IcsIIIIIIIIII

20××-××-××发布

20××-××-××实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法

第11部第分：元素含量的测定

X射线荧光光谱分析法

 Chemical analysis methods and physical properties of cryolite

Part 11: Determination of elements content—

X-ray fluorescence spectrometric method

(预审稿）

 YS/T 273.11 -202X

代替YS/T 273.11-2006

YS/T 273.14-2008

YS/T 273.15-2012

**YS**

中华人民共和国有色金属行业标准

ICS71.100.10

CCS H30

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是YS/T 273的第11部分。YS/T 273已经发布了以下部分：

——第1部分：重量法测定湿存水含量

——第2部分：灼烧减量的测定

——第3部分：蒸馏-硝酸钍容量法测定氟含量

——第4部分；EDTA容量法测定铝含量

——第5部分：火焰原子吸收光谱法测定钠含量

——第6部分：钼蓝分光光度法测定二氧化硅含量

——第7部分：邻二氮杂菲分光光度法测定三氧化二铁含量

——第8部分：硫酸钡重量法测定硫酸根含量

——第9部分：钼蓝分光光度法测定五氧化二磷含量

——第10部分：重量法测定游离氧化铝含量

——第11部分：X射线荧光光谱分析法测定硫含量

——第12部分：火焰原子吸收光谱法测定氧化钙含量

——第13部分：试样的制备和贮存

——第14部分：X射线荧光光谱分析法测定元素含量

——第15部分：X射线荧光光谱分析（压片）法测定元素含量

——第16部分：锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法

——第17部分：元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

本文件代替YS／T 273.11-2006《 冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第11部分：X射线荧光光谱分析法测定硫含量》、YS／T 273.14-2008《 冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第14部分：X射线荧光光谱分析法测定元素含量》、YS／T 273.15-2012《 冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第15部分：X射线荧光光谱分析(压片)法测定元素含量》。本文件与YS／T 273.11-2006相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a）删除了“X射线荧光光谱分析法测定硫含量”的部分（见2006版的YS/T 273.11）；

b)修改了第1章元素的测量种类及范围（见第1章）；

c)增加了第2章“规范性引用文件”（见第2章）；

d)增加了第3章“术语和定义”（见第3章）；

e)“方法一 熔融法”：修改了“原理”（见4.1，2006版的第2章）；增加了“无水偏硼酸锂”作为熔剂（见4.2.1）；增加了“烘箱”（见4.3.4）；修改了样品与熔剂的混合方式及比例（见4.5.2，2006版的6.4.1）；增加了无水偏硼酸锂的熔融温度（4.5.3.1）；增加了对成型后测量样片的要求（见4.5.3.2）；修改了“校准曲线的建立”（见4.5.4.3，2006版的6.5.3）；修改了“测量”（见4.5.4，2006版的6.6.3和6.6.4）；修改了“试验数据处理”（见4.6，2006版的第7章）；

f)“方法二 粉末压片法”：修改了“原理”（见5.1,2012版的第3章）；**删除了试剂“丙酮”（见2012版的4.1）；**增加了“烘箱”（5.3.4）；增减了“推荐的研磨时间”（见5.5.3.1）；增加了样片测量次数的要求（见5.5.3.3）；修改了“校准曲线的建立”（见5.5.4.3，2012版的7.7.3）；修改了“测量”（见5.5.4，2012版的7.4）；修改了“试验数据处理”（见5.6，2012版的第8章）；

g)增加了第6章“试验报告”。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC243）归口。

本部分负责起草单位：中国铝业郑州有色金属研究院有限公司、XXX、XXX、XXX。

本部分主要起草人：XXX、XXX、XXX。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——YS/T 273.11-2006 、YS／T 273.14-2008、YS／T 273.15-2012。

——本次修订为第一次修订。

引 言

冰晶石作为铝电解生产中的重要原料，其元素含量将直接影响铝锭的质量以及铝电解的电流效率，因此建立一种能够快速、准确测量冰晶石中各元素含量的方法十分重要。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，与传统的化学分析方法相比，具有自动化程度高、分析速度快、制样简单、一次测量可得到多种元素含量等优点，目前国内多数的冰晶石生产企业及铝电解企业均使用X-射线荧光光谱法对冰晶石元素含量进行分析检测，因此十分有必要建立一种冰晶石的X射线荧光光谱分析方法标准。

YS/T 273系列标准为《冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法》，共有15个部分组成。在本次标准修订前，关于冰晶石的X射线荧光光谱分析方法共有三部分内容，分别为YS/T 273.11-2006、YS/T 273.14-2008和YS/T 273.15-2012。在三部分标准中，YS/T 273.11-2006为X射线荧光光谱法测量冰晶石中的硫含量，该标准采标自国际标准ISO 5938:1979，但国际标准标龄较长，采用向冰晶石中加入硫酸钠标准溶液的方法来制备校准样品，操作较为繁琐，且仅测量硫一种元素，这种分析方法已不符合现代化的X射线荧光光谱分析方法要求，在国内基本无人使用，因此本次修订删除了该方法；YS/T 273.14-2008为熔融方法测量冰晶石中的元素含量，YS/T 273.15-2012为粉末压片方法测量冰晶石中的元素含量，两部分标准使用同一种仪器，在测量元素种类方面完全重合，但在测量范围方面却存在较大差异，且占据了系列标准的两个部分，这与目前的标准制修订发展趋势不符，因此有必要对两部分内容进行整合。修订后的标准，将由YS/T 273.11代替YS/T 273.11-2006、YS/T 273.14-2008和YS/T 273.15-2012三部分内容。修订后的YS/T 273.11在技术路线上由两种测量方案组成，即YS/T 273.14-2008部分转化为方法一：熔融法，YS/T 273.15-2012部分转化为方法二：粉末压片法，本次修订还对熔融法和粉末压片法在技术上进行了优化，修订后的标准进一步规范和完善了我国冰晶石分析检测标准体系，对提高冰晶石元素含量检测的准确度具有重要的意义。

冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法

第11部分：元素含量的测定 X射线荧光光谱法

1 范围

 本文件规定了冰晶石中氟、铝、钠、二氧化硅、三氧化二铁、硫酸根、五氧化二磷、氧化钙含量的测定方法。

 本文件适用于冰晶石中氟、铝、钠、二氧化硅、三氧化二铁、硫酸根、五氧化二磷、氧化钙含量的测定。测定范围见1。

表1 测定的元素种类及范围

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 组分 | 测量范围／％ | 组分 | 测量范围／％ |
| F | 50.00～56.00 | Fe2O3 | 0.010～0.50 |
| A1 | 12.00～18.00 | SO42- | 0.050～1.00 |
| Na | 22.00～33.00 | P2O5 | 0.0050～0.30 |
| SiO2 | 0.050～0.50 | CaO | 0.0050～1.00 |

2 规范性引用文件

下列文件的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

 本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法一 熔融法

4.1 原理

试样用硼酸锂熔剂熔融，加少量溴化锂（或碘化铵）作脱模剂。在熔样机中熔融，制成玻璃样片，用X射线荧光光谱仪测量样片中各元素的荧光X射线强度，建立校准曲线，使用校准方程进行元素间的吸收增强效应校正，由校准曲线求出样品中各元素含量。

4.2 试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合GB/T 6682所规定的二级水。

4.2.1 无水四硼酸锂和偏硼酸锂混合熔剂（质量比为67:33）或无水偏硼酸锂；于700℃灼烧2小时后，置于干燥器中备用。

4.2.2 脱膜剂：溴化锂饱和溶液或碘化铵溶液(300g／L)。

4.2.3 监控样片：监控样品应是稳定的玻璃片，含有所有校准元素，其含量应使其计数率的统计误差小于或等于校准元素的计数率统计误差。

4.3仪器设备

4.3.1 铂-金合金坩埚（95％Pt＋5％Au）。

4.3.2 铂-金合金铸模（95％Pt＋5％Au）：铸模材料底厚度约1mm，使其不易变形。熔样器皿铸型模可合二为一。若试样在坩埚中熔融后直接成型，则要求坩埚底面内壁平整光滑。

4.3.3 熔样机：自动火焰熔样机或高频电感熔样机，若用其他类型熔样机，温度不低于1100℃，且可控制温度，控温精度±15℃。

4.3.4烘箱：可控温度110℃±5℃

4.3.5波长色散X射线荧光光谱仪：端窗铑靶X射线管。

4.4 样品

样品粒度应小于150μm，预先在110℃±5℃的烘箱（4.3.4）中干燥2h，置于干燥器中，冷却至室温后备用。

4.5 试验步骤

4.5.1 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

4.5.2试料

将样品(4.4)和熔剂(4.2.1)按照合适的比例准确称量于铂金坩埚中，推荐的样品与熔剂的比例为1:7，搅拌均匀后，加入1滴脱模剂（4.2.2）。

4.5.3 测量样片的制备

4.5.3.1熔融：将试料（4.5.2）放入熔样机，以67:33的混合熔剂进行熔融时，熔融温度为1000℃。以无水偏硼酸锂为熔剂进行熔融时，熔融温度为960℃±10℃。熔融时间为10~12 min，熔融过程要转动坩埚，使粘在坩埚壁上的小熔珠和样品进入熔融体中。每隔一定时间，熔样机自动摇动坩埚，将气泡赶尽，并使熔融物混匀。

4.5.3.2浇铸：将坩埚内熔融物（4.5.3）倾入已预热的铸模（4.3.2）中，将铸模移离火焰，冷却后，将已成型的玻璃样片与铸模剥离。样片在坩埚中熔融后直接成型的应在冷却前摇动坩埚，赶出气泡。成型后的玻璃样片应均匀透明，表面光滑，无气泡，无析晶。

4.5.3.3 样片的保存：在玻璃样片非测量面贴上标签，置于干燥器内保存，防止吸潮和污染。测量时，只能拿样片的边缘，以免测量面的沾污。

4.5.4 校准

4.5.4.1测量条件：测量条件取决于设备，附录A可作为指导依据。

4.5.4.2校准样品的选择：可选择国家级标准物质作为校准样品，每个元素都应有一个具有足够含量范围又有一定梯度的标准系列。如上述标准样品不能满足时，应加配适当的人工配制校准样品补充之。

4.5.4.3 校准曲线的建立：将选定的校准样品按4.5.3步骤制备成校准样片，校准样片与测量样片应保持完全相同的制备条件。按照选定的测量条件测量校准样片中各元素的荧光强度，以y轴表示荧光净强度，x轴表示质量浓度来绘制校准曲线，并根据校准曲线情况选取理论α系数或基本参数法校正元素间的吸收增强效应。经过校正后的曲线由简写的公式（1）表示。

** ………………………………… (1)

式中：

*Wi*——被测元*i*的质量浓度（%）；

*Di——*校准曲线截距（%）；

*Ei——*校准曲线斜率；

*I——*元素*i*的荧光净强度（KCPS）；

*M*——基体校正系数。

4.5.4.4 干扰谱线的校准：对有谱线重叠干扰的元素，需进行谱线重叠干扰校准。

4.5.4.5 仪器漂移校准：使用监控样片（4.2.3）进行仪器漂移校准，监控样片首次测量荧光强度应与校准样片为同一次开机测量，以保证漂移校准的有效性。

4.5.5测量

启动分析程序，测量与未知样片同批次制备的校准样片，若校准样片中元素的分析结果满足表2规定的重复性要求，则输入未知样片名称，进行测量；若较准样片中元素的分析结果不能满足表2规定的重复性要求，则需要测量监控样片（4.2.3），进行仪器漂移校准，或查找原因，直至满足表2规定的重复性要求后，再进行测量。

4.6 试验数据处理

根据未知样片的荧光X射线强度，由公式（1）计算各物质的质量浓度。

当结果≥1时，表示到小数点后两位；当结果<1时，保留两位有效数字。数值修约按GB/T 8170中规定执行。

4.7精密度

4.7.1重复性

在重复性条件下获得两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两次测试结果的绝对差值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）的情况不超过5％，重复性限（r）按以下数据采用线性内插法求得。

表2

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 组分 | 含量／% | 重复性限（r）／% | 组分 | 含量／% | 重复性限（r）／% |
| F |  |  | Fe2O3 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| Al |  |  | SO42- |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| Na |  |  | P2O5 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| SiO2 |  |  | CaF2 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| KF |  |  | MgF2 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |

4.7.2允许差

实验室间分析结果的差值不大于表3所列允许差。

表3

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 组分 | 含量／% | 重复性限（r）／% | 组分 | 含量／% | 重复性限（r）／% |
| F |  |  | Fe2O3 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| Al |  |  | SO42- |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| Na |  |  | P2O5 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| SiO2 |  |  | CaF2 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| KF |  |  | MgF2 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |

5 方法二 粉末压片法

5.1 原理

按一定比例将样品和分散剂混合、研磨，然后加压制成测量样片，用X射线荧光光谱仪测量样片中各元素的荧光X射线强度，建立校准曲线，使用校准方程进行元素间的吸收增强效应校正，由校准曲线求出样品中各元素含量。

5.2试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

5.2.1无水乙醇；

5.2.2 硼酸；

5.3仪器设备

5.3.1 波长色散X射线荧光光谱仪：端窗铑靶X射线管。

5.3.2压片机及磨具：压制厚度至少4mm，压力在35t左右，磨具内径应和X射线荧光光谱仪样品杯相匹配。

5.3.3 振动磨及碳化钨磨盘：研钵以能研磨30g左右的试样为宜。

5.3.4烘箱：可控温度110℃±5℃。

5.4 样品

样品粒度应小于150μm，预先在105℃±5℃的烘箱（4.3.4）中干燥2h，置于干燥器中，冷却至室温后备用。

5.5 试验步骤

5.5.1 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

5.5.2试料

称取约10 g的样品（5.4）于称量瓶中。

5.5.3 测量样片的制备

5.5.3.1混合与研磨：

将称量好的试料5.5.2倾倒入碳化钨磨盘中，使试料均匀的铺于碳化钨磨盘底部，滴加5滴~10滴无水乙醇（5.2.1），滴加的乙醇应均匀的分布在试料表面，将碳化钨磨盘置于振动磨中，研磨至粒度达到45μm以下，推荐的研磨时间为20S~40S。

5.5.3.2 测量样片的压制

取适量研磨后的试料（5.5.3.1）倒入磨具，以硼酸镶边，压片机加压至35 t左右，并保持30 s，取出样片进行修边后，用洗耳球吹去样片表面附着粉样。压制好的样片应表面光滑、结实，修边后不得掉粉末，测量面不得混进硼酸，否则不能检验。

5.5.3.3 样片的保存

在样片非测量面贴上标签，置于干燥器内保存，防止吸潮和污染。测量时，只能拿样片边缘，以避免测量面的玷污，每个样片只测量一次，不得重复测量。

5.5.4 校准

5.5.4.1测量条件：测量条件取决于设备，附录A可作为指导依据。

5.5.4.2校准样品的选择：可选择国家级标准物质作为校准样品，每个元素都应有一个具有足够含量范围又有一定梯度的标准系列。如上述标准样品不能满足时，应加配适当的人工配制校准样品补充之。

5.5.4.3 校准曲线的建立：将选定的校准样品按5.5.3步骤制备成校准样片，校准样片与测量样片应保持完全相同的制备条件。按照选定的测量条件测量校准样片中各元素的荧光强度，以y轴表示荧光净强度，x轴表示质量浓度来绘制校准曲线，并根据校准曲线情况选取理论α系数或基本参数法校正元素间的吸收增强效应。经过校正后的曲线由简写的公式（1）表示。

** ………………………………… (1)

式中：

*Wi*——被测元*i*的质量浓度（%）；

*Di——*校准曲线截距（%）；

*Ei——*校准曲线斜率；

*I——*元素*i*的荧光净强度（KCPS）；

*M*——基体校正系数。

5.5.4.4 干扰谱线的校准：对有谱线重叠干扰的元素，需进行谱线重叠干扰校准。

5.5.4.5 仪器漂移校准：使用监控样片（4.2.3）进行仪器漂移校准，监控样片首次测量荧光强度应与校准样片为同一次开机测量，以保证漂移校准的有效性。

5.5.5测量

启动分析程序，测量与未知样片同批次制备的校准样片，若校准样片中元素的分析结果满足表4规定的重复性要求，则输入未知样片名称，进行测量；若较准样片中元素的分析结果不能满足表4规定的重复性要求，则需要测量监控样片（4.2.3），进行仪器漂移校准，或查找原因，直至满足表4规定的重复性要求后，再进行测量。

5.6 试验数据处理

根据未知样片的荧光X射线强度，由公式（1）计算各物质的质量浓度。

当结果≥1时，表示到小数点后两位；当结果<1时，保留两位有效数字。数值修约按GB/T 8170中规定执行。

5.7精密度

5.7.1重复性

在重复性条件下获得两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两次测试结果的绝对差值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）的情况不超过5％，重复性限（r）按以下数据采用线性内插法求得。

表4

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 组分 | 含量／% | 重复性限（r）／% | 组分 | 含量／% | 重复性限（r）／% |
| F |  |  | Fe2O3 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| Al |  |  | SO42- |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| Na |  |  | P2O5 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| SiO2 |  |  | CaF2 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| KF |  |  | MgF2 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |

5.7.2允许差

实验室间分析结果的差值不大于表5所列允许差。

表5

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 组分 | 含量／% | 重复性限（r）／% | 组分 | 含量／% | 重复性限（r）／% |
| F |  |  | Fe2O3 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| Al |  |  | SO42- |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| Na |  |  | P2O5 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| SiO2 |  |  | CaF2 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| KF |  |  | MgF2 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |

6 试验报告

本章规定试验报告所包括的内容。至少应给出以下几个方面的内容：

——试验对象；

——使用的标准；

——使用的方法；

——分析结果及其表示；

——与基本分析步骤的差异；

——测定中观察到的异常现象；

——试验日期。

附录A

（资料性附录）

测 量 条 件

根据设备，在真空条件下，各元素测量条件见表A.1。

表A.1

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 分析线 | 准直器 | 探测器 | 晶体 | 2θ角／（°） |
| FKα | 粗 | Flow | PX1或TIAP | 44或90 |
| AlKα | 粗 | Flow | PET（PE） | 145 |
| NaKα | 粗 | Flow | PX1或TIAP | 28或55 |
| SiKα | 粗 | Flow | PET（PE） | 109 |
| FeKα | 粗或细 | Duplex或Flow | PX10或LiF200 | 57 |
| SKα | 粗 | Flow | Ge111 | 110 |
| PKα | 粗 | Flow | Ge111或PET（PE） | 141或89 |
| CaKα | 粗 | Flow | PX1或LiF200 | 113 |
| KKα | 粗 | Flow | LiF200 | 137 |
| MgKα | 粗 | Flow | PX1 | 23 |