0.031 |
| 标准偏差 | 0.0003 | 0.0001 | 0.0017 | 0.0007 | 0.0005 |
| 南山铝业 | 平均值 | 0.0065 | 0.0055 | 0.253 | 0.054 | 0.033 |
| 标准偏差 | 0.0002 | 0.0002 | 0.0042 | 0.0026 | 0.0026 |
| 重复性限 | 0.00112 | 0.00113 | 0.041 | 0.0074 | 0.0064 |
| 再现性限 | 0.0016 | 0.0014 | 0.052 | 0.010 | 0.0075 |
| 平均值极差 | 0.0010 | 0.0008 | 0.030 | 0.0070 | 0.0034 |

表7 样品HN-4灼烧基复验数据汇总表

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 数据汇总 | Al2O3 | SiO2 | Fe2O3 | TiO2 | K2O | Na2O | CaO | MgO |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 81.03 | 6.23 | 6.35 | 3.75 | 0.68 | 0.079 | 0.39 | 0.32 |
| 标准偏差 | 0.15 | 0.029 | 0.021 | 0.017 | 0.01 | 0.0034 | 0.0083 | 0.014 |
| 昆明院 | 平均值 | 81.39 | 6.33 | 6.46 | 3.73 | 0.63 | 0.077 | 0.43 | 0.35 |
| 标准偏差 | 0.18 | 0.093 | 0.095 | 0.055 | 0.041 | 0.003 | 0.029 | 0.028 |
| 中铝矿业 | 平均值 | 81.58 | 6.37 | 6.14 | 3.90 | 0.71 | 0.075 | 0.41 | 0.32 |
| 标准偏差 | 0.10 | 0.027 | 0.025 | 0.011 | 0.0069 | 0.0013 | 0.0065 | 0.0093 |
| 岛津 | 平均值 | 81.53 | 6.44 | 6.48 | 3.94 | 0.69 | 0.076 | 0.40 | 0.31 |
| 标准偏差 | 0.16 | 0.064 | 0.056 | 0.037 | 0.014 | 0.0069 | 0.0044 | 0.0076 |
| 南山铝业 | 平均值 | 81.16 | 6.28 | 6.37 | 3.72 | 0.678 | 0.079 | 0.390 | 0.321 |
| 标准偏差 | 0.24 | 0.033 | 0.075 | 0.043 | 0.0051 | 0.00090 | 0.0050 | 0.0055 |
| 重复性限 | 0.49 | 0.16 | 0.17 | 0.10 | 0.057 | 0.011 | 0.040 | 0.043 |
| 再现性限 | 0.83 | 0.28 | 0.42 | 0.31 | 0.100 | 0.012 | 0.062 | 0.062 |
| 平均值极差 | -0.55 | -0.21 | -0.34 | -0.22 | -0.08 | 0.004 | -0.04 | 0.04 |

续表7 样品HN-4灼烧基复验数据汇总

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 数据汇总 | Ga | Zn | P2O5 | MnO | V |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 0.0096 | 0.0025 | 0.18 | 0.0082 | 0.031 |
| 标准偏差 | 0.00039 | 0.00018 | 0.003 | 0.00058 | 0.00072 |
| 昆明院 | 平均值 | 0.0088 | 0.0023 | 0.19 | 0.0081 | 0.029 |
| 标准偏差 | 0.001 | 0.0002 | 0.016 | 0.0004 | 0.002 |
| 中铝矿业 | 平均值 | 0.0093 | 0.0023 | 0.17 | 0.0087 | 0.029 |
| 标准偏差 | 0.0001 | 0.0001 | 0.006 | 0.0001 | 0.0005 |
| 岛津 | 平均值 | 0.010 | 0.0050 | 0.18 | 0.0086 | 0.031 |
| 标准偏差 | 0.0002 | 0.0002 | 0.0019 | 0.0009 | 0.001 |
| 南山铝业 | 平均值 | 0.0094 | 0.0026 | 0.185 | 0.0083 | 0.032 |
| 标准偏差 | 0.00018 | 0.00015 | 0.0031 | 0.00026 | 0.0030 |
| 重复性限 | 0.00141 | 0.00048 | 0.02243 | 0.00149 | 0.00489 |
| 再现性限 | 0.0020 | 0.0033 | 0.0309 | 0.0017 | 0.0065 |
| 平均值极差 | -0.0014 | -0.0027 | 0.02 | -0.0006 | 0.003 |

表8 样品LT-5灼烧基复验数据汇总表

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 数据汇总 | Al2O3 | SiO2 | Fe2O3 | TiO2 | K2O | Na2O | CaO | MgO |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 70.68 | 14.50 | 9.03 | 2.78 | 1.10 | 0.064 | 0.46 | 0.31 |
| 标准偏差 | 0.16 | 0.038 | 0.026 | 0.012 | 0.013 | 0.0042 | 0.0094 | 0.014 |
| 昆明院 | 平均值 | 70.43 | 14.49 | 8.89 | 2.87 | 0.98 | 0.059 | 0.47 | 0.29 |
| 标准偏差 | 0.09 | 0.16 | 0.12 | 0.055 | 0.05 | 0.003 | 0.034 | 0.019 |
| 中铝矿业 | 平均值 | 70.76 | 14.45 | 9.05 | 2.84 | 1.14 | 0.061 | 0.47 | 0.30 |
| 标准偏差 | 0.1034 | 0.0582 | 0.037 | 0.0236 | 0.007 | 0.0017 | 0.0052 | 0.0083 |
| 南山铝业 | 平均值 | 70.72 | 14.46 | 8.98 | 2.76 | 1.09 | 0.065 | 0.471 | 0.320 |
| 标准偏差 | 0.087 | 0.083 | 0.073 | 0.030 | 0.028 | 0.0011 | 0.0054 | 0.0054 |
| 重复性限 | 0.323 | 0.273 | 0.209 | 0.096 | 0.084 | 0.008 | 0.051 | 0.036 |
| 再现性限 | 0.53 | 0.25 | 0.28 | 0.17 | 0.208 | 0.010 | 0.048 | 0.049 |
| 平均值极差 | -0.33 | 0.05 | -0.16 | 0.11 | 0.16 | 0.006 | 0.010 | 0.03 |

续表8 样品LT-5灼烧基复验数据汇总

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 数据汇总 | Ga | Zn | P2O5 | MnO | V |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 0.0078 | 0.0085 | 0.096 | 0.012 | 0.028 |
| 标准偏差 | 0.00039 | 0.00025 | 0.0024 | 0.0017 | 0.0019 |
| 昆明院 | 平均值 | 0.0069 | 0.0079 | 0.087 | 0.014 | 0.028 |
| 标准偏差 | 0.001 | 0.0004 | 0.005 | 0.002 | 0.002 |
| 中铝矿业 | 平均值 | 0.0082 | 0.0082 | 0.092 | 0.012 | 0.027 |
| 标准偏差 | 0.0001 | 0.0001 | 0.0013 | 0.0003 | 0.0005 |
| 南山铝业 | 平均值 | 0.0077 | 0.0084 | 0.094 | 0.0124 | 0.027 |
| 标准偏差 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0021 | 0.0005 | 0.0016 |
| 重复性限 | 0.00159 | 0.00081 | 0.00858 | 0.00380 | 0.00458 |
| 再现性限 | 0.0022 | 0.0011 | 0.0140 | 0.0047 | 0.0049 |
| 平均值极差 | -0.0013 | -0.0006 | 0.009 | -0.002 | 0.001 |

从复验结果统计情况来看，各单位之间的元素测量值吻合较好，两种称量方式没有显著差异。

3.2、干燥基样品测量方法

干燥基测量方法为原标准YS/T 575.23-2009测量方法，因本方法不需要对样品进行灼烧预处理，相对较为简便，因此本次修订仍保留了干燥基测量方法，仅指出了当样品灼烧量差异较大时需要注意的事项，即标准文本7.2.2中增加了“**注：**使用干燥基样品测量方法时应注意不同种类铝土矿烧失量的差异，如荧光仪软件具有烧失量校正功能，可直接按照上述方法进行样品制备，并将样品烧失量输入软件中参与校正；如不使用仪器的烧失量校正功能，则必须考虑一水铝土矿与三水铝土矿烧失量的差异，并将铝土矿样品分类建立工作曲线与测量。”本部分干燥基测量方法使用一水型铝土矿样品对方法进行确认。

3.2.1 试样制备

试样应符合YS／T 575.20中的要求，即：试样粒度应小于150μm，预先在110℃±5℃的烘箱中干燥2h，置于干燥器中，冷却至室温后备用。

3.2.2 玻璃片制备方法

将样品置于110℃烘箱中，干燥2小时后,置于干燥器中冷却备用。称取7.000 g已灼烧的12:22混合熔剂和0.7g样品，置于铂金坩埚中，用玻璃棒将样品与熔剂搅拌均匀后加入2ml硝酸铵溶液、1滴饱和溴化锂溶液，置于700℃马弗炉中加热5min，完成样品预氧化，之后将铂金坩埚连同样品置于全自动熔样机进行熔融，熔样条件为：1075±5 ℃，预熔5 min，摇摆8 min，冷却1.5 min。制备好的玻璃片置于干燥器中备用。

3.2.3工作曲线的建立

选择一水铝土矿标准样品GBW070036、GBW07177、GBW07178、GBW07179、GBW07180、GLK-1、GLK-2、GLK-4、GLK-7、GLK-10来建立工作曲线、测量元素为Al2O3、SiO2、Fe2O3、TiO2、K2O、Na2O、CaO、MgO。按照3.2.2的样品制备方法将标准样品制备成均匀透明，表面光滑的玻璃片，将制备好的玻璃片放入X-射线荧光光谱仪进行测量，将所测标样的荧光X射线强度分别对元素百分含量作图来建立工作曲线，测量条件参考表2。

由于元素间存在基体效应，因此需要对工作曲线进行校正，以减小元素间的吸收增强效应，本文使用帕纳科公司提供的提供Classic模式进行校正。

3.2.4 方法准确度验证

工作曲线建立后，还需要对分析方法的准确度进行评价。本文选用GLK-6、GLK-8、LTKB-4四个标准样品进行方法的准确度验证，各玻璃片中的元素测量值见表9。

表9 方法准确度验证

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  组分样品名称　 | Al2O3 | SiO2 | Fe2O3 | TiO2 | K2O | Na2O | CaO | MgO |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| GLK-6 | 标准值 | 67.51 | 10.15 | 2.79 | 3.03 | 1.83 | 0.040 | 0.30  | 0.16  |
| 测量值 | 67.41 | 10.12 | 2.81 | 3.04 | 1.73 | 0.048 | 0.29  | 0.17  |
| 绝对差值 | 0.01 | 0.03 | 0.02 | 0.01 | 0.1 | 0.008 | 0.01 | 0.01 |
| GLK-8 | 标准值 | 65.10 | 9.48 | 5.63 | 3.43 | 1.36 | 0.042 | 0.67  | 0.15  |
| 测量值 | 64.78 | 9.54 | 5.66 | 3.42 | 1.31 | 0.041 | 0.67  | 0.14  |
| 绝对差值 | 0.32 | 0.06 | 0.03 | 0.01 | 0.05 | 0.001 | 0.00 | 0.01 |
| LTKB-4 | 标准值 | 60.03 | 18.54 | 2.33 | 2.54 | 1.59 | 0.057 | 0.082  | 0.25  |
| 测量值 | 60.15 | 18.47 | 2.34 | 2.55 | 1.61 | 0.054 | 0.080  | 0.23  |
| 绝对差值 | 0.12 | 0.07 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.003 | 0.002 | 0.02 |

从测量值与标准值的对比结果来看，方法准确度良好，可满足检测需求。

3.2.5方法精密度试验

本方法共选择5个样品，按照3.2.2所述方法分别制备成11个玻璃片，测量各元素含量，来考察方法精密度情况。除中铝郑州有色金属研究院外，另有5家单位进行了方法精密度复验验证，复验数据见各单位复验报告，复验数据的汇总情况见表10-12。

表10 样品DR-3干燥基复验数据汇总表

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 数据汇总 | Al2O3 | SiO2 | Fe2O3 | TiO2 | K2O | Na2O | CaO | MgO |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 56.78 | 18.56 | 6.33 | 2.35 | 0.55 | 0.070 | 0.40 | 0.20 |
| 标准偏差 | 0.12 | 0.079 | 0.026 | 0.03 | 0.015 | 0.0071 | 0.01 | 0.012 |
| 昆明院 | 平均值 | 56.72 | 18.41 | 6.31 | 2.22 | 0.53 | 0.057 | 0.38 | 0.18 |
| 标准偏差 | 0.086 | 0.074 | 0.06 | 0.07 | 0.015 | 0.003 | 0.015 | 0.021 |
| 中铝矿业 | 平均值 | 56.64 | 18.60 | 6.43 | 2.47 | 0.56 | 0.081 | 0.40 | 0.19 |
| 标准偏差 | 0.11 | 0.0832 | 0.0443 | 0.0169 | 0.014 | 0.0018 | 0.0083 | 0.007 |
| 岛津 | 平均值 | 56.76 | 18.49 | 6.35 | 2.42 | 0.54 | 0.061 | 0.40 | 0.17 |
| 标准偏差 | 0.11 | 0.21 | 0.073 | 0.039 | 0.014 | 0.0067 | 0.0055 | 0.013 |
| 南山铝业 | 平均值 | 57.36 | 18.54 | 6.40 | 2.39 | 0.55 | 0.049 | 0.40 | 0.19 |
| 标准偏差 | 0.049 | 0.051 | 0.012 | 0.0070 | 0.0014 | 0.00030 | 0.0019 | 0.0043 |
| 重复性限 | 0.28 | 0.32 | 0.14 | 0.11 | 0.037 | 0.013 | 0.026 | 0.036 |
| 再现性限 | 0.86 | 0.38 | 0.20 | 0.29 | 0.050 | 0.037 | 0.037 | 0.049 |
| 平均值极差 | 0.72 | 0.19 | 0.12 | 0.25 | 0.03 | 0.032 | 0.02 | 0.03 |

表11 样品HN-4干燥基复验数据汇总表

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 数据汇总 | Al2O3 | SiO2 | Fe2O3 | TiO2 | K2O | Na2O | CaO | MgO |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 69.77 | 5.35 | 5.39 | 3.21 | 0.58 | 0.066 | 0.35 | 0.24 |
| 标准偏差 | 0.13 | 0.033 | 0.014 | 0.033 | 0.012 | 0.008 | 0.004 | 0.0092 |
| 昆明院 | 平均值 | 69.87 | 5.26 | 5.28 | 3.15 | 0.54 | 0.074 | 0.29 | 0.20 |
| 标准偏差 | 0.042 | 0.054 | 0.031 | 0.052 | 0.02 | 0.004 | 0.013 | 0.016 |
| 中铝矿业 | 平均值 | 69.82 | 5.36 | 5.43 | 3.22 | 0.60 | 0.066 | 0.35 | 0.27 |
| 标准偏差 | 0.090 | 0.023 | 0.029 | 0.064 | 0.0094 | 0.0011 | 0.0069 | 0.0052 |
| 岛津 | 平均值 | 69.77 | 5.35 | 5.39 | 3.21 | 0.58 | 0.066 | 0.35 | 0.24 |
| 标准偏差 | 0.16 | 0.028 | 0.027 | 0.018 | 0.0060 | 0.0082 | 0.0025 | 0.010 |
| 南山铝业 | 平均值 | 69.39 | 5.54 | 5.36 | 3.28 | 0.59 | 0.050 | 0.36 | 0.27 |
| 标准偏差 | 0.15 | 0.026 | 0.013 | 0.010 | 0.0030 | 0.00045 | 0.00067 | 0.0031 |
| 重复性限 | 0.34 | 0.098 | 0.068 | 0.12 | 0.033 | 0.015 | 0.020 | 0.028 |
| 再现性限 | 0.66 | 0.35 | 0.20 | 0.23 | 0.073 | 0.030 | 0.081 | 0.099 |
| 平均值极差 | 0.46 | 0.28 | 0.17 | 0.18 | -0.06 | 0.024 | 0.07 | 0.08 |

表12 样品LT-5干燥基复验数据汇总表

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 数据汇总 | Al2O3 | SiO2 | Fe2O3 | TiO2 | K2O | Na2O | CaO | MgO |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 61.30 | 12.45 | 7.77 | 2.39 | 0.94 | 0.045 | 0.40 | 0.25 |
| 标准偏差 | 0.13 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.0076 | 0.0059 | 0.0099 | 0.0089 |
| 昆明院 | 平均值 | 61.11 | 12.30 | 7.70 | 2.18 | 0.85 | 0.049 | 0.34 | 0.22 |
| 标准偏差 | 0.11 | 0.066 | 0.13 | 0.052 | 0.052 | 0.004 | 0.033 | 0.025 |
| 中铝矿业 | 平均值 | 61.40 | 12.56 | 7.84 | 2.44 | 0.95 | 0.050 | 0.40 | 0.26 |
| 标准偏差 | 0.087 | 0.0645 | 0.0476 | 0.0161 | 0.0119 | 0.0012 | 0.005 | 0.0083 |
| 岛津 | 平均值 | 61.51 | 12.49 | 7.84 | 2.44 | 0.95 | 0.051 | 0.41 | 0.26 |
| 标准偏差 | 0.22 | 0.077 | 0.045 | 0.016 | 0.0085 | 0.0113 | 0.0054 | 0.015 |
| 南山铝业 | 平均值 | 61.51 | 12.49 | 7.84 | 2.44 | 0.95 | 0.051 | 0.41 | 0.26 |
| 标准偏差 | 0.22 | 0.08 | 0.045 | 0.016 | 0.0085 | 0.011 | 0.0054 | 0.015 |
| 重复性限 | 0.39 | 0.16 | 0.19 | 0.076 | 0.069 | 0.017 | 0.045 | 0.040 |
| 再现性限 | 0.58 | 0.32 | 0.25 | 0.32 | 0.15 | 0.018 | 0.10 | 0.063 |
| 平均值极差 | -0.40 | 0.26 | -0.14 | 0.21 | 0.12 | 0.006 | 0.07 | 0.04 |

从复验结果统计情况来看，各单位之间的元素测量值吻合较好，该方法可满足分析检测需要。

3.3 灼烧基与干燥基测量结果的对比

将灼烧基样品的测量值通过灼减换算为干燥基样品数值，换算公式如下：

C干燥基=C灼烧基×（100-灼减）×0.01

式中：

C干燥基——为干燥基样品质量浓度，单位为%，

C灼烧基——为灼烧基样品质量浓度，单位为%。

LOI——为干燥基样品灼减，单位为%。

将DR-3、HN-4、LT-5三个样品的灼烧基测量通过灼减换算后，与干燥基直接测量的数值进行对比，各复验单位测量结果的平均值进行换算后，对两种方法测量结果进行比对，结果见表13~表15。

表13样品DR-3灼烧基与干燥基测量结果的对比

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 测量结果 | Al2O3 | SiO2 | Fe2O3 | TiO2 | K2O | Na2O | CaO | MgO |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 干燥基测量 | 56.78 | 18.56 | 6.33 | 2.35 | 0.55 | 0.070 | 0.40 | 0.20 |
| 灼烧基换算 | 56.66 | 18.69 | 6.43 | 2.35 | 0.55 | 0.080 | 0.39 | 0.20 |
| 绝对差值 | 0.12 | 0.13 | 0.1 | 0 | 0 | 0.01 | 0.01 | 0 |
| 昆明院 | 干燥基测量 | 56.72 | 18.41 | 6.31 | 2.22 | 0.53 | 0.057 | 0.38 | 0.18 |
| 灼烧基换算 | 56.83 | 18.81 | 6.49 | 2.33 | 0.57 | 0.080 | 0.41 | 0.20 |
| 绝对差值 | -0.11 | -0.4 | -0.18 | -0.11 | -0.04 | -0.023 | -0.03 | -0.020 |
| 中铝矿业 | 干燥基测量 | 56.64 | 18.60 | 6.43 | 2.47 | 0.56 | 0.081 | 0.40 | 0.19 |
| 灼烧基换算 | 56.63 | 18.64 | 6.36 | 2.44 | 0.57 | 0.076 | 0.39 | 0.19 |
| 绝对差值 | 0.01 | -0.04 | 0.07 | 0.03 | -0.01 | 0.005 | 0.01 | 0 |
| 岛津 | 干燥基测量 | 56.85 | 18.71 | 6.53 | 2.47 | 0.55 | 0.073 | 0.40 | 0.18 |
| 灼烧基换算 | 56.76 | 18.49 | 6.35 | 2.42 | 0.54 | 0.061 | 0.40 | 0.17 |
| 绝对差值 | 0.09 | 0.22 | 0.18 | 0.05 | 0.01 | 0.012 | 0.00 | 0.01 |
| 南山铝业 | 干燥基测量 | 57.36 | 18.54 | 6.40 | 2.39 | 0.55 | 0.049 | 0.40 | 0.19 |
| 灼烧基换算 | 56.69 | 18.66 | 6.50 | 2.38 | 0.56 | 0.079 | 0.39 | 0.21 |
| 绝对差值 | 0.67 | -0.11 | -0.10 | 0.01 | -0.01 | -0.030 | 0.01 | -0.02 |

表14样品HN-4灼烧基与干燥基测量结果的对比

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 成分 | Al2O3 | SiO2 | Fe2O3 | TiO2 | K2O | Na2O | CaO | MgO |
| 样品名称　HN-4 | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 干燥基测量 | 69.77 | 5.35 | 5.39 | 3.21 | 0.58 | 0.066 | 0.35 | 0.24 |
| 灼烧基换算 | 69.66 | 5.36 | 5.45 | 3.23 | 0.58 | 0.068 | 0.34 | 0.27 |
| 绝对差值 | 0.11 | 0.01 | 0.06 | 0.02 | 0 | 0.002 | 0.01 | 0.03 |
| 昆明院 | 干燥基测量 | 69.87 | 5.26 | 5.28 | 3.15 | 0.54 | 0.074 | 0.29 | 0.20 |
| 灼烧基换算 | 70.00 | 5.44 | 5.55 | 3.21 | 0.55 | 0.066 | 0.37 | 0.30 |
| 绝对差值 | 0.13 | -0.18 | -0.27 | -0.06 | -0.01 | 0.008 | 0.08 | 0.10 |
| 中铝矿业 | 干燥基测量 | 69.82 | 5.36 | 5.43 | 3.22 | 0.60 | 0.066 | 0.35 | 0.27 |
| 灼烧基换算 | 70.09 | 5.27 | 5.47 | 3.35 | 0.61 | 0.065 | 0.35 | 0.27 |
| 绝对差值 | -0.27 | 0.09 | -0.04 | -0.13 | -0.01 | 0.001 | 0 | 0 |
| 岛津 | 干燥基测量 | 69.86 | 5.52 | 5.46 | 3.33 | 0.58 | 0.069 | 0.35 | 0.28 |
| 灼烧基换算 | 70.09 | 5.54 | 5.57 | 3.39 | 0.59 | 0.065 | 0.35 | 0.26 |
| 绝对差值 | 0.23 | 0.02 | 0.11 | 0.06 | 0.01 | 0.004 | 0.00 | 0.02 |
| 南山铝业 | 干燥基测量 | 69.39 | 5.54 | 5.36 | 3.28 | 0.59 | 0.050 | 0.36 | 0.27 |
| 灼烧基换算 | 69.77 | 5.40 | 5.48 | 3.20 | 0.58 | 0.068 | 0.33 | 0.28 |
| 绝对差值 | -0.38 | 0.14 | -0.11 | 0.08 | 0.01 | -0.02 | 0.030 | -0.01 |

表15样品LT-5灼烧基与干燥基测量结果的对比

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 成分 | Al2O3 | SiO2 | Fe2O3 | TiO2 | K2O | Na2O | CaO | MgO |
| 样品名称　HN-4 | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 干燥基测量 | 61.30 | 12.45 | 7.77 | 2.39 | 0.94 | 0.045 | 0.4 | 0.25 |
| 灼烧基换算 | 61.32 | 12.58 | 7.84 | 2.41 | 0.96 | 0.055 | 0.4 | 0.27 |
| 绝对差值 | 0.02 | 0.13 | 0.07 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0 | 0.02 |
| 昆明院 | 干燥基测量 | 61.11 | 12.30 | 7.70 | 2.18 | 0.85 | 0.049 | 0.34 | 0.22 |
| 灼烧基换算 | 61.27 | 12.61 | 7.73 | 2.50 | 0.86 | 0.052 | 0.41 | 0.25 |
| 绝对差值 | -0.16 | -0.31 | -0.03 | -0.32 | -0.01 | -0.003 | -0.07 | -0.03 |
| 中铝矿业 | 干燥基测量 | 61.40 | 12.56 | 7.84 | 2.44 | 0.95 | 0.050 | 0.40 | 0.26 |
| 灼烧基换算 | 61.36 | 12.54 | 7.84 | 2.46 | 0.99 | 0.050 | 0.41 | 0.26 |
| 绝对差值 | 0.04 | 0.02 | 0.00 | -0.02 | -0.04 | 0.00 | -0.01 | 0.00 |
| 南山铝业 | 干燥基测量 | 61.27 | 12.50 | 7.75 | 2.41 | 0.97 | 0.049 | 0.41 | 0.26 |
| 灼烧基换算 | 61.35 | 12.54 | 7.79 | 2.40 | 0.95 | 0.056 | 0.41 | 0.28 |
| 绝对差值 | -0.08 | -0.04 | -0.04 | 0.01 | 0.02 | -0.01 | 0.00 | -0.02 |

从两种测量方法的绝对差值来看，两种测量方法吻合较好，可满足分析检测需求。

3.4高硫铝土矿测量方法

随着国内铝土矿资源的匮乏，一部分品位较好的高硫铝土矿逐渐被开发应用。国内高硫铝土矿中的硫多以黄铁矿（FeS2）的形式赋存，灼烧过程中存在灼烧增量，因此不宜采用灼烧基测量；使用干燥基测量时，大量低价态的硫将腐蚀铂黄坩埚，因此在样品熔融前，需要将低价态的硫氧化为高价态的硫，之后再进行X射线荧光光谱分析。

硝酸类化合物为X射线荧光光谱分析常用的预氧化剂，其中较为常用的有硝酸铵、硝酸钠和硝酸锂。硝酸铵极易结块，难以准确称量，当样品中硫含量不高时，可以采用溶液的形式添加，仅用以保护铂黄坩埚；当样品中硫含量较高时，若以溶液添加，则粉末状的熔剂和试样难以与溶液混和均匀，造成预氧化效果欠佳。如使用硝酸钠，则引入了大量的钠元素，导致无法测量铝土矿中的钠，因此硝酸锂相对来说是一种较为理想的氧化剂。将硝酸锂固体与熔剂和试样混匀后，在合适的温度下进行预氧化，可以将低价态的硫氧化为高价态的硫，即解决了坩埚的腐蚀问题，又可以在测量其他元素的同时完成硫元素的测量。

3.4.1 试样的制备

试样应符合YS／T 575.20中的要求，即：试样粒度应小于150μm，预先在110℃±5℃的烘箱中干燥2h，置于干燥器中，冷却至室温后备用。

3.4.2 玻璃片制备方法

硝酸锂的分解温度为600℃，温度过高时，分解速度过快，易造成试样的喷溅，温度过低时，分解速度慢，易造成硫元素的挥发，因此最佳的预氧化温度为600℃。硝酸锂添加量过多时，预氧化过程中释放大量NO2，造成实验室环境不友好；而添加量较少时，预氧化效果不理想，综合考虑，本方法推荐样品质量的1.5倍左右为合适的硝酸锂添加量。

称取7.000 g已灼烧的67:33混合熔剂、0.7g样品、1.0g硝酸锂置于铂金坩埚中，用玻璃棒将样品与熔剂搅拌均匀后加入5滴饱和溴化锂溶液，置于600℃马弗炉中加热15min，完成样品预氧化，之后将铂金坩埚连同样品置于全自动熔样机进行熔融，熔样条件为：1075±5 ℃，预熔5 min，摇摆8 min，冷却1.5 min。制备好的玻璃片置于干燥器中备用。

3.4.3工作曲线的建立

1、以黄铁矿GBW07267为配制硫含量的标准物质，将1g标准物质GBW07267与10g混合溶剂在称量瓶混合均匀，置于碳化钨料钵中，用震动磨研磨60S，制备成含硫混合熔剂，待用。其中，GBW07267中Fe的百分含量为46.08%，S的百分含量为52.72%，则每克含硫混合熔剂中含有0.0419gFe，含有0.04792gS，含有67:33熔剂0.9091g。

2、在标准物质GBW070036、GBW07177、GBW07178、GBW07179、GBW07180、GLK-1、GLK-2、GLK-4、GLK-7、GLK-10中加入含硫熔剂来绘制工作曲线，含硫混合熔剂加入量及其他物质称量质量见表14，称量结果精确至0.1mg。

表14 标准物质配制表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 铝土矿标准物质 | 67:33熔剂称样量/g | 含硫混合熔剂称样量/g | LiNO3称样量/g | 总称样量/g |
| 名称 | 称样量/g |
| 1 | GBW07177 | 0.6996 | 6.9955 | 0.0050 | 1.0000 | 8.7 |
| 2 | GBW07178 | 0.7000 | 7.0000 | 0.0000 | 1.0000 | 8.7 |
| 3 | GBW07179 | 0.6991 | 6.9909 | 0.0100 | 1.0000 | 8.7 |
| 4 | GBW07180 | 0.6955 | 6.9545 | 0.0500 | 1.0000 | 8.7 |
| 5 | GBW070036 | 0.6909 | 6.9091 | 0.1000 | 1.0000 | 8.7 |
| 6 | GLK-1 | 0.6818 | 6.8182 | 0.2000 | 1.0000 | 8.7 |
| 7 | glk-4 | 0.6546 | 6.5455 | 0.5000 | 1.0000 | 8.7 |
| 8 | GLK-10 | 0.6273 | 6.2727 | 0.8000 | 1.0000 | 8.7 |
| 9 | GLK-7 | 0.6091 | 6.0909 | 1.000 | 1.0000 | 8.7 |
| 10 | glk-2 | 0.5909 | 5.9091 | 1.2000 | 1.0000 | 8.7 |

按表14称量各物质的量，按3.4.2所述方法制备成均匀透明，表面光滑的标准物质玻璃片，各玻璃片元素含量见表15。将制备好的玻璃片放入X-射线荧光光谱仪进行测量，所测标样的荧光X射线强度分别对元素百分含量作图来建立工作曲线，各元素测量条件参见表2。

表15 配制玻璃片元素含量

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | Al2O3 | SiO2 | Fe2O3 | TiO2 | K2O | Na2O | CaO | MgO | S |
| % | % | % | % | % | % | % | % | % |
| 1 | 71.01 | 7.79 | 1.86 | 3.08 | 0.20 | 0.060 | 0.400 | 0.140 | 0.073 |
| 2 | 54.94 | 15.24 | 9.04 | 2.46 | 0.31 | 0.070 | 2.220 | 0.260 | 0.046 |
| 3 | 63.09 | 16.60 | 0.76 | 3.28 | 1.00 | 0.100 | 0.170 | 0.330 | 0.11 |
| 4 | 42.69 | 38.78 | 0.84 | 2.05 | 0.19 | 0.040 | 0.119 | 0.308 | 0.37 |
| 5 | 68.83 | 4.82 | 6.87 | 3.92 | 0.70 | 0.031 | 0.178 | 0.118 | 0.73 |
| 6 | 66.90 | 8.39 | 5.30 | 2.81 | 0.18 | 0.044 | 0.296 | 0.078 | 1.37 |
| 7 | 66.78 | 6.54 | 6.19 | 2.72 | 0.23 | 0.045 | 0.480 | 0.170 | 3.42 |
| 8 | 55.07 | 9.75 | 14.33 | 2.45 | 0.30 | 0.043 | 0.838 | 0.137 | 5.48 |
| 9 | 56.74 | 4.66 | 18.16 | 2.29 | 0.078 | 0.028 | 0.356 | 0.176 | 6.85 |
| 10 | 42.21 | 17.58 | 20.48 | 1.25 | 0.24 | 0.055 | 0.527 | 0.259 | 8.22 |

由于元素间存在基体效应，因此需要对工作曲线进行校正，以减小元素间的吸收增强效应，本文使用帕纳科公司提供的提供Classic模式进行校正。

3.4.4方法准确度验证

工作曲线建立后，还需要对分析方法的准确度进行评价。采用铝土矿标准物质添加GBW07267的方式来验证方法的准确度，样品的配制方法见表16，验证结果见表17。

表16 验证样品配制表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 铝土矿标准物质 | GBW07267称样量/g | 总称样量/g |
| 名称 | 称样量/g |
| S-1 | GBW07177 | 0.7000 | 0.0000 | 0.7000 |
| S-2 | GLK-1 | 0.6500 | 0.0500 | 0.7000 |
| S-3 | GBW070036 | 0.6980 | 0.0020 | 0.7000 |
| S-4 | GLK-4 | 0.6200 | 0.0800 | 0.7000 |

表17 准确度验证

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  组分序号 | Al2O3 | SiO2 | Fe2O3 | TiO2 | K2O | Na2O | CaO | MgO | S |
| % | % | % | % | % | % | % | % | % |
| 1 | 标准值 | 71.06  | 7.80  | 1.82  | 3.08  | 0.20  | 0.060  | 0.40  | 0.14  | 0.039  |
| 测量值 | 71.08  | 7.74  | 1.97  | 3.10  | 0.21  | 0.044 | 0.43  | 0.13  | 0.035 |
| 绝对差值 | 0.02  | 0.06  | 0.15  | 0.02  | 0.01  | 0.02  | 0.03  | 0.01  | 0.004  |
| 2 | 标准值 | 63.77  | 8.00  | 8.12  | 2.67  | 0.17  | 0.042  | 0.28  | 0.074  | 3.77  |
| 测量值 | 63.66 | 7.92 | 8.16 | 2.65 | 0.161 | 0.046 | 0.27  | 0.022 | 3.69  |
| 绝对差值 | 0.11  | 0.08  | 0.04  | 0.02  | 0.01  | 0.004  | 0.02  | 0.05  | 0.07  |
| 3 | 标准值 | 69.54  | 4.87  | 6.26  | 3.96  | 0.71  | 0.031  | 0.18  | 0.12  | 0.20  |
| 测量值 | 69.60 | 4.69 | 6.24 | 3.95 | 0.70  | 0.044 | 0.22  | 0.09  | 0.21  |
| 绝对差值 | 0.06  | 0.18  | 0.02  | 0.01  | 0.000  | 0.013  | 0.04  | 0.03  | 0.01  |
| 4 | 标准值 | 63.26  | 6.19  | 9.34  | 2.58  | 0.22  | 0.043  | 0.45  | 0.16  | 6.03  |
| 测量值 | 62.86 | 6.14 | 9.36 | 2.52 | 0.20  | 0.048 | 0.42  | 0.14 | 5.89 |
| 绝对差值 | 0.40  | 0.05  | 0.02  | 0.06  | 0.01  | 0.01  | 0.03  | 0.02  | 0.14  |

准确度验证结果表明：本方法准确度良好，可满足测量需求。

3.4.5方法精密度试验

将样品按3.4.2所述方法分别制备成11个玻璃片，测量各元素含量，来考察方法精密度情况。本方法共选择3个样品进行方法精度的试验，除中铝郑州有色金属研究院外，另有五家单位进行了方法精密度验证，各单位验证数据见复验报告，复验数据汇总情况见表18~表20。

表18 样品GS-6复验数据汇总表

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  | Al2O3 | SiO2 | Fe2O3 | TiO2 | K2O | Na2O | CaO | MgO | S |
|  |  | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 68.29 | 6.15 | 4.70 | 3.17 | 0.49 | 0.050 | 0.56 | 0.24 | 1.87 |
| 标准偏差 | 0.16 | 0.041 | 0.048 | 0.023 | 0.0045 | 0.0017 | 0.0056 | 0.023 | 0.013 |
| 昆明院 | 平均值 | 68.57 | 6.32 | 4.69 | 3.18 | 0.50 | 0.061 | 0.54 | 0.25 | 1.93 |
| 标准偏差 | 0.23 | 0.13 | 0.074 | 0.11 | 0.037 | 0.007 | 0.036 | 0.018 | 0.043 |
| 中铝矿业 | 平均值 | 68.39 | 6.06 | 4.68 | 3.24 | 0.52 | 0.048 | 0.57 | 0.26 | 1.83 |
| 标准偏差 | 0.095 | 0.0402 | 0.0397 | 0.019 | 0.0089 | 0.0012 | 0.006 | 0.009 | 0.014 |
| 岛津 | 平均值 | 68.52 | 6.06 | 4.69 | 3.29 | 0.52 | 0.051 | 0.59 | 0.29 | 1.85 |
| 标准偏差 | 0.17 | 0.031 | 0.025 | 0.019 | 0.0046 | 0.013 | 0.0037 | 0.0069 | 0.019 |
| 南山铝业 | 平均值 | 68.23 | 6.19 | 4.72 | 3.15 | 0.49 | 0.048 | 0.56 | 0.25 | 1.84 |
| 标准偏差 | 0.15 | 0.070 | 0.048 | 0.037 | 0.0064 | 0.0007 | 0.0048 | 0.0054 | 0.052 |
| 重复性限 | 0.47 | 0.20 | 0.14 | 0.15 | 0.050 | 0.019 | 0.047 | 0.040 | 0.092 |
| 再现性限 | 0.62 | 0.36 | 0.15 | 0.22 | 0.066 | 0.024 | 0.067 | 0.068 | 0.15 |
| 平均值极差 | 0.34 | 0.26 | 0.04 | 0.14 | -0.03 | 0.013 | 0.05 | 0.05 | 0.1 |

表19样品GS-7复验数据汇总表

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  | Al2O3 | SiO2 | Fe2O3 | TiO2 | K2O | Na2O | CaO | MgO | S |
|  |  | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 69.13 | 2.65 | 7.10 | 3.34 | 0.11 | 0.046 | 0.18 | 0.24 | 3.73 |
| 标准偏差 | 0.12 | 0.012 | 0.042 | 0.054 | 0.011 | 0.0025 | 0.012 | 0.017 | 0.047 |
| 昆明院 | 平均值 | 69.39 | 2.68 | 7.15 | 3.39 | 0.11 | 0.048 | 0.19 | 0.20 | 3.66 |
| 标准偏差 | 0.16 | 0.035 | 0.03 | 0.048 | 0.0080 | 0.005 | 0.010 | 0.013 | 0.033 |
| 中铝矿业 | 平均值 | 69.25 | 2.54 | 7.00 | 3.36 | 0.11 | 0.047 | 0.18 | 0.25 | 3.77 |
| 标准偏差 | 0.13 | 0.034 | 0.055 | 0.013 | 0.0050 | 0.0008 | 0.0030 | 0.0052 | 0.013 |
| 岛津 | 平均值 | 69.25 | 2.52 | 7.02 | 3.37 | 0.11 | 0.050 | 0.21 | 0.27 | 3.55 |
| 标准偏差 | 0.22 | 0.013 | 0.021 | 0.013 | 0.0023 | 0.011 | 0.0015 | 0.011 | 0.044 |
| 南山铝业 | 平均值 | 69.19 | 2.63 | 7.13 | 3.35 | 0.11 | 0.048 | 0.18 | 0.24 | 3.75 |
| 标准偏差 | 0.12 | 0.037 | 0.040 | 0.059 | 0.0029 | 0.0012 | 0.0046 | 0.0054 | 0.036 |
| 重复性限 | 0.44 | 0.081 | 0.11 | 0.12 | 0.019 | 0.015 | 0.021 | 0.032 | 0.10 |
| 再现性限 | 0.52 | 0.22 | 0.22 | 0.13 | 0.020 | 0.016 | 0.040 | 0.076 | 0.27 |
| 平均值极差 | 0.26 | 0.17 | 0.15 | 0.050 | 0 | -0.004 | 0.030 | 0.070 | 0.22 |

表20样品GS-8复验数据汇总表

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  | Al2O3 | SiO2 | Fe2O3 | TiO2 | K2O | Na2O | CaO | MgO | S |
|  |  | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 44.02 | 19.08 | 11.76 | 1.86 | 0.84 | 0.041 | 4.21 | 0.62 | 6.03 |
| 标准偏差 | 0.087 | 0.07 | 0.035 | 0.016 | 0.0088 | 0.0011 | 0.037 | 0.013 | 0.061 |
| 昆明院 | 平均值 | 44.31 | 19.14 | 11.95 | 1.82 | 0.80 | 0.054 | 4.30 | 0.65 | 5.95 |
| 标准偏差 | 0.083 | 0.059 | 0.15 | 0.048 | 0.02 | 0.005 | 0.057 | 0.029 | 0.066 |
| 中铝矿业 | 平均值 | 43.95 | 18.85 | 11.69 | 1.84 | 0.84 | 0.041 | 4.21 | 0.60 | 5.97 |
| 标准偏差 | 0.0627 | 0.0754 | 0.0474 | 0.0211 | 0.0138 | 0.0009 | 0.0227 | 0.009 | 0.055 |
| 岛津 | 平均值 | 43.88 | 18.91 | 11.52 | 1.91 | 0.84 | 0.036 | 4.16 | 0.62 | 6.04 |
| 标准偏差 | 0.19 | 0.084 | 0.076 | 0.0070 | 0.0051 | 0.0058 | 0.018 | 0.012 | 0.091 |
| 南山铝业 | 平均值 | 44.05 | 19.02 | 11.81 | 1.83 | 0.84 | 0.046 | 4.23 | 0.63 | 6.04 |
| 标准偏差 | 0.089 | 0.071 | 0.045 | 0.042 | 0.0027 | 0.0014 | 0.015 | 0.0022 | 0.032 |
| 重复性限 | 0.31 | 0.20 | 0.23 | 0.088 | 0.034 | 0.010 | 0.095 | 0.044 | 0.18 |
| 再现性限 | 0.56 | 0.39 | 0.50 | 0.14 | 0.063 | 0.022 | 0.17 | 0.067 | 0.22 |
| 平均值极差 | 0.43 | 0.29 | -0.43 | 0.09 | 0.04 | 0.018 | 0.14 | -0.05 | -0.09 |

从样品复验结果来看，各单位检测数据吻合度较好，方法的精密度结果良好。

3.4.5 硫元素测量结果与红外吸收碳硫仪测量结果对比

将精密度试验的三个样品使用高频红外碳硫仪测量硫含量，测量结果与X射线荧光光谱法测量结果进行对比，结果见表21。

表21 S元素的测量方法比对

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | XRF测量值% | 碳硫仪测量值% | 绝对差值% |
| GS-6 | 1.87 | 1.78 | 0.09 |
| GS-7 | 3.73 | 3.82 | 0.09 |
| GS-8 | 6.03 | 5.88 | 0.15 |

参照YS/T 575.24 《碳和硫的测定 红外吸收法》对允许差的要求，XRF测量值与高频红外碳硫仪测量值的绝对差值可以满足标准中的允许差要求，两种方法测量结果吻合度较好。

3.5结论

通过一系列的试验可知：采用灼烧基和干燥基两种制样方式进行铝土矿中元素含量的测定是可行的，灼烧基与干燥基两种制样方法的测量结果能够较好的吻合。采用灼烧基的样品制备方式，消除了样品烧失量的影响，可以同时测量一水型铝土矿和三水型铝土矿。使用硝酸锂预氧化的方式解决了高硫铝土矿的硫元素测量问题，可在测量硫元素含量时同步测量铝土矿中的其他元素含量；硫元素测量结果与高频红外碳硫仪的测量结果吻合较好，方法的准确度和精密度实验均表明本文所述方法具有良好的准确度和精密度。经各复验单位对方法进行复验验证后，一致同意推荐本文所述方法为铝土矿的X射线荧光光谱分析方法行业标准，经过修订后的标准将进一步完善我国的铝土矿X射线荧光光谱分析方法，可以满足不同种类铝土矿的检测需求。

四、标准的水平分析（采用国际标准和国外先进标准的程度（IDT、MOD或NEQ）、国际、国外同类标准水平的对比分析）

在国际上，ISO没有相应的X射线荧光光谱分析方法标准用来测量铝土矿中的元素含量。发达国家中，仅澳大利亚标准有一项铝土矿石的X射线荧光光谱分析方法标准，为AS 2564-1982：Aluminum ores – Determination of aluminum, silicon, iron, titanium and phosphorus contents-Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometric method. 该标准仅规定了Al2O3、SiO2、Fe2O3、TiO2、P2O5五种元素的测量方法，元素适用范围较窄；且该标准采用纯物质人工合成的方式来获得建立工作曲线所需的标准物质，这种标样制备方法过于繁琐，在国内很少被采用，因此该标准的适用性不强。

国内标准YS/T575.23-2009,在制订时没有考虑铝土矿的烧失量。铝土矿是一种含有结晶水的矿物，不同种类的铝土矿烧失量存在较大差异，而烧失量对荧光检测有重要影响，因此铝土矿的X射线荧光光谱分析方法必须考虑烧失量的差异造成的影响。修订后的标准增加了灼烧基测量方法，消除了烧失量对检测造成的影响，指出了干燥基测量时应注意的问题，同时随着高硫铝土矿的开发应用，增加了高硫铝土矿的检测方法。修订后的标准适用范围更广，检测方法更加完善，因此修订后的标准将准达到国际先进水平。

五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

 本标准所规定的内容，完全满足国家法律、法规的要求。

六、标准中如涉及专利，应有明确的知识产权说明

本部分不涉及任何专利或知识产权。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

无重大意见分歧，各参编单位对预审稿文本的建议意见汇总见表22。

表22 各参编单位对预审稿的建议汇总

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 3.1 | 建议“加少量溴化锂或碘化铵作脱模剂”改为“加少量溴化锂或碘化铵溶液作脱模剂”，与4.4对应。 | 昆明冶金研究院有限公司 | 采用 |  |
| 2 | 4.1 | 建议混合熔剂Li2B4O7：LiBO2（质量比：12：22）和（质量比:67:33）还是分开写（比如4.1和4.2），这样后续可直接引用，不用在引用标号后面再说明配比。 | 昆明冶金研究院有限公司 | 采用 |  |

八、标准作为强制性或推荐性的建议和废止现行有关标准的建议

建议该标准为推荐性行业标准。本标准颁布实施后，建议废止YS/T 575.23-2009《铝土矿石化学分析方法 元素含量的测定 X射线荧光光谱法》。

九、贯彻标准的要求和措施建议

建议相关部门组织贯彻本标准的实施，采取有效措施向铝土矿石的开采、使用单位以及有关的检测机构宣贯本标准。建议本标准尽快发布，各相关单位及科研院所尽快开始执行本标准。

组织措施：建议由国家标准化管理委员会轻金属标准化委员会组织贯彻本标准的相关活动，利用各种条件，如工作组活动、标委会管理及活动、标准化技术期刊刊登、相关官网网上发布等。

技术措施：通过专家培训、技术交流等措施进行宣贯执行。

过渡办法：无。

十、其他应予说明的事项

无。

 行业标准《铝土矿石化学分析方法》编制组

 2020年6月