**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**

**编制说明**

**（送审稿）**

**中铝郑州有色金属研究院有限公司**

1. 工作简况

（一）任务来源

2020年11月，全国有色金属标准化技术委员会在浙江桐乡召开年会，中铝郑州有色金属研究院有限公司向全体委员会提交了YS/T 273.11《冰晶石化学分析方法和物理性能 第11部分：元素含量的测定 X射线荧光光谱法》的标准修订建议，申请立项。2021年四月，全国有色金属标准化技术委员会在贵州贵阳召开会议，对本项目进行了任务落实，确定由中铝郑州有色金属研究院为标准主编单位，多氟多化工股份有限公司、中铝山西新材料有限公司、岛津企业管理（中国）股份有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、通标标准技术服务有限公司为标准主要参加单位。

（二）主要参加单位和工作成员及其所作的工作

2.1主要参加单位情况

中铝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，依托国家轻金属质量监督检验中心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，承担了铝行业部分分析检测等基础技术标准的起草工作。

作为本次标准主编单位，中铝郑州有色金属研究院有限公司多年来在冰晶石检测方面积累了大量的实践经验，在标准编制过程中，积极主动与多氟多化工股份有限公司、中铝山西新材料有限公司、岛津企业管理（中国）股份有限公司等一些有代表性的企业联系调研，在广泛征求意见的基础上，确定了起草思路，牵头制定合适的技术方案，认真开展了前期试验研究，完成了项目建议书、立项报告、标准文本、编制说明的编写工作。

多氟多化工股份有限公司、中铝山西新材料有限公司为项目提供了试验样品，并积极开展了试验研究及验证工作。岛津企业管理（中国）股份有限公司作为仪器制造企业，为试验研究提供了仪器分析方面的专业技术支持，并积极参加了标准的所有验证工作。国标（北京）检验认证有限公司、通标标准技术服务有限公司积极参加了标准的验证工作，为项目提供了详实、可靠的实验数据。

2.2 主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责见表1。

表1 主要起草人及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
| 刘静 | 主编人员，负责标准的工作指导、编写、试验方案的确定及组织协调。 |
| 马慧侠、彭展、白万里 | 参编人员，负责验证样品的取样与收集，负责试验方案的实施，试验数据的汇总与整理。 |
| 冀然、崔军峰、赵伟、于小磊、杨琛等 | 负责样品的提供、试验研究及验证工作。 |

（三）主要工作过程

1、预研阶段：标准主编单位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）具有多年从事铝土矿石的X射线荧光光谱分析检测工作的经验，主编人员在长期实践过程中积累了丰富的检测经验，也发现了现行标准中存在的一些不足之处。主编单位有关技术人员，在前期检测工作的基础上，深入一线企业进行调研，了解冰晶石的X射线荧光光谱分析方法应用情况，先后与多氟多化工股份有限公司、山西新材料有限公司、岛津企业管理（中国）股份有限公司等企业技术人员深入讨论了标准的技术路线与方案，并根据讨论情况，由主编单位整理与撰写，形成标准起草思路。

2、立项阶段：2020年11月，全国有色金属标准化技术委员会在浙江桐乡召开年会，中铝郑州有色金属研究院有限公司向全体委员会提交了YS/T 273.11《冰晶石化学分析方法和物理性能 第11部分：元素含量的测定 X射线荧光光谱法》的标准修订建议，申请立项，经全体委员会讨论，结论为同意立项。2021年四月，全国有色金属标准化技术委员会在贵州贵阳召开会议，对本项目进行了任务落实，确定由中铝郑州有色金属研究院为标准主编单位，多氟多化工股份有限公司、中铝山西新材料有限公司、岛津企业管理（中国）股份有限公司、昆明冶金研究院、国标（北京）检验认证有限公司、通标标准技术服务有限公司为标准主要参加单位。

3、起草阶段：

3.1 任务落实阶段

根据2021年四月贵阳会议任务落实情况，主编单位中铝郑州有色金属研究院有限公司向有关单位发函征集意见和建议，并将标准草案提交给各参编单位，就标准内容征求意见。根据征求意见反馈情况，主编单位进行了汇总整理，形成标准文本《征求意见稿》，并确定了技术路线及试验方案，启动试验验证工作。

3.2 预审阶段

2022年3月9日-11日，全国有色金属标准化技术委员会召开网络会议，对YS/T 273.11《冰晶石化学分析方法和物理性能 第11部分：元素含量的测定 X射线荧光光谱法》进行了预审，来自来自中铝郑州有色金属研究院有限公司、山西新材料有限公司、中铝矿业有限公司、多氟多新材料股份有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、山东南山铝业股份有限公司、内蒙古霍煤鸿骏铝电有限责任公司等15家单位的30多名代表参加了会议，会议对标准文本进行细致的预审和讨论。会后标准主编单位再次对YS/T 273.11《冰晶石化学分析方法和物理性能 第11部分：元素含量的测定 X射线荧光光谱法》标准进行了广泛征求意见，根据预审会讨论情况及征求意见情况，主编单位对标准文本进一步进行修改与完善，形成标准文本《送审稿》。

4、审查阶段

5、报批阶段

**二、** 标准编制原则

1）根据国内外客户的检测要需求，以满足我国冰晶石检测使用需要为原则，不断提高标准的适用性；

2）根据冰晶石分析检测的现状，对现有技术方案进行优化，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 1.1-2020《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。

修订后的标准在技术路线方面将更加完善，检测应用范围更广，能够更好的适应当前铝工业的生产和使用需要，为我国铝工业的良好发展打下基础

三、标准主要内容的确定及主要试验和验证情况分析

3.1标准主要内容的确定

 在前期调研和实践的基础上，确立了本标准的主要内容。

本标准规定了冰晶石中元素含量的测定方法。本标准适用于冰晶石中元素含量的测定。测定范围见表2。

表2 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 |

除结构调整和编辑性改动外，本标准主要技术变化如下：

1、删除了YS/T 273.11硫元素的测量方法。将YS/T 273.14-2006修改为本标准的方法一：熔融法；将YS/T 273.15-2012修改为本标准的方法二：压片法。

2、对各元素的含量范围进行了调整和统一，同时规定了范围调整后的精密度要求。

3、熔融方法增加无水偏硼酸锂熔剂作为可选熔剂，并给出了推荐的熔融温度为960℃。

4、熔融方法删除熔剂与样品的覆盖混合方式，修改为熔剂与样品混合均匀。

5、修改了工作曲线的计算公式。

6、压片法规定了试料的研磨时间。

3.2主要试验和验证情况分析

3.2.1方法一：熔融法

3.2.1.1试剂

熔剂：无水偏硼酸锂和67：33混合熔剂，分别于700℃灼烧2小时后，置于干燥器中备用。

脱膜剂：溴化锂饱和溶液或碘化铵溶液(300g／L)。

3.2.1.2 仪器

X射线荧光光谱仪，全自动熔样机。

3.2.1.3 条件试验

**1、熔剂的确定**

用样品BJS-FY-2进行试验，考察样品在无水偏硼酸锂和67：33混合熔剂中的熔融情况。试验方案：称取7.0000g±0.0001g熔剂和1.0000g±0.0001g样品于铂-黄合金坩埚中，搅拌均匀，滴加1滴饱和溴化锂溶液，分别在900℃、920℃、940℃、960℃、980℃、1000℃、1040℃于熔样机中预熔4min，摇摆8min，熔液倒入模具中，冷却成型后制备成待测玻璃样片。在玻璃片浇筑时应注意观察熔融后熔体的流动性情况，制备好的玻璃片于X射线荧光光谱仪中测量各元素的荧光计数率。中铝郑州研究院测量所选用的仪器条件见表1，测量结果见表2。岛津仪器公司测量所选用的仪器条件见表3，测量结果见表4。

**表1 测量条件（郑研院）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素名称 | 分析线 | 晶体 | 准直器/μm | 探测器 | 电压 | 电流 | 角度 | PHD1 | PHD2 | 测量时间/S |
| F | Kα | PX1 | 700 | Flow | 25 | 100 | 43.5562 | 20 | 89 | 40 |
| Al | Kα | PE002 | 300 | Flow | 25 | 100 | 144.8932 | 28 | 79 | 20 |
| Na | Kα | PX1 | 700 | Flow | 25 | 100 | 27.9382 | 22 | 79 | 20 |
| Si | Kα | PE002 | 700 | Flow | 25 | 100 | 108.8840 | 34 | 78 | 30 |
| Fe | Kα | LiF200 | 700 | Flow | 50 | 50 | 57.6402 | 14 | 70 | 30 |
| Ca | Kα | LiF200 | 300 | Flow | 25 | 100 | 113.5568 | 34 | 70 | 30 |
| S | Kα | Ge111 | 700 | Flow | 25 | 100 | 110.5720 | 36 | 74 | 30 |
| P | Kα | Ge111 | 700 | Flow | 25 | 100 | 141.0764 | 37 | 69 | 30 |

**表2 冰晶石在不同熔剂及不同温度下的熔融情况（郑研院）**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 熔剂种类 | 熔融温度/℃ | 元素种类 | 玻璃片状况 |
| Fkcps | Alkcps | Nakcps | Sikcps | Fekcps | Cakcps | Skcps | Pkcps |
| 67:33 | 900 | / | / | / | / | / | / | / | / | 严重析晶，无法测量 |
| 920 | 3.02 | 16.16 | 47.44 | 0.067 | 2.35 | 0.40 | 2.19 | 0.0061 | 无析晶，熔液粘稠 |
| 940 | 3.01 | 16.13 | 47.48 | 0.10 | 2.39 | 0.44 | 2.17 | 0.0065 | 无析晶，熔液粘稠 |
| 960 | 3.01 | 16.18 | 47.45 | 0.098 | 2.37 | 0.43 | 2.19 | 0.0037 | 无析晶，熔液略粘稠 |
| 980 | 2.98 | 16.18 | 47.49 | 0.077 | 2.35 | 0.42 | 2.19 | 0.0046 | 无析晶，熔液略粘稠 |
| 1000 | 2.91 | 16.07 | 47.47 | 0.081 | 2.67 | 0.42 | 2.21 | 0.0066 | 无析晶，熔液流动性好 |
| 1020 | 2.89 | 16.23 | 47.66 | 0.064 | 2.31 | 0.39 | 2.17 | 0.0034 | 无析晶，熔液流动性好 |
| 1040 | 2.91 | 16.22 | 47.83 | 0.064 | 2.37 | 0.44 | 2.19 | 0.0076 | 无析晶，熔液流动性好 |
| LiBO2 | 900 | 3.13 | 16.20 | 48.35 | 0.078 | 2.35 | 0.45 | 2.29 | 0.012 | 无析晶，熔液流动性好 |
| 920 | 3.11 | 16.22 | 48.18 | 0.090 | 2.30 | 0.48 | 2.30 | 0.013 | 无析晶，熔液流动性好 |
| 940 | 3.11 | 16.24 | 48.18 | 0.11 | 2.40 | 0.47 | 2.27 | 0.013 | 无析晶，熔液流动性好 |
| 960 | 3.07 | 16.22 | 48.27 | 0.11 | 2.44 | 0.48 | 2.27 | 0.014 | 无析晶，熔液流动性好 |
| 980 | 3.08 | 16.18 | 48.01 | 0.080 | 2.48 | 0.44 | 2.28 | 0.011 | 无析晶，熔液流动性好 |
| 1000 | 3.08 | 16.20 | 48.07 | 0.12 | 2.41 | 0.48 | 2.31 | 0.016 | 无析晶，熔液流动性好 |
| 1020 | 3.08 | 16.23 | 48.36 | 0.084 | 2.29 | 0.45 | 2.29 | 0.013 | 无析晶，熔液流动性好 |
| 1040 | 3.06 | 16.21 | 48.40 | 0.071 | 2.3 | 0.46 | 2.26 | 0.012 | 无析晶，熔液流动性好 |

**表3 测量条件（岛津）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素名称 | 分析线 | 晶体 | 准直器/μm | 探测器 | 电压 | 电流 | 角度 | PHD1 | PHD2 | 测量时间/S |
| F | Kα | SX-52 | STD | FPC | 30 | 100 | 43.046 | 18 | 86 | 40 |
| Al | Kα | PET | STD | FPC | 30 | 100 | 144.700 | 20 | 80 | 30 |
| Na | Kα | SX-52 | STD | FPC | 30 | 100 | 27.340 | 18 | 82 | 30 |
| Si | Kα | PET | STD | FPC | 30 | 100 | 108.880 | 24 | 82 | 30 |
| Fe | Kα | LiF200 | STD | SC | 40 | 75 | 57.500 | 20 | 82 | 30 |
| Ca | Kα | LiF200 | STD | FPC | 30 | 100 | 113.090 | 22 | 66 | 30 |
| S | Kα | Ge | STD | FPC | 30 | 100 | 110.690 | 16 | 68 | 30 |
| P | Kα | Ge | STD | FPC | 30 | 100 | 140.980 | 22 | 80 | 30 |

**表4 冰晶石在不同熔剂及不同温度下的熔融情况（岛津）**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 熔剂种类 | 熔融温度/℃ | 元素种类 | 玻璃片状况 |
| Fkcps | Alkcps | Nakcps | Sikcps | Fekcps | Cakcps | Skcps | Pkcps |
| 67:33 | 900 | 7.26 | 80.69 | 73.85 | 0.21 | 1.61 | 1.94 | 5.09 | 0.0029 | 无析晶，样片良好 |
| 920 | 7.24 | 80.40 | 73.70 | 0.22 | 1.60 | 2.05 | 5.04 | 0.0073 | 无析晶，样片良好 |
| 940 | 7.27 | 80.48 | 73.81 | 0.23 | 1.62 | 2.03 | 5.07 | 0.0019 | 无析晶，样片良好 |
| 960 | 7.21 | 80.48 | 73.76 | 0.22 | 1.59 | 1.97 | 5.05 | 0.0030 | 无析晶，样片良好 |
| 980 | 7.18 | 80.54 | 73.85 | 0.21 | 1.57 | 1.93 | 5.05 | 0.0149 | 无析晶，样片良好 |
| 1000 | 7.06 | 80.35 | 73.86 | 0.22 | 1.58 | 1.95 | 5.03 | 0.0120 | 无析晶，熔液流动性好 |
| 1020 | 7.07 | 80.23 | 73.92 | 0.23 | 1.58 | 2.12 | 5.01 | 0.0020 | 无析晶，熔液流动性好 |
| 1040 | 6.99 | 80.34 | 74.04 | 0.23 | 1.54 | 1.98 | 5.03 | 0.0165 | 无析晶，熔液流动性好 |
| LiBO2 | 900 | 7.74 | 81.52 | 75.00 | 0.25 | 1.65 | 2.72 | 5.09 | 0.0097 | 无析晶，熔液流动性好 |
| 920 | 7.72 | 81.27 | 74.97 | 0.27 | 1.64 | 2.23 | 5.15 | 0.0108 | 无析晶，熔液流动性好 |
| 940 | 7.70 | 81.38 | 75.03 | 0.30 | 1.68 | 2.03 | 5.12 | 0.0077 | 无析晶，熔液流动性好 |
| 960 | 7.70 | 81.51 | 74.90 | 0.28 | 1.56 | 1.99 | 5.04 | 0.0131 | 无析晶，熔液流动性好 |
| 980 | 7.66 | 81.57 | 74.90 | 0.28 | 1.60 | 2.09 | 5.05 | 0.0179 | 无析晶，熔液流动性好 |
| 1000 | 7.61 | 81.13 | 74.93 | 0.29 | 1.71 | 2.00 | 5.13 | 0.0095 | 无析晶，熔液流动性好 |
| 1020 | 7.61 | 81.40 | 74.97 | 0.31 | 1.60 | 1.99 | 5.07 | 0.0190 | 无析晶，熔液流动性好 |
| 1040 | 7.56 | 81.14 | 75.07 | 0.39 | 1.58 | 2.05 | 5.07 | 0.0076 | 无析晶，熔液流动性好 |

从测量结果来看，以偏硼酸锂为熔剂时，F、Na元素的计数率略高，其他元素计数率相当。F元素的计数率随温度的升高整体呈现降低的趋势，但偏硼酸锂下降略少。从玻璃片的成型情况来看，中铝郑州研究院试验结果为：在900℃时无水偏硼酸锂能够形成玻璃片，67:33的混合熔剂不能形成玻璃片；岛津仪器公司试验结果为：两种熔剂均可制备成玻璃片。在玻璃片浇筑过程中，观察熔融液体的流动性情况，可以容易的观察到：偏硼酸锂熔融后的液体黏度最小，无论温度高低均表现出良好的流动性；67:33混合熔剂在低温时较差，随着温度的升高，流动性能逐渐变好。

氟化物因其高温下的挥发性能，不宜采用1000℃以上的温度进行熔融。偏硼酸锂熔点为849℃，熔点低，流动性好，且氟化物是良好的助熔剂，在有氟化物存在的情况下，仅使用偏硼酸锂熔融就可以得到透明的玻璃片，几乎不存在析晶的情况，因此无水偏硼酸锂是熔融冰晶石的良好熔剂，故修订后的标准增加无水偏硼酸锂作为熔剂。

**2、熔剂覆盖对冰晶石烧失的影响试验**

原标准中，采用熔剂覆盖样品的方式进行称量，其目的是希望在样品熔融过程中减少氟化物的挥发，但在实际熔融过程中，氟化物将很快被熔剂熔融为液体，熔剂覆盖并不能明显降低氟化物的挥发，因此设计以下试验，考察熔剂覆盖对冰晶石烧失的影响。

试验方案：以编号为BJS-7的样品为试验样品，以无水偏硼酸锂或67:33的熔剂为试验用熔剂，将样品于110℃烘箱中干燥2小时置于干燥器中备用，熔剂于700℃灼烧2小时后置于干燥器中备用。1、样品灼减量的测量：将铂坩埚于550℃灼烧30min中后置于干燥器中冷却至室温。称取已干燥的样品约2g样品于铂坩埚中，精确至0.0001g，记录称量质量，将马弗炉升温至550℃后，将铂坩埚连同样品置于马弗炉中灼烧30min后，取出，置于干燥器中，冷却至室温后，称量质量，并计算样品在550℃时的烧失量，测量结果见表3。2、熔剂覆盖对样品烧失量的影响：称取熔剂7.0000g±0.0005g熔剂，1.0000g±0.0005g样品，在900℃、960℃、1000℃、1040℃下灼烧15min（升至规定温度后开始计时），分别考察无熔剂、熔剂不覆盖样品（样品与熔剂直接搅拌均匀）、熔剂覆盖样品情况下冰晶石烧失量的差异（按现标准中规定的方法操作:称取熔剂于瓷坩埚中，转入铂-金坩埚中一部分，称取试样于铂-金坩埚中，与熔剂混合均匀，把剩余的熔剂转入铂-金坩埚中并覆盖在上层）。中铝郑州研究院测量结果见表5、表6，岛津仪器公司测量结果见表7、表8。

**表5 BJS-7在550℃时的灼减量（郑研院）**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 铂坩埚质量g | 样品质量g | 灼烧后总质量g | 灼减量% |
| 1 | 38.3904 | 2.0212 | 40.3833 | 1.40 |
| 2 | 38.7470 | 2.0237 | 40.7434 | 1.35 |
| 平均值 | / | / | / | 1.37 |

**表6 高温对样品烧失量的影响（郑研院）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 温度/℃ | 铂坩埚质量/g | 熔剂质量/g | 样品质量/g | 灼烧后总质量/g | 灼减量（扣除熔剂灼减）/% | 扣除550度灼减/% | 备注 |
| 900 | 37.5680  | 7.0002 | 0 | 44.5672  | 0.014  | / | 熔剂空白 |
| 36.0048  | 0 | 1.0001 | 36.9709  | 3.30  | 1.93  | 样品灼烧，无熔剂 |
| 37.6014  | 7.0001 | 1.0003 | 45.5857  | 1.51  | 0.14  | 熔剂不覆盖样品 |
| 38.3772  | 7.0001 | 1.0000 | 46.3616  | 1.47  | 0.10  | 熔剂覆盖样品 |
| 960 | 38.1152  | 7.0001 | 0 | 45.1130  | 0.033  | / | 熔剂空白 |
| 37.1464  | 0 | 0.9997 | 38.1094  | 3.44  | 2.07  | 样品灼烧，无熔剂 |
| 37.2514  | 7.0001 | 0.9999 | 45.2332  | 1.59  | 0.22  | 熔剂不覆盖样品 |
| 37.0753  | 7.0000 | 1.0000 | 45.0581  | 1.49  | 0.12  | 熔剂覆盖样品 |
| 1000 | 37.2552  | 7.0003  | 0 | 44.2527  | 0.040  | / | 熔剂空白 |
| 36.9698  | 0 | 1.0002  | 37.9308  | 3.64  | 2.27  | 样品灼烧，无熔剂 |
| 36.8774  | 7.0000  | 1.0000  | 44.8575  | 1.71  | 0.34  | 熔剂不覆盖样品 |
| 38.0131  | 7.0001 | 1.0001 | 45.9930  | 1.75  | 0.38  | 熔剂覆盖样品 |
| 1040 | 37.2773  | 7.0000  | 0 | 44.2735  | 0.054  | / | 熔剂空白 |
| 37.0888  | 0 | 1.0000  | 38.0440  | 4.10  | 2.73  | 样品灼烧，无熔剂 |
| 37.6070  | 7.0000  | 1.0001  | 45.5852  | 1.81  | 0.44  | 熔剂不覆盖样品 |
| 36.8604  | 7.0001 | 0.9998 | 44.8380  | 1.85  | 0.48  | 熔剂覆盖样品 |

 **表7 BJS-7在550℃时的灼减量（岛津）**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 铂坩埚质量g | 样品质量g | 灼烧后总质量g | 灼减量% |
| 1 | 84.1983 | 2.0014 | 86.1576 | 2.10 |
| 2 | 84.1151 | 2.0201 | 86.0903 | 2.22 |
| 平均值 | / | / | / | 2.16 |

**表8 高温对样品烧失量的影响（岛津）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 温度/℃ | 铂坩埚质量/g | 熔剂质量/g | 样品质量/g | 灼烧后总质量/g | 灼减量（扣除熔剂灼减）/% | 扣除550度灼减/% | 备注 |
| 900 | 84.1980 | 7.0003 | 0.0000 | 91.1983 | 0 | / | 熔剂空白 |
| 84.1149 | 0.0000 | 1.0001 | 85.0570 | 5.80 | 3.64  | 样品灼烧，无熔剂 |
| 84.1980 | 7.0000 | 1.0000 | 92.1820 | 1.60 | -0.56  | 熔剂不覆盖样品 |
| 84.1163 | 7.0001 | 1.0001 | 92.1049 | 1.16 | -1.00  | 熔剂覆盖样品 |
| 960 | 84.1982 | 7.0000 | 0.0000 | 91.1953 | 0.041 | /  | 熔剂空白 |
| 84.1166 | 0.0000 | 1.0002 | 85.0499 | 6.69 | 4.53  | 样品灼烧，无熔剂 |
| 84.1979 | 7.0001 | 1.0002 | 92.1741 | 2.12 | -0.04  | 熔剂不覆盖样品 |
| 84.1188 | 7.0000 | 0.9999 | 92.0943 | 2.15 | -0.01  | 熔剂覆盖样品 |
| 1000 | 84.1975 | 7.0000 | 0.0000 | 91.1960 | 0.021 | /  | 熔剂空白 |
| 84.1181 | 0.0000 | 0.9997 | 85.0341 | 8.37 | 6.21  | 样品灼烧，无熔剂 |
| 84.1979 | 6.9999 | 1.0003 | 92.1682 | 2.84 | 0.68  | 熔剂不覆盖样品 |
| 84.1188 | 6.9999 | 1.0000 | 92.0891 | 2.81 | 0.65  | 熔剂覆盖样品 |
| 1040 | 84.1974 | 7.0000 | 0.0000 | 91.1950 | 0.034 | /  | 熔剂空白 |
| 84.1197 | 0.0000 | 1.0003 | 85.0152 | 10.48 | 8.32  | 样品灼烧，无熔剂 |
| 84.1979 | 7.0003 | 1.0001 | 92.1667 | 2.92 | 0.76  | 熔剂不覆盖样品 |
| 84.1196 | 6.9998 | 0.9998 | 92.0884 | 2.84 | 0.68  | 熔剂覆盖样品 |

从测量结果来看，样品的烧失量多为550℃时的灼减量，如不添加熔剂，样品单独灼烧时，质量损失较多，在有熔剂的情况下可极大的减少样品在高温情况下的质量损失，但熔剂是否覆盖样品，对样品的烧失量没有明显的影响，因此修订后的标准删除了繁琐的熔剂覆盖样品的称量方式，改为直接称量后混合均匀。同时，随着灼烧温度的增加，样品的灼减量也在增加，1000℃以上时，样品质量损失加剧，因此合适的熔融温度应控制在1000℃以下。

**3、样品在无水偏硼酸锂中溶解度试验**

氟为轻元素，其核外电子较少，荧光产额低，因此宜采用较小的稀释比例进行熔融，以提高氟元素的荧光计数率。试验从称样量最小为1.0g开始进行，称取7.0000g无水偏硼酸锂为熔剂，分别熔融1.0000g、1.2000、1.4000、1.6000g样品，结果表明1.2g为样品最大溶解度，1.4g和1.6g不能熔解完全，但在实践中发现有个别冰晶石样品在1.2g称样量时仍存在熔解不完全的现象，因此确定样品的称量质量为1.0g。岛津与郑研院试验结果一致。

**4、 熔融温度的确定试验**

以无水偏硼酸锂为熔剂，BJS-FY-2为试验样品，称取7.0000g±0.0001g熔剂，1.0000g±0.0001g样品，分别在900℃、960℃、1000℃熔融样品，每次熔融9个样片，并测量各元素的荧光计数率，郑研院测量结果见表9～表11，岛津仪器公司测量结果见表12～表14。

**表9 900℃测量结果统计（郑研院）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | F(kcps) | Al(kcps) | Na(kcps) | Si(kcps) | Fe(kcps) | Ca(kcps) | S(kcps) | P(kcps) |
| 1 | 3.085 | 16.16 | 47.877 | 0.0645 | 2.2734 | 0.462 | 2.2496 | 0.0097 |
| 2 | 3.027 | 15.875 | 47.277 | 0.0583 | 2.2913 | 0.467 | 2.2332 | 0.0134 |
| 3 | 3.102 | 16.118 | 47.939 | 0.0215 | 2.1874 | 0.432 | 2.2457 | 0.0079 |
| 4 | 3.084 | 16.076 | 47.899 | 0.0842 | 2.3023 | 0.42 | 2.2542 | 0.0106 |
| 5 | 3.064 | 16.087 | 47.768 | 0.0825 | 2.2088 | 0.46 | 2.2796 | 0.0143 |
| 6 | 3.071 | 16.056 | 47.753 | 0.0813 | 2.4599 | 0.429 | 2.2615 | 0.0121 |
| 7 | 3.06 | 16.037 | 47.634 | 0.0982 | 2.2277 | 0.446 | 2.2533 | 0.0031 |
| 8 | 3.058 | 16.086 | 47.665 | 0.0896 | 2.2180 | 0.427 | 2.2461 | 0.0103 |
| 9 | 3.046 | 15.856 | 47.697 | 0.0694 | 2.3671 | 0.482 | 2.2327 | 0.0073 |
| 平均值 | 3.066 | 16.039 | 47.723 | 0.072 | 2.282 | 0.447 | 2.251 | 0.010 |
| 标准偏差 | 0.022 | 0.105 | 0.198 | 0.023 | 0.087 | 0.021 | 0.014 | 0.0034 |
| 极差 | 0.075 | 0.304 | 0.662 | 0.0767 | 0.2725 | 0.062 | 0.0469 | 0.0112 |

**表10 960℃测量结果统计（郑研院）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | F(kcps) | Al(kcps) | Na(kcps) | Si(kcps) | Fe(kcps) | Ca(kcps) | S(kcps) | P(kcps) |
| 1 | 3.069 | 16.171 | 48.224 | 0.0824 | 2.2782 | 0.443 | 2.3713 | 0.0096 |
| 2 | 3.060 | 16.143 | 48.055 | 0.0729 | 2.2537 | 0.427 | 2.3939 | 0.0079 |
| 3 | 3.063 | 16.14 | 47.902 | 0.0831 | 2.3478 | 0.429 | 2.2743 | 0.0053 |
| 4 | 3.101 | 16.216 | 48.133 | 0.0813 | 2.434 | 0.423 | 2.2863 | 0.0124 |
| 5 | 3.063 | 16.129 | 47.959 | 0.0839 | 2.1408 | 0.426 | 2.2659 | 0.0125 |
| 6 | 3.098 | 16.224 | 48.235 | 0.0809 | 2.4607 | 0.441 | 2.2741 | 0.0122 |
| 7 | 3.093 | 16.095 | 48.072 | 0.0729 | 2.292 | 0.433 | 2.2735 | 0.0100 |
| 8 | 3.086 | 16.101 | 48.099 | 0.0862 | 2.1922 | 0.431 | 2.2602 | 0.0085 |
| 9 | 3.102 | 16.097 | 48.029 | 0.0839 | 2.2464 | 0.456 | 2.269 | 0.0107 |
| 平均值 | 3.082 | 16.146 | 48.079 | 0.081 | 2.294 | 0.434 | 2.297 | 0.010 |
| 标准偏差 | 0.018 | 0.049 | 0.110 | 0.005 | 0.105 | 0.011 | 0.050 | 0.0024 |
| 极差 | 0.042 | 0.129 | 0.333 | 0.0133 | 0.2685 | 0.033 | 0.1337 | 0.0072 |

**表11 1000℃测量结果统计（郑研院）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | F(kcps) | Al(kcps) | Na(kcps) | Si(kcps) | Fe(kcps) | Ca(kcps) | S(kcps) | P(kcps) |
| 1 | 3.094 | 16.254 | 48.41 | 0.076 | 2.3253 | 0.442 | 2.2918 | 0.015 |
| 2 | 3.087 | 16.282 | 48.489 | 0.0798 | 2.6196 | 0.452 | 2.2789 | 0.011 |
| 3 | 3.056 | 16.174 | 48.271 | 0.0764 | 2.3352 | 0.466 | 2.2603 | 0.0112 |
| 4 | 3.064 | 16.274 | 48.329 | 0.0761 | 2.2585 | 0.469 | 2.2531 | 0.0107 |
| 5 | 3.082 | 16.244 | 48.208 | 0.0751 | 2.5881 | 0.532 | 2.2697 | 0.0144 |
| 6 | 3.067 | 16.321 | 48.219 | 0.074 | 2.2105 | 0.429 | 2.2716 | 0.0117 |
| 7 | 3.050 | 16.251 | 48.134 | 0.0801 | 2.4344 | 0.453 | 2.2944 | 0.0121 |
| 8 | 3.078 | 16.319 | 48.489 | 0.0834 | 2.316 | 0.472 | 2.3214 | 0.0144 |
| 9 | 3.079 | 16.263 | 48.465 | 0.0728 | 2.2324 | 0.445 | 2.2931 | 0.0079 |
| 平均值 | 3.073 | 16.265 | 48.335 | 0.077 | 2.369 | 0.462 | 2.282 | 0.012 |
| 标准偏差 | 0.015 | 0.044 | 0.134 | 0.003 | 0.149 | 0.030 | 0.021 | 0.0023 |
| 极差 | 0.044  | 0.147 | 0.355 | 0.0106 | 0.4091 | 0.103 | 0.0683 | 0.0071 |

**表12 900℃测量结果统计（岛津）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | F(kcps) | Al(kcps) | Na(kcps) | Si(kcps) | Fe(kcps) | Ca(kcps) | S(kcps) | P(kcps) |
| 1 | 7.720 | 79.699 | 74.318 | 0.333 | 1.777 | 2.040 | 4.942 | 0.0064 |
| 2 | 7.729 | 79.930 | 74.856 | 0.329 | 1.611 | 2.068 | 5.080 | 0.0105 |
| 3 | 7.795 | 79.943 | 75.010 | 0.317 | 1.609 | 2.026 | 5.114 | 0.0071 |
| 4 | 7.805 | 80.119 | 74.962 | 0.311 | 1.601 | 1.986 | 5.100 | 0.0210 |
| 5 | 7.830 | 79.876 | 75.100 | 0.282 | 1.619 | 2.074 | 5.102 | 0.0065 |
| 6 | 7.804 | 80.299 | 75.072 | 0.384 | 1.586 | 2.050 | 5.120 | 0.0075 |
| 7 | 7.819 | 79.895 | 74.882 | 0.303 | 1.614 | 2.034 | 5.061 | 0.0013 |
| 8 | 7.752 | 80.164 | 74.861 | 0.338 | 1.614 | 1.972 | 5.087 | 0.0110 |
| 9 | 7.741 | 80.093 | 74.782 | 0.320 | 1.572 | 2.006 | 5.098 | 0.0104 |
| 10 | 7.733 | 79.945 | 74.718 | 0.398 | 1.636 | 2.410 | 5.035 | 0.0089 |
| 平均值 | 7.773 | 79.996 | 74.856 | 0.332 | 1.624 | 2.066 | 5.074 | 0.0090 |
| 标准偏差 | 0.042 | 0.172 | 0.225 | 0.035 | 0.057 | 0.125 | 0.053 | 0.0051 |
| 极差 | 0.110 | 0.600 | 0.782 | 0.116 | 0.204 | 0.438 | 0.178 | 0.0197 |

**表13 960℃测量结果统计（岛津）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | F(kcps) | Al(kcps) | Na(kcps) | Si(kcps) | Fe(kcps) | Ca(kcps) | S(kcps) | P(kcps) |
| 1 | 7.714 | 80.049 | 74.961 | 0.351 | 1.605 | 2.069 | 5.109 | 0.0182 |
| 2 | 7.707 | 79.955 | 75.008 | 0.321 | 1.557 | 2.082 | 5.121 | 0.0116 |
| 3 | 7.737 | 79.842 | 75.091 | 0.343 | 1.654 | 2.082 | 5.104 | 0.0089 |
| 4 | 7.722 | 79.932 | 74.997 | 0.368 | 1.701 | 2.102 | 5.105 | 0.0126 |
| 5 | 7.706 | 79.741 | 74.995 | 0.293 | 1.720 | 2.115 | 5.063 | 0.0107 |
| 6 | 7.733 | 79.967 | 75.092 | 0.346 | 1.710 | 2.066 | 5.121 | 0.0064 |
| 7 | 7.733 | 79.834 | 74.927 | 0.318 | 1.584 | 1.998 | 5.115 | 0.0081 |
| 8 | 7.723 | 79.999 | 74.971 | 0.377 | 1.595 | 2.101 | 5.093 | 0.0050 |
| 9 | 7.732 | 79.647 | 74.948 | 0.344 | 1.618 | 2.232 | 5.073 | 0.0042 |
| 10 | 7.702 | 79.730 | 75.156 | 0.288 | 1.589 | 2.159 | 5.138 | 0.0042 |
| 平均值 | 7.721 | 79.870 | 75.015 | 0.335 | 1.634 | 2.101 | 5.104 | 0.0090 |
| 标准偏差 | 0.013 | 0.132 | 0.074 | 0.029 | 0.059 | 0.062 | 0.023 | 0.0044 |
| 极差 | 0.035 | 0.402 | 0.229 | 0.089 | 0.164 | 0.234 | 0.075 | 0.0140 |

**表14 1000℃测量结果统计（岛津）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | F(kcps) | Al(kcps) | Na(kcps) | Si(kcps) | Fe(kcps) | Ca(kcps) | S(kcps) | P(kcps) |
| 1 | 7.689 | 79.665 | 74.835 | 0.279 | 1.573 | 1.949 | 5.100 | 0.0050 |
| 2 | 7.596 | 79.630 | 74.874 | 0.319 | 1.633 | 2.154 | 5.089 | 0.0136 |
| 3 | 7.680 | 79.826 | 75.036 | 0.340 | 1.610 | 2.016 | 5.090 | 0.0105 |
| 4 | 7.653 | 79.629 | 75.158 | 0.328 | 1.569 | 2.028 | 5.064 | 0.0129 |
| 5 | 7.667 | 79.665 | 75.069 | 0.383 | 1.623 | 2.214 | 5.071 | 0.0160 |
| 6 | 7.653 | 79.877 | 74.886 | 0.297 | 1.573 | 2.040 | 5.104 | 0.0049 |
| 7 | 7.667 | 79.419 | 75.078 | 0.224 | 1.631 | 2.013 | 5.099 | 0.0191 |
| 8 | 7.641 | 79.720 | 74.937 | 0.232 | 1.675 | 2.009 | 5.168 | 0.0044 |
| 9 | 7.660 | 79.460 | 75.010 | 0.222 | 1.818 | 2.037 | 5.090 | 0.0023 |
| 10 | 7.650 | 79.346 | 75.269 | 0.246 | 1.573 | 1.942 | 5.023 | 0.0088 |
| 平均值 | 7.655 | 79.624 | 75.015 | 0.287 | 1.628 | 2.040 | 5.090 | 0.0097 |
| 标准偏差 | 0.026 | 0.171 | 0.136 | 0.055 | 0.075 | 0.084 | 0.037 | 0.0056 |
| 极差 | 0.093 | 0.531 | 0.435 | 0.161 | 0.249 | 0.272 | 0.146 | 0.0169 |

从测量标准偏差和极差来看，在主量元素测量方面，960℃和1000℃熔融时标准偏差和极差均小于900℃，因此900℃的熔融温度偏低，同时考虑到温度越高氟化物挥发越多，因此将无水偏硼酸锂的熔融温度定为960℃左右。

**5 、重复测量对结果的影响**

将任一熔融后的玻璃片连续重复测量11次，测量计数率或百分含量，郑研院测量结果见表15，岛津仪器公司测量结果见表16。

**表15 重复测量对结果的影响（郑研院）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | F(kcps) | Al(kcps) | Na(kcps) | Si(kcps) | Fe(kcps) | Ca(kcps) | S(kcps) | P(kcps) |
| 1 | 3.4360 | 22.8375 | 33.1430 | 0.1433 | 8.4684 | 1.2936 | 0.0984 | 3.4606 |
| 2 | 3.4114 | 22.8733 | 33.1850 | 0.1388 | 8.5041 | 1.2861 | 0.1010 | 3.4704 |
| 3 | 3.4324 | 22.8184 | 33.1574 | 0.1392 | 8.5268 | 1.2870 | 0.1002 | 3.4779 |
| 4 | 3.4253 | 22.7991 | 33.1411 | 0.1436 | 8.5037 | 1.2907 | 0.0992 | 3.4577 |
| 5 | 3.4157 | 22.8364 | 33.1970 | 0.1403 | 8.4856 | 1.2982 | 0.1033 | 3.4749 |
| 6 | 3.4152 | 22.8753 | 33.1047 | 0.1471 | 8.4862 | 1.2798 | 0.1012 | 3.4519 |
| 7 | 3.4323 | 22.8307 | 33.2175 | 0.1391 | 8.4939 | 1.3028 | 0.1018 | 3.4464 |
| 8 | 3.4043 | 22.8651 | 33.1378 | 0.1379 | 8.4708 | 1.3077 | 0.1022 | 3.4899 |
| 9 | 3.4301 | 22.8386 | 33.1128 | 0.1395 | 8.5147 | 1.3008 | 0.0994 | 3.4642 |
| 10 | 3.4308 | 22.8608 | 33.1406 | 0.1402 | 8.4847 | 1.2863 | 0.0995 | 3.4893 |
| 11 | 3.4315 | 22.8441 | 33.0983 | 0.1391 | 8.5080 | 1.3057 | 0.1036 | 3.4473 |

**表16 重复测量对结果的影响（岛津）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | F(kcps) | Al(kcps) | Na(kcps) | Si(kcps) | Fe(kcps) | Ca(kcps) | S(kcps) | P(kcps) |
| 1 | 7.5441 | 75.3380 | 66.9946 | 1.3402 | 1.9149 | 10.8814 | 1.6197 | 0.2785 |
| 2 | 7.5209 | 75.0959 | 66.9501 | 1.3299 | 1.8702 | 10.9290 | 1.6191 | 0.2802 |
| 3 | 7.5009 | 75.2366 | 66.9350 | 1.3391 | 1.9133 | 10.8866 | 1.6113 | 0.2787 |
| 4 | 7.5124 | 75.2123 | 66.9263 | 1.3254 | 1.9104 | 10.8760 | 1.5959 | 0.2823 |
| 5 | 7.5298 | 75.1508 | 66.9801 | 1.3382 | 1.9000 | 10.8661 | 1.6026 | 0.2823 |
| 6 | 7.5432 | 75.3336 | 67.0137 | 1.3310 | 1.9065 | 10.8634 | 1.5986 | 0.2818 |
| 7 | 7.5339 | 75.0820 | 66.9442 | 1.3233 | 1.8878 | 10.9025 | 1.6110 | 0.2884 |
| 8 | 7.5172 | 75.3191 | 66.9815 | 1.3344 | 1.9167 | 10.8678 | 1.6120 | 0.2978 |
| 9 | 7.4922 | 75.1231 | 67.0182 | 1.3437 | 1.8915 | 10.9088 | 1.6158 | 0.2702 |
| 10 | 7.4933 | 75.2187 | 67.1334 | 1.3293 | 1.8806 | 10.8698 | 1.6035 | 0.2880 |
| 11 | 7.4796 | 75.3347 | 66.9529 | 1.3227 | 1.8986 | 10.8656 | 1.6056 | 0.2903 |

从测量结果来看，各元素的荧光计数率为在误差范围内的波动，没有呈现出规律性变化，因此重复测量对玻璃片影响较小。

3.2.1.3 方法的准确度验证

**1、工作曲线的建立**

以GFC-1～GFC-6六个冰晶石标样、郑研院提供标准样品BJS-FY-4#建立工作曲线。其中BJS-FY-4#的标准值如下见表17。

**表17 BJS-FY-4#的标准值**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素种类样品名称 | F | Al | Na | SiO2 | Fe2O3 | SO42- | P2O5 | CaO |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| BJS-FY-4# | 52.03 | 12.66 | 31.80 | 0.49 | 0.039 | 0.97 | 0.12 | 0.0050 |

**测量样片的制备：**称取7.0000g±0.0001g无水偏硼酸锂熔剂，1.0000g±0.0001g样品于铂-黄合金坩埚中，搅拌均匀，加入1滴饱和溴化锂溶液，置于全自动熔样机中，960℃熔融12分钟（推荐升温至规定温度后，预熔4分钟，摇摆8分钟），制备成光滑透明的玻璃片备用。

**工作曲线的建立：**将标准样品GFC-1、GFC-2、GFC-4、GFC-5、GFC-6、BJS-FY-4#按上述所述方法制备成玻璃片，根据X射线荧光光谱仪配置，选择合适的测量条件，建立工作曲线，允许使用校准方程进行元素间的吸收增强效应校正（因熔融法可以较好的消除基体效应和粒度效应，本单位经多次试验，工作曲线线性均较好，可以不使用校准方程进行校正）。

**方法准确性验证：**以标准样品GFC-3、和郑研院提供的标准样品BJS-H46作为未知样品验证方法的准确度情况。各验证单位测量结果与标准值的结果对比情况见表19。

**表19方法准确度验证**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素种类样品名称 | F | Al | Na | SiO2 | Fe2O3 | SO42- | P2O5 | CaO |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| GFC-3 | 标准值 | 53.89 | 13.65 | 29.29 | 0.36 | 0.036 | 0.21 | 0.013 | 0.72 |
| 郑研院 | 53.77 | 13.60 | 29.21 | 0.37 | 0.037 | 0.20 | 0.013 | 0.69 |
| 岛津仪器 | 54.17 | 13.56 | 29.20 | 0.37 | 0.036 | 0.19 | 0.012 | 0.69 |
| 山西新材料 | 53.41 | 13.71 | 29.14 | 0.35 | 0.035 | 0.19 | 0.012 | 0.07 |
| 国标检验 | 53.75 | 13.61 | 29.25 | 0.39 | 0.036 | 0.20 | 0.011 | 0.70 |
| 通标公司 | 54.05 | 13.61 | 29.15 | 0.36 | 0.037 | 0.20 | 0.013 | 0.70 |
| BJS-H46 | 标准值 | 52.21 | 12.46 | 31.75 | 0.31 | 0.037 | 0.49 | 0.044 | 0.31 |
| 郑研院 | 52.31 | 12.47 | 31.73 | 0.31 | 0.035 | 0.44 | 0.045 | 0.30 |
| 岛津仪器 | 51.60 | 12.51 | 31.82 | 0.33 | 0.037 | 0.48 | 0.042 | 0.31 |
| 山西新材料 | 52.38 | 12.50 | 31.87 | 0.30 | 0.040 | 0.47 | 0.044 | 0.35 |
| 国标检验 | 52.16 | 12.66 | 31.68 | 0.32 | 0.037 | 0.47 | 0.043 | 0.31 |
| 通标公司 | 52.21 | 12.48 | 31.74 | 0.33 | 0.040 | 0.48 | 0.045 | 0.31 |

从标准值与测量值的差值来看，测量值与标准值吻合度较高，说明方法准确性良好，可以进行样品测量。

3.2.1.3 方法的精密度试验

将4个验证样品BJS-1、BJS-4、BJS-13、BJS-FY-2，按熔融制样方法每个样品制备成11个玻璃片进行测量，各验证单位的原始测量结果见各单位试验报告，测量结果的统计情况见表20～表23。

**表20 BJS-1数据统计结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  元素种类项目 | F | Al | Na | SiO2 | Fe2O3 | SO42- | P2O5 | CaO |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 55.24 | 17.37 | 21.67 | 0.088 | 0.0526 | 0.211 | 0.0044 | 0.633 |
| 标准偏差 | 0.18 | 0.035 | 0.058 | 0.0055 | 0.0013 | 0.0031 | 0.0005 | 0.0041 |
| 岛津 | 平均值 | 55.43 | 17.41 | 21.8 | 0.1167 | 0.0543 | 0.247 | 0.0036 | 0.628 |
| 标准偏差 | 0.16 | 0.021 | 0.027 | 0.0102 | 0.001 | 0.0028 | 0.0004 | 0.002 |
| 国标检验 | 平均值 | 55.36 | 17.41 | 21.64 | 0.12 | 0.0566 | 0.255 | 0.0043 | 0.642 |
| 标准偏差 | 0.084 | 0.067 | 0.058 | 0.0045 | 0.0009 | 0.0028 | 0.0003 | 0.0017 |
| 山西新材料 | 平均值 | 55.06 | 17.25 | 21.96 | 0.091 | 0.052 | 0.213 | 0.0048 | 0.618 |
| 标准偏差 | 0.27 | 0.065 | 0.148 | 0.0034 | 0.0007 | 0.0051 | 0.00024 | 0.0032 |
| 通标公司 | 平均值 | 54.99 | 17.44 | 21.802 | 0.088 | 0.054 | 0.245 | 0.0041 | 0.637 |
| 标准偏差 | 0.21 | 0.059 | 0.034 | 0.0098 | 0.0011 | 0.004 | 0.001 | 0.0024 |
| 重复性限（r） | 0.54 | 0.15 | 0.22 | 0.020 | 0.0029 | 0.010 | 0.0016 | 0.0080 |
| 再现性限（R） | 0.76 | 0.26 | 0.42 | 0.050 | 0.0058 | 0.059 | 0.0020 | 0.027 |

**表21 BJS-4数据统计结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  元素种类项目 | F | Al | Na | SiO2 | Fe2O3 | SO42- | P2O5 | CaO |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 53.14 | 13.01 | 30.32 | 0.398 | 0.0342 | 0.228 | 0.0375 | 0.49 |
| 标准偏差 | 0.18 | 0.021 | 0.062 | 0.0063 | 0.0014 | 0.0038 | 0.0006 | 0.0024 |
| 岛津 | 平均值 | 53.01 | 13.07 | 30.23 | 0.388 | 0.035 | 0.274 | 0.038 | 0.494 |
| 标准偏差 | 0.084 | 0.067 | 0.058 | 0.0045 | 0.0009 | 0.0028 | 0.0003 | 0.0017 |
| 国标检验 | 平均值 | 53.51 | 13.20  | 30.38 | 0.397 | 0.0352 | 0.275 | 0.0392 | 0.507 |
| 标准偏差 | 0.092 | 0.047 | 0.050  | 0.0048 | 0.0007 | 0.0084 | 0.0008 | 0.0062 |
| 山西新材料 | 平均值 | 53.68 | 13.05 | 30.79 | 0.382 | 0.0374 | 0.22 | 0.0388 | 0.493 |
| 标准偏差 | 0.15 | 0.077 | 0.084 | 0.011 | 0.0012 | 0.0035 | 0.00045 | 0.0044 |
| 通标公司 | 平均值 | 53.53  | 13.08  | 30.24  | 0.38  | 0.033  | 0.28  | 0.038  | 0.50  |
| 标准偏差 | 0.174 | 0.029 | 0.031 | 0.013 | 0.0006 | 0.0020  | 0.0009 | 0.0025 |
| 重复性限（r） | 0.53  | 0.15  | 0.19  | 0.013  | 0.0029  | 0.010  | 0.0016  | 0.0080  |
| 再现性限（R） | 0.80  | 0.29  | 0.68  | 0.046  | 0.0058  | 0.059  | 0.0020  | 0.027  |

**表22 BJS-13数据统计结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 　 | F | Al | Na | SiO2 | Fe2O3 | SO42- | P2O5 | CaO |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 53.56 | 14.54 | 27.48 | 0.195 | 0.0509 | 0.425 | 0.0823 | 0.366 |
| 标准偏差 | 0.23 | 0.041 | 0.113 | 0.0041 | 0.0007 | 0.0056 | 0.0012 | 0.0014 |
| 岛津 | 平均值 | 53.43 | 14.62 | 27.67 | 0.223 | 0.053 | 0.466 | 0.086 | 0.372 |
| 标准偏差 | 0.154 | 0.029 | 0.036 | 0.0078 | 0.0006 | 0.0043 | 0.0007 | 0.0021 |
| 国标检验 | 平均值 | 53.48 | 14.68 | 27.73 | 0.21 | 0.0553 | 0.464 | 0.0864 | 0.375 |
| 标准偏差 | 0.14 | 0.073 | 0.088 | 0.0055 | 0.0005 | 0.0096 | 0.001 | 0.003 |
| 山西新材料 | 平均值 | 53.69 | 14.64 | 27.61 | 0.188 | 0.0524 | 0.424 | 0.0833 | 0.37 |
| 标准偏差 | 0.21 | 0.125 | 0.11 | 0.0037 | 0.00045 | 0.0049 | 0.00051 | 0.0034 |
| 通标公司 | 平均值 | 53.76 | 14.601 | 27.526 | 0.1973 | 0.0516 | 0.461 | 0.082 | 0.3745 |
| 标准偏差 | 0.087 | 0.041 | 0.078 | 0.0067 | 0.0011 | 0.003 | 0.0015 | 0.0019 |
| 重复性限（r） | 0.49  | 0.20  | 0.25  | 0.016  | 0.0020  | 0.017  | 0.0030  | 0.0070  |
| 再现性限（R） | 0.63  | 0.25  | 0.38  | 0.042  | 0.0052  | 0.063  | 0.0066  | 0.013  |

**表23 BJS-FY-2数据统计结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  元素种类项目 | F | Al | Na | SiO2 | Fe2O3 | SO42- | P2O5 | CaO |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 51.59 | 13.12 | 31.5 | 0.06 | 0.0251 | 0.927 | 0.0016 | 0.0747 |
| 标准偏差 | 0.14 | 0.025 | 0.039 | 0.0044 | 0.001 | 0.0146 | 0.0006 | 0.0022 |
| 岛津 | 平均值 | 51.46 | 13.19 | 31.4 | 0.081 | 0.027 | 0.953 | 0.001 | 0.081 |
| 标准偏差 | 0.122 | 0.015 | 0.041 | 0.0102 | 0.0024 | 0.0058 | 0.0006 | 0.0032 |
| 国标检验 | 平均值 | 51.92 | 13.11 | 31.62 | 0.06 | 0.027 | 0.925 | 0.0025 | 0.074 |
| 标准偏差 | 0.08 | 0.048 | 0.048 | 0.0031 | 0.0003 | 0.0028 | 0.0003 | 0.002 |
| 山西新材料 | 平均值 | 51.61 | 13.15 | 31.55 | 0.055 | 0.0253 | 0.913 | 0.00181 | 0.0755 |
| 标准偏差 | 0.058 | 0.029 | 0.038 | 0.0031 | 0.00039 | 0.004 | 0.00041 | 0.00074 |
| 通标标准公司 | 平均值 | 51.981 | 13.103 | 31.316 | 0.0481 | 0.0251 | 0.935 | 0.0015 | 0.0774 |
| 标准偏差 | 0.285 | 0.020 | 0.049 | 0.0038 | 0.0024 | 0.006 | 0.0007 | 0.0018 |
| 重复性限（r） | 0.45  | 0.084  | 0.12  | 0.0092  | 0.0045  | 0.022  | 0.0015  | 0.0060  |
| 再现性限（R） | 0.78  | 0.13  | 0.36  | 0.030 | 0.0053  | 0.047  | 0.0022  | 0.010  |

3.2.2 方法二 压片法

3.2.2.1试剂

熔剂：无水乙醇（分析纯），硼酸（分析纯）。

3.2.2.2 仪器

X射线荧光光谱仪，震动磨、压片机。

3.2.2.3 条件试验

**1、 研磨时间的影响**

 用编号为BJS-2的样品为试验样品，称取10.00g样品，用震动磨分别研磨20S、40S、60S并观察研磨过程中样品在料钵中的粘附情况。结果表明研磨至40S时样品即开始粘附料钵，研磨时间越长，样品在料钵中粘附越严重，因此研磨时间不宜超过40S。

**2、无水乙醇添加量的影响**

无水乙醇是一种常用的研磨助剂，有助于粉体颗粒的分散，降低粉体粒度，减少粉体在料钵中的粘附，因此实验考查了无水乙醇添加量对研磨的影响。

用编号为BJS-2的样品为试验样品。称取10.00g样品，分别滴加5滴无水乙醇、10滴无水乙醇、15滴无水乙醇，均研磨40S，观察研磨过程中样品在料钵中的粘附情况。结果表明:添加5滴乙醇时，样品几乎不粘附料钵；添加10滴乙醇时，样品轻微粘附料钵；添加15滴乙醇时，样品在料钵中粘附严重。因此将原标准滴加10滴无水乙醇修改为：“无水乙醇适宜的添加量为5滴～10滴。”

**3、粒度对测量结果的影响试验**

用编号为BJS-2的样品为试验样品。称取10.00g样品，滴加5滴无水乙醇，分别研磨20S、40、60S。研磨后的粉体一部分使用激光粒度仪测量粒度，测量结果见表24；一部分用硼酸镶边垫底，压制成测量样片，测量各元素的荧光计数率，测量结果见表25。

**表24 研磨时间对粒度的影响**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 单位名称 | 研磨时间/s | 粒径/μm |
| D10 | D50 | D90 | D99 |
| 郑研院 | 20 | 0.836 | 2.374 | 8.047 | 14.08 |
| 40 | 0.679 | 2.147 | 5.900 | 12.51 |
| 60 | 0.667 | 2.083 | 5.485 | 11.12 |
| 岛津 | 20 | 1.586 | 5.116 | 20.018 | / |
| 40 | 1.564 | 4.051 | 18.536 | / |
| 60 | 1.382 | 3.850 | 16.090 | / |

**表25 不同研磨时间下的元素荧光计数率**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 研磨时间/s | F/kcps | Al/kcps | Na/kcps | SiO2/kcps | Fe2O3/kcps | SO42-/kcps | P2O5/kcps | CaO/kcps |
| 郑研院 | 20 | 94.1049 | 83.7141 | 135.4508 | 0.7936 | 6.7399 | 2.7357 | 0.5072 | 21.2472 |
| 40 | 94.3509 | 84.0772 | 136.3182 | 0.8008 | 6.6483 | 2.7021 | 0.5085 | 21.2490 |
| 60 | 94.1796 | 84.2495 | 136.5972 | 0.7889 | 6.3659 | 2.7223 | 0.4894 | 21.3243 |
| 岛津 | 20 | 125.4506 | 211.8944 | 214.4421 | 1.9682 | 4.0578 | 3.1474 | 0.6130 | 35.5105 |
| 40 | 124.6990 | 210.6532 | 213.6728 | 1.9588 | 3.9238 | 3.1311 | 0.5910 | 35.4295 |
| 60 | 125.1361 | 211.2600 | 214.7573 | 1.9485 | 3.6539 | 3.1266 | 0.5874 | 35.4546 |

试验结果表明，随着研磨时间的延长样品粒度逐渐变小，各元素的计数率为在误差范围内的波动，可认为达到一定细度后，粒度对测量结果响较小。原标准中仅要求研磨至粒度小于45μm，因此除粒度的要求外，增加“推荐的研磨时间为20S-40S”的条款，使标准具有更好的可操作性。

**4、重复测量对结果的影响试验**

将任一压制后的样片，重复测量11次，考察重复测量对各元素荧光计数率的影响，测量结果见表26和表27。

**表26 重复测量对各元素计数率的影响（郑研院）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测量次数 | F/kcps | Al/kcps | Na/kcps | SiO2/kcps | Fe2O3/kcps | SO42-/kcps | P2O5/kcps | CaO/kcps |
| 1 | 91.4596 | 79.5833 | 148.1234 | 0.8799 | 10.2660 | 6.1235 | 1.8140 | 13.1808 |
| 2 | 89.8157 | 79.3721 | 147.5948 | 0.8704 | 10.2964 | 6.1352 | 1.8033 | 13.1922 |
| 3 | 88.1020 | 79.1811 | 146.7970 | 0.8745 | 10.2730 | 6.1544 | 1.8110 | 13.1829 |
| 4 | 86.8202 | 79.0842 | 146.3929 | 0.8943 | 10.2906 | 6.1484 | 1.8047 | 13.1812 |
| 5 | 85.8477 | 78.9529 | 145.7646 | 0.8915 | 10.2464 | 6.1804 | 1.8086 | 13.1500 |
| 6 | 84.5359 | 78.6597 | 145.3755 | 0.8934 | 10.2862 | 6.2096 | 1.7999 | 13.1562 |
| 7 | 83.6783 | 78.6340 | 144.8946 | 0.8899 | 10.2506 | 6.2420 | 1.8099 | 13.1468 |
| 8 | 83.0447 | 78.4518 | 144.6499 | 0.8891 | 10.2485 | 6.2678 | 1.8106 | 13.1731 |
| 9 | 82.1514 | 78.3666 | 144.1984 | 0.8943 | 10.2907 | 6.2767 | 1.8010 | 13.1448 |
| 10 | 81.1781 | 78.2256 | 143.7819 | 0.8946 | 10.3086 | 6.3022 | 1.8006 | 13.1278 |
| 11 | 80.3528 | 78.1508 | 143.3772 | 0.8942 | 10.2853 | 6.3004 | 1.8016 | 13.1214 |

**表27 重复测量对各元素计数率的影响（岛津）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测量次数 | F/kcps | Al/kcps | Na/kcps | SiO2/kcps | Fe2O3/kcps | SO42-/kcps | P2O5/kcps | CaO/kcps |
| 1 | 122.0519 | 210.4343 | 208.8111 | 1.9461 | 4.0929 | 3.1373 | 0.6122 | 35.8733 |
| 2 | 120.6227 | 210.0403 | 208.2839 | 1.9663 | 4.0668 | 3.1435 | 0.6067 | 35.8272 |
| 3 | 118.9498 | 209.6389 | 207.5171 | 1.9624 | 4.0749 | 3.1465 | 0.6142 | 35.7628 |
| 4 | 117.3662 | 209.0865 | 207.0353 | 1.9618 | 4.0861 | 3.1437 | 0.6178 | 35.9402 |
| 5 | 115.9129 | 209.1151 | 206.2354 | 1.9564 | 4.0876 | 3.1467 | 0.6070 | 35.7088 |
| 6 | 114.9087 | 208.4966 | 205.6198 | 1.9698 | 4.0739 | 3.1410 | 0.6086 | 35.7825 |
| 7 | 113.7438 | 208.2833 | 204.9675 | 1.9638 | 4.0758 | 3.1381 | 0.6030 | 35.8603 |
| 8 | 112.8325 | 208.0266 | 204.7898 | 1.9757 | 4.0727 | 3.1558 | 0.6238 | 35.7124 |
| 9 | 111.9288 | 207.5625 | 204.1895 | 1.9677 | 4.0569 | 3.1564 | 0.5939 | 35.7286 |
| 10 | 111.1545 | 207.6204 | 203.7716 | 1.9641 | 4.0662 | 3.1179 | 0.6074 | 35.6569 |
| 11 | 110.5006 | 207.2758 | 203.4359 | 1.9511 | 4.0746 | 3.1246 | 0.6078 | 35.8134 |

从测量结果来看，随着测量次数的增加，主量元素F、Al、Na的计数率呈现出显著的下降趋势，微量元素受影响较小，因此压片法制备的样品不可以重复测量。故压片法增加“样片不得重复测量”的条款。

3.2.2.4 方法准确度验证

GFC-1～GFC-6六个冰晶石标样、郑研院提供标准样品BJS-FY-4#来建立工作曲线。

**样片制备方法：**称取10g样品，滴加5滴无水乙醇，用振动磨20S~40S。将研磨好的试料用硼酸镶边垫底，在压片机上加压至35吨左右，保压30S，取出样片，进行修边，用洗耳球吹去附着粉末后，保存在干燥器中备有。

**工作曲线的建立：**将标准样品GFC-1、GFC-2、GFC-4、GFC-5、GFC-6、BJS-FY-4#上述方法制备成样片，根据X射线荧光光谱仪配置，选择合适的测量条件，建立工作曲线，允许使用校准方程进行元素间的吸收增强效应校正。

**方法准确性验证：**以标准样品GFC-3作为未知样品验证方法的准确度情况，各验证单位测量结果与标准值的结果对比见表29。

**表29方法准确度验证**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素种类样品名称 | F | Al | Na | SiO2 | Fe2O3 | SO42- | P2O5 | CaO |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| GFC-3 | 标准值 | 53.89 | 13.65 | 29.29 | 0.36 | 0.036 | 0.21 | 0.013 | 0.72 |
| 郑研院 | 54.06 | 13.88 | 28.85 | 0.34 | 0.035 | 0.19 | 0.011 | 0.68 |
| 岛津仪器 | 53.95 | 13.48 | 29.00 | 0.34 | 0.037 | 0.19 | 0.011 | 0.69 |
| 山西新材料 | 53.74 | 13.49 | 29.26 | 0.33 | 0.036 | 0.19 | 0.013 | 0.70 |
| 国标检验 | 54.11 | 13.57 | 29.29 | 0.36 | 0.036 | 0.20 | 0.011 | 0.71 |
| 多氟多 | 53.67 | 13.53 | 28.71 | 0.35 | 0.035 | 0.20 | 0.012 | 0.70 |

从标准值与测量值的差值来看，测量值与标准值能够吻合，说明方法准确性良好，可以进行样品测量。

3.2.2.5 方法精密度试验

将4个验证样品BJS-1、BJS-44、BJS-130、BJS-7，按3.2.2.4样片制备方法，每个样品研磨5次，每次研磨后的样品压制成2个样片进行测量，测量结果见表30～表33。

**表30 BJS-1数据统计结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素种类样品名称 | F | Al | Na | SiO2 | Fe2O3 | SO42- | P2O5 | CaO |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 55.27 | 17.17 | 22.21 | 0.111 | 0.0524 | 0.256 | 0.004 | 0.617 |
| 标准偏差 | 0.152 | 0.096 | 0.087 | 0.0033 | 0.0003 | 0.0028 | 0.00022 | 0.002 |
| 岛津 | 平均值 | 55.37 | 17.42 | 21.8 | 0.11 | 0.052 | 0.256 | 0.004 | 0.623 |
| 标准偏差 | 0.039 | 0.016 | 0.036 | 0.004 | 0.0002 | 0.0025 | 0.0002 | 0.0012 |
| 国标检验 | 平均值 | 55.13 | 17.33 | 21.84 | 0.143 | 0.0554 | 0.269 | 0.0045 | 0.65 |
| 标准偏差 | 0.079 | 0.12 | 0.061 | 0.0044 | 0.0013 | 0.012 | 0.0006 | 0.0082 |
| 山西新材料 | 平均值 | 55.17 | 17.36 | 21.92 | 0.11 | 0.06 | 0.252 | 0.0047 | 0.649 |
| 标准偏差 | 0.21 | 0.10 | 0.096 | 0.0057 | 0.0015 | 0.0035 | 0.00015 | 0.01 |
| 多氟多 | 平均值 | 55.5 | 17.37 | 21.83 | 0.096 | 0.0523 | 0.262 | 0.0041 | 0.6326 |
| 标准偏差 | 0.023  | 0.030  | 0.026  | 0.00075  | 0.00010  | 0.0010  | 7.48E-05 | 0.00046  |
| 重复性限（r） | 0.34  | 0.24  | 0.26  | 0.011  | 0.0026  | 0.017 | 0.0009  | 0.017  |
| 再现性限（R） | 0.54  | 0.36  | 0.54  | 0.030  | 0.0066  | 0.025 | 0.0013 | 0.045  |

**表31 BJS-44数据统计结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 　　元素种类样品名称　 | F | Al | Na | SiO2 | Fe2O3 | SO42- | P2O5 | CaO |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 52.15 | 12.6 | 31.8 | 0.493 | 0.0363 | 0.785 | 0.0953 | 0.125 |
| 标准偏差 | 0.037 | 0.02 | 0.078 | 0.0061 | 0.0007 | 0.0037 | 0.00052 | 0.0003 |
| 岛津 | 平均值 | 52.31 | 12.71 | 31.5 | 0.49 | 0.036 | 0.780 | 0.097 | 0.13 |
| 标准偏差 | 0.017 | 0.011 | 0.025 | 0.006 | 0.0007 | 0.002 | 0.0005 | 0.0008 |
| 国标检验 | 平均值 | 52.35 | 12.94 | 31.8 | 0.568 | 0.0378 | 0.774 | 0.095 | 0.135 |
| 标准偏差 | 0.098 | 0.022 | 0.069 | 0.0029 | 0.0002 | 0.0023 | 0.0005 | 0.0016 |
| 山西新材料 | 平均值 | 52.28 | 12.75 | 31.90 | 0.537 | 0.036 | 0.751 | 0.092 | 0.135 |
| 标准偏差 | 0.045 | 0.08 | 0.065 | 0.0057 | 0.000617 | 0.0085 | 0.00173 | 0.004 |
| 多氟多 | 平均值 | 52.54 | 12.88 | 31.67 | 0.531 | 0.0377 | 0.777 | 0.096 | 0.1292 |
| 标准偏差 | 0.02 | 0.031 | 0.016 | 0.0028 | 0.00033 | 0.0023 | 0.00055 | 0.00031 |
| 重复性限（r） | 0.15  | 0.12  | 0.16  | 0.014  | 0.0016  | 0.013  | 0.0026  | 0.0056  |
| 再现性限（R） | 0.43  | 0.40  | 0.46  | 0.053  | 0.0030  | 0.039 | 0.0059  | 0.013  |

**表32 BJS-130数据统计结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 　元素种类样品名称　 | F | Al | Na | SiO2 | Fe2O3 | SO42- | P2O5 | CaO |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 52.98 | 13.93 | 28.45 | 0.219 | 0.053 | 0.455 | 0.0014 | 0.364 |
| 标准偏差 | 0.045 | 0.03 | 0.062 | 0.0046 | 0.0005 | 0.0025 | 0.00039 | 0.0072 |
| 岛津　 | 平均值 | 53.37 | 14.23 | 28.46 | 0.23 | 0.053 | 0.454 | 0.096 | 0.359 |
| 标准偏差 | 0.027 | 0.011 | 0.033 | 0.002 | 0.0003 | 0.0012 | 0.0006 | 0.0008 |
| 国标检验　 | 平均值 | 52.69 | 13.88 | 28.72 | 0.276 | 0.0536 | 0.461 | 0.117 | 0.322 |
| 标准偏差 | 0.085 | 0.042 | 0.15 | 0.0026 | 0.0003 | 0.0036 | 0.0029 | 0.0034 |
| 山西新材料　 | 平均值 | 53.37 | 14.28 | 28.76 | 0.231 | 0.057 | 0.424 | 0.091 | 0.368 |
| 标准偏差 | 0.080 | 0.072 | 0.089 | 0.008 | 0.0017 | 0.0049 | 0.00171 | 0.0068 |
| 多氟多　 | 平均值 | 53.64 | 14.48 | 28.59 | 0.222 | 0.0532 | 0.458 | 0.0887 | 0.379 |
| 标准偏差 | 0.035  | 0.026  | 0.048  | 0.0012  | 0.00012  | 0.0013  | 0.00017  | 0.00015  |
| 重复性限（r） | 0.28 | 0.17 | 0.35 | 0.012 | 0.0023 | 0.0086 | 0.0044 | 0.013 |
| 再现性限（R） | 0.78 | 0.73 | 0.49 | 0.067 | 0.0054 | 0.043 | 0.0094 | 0.063 |

**表33 BJS-7数据统计结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 　元素种类样品名称　 | F | Al | Na | SiO2 | Fe2O3 | SO42- | P2O5 | CaO |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 54.7 | 15.07 | 27.96 | 0.46 | 0.02 | 0.109 | 0.0165 | 0.552 |
| 标准偏差 | 0.043 | 0.041 | 0.076 | 0.0091 | 0.0011 | 0.0015 | 0.00013 | 0.0018 |
| 岛津 | 平均值 | 54.67 | 14.86 | 27.6 | 0.45 | 0.02 | 0.102 | 0.017 | 0.556 |
| 标准偏差 | 0.037 | 0.025 | 0.057 | 0.005 | 0.0006 | 0.0015 | 0.0004 | 0.0014 |
| 国标检验 | 平均值 | 54.51 | 15.35 | 27.49 | 0.445 | 0.027 | 0.128 | 0.0191 | 0.565 |
| 标准偏差 | 0.084 | 0.028 | 0.16 | 0.0026 | 0.0008 | 0.0035 | 0.0003 | 0.0022 |
| 山西新材料 | 平均值 | 54.93 | 14.86 | 27.57 | 0.47 | 0.025 | 0.107 | 0.0166 | 0.562 |
| 标准偏差 | 0.05 | 0.067 | 0.078 | 0.014 | 0.002 | 0.0016 | 0.00077 | 0.0035 |
| 多氟多 | 平均值 | 55.22 | 14.92 | 27.57 | 0.512 | 0.0202 | 0.114 | 0.0172 | 0.5622 |
| 标准偏差 | 0.017  | 0.021  | 0.038  | 0.0016  | 0.000098  | 0.0008 | 0.00008  | 0.00013  |
| 重复性限（r） | 0.14 | 0.11 | 0.24 | 0.022 | 0.0032 | 0.0086 | 0.0012 | 0.006 |
| 再现性限（R） | 0.79 | 0.31 | 0.84 | 0.079 | 0.0099 | 0.0056 | 0.0032 | 0.016 |

精密度试验表明，各元素测量的极差，标准偏差和2.8倍标准偏差均在可接受范围内，方法具备良好的精密度。

3.4 结论

 采用本实验方案可快速测量冰晶石中的F、Al、Na、SiO2、Fe2O3、CaO、SO42-、P2O5元素含量，试验方案合理，方法准确度良好，精密度良好，推荐使用本方案作为YS/T 273.11 《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》的测量方案。

四、标准中涉及专利情况

本标准不涉及专利问题。

五、预期达到的社会效益等情况

（一）项目的必要性简述

冰晶石作为铝电解生产中的重要原料，其氟、铝、钠及各杂质元素的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，具有自动化程度高、分析速度快、准确度高、制样简单等优点，目前国内多数的冰晶石生产企业及铝电解生产企业均使用X-射线荧光光谱法对冰晶石元素含量进行分析检测。

现行标准中关于冰晶石的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 273.15-2012，三部分标准在元素测量种类方面有重合，在元素测量范围方面不统一，这与目前行业标准的发展趋势不符，因此有必要对三部分内容进行整合与修订，修订后将形成一个技术路线更加完善、操作更为简便、内容较为统一的X射线荧光光谱分析方法标准。

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，这种分析方法已完全不符合现代化的X射线荧光光谱分析方法要求，在国内基本无人使用，因此该方法可以予以删除；YS/T 273.14-2008为熔融制样方法测量冰晶石中的元素含量，YS/T 273.15-2012为粉末压片制样方法测量冰晶石中的元素含量，两种方法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，因此有必要对两部分内容进行整合，对测量元素的范围进行调整和统一。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。

修订后的标准进一步完善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。

（二）项目的可行性简述

本次修订删除了硫含量的测定方法，对熔融法和压片法进行了技术方面的修改与完善，修订后的方法能够准确、快速测量冰晶石中多种物质的含量，经前期调研及试验证明，本标准方案切实可行。

（三）标准的先进性、创新性、标准实施后产生的经济效益和社会效益

国内：现行的行业标准中关于冰晶石的X-射线荧光光谱法测定元素含量的内容有三部分，分别为：YS/T 273.11-2006《X-射线荧光光谱分析法测定硫含量》；YS/T 273.14-2008《X-射线荧光光谱分析法测定元素含量》；YS/T 273.15-2012《X-射线荧光光谱分析(压片)法测定元素含量》。

国外：国际标准仅有ISO 5938：1979《工业用天然和人造冰晶石及氟化铝 硫含量的测定 X射线荧光光谱法》，该标准采用加入硫酸钠标准溶液的方法测定硫含量，该方法较为繁琐，国内无人使用。查新结果未见其他标准。

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。

六、采用国际标准和国外先进标准情况

 本标准未采用国际标准和国外先进标准。

七、与现行相关法律、法规、规章、及相关标准，特别是强制性国家标准的协调配套情况。

 本标准属于有色金属标准体系。本标准完全符合国家法律、法规的有关的要求；在技术要求、试验方法等方面与国内相关标准协调一致；标准的格式和表达方式等方面完全执行了现行的国家标准和有关法规，符合GB/T 1.1的有关要求。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准无重大分歧意见。

九、标准性质的建议说明

根据标准化法和有关规定，建议该标准为推荐性行业标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

1、组织措施：建议相关部门组织贯彻本标准的实施，采取有效措施向冰晶石生产企业、铝电解企业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。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、相关官网上发布等。

2、技术措施：通过专家培训、技术交流等措施进行宣贯执行。对于标准使用过程中容易出现的疑问，起草单位有义务进行必要的解释。

3.过渡办法：建议本标准批准发布6个月后实施。

十一、废止现行相关标准的建议

在本标准发布实施之日起，代替YS/T 273.11-2006《X-射线荧光光谱分析法测定硫含量》、YS/T 273.14-2008《X-射线荧光光谱分析法测定元素含量》和YS/T 273.15-2012《X-射线荧光光谱分析(压片)法测定元素含量》。

十二、其他应予以说明的事项

 无。

 《冰晶石化学分析方法》编制组

 2022年6月