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部分：元素含量的测定

X射线荧光光谱法

Chemical analysis methods and physical properties of cryolite

Part 11: Determination of elements content—

X-ray fluorescence spectrometric method

(送审稿）

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《冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法》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：氟含量的测定

——第4部分：铝含量的测定 EDTA滴定法

——第5部分：火焰原子吸收光谱法测定钠含量

——第6部分：二氧化硅含量的测定 钼蓝分光光度法

——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：硫酸根含量的测定 硫酸钡重量法

——第9部分：五氧化二磷含量的测定 钼蓝分光光度法

——第10部分：重量法测定游离氧化铝含量

——第11部分：元素含量的测定 X射线荧光光谱法

——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》，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）增加了氟、铝、钠、二氧化硅、三氧化二铁、五氧化二磷、氧化钙含量的测定（见第1章）。

b)增加了“规范性引用文件”（见第2章）；

c)增加了“术语和定义”（见第3章）；

d)删除了X射线荧光光谱分析法测定硫含量（见2006年版的第3章～第9章）；

e)增加了元素含量的测定X射线荧光光谱法（见第4章～第6章）。

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专利的责任。

本文件由中国有色金属工业协会提出。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）归口。

本文件起草单位：中国铝业郑州有色金属研究院有限公司、岛津企业管理（中国）有限公司、多氟多化工股份有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、通标标准技术服务（天津）有限公司。

本文件主要起草人：XXX、XXX、XXX。

本文件及其所代替标准的历次版本发布情况为：

——本文件首次发布为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》。

——本次修订为第一次修订，修订时删除了硫含量的测定内容，并入了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》和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》的内容。

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，目前国内众多企业使用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为《冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法》系列标准，共有15个部分组成。其中关于X射线荧光光谱分析方法共有三部分内容：YS/T 273.11-2006、YS/T 273.14-2008和YS/T 273.15-2012。YS/T 273.11-2006为X射线荧光光谱法测量冰晶石中的硫含量，该方法仅测量硫一种元素，这与现代化的X射线荧光光谱分析方法发展趋势不符，因此本次修订删除了该方法。YS/T 273.14-2008为熔融法测量冰晶石中的元素含量，YS/T 273.15-2012为压片方法测量冰晶石中的元素含量，两部分标准使用的仪器种类相同，测量的元素种类完全重合，因此本次修订对两部分内容进行了合并。修订后的YS/T 273.11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：压片法。

修订后的标准易于操作，具有更广泛的应用前景，进一步规范和完善了我国冰晶石分析检测标准体系。

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

警示—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规规定的条件。

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 测定范围

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 组分 | 测量范围／％ | 组分 | 测量范围／％ |
| F | 48.00～56.00 | Fe2O3 | 0.010～0.10 |
| A1 | 11.00～18.00 | SO42- | 0.10～1.20 |
| Na | 20.00～35.00 | P2O5 | 0.0030～0.10 |
| SiO2 | 0.010～0.60 | 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。

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 h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(300 g/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，搅拌均匀后，加入1滴脱模剂（4.2.2）。推荐的样品与熔剂的比例为1:7～1:8，

4.5.3 样片制备

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℃。推荐的熔融时间为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，并使熔融物混匀。

4.5.3.2 浇铸：将坩埚内熔融物（4.5.3.1）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。

4.5.4 校准

4.5.4.1 测量条件：推荐的测量条件见附录A。

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，标准物质数量应大于5个，且每个元素的含量范围都应具有一定梯度。

4.5.4.3 校准曲线的建立：将选定的校准样品按5.5.3制备成校准样片。按照选定的测量条件测定各元素的荧光强度，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。

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（5.2.3）建立仪器漂移校准。漂移校准应与校准曲线同步建立，以保证漂移校准的有效性。

4.5.5 测量

启动分析程序，测量与待测样片同时制备的标准样片，若标准样片中元素的分析结果满足表2规定的重复性要求，则进行测量；若不能重复性要求，则需要测量监控样片（5.2.3），进行仪器漂移校准，或重新建立校准曲线，直至满足重复性要求后，再进行测量。

4.6 试验数据处理

根据测量的荧光X射线强度，由计算机根据校准曲线计算试样中各待测物质的含量，各待测物质的含量以质量分数（*ω*）计。

计算结果保留小数点后两位有效数字。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 | 质量分数／% | 重复性限（r）／% | 组分 | 质量分数／% | 重复性限（r）／% |
| F | 51.71 | 0.45 | Fe2O3 | 0.026 | 0.002 |
| 53.37 | 0.53 | 0.035 | 0.003 |
| 55.22 | 0.54 | 0.054 | 0.004 |
| Al | 13.08 | 0.15 | SO42- | 0.23 | 0.02 |
| 14.62 | 0.20 | 0.45 | 0.03 |
| 17.38 | 0.25 | 0.96 | 0.04 |
| Na | 21.77 | 0.22 | P2O5 | 0.0042 | 0.0015 |
| 27.60 | 0.25 | 0.038 | 0.003 |
| 31.48 | 0.30 | 0.084 | 0.004 |
| SiO2 | 0.061 | 0.009 | CaO | 0.077 | 0.006 |
| 0.10 | 0.02 | 0.37 | 0.02 |
| 0.39 | 0.04 | 0.63 | 0.03 |

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 | 质量分数范围／% | 允许差／% | 组分 | 质量分数范围／% | 允许差／% |
| F | 48.00～56.00 | 0.80 | SO42- | 0.10～0.50 | 0.03 |
| Al | 11.00～18.00 | 0.30 | >0.50～1.00 | 0.05 |
| Na | 21.00～35.00 | 0.70 | P2O5 | 0.003～0.010 | 0.002 |
| SiO2 | 0.050～0.10 | 0.02 | >0.010～0.10 | 0.006 |
| >0.10～0.50 | 0.05 | CaO | 0.005～0.010 | 0.005 |
| Fe2O3 | 0.010～0.050 | 0.004 | >0.010～0.10 | 0.008 |
| >0.050～0.10 | 0.006 | >0.10～0.50 | 0.03 |
| - | - | >0.50～1.00 | 0.05 |

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

5.2.1 无水乙醇：分析纯

5.2.2 镶边垫衬材料：硼酸（分析纯），铝环，聚乙烯环等。

5.2.3 监控样片：监控样片应是稳定的玻璃片，含有所有校准元素，其浓度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。

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 震动磨及碳化钨研钵。

5.3.3 压片机：压力大于10MPa。

5.3.4 称量瓶：直径50mm～70mm，含盖。

5.3.5 烘箱：可控温度110℃±5℃。

5.4 样品

样品粒度应小于74μm，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10.0g的样品（5.4）于称量瓶中。

5.5.3 样片的制备

5.5.3.1 将试料（5.5.2）均匀的铺于碳化钨研钵中，加5滴无水乙醇于试料表面不同位置，用震动磨（6.2）研磨。因不同实验室之间研磨设备的差异，研磨时间应以具体条件试验为依据，推荐研磨时间为20s～40s。

5.5.3.2 将研磨后的试样（5.5.3.1）倒入模具中，以镶边垫衬材料（5.2.2）镶边，用压片机（5.3.3）加压至10MPa，并保持压力压20S以上，取出样片修边，吹去样片表面附着的粉末。

5.5.3.3 在非测量面贴上标签，置于干燥器中保存。每个样片测量一次，不宜重复测量。

5.5.4 校准

5.5.4.1 测量条件：推荐的测量条件见附录A。

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，标准物质数量应大于5个，且每个元素的含量范围都应具有一定梯度。

5.5.4.3 校准曲线的建立：将选定的校准样品按5.5.3制备成校准样片。按照选定的测量条件测定各元素的荧光强度，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。

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（5.2.3）建立仪器漂移校准。漂移校准应与校准曲线同步建立，以保证漂移校准的有效性。

5.5.5测量

启动分析程序，测量与待测样片同时制备的标准样片，若标准样片中元素的分析结果满足表2规定的重复性要求，则进行测量；若不能重复性要求，则需要测量监控样片（5.2.3），进行仪器漂移校准，或重新建立校准曲线，直至满足重复性要求后，再进行测量。

5.6 试验数据处理

根据测量的荧光X射线强度，由计算机根据校准曲线计算试样中各待测物质的含量，各待测物质的含量以质量分数（*ω*）计。

计算结果保留小数点后两位有效数字。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 | 含量范围/% | 重复性限r/% | 组分 | 含量范围/% | 重复性限r/% |
| F | 52.33 | 0.15 | Fe2O3 | 0.022 | 0.002 |
| 53.20 | 0.28 | 0.037 | 0.003 |
| 55.29 | 0.34 | 0.054 | 0.004 |
| Al | 12.78 | 0.12 | SO42- | 0.11 | 0.02 |
| 14.16 | 0.17 | 0.45 | 0.03 |
| 17.33 | 0.24 | 0.76 | 0.04 |
| Na | 21.92 | 0.26 | P2O5 | 0.0043 | 0.002 |
| 28.60 | 0.35 | 0.017 | 0.003 |
| 31.81 | 0.40 | 0.095 | 0.004 |
| SiO2 | 0.11 | 0.02 | CaO | 0.13 | 0.006 |
| 0.24 | 0.03 | 0.36 | 0.02 |
| 0.52 | 0.04 | 0.63 | 0.03 |

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／% | 允许差／% | 组分 | 含量／% | 允许差／% |
| F | 48.00～56.00 | 0.80 | SO42- | 0.10～0.50 | 0.03 |
| Al | 11.00～18.00 | 0.30 | >0.50～1.0 | 0.05 |
| Na | 20.00～35.00 | 0.70 | P2O5 | 0.003～0.010 | 0.002 |
| SiO2 | 0.010～0.10 | 0.02 | >0.010～0.10 | 0.006 |
| >0.10～0.50 | 0.05 | CaO | 0.005～0.010 | 0.005 |
| Fe2O3 | 0.010～0.050 | 0.004 | >0.010～0.10 | 0.008 |
| >0.050～0.10 | 0.006 | >0.10～0.50 | 0.03 |
| - | - | >0.50～1.00 | 0.05 |

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 |