

钛铁矿精矿分析方法

第 3 部分：多元素含量的测定

X 射线荧光光谱法

编制说明

一、工作简况

1.1 任务来源

根据《全国有色金属标准化技术委员会 有色标委【2024】39 号关于转发 2022 年第一批有色金属国家标准、行业标准、协会标准制（修）订项目计划及征集起草单位的通知》的要求，由新疆湘润新材料科技有限公司负责修订《钛铁矿精矿分析方法 第 3 部分：多元素含量的测定 X 射线荧光光谱法》的行业标准，计划编号为 2024-0397T-YS。

1.2 背景

目前我国采用现行标准 YS/T 360 虽然准确但效率低，一天只能检测 6 至 7 样品，需要大量的人员和消耗物资，检测范围有限。X 射线荧光光谱仪具有重现性好，测量速度快，自动化程度高，一次检测 30 至 50 个样品，灵敏度高。能分析 B(5)~Am(95)之间所有元素。样品可以是固体、液体、粉末、熔融片，利用低能 X 光激发待测元素，测试时间短，大大提高了检测效率和工作效率，采用相似自动分类技术使分类更准确，有效地克服基效应对测量带来的影响；采用多参数的线性回归方法，使元素间的吸收、增强效应得到明显的消除。在测定中不会引起化学状态的改变，也不会出现试样飞散现象。同一试样可反复多次测量，结果重现性好。测定元素含量：ppm~100%。目前社会上也有部分标准样品，可以用来建立校准工作曲线。X 射线荧光光谱仪用于定量检测方法已经成熟。本部分修定了 YS/T 360.3，利用 X 射线荧光光谱法测定钛铁矿精矿多元素含量，增加了测定元素（二氧化钛、全铁、氧化钙、氧化镁、一氧化锰、三氧化铬、五氧化二钒、三氧化二铝、二氧化硅、五氧化二磷、五氧化二铌、二氧化锆、氧化锡），扩大了元素的测定范围，节省了人力和物资，自动化程度高，一次检测 30 至 50 个样品，大大提高了检测速度，减少化学试剂和水的用量，节约了化学试剂和水，从而减少污染物的排放，保护了环境。也是对 YS/T 360 的系列方法的补充，因此需要进行修订。

1.3 主要参加单位和工作成员及其所做的工作

新疆湘润新材料科技有限公司为标准主编单位，在标准制定过程中负责对钛铁矿精矿产品当前和预期检测的需求进行调研，并对国内该行业各家检测实验室所采用的检测方法情况进行全面地了解，制定试验方案，进行试验样品搜集，试验研究和数据分析统计，完成标准文稿、研究报告和编制说明的撰写，并广泛征求国内同行实验室及相关企业意见。

攀钢集团研究院有限公司、昆明冶金研究院有限公司和深圳华普通用科技有限公司为第一验证单位，在标准制定过程中负责对标准文稿中确定的每一个参数条件进行验证，并对验证样品进行检测，对试验方案、标准征求意见稿、研究报告和编制说明均提出了修改建议，并配合主编单位进行了前期调研和起草过程中的征求意见工作。

国标（北京）检验认证有限公司、宁夏东方钽业股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、山东中金岭南铜业有限责任公司为第二验证单位，主要负责对验证样品进行测试，提供不同实验室的比对数据，并对标准征求意见稿提出修改建议。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
	标准工作的整体协调和推进、标准修订前期调研、试验方案的确定、标准文稿的编写、标准编写材料的收集，研究报告及编制说明的修改。
	标准起草前期调研、试验方案的确定、试验样品的搜集、标准文稿和研究报告及编制说明的修改。
	进行试验方法研究，确定方法的试剂、材料、步骤和条件参数，对试验数据进行统计分析，负责研究报告及编制说明的编写。
	对确定的分析方法中各项参数条件、试验步骤以及试剂材料等进行全面验证，对验证样品进行测定，对标准文稿和研究报告提出修改建议。
	对验证样品进行测试，客观提供比对试验数据，对标准文稿和研究报告提出修改建议。

1.4 主要工作过程

1.4.1 预研阶段

新疆湘润新材料科技有限公司调研了钛铁矿精矿的检测需求，在大量的生产实践和实验基础上，提出了采用熔片 X 射线荧光光谱法来测定钛铁矿精矿中二氧化钛、全铁、氧化钙、氧化镁、一氧化锰、五氧化二磷、三氧化二铝、二氧化硅、三氧化二铬、五氧化二钒、氧化锆、五氧化二铌和氧化锡量，为钛铁矿精矿提供了通用的杂质检测方法，同时随着钛系列产品质量要求的提高，钛铁矿精矿中杂质含量需要严格控制，从样品前处理条件，检测仪器的选择等方面进行了大量试验研究，形成了《钛铁矿精矿分析方法 第 3 部分：多元素含量的测定 X 射线荧光光谱法》标准草案。

1.4.2 立项阶段

2023 年 7 月 17 日~20 日在湖北省十堰市召开的标准工作会，新疆湘润新材料科技有限公司向全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委全体委员会议提交了《钛铁矿精矿分析方法 第 3 部分：多

元素含量的测定 X射线荧光光谱法》标准修订项目建议书、标准草案等材料，经过分标委委员的讨论、同意后，由秘书处上报国标委。

2024年4月15日，《全国有色金属标准化技术委员会 有色标委【2024】39号关于转发2022年第一批有色金属国家标准、行业标准、协会标准制（修）订项目计划及征集起草单位的通知》的要求，行业标准《钛铁矿精矿分析方法 第3部分：多元素含量的测定 X射线荧光光谱法》修订项目计划编号为2024-0397T-YS，完成年限为2027年07月，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

1.4.3 起草阶段

(1) 2024年07月在山西大同召开《镁及镁合金化学分析方法 第1部分：铝含量的测定》等97项

有色金属标准工作会议，经过任务落实，《钛铁矿精矿分析方法 第3部分：多元素含量的测定 X射线荧光光谱法》行业标准由新疆湘润新材料科技有限公司负责修订，XXX公司为第一验证单位，XXX公司为第二验证单位。

(2) 2024年XX月，成立了标准编制工作组，确定了各成员的工作职能和任务，制定了工作计划和进度安排。

(3) 2024年XX~XX月，编制小组查阅、整理和收集相关文献资料，对使用钛铁矿精矿的公司进行调研，形成了分析方法的整体研究思路，并开展试验样品搜集和前期探究性试验等工作，组织参编单位进行了讨论形成了《钛铁矿精矿分析方法 第3部分：多元素含量的测定 X射线荧光光谱法》（标准讨论稿）及编制说明。起草单位2024年XX月将样品和标准文本邮寄给各验证单位进行验证。截止2024年XX月XX日，一验单位陆续完成标准的验证工作并返回验证报告。综合验证单位意见，起草单位对草案稿进行修改完善，形成了《钛铁矿精矿分析方法 第3部分：多元素含量的测定 X射线荧光光谱法》的讨论稿。

二 标准编制原则

2.1 符合性：标准完全按照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》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》和GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行编制，并且遵守国家安全、卫生、环保等法律、法规的要求。

2.2 合理性：本文件中把样品制作成熔片，采用X射线荧光光谱法对钛铁矿精矿中多元素含量进行测定，国内实验室普遍具备此设备能力；经过调研，充分考虑钛铁矿精矿产品当前和预期检测的需要，检测范围涵盖了当前钛铁矿精矿产品中需检测的对应范围。

2.3 先进性：标准制定过程中参阅了大量文献资料，充分借鉴了国内外相关标准中的先进思路和方法，简化样品处理的实验步骤，有效地克服基体效应对测量带来的影响，缩短了分析时间，节约分析成本，减少化学试剂和水的用量，节约了化学试剂和水，从而减少污染物的排放，满足钛及钛合金相关产品不断发展水平和实际生产和使用的需求，提高检测标准的适用性，本方法涉及的内容及技术水平不低于当前国际先进水平。

三 标准主要内容的确定依据

3.1 分析方法的确定

x射线荧光光谱仪具有重现性好，测量速度快，自动化程度高，一次检测 30 至 50 个样品，灵敏度高，可采用固体、液体、粉末、熔片进样，利用低能 x 光激发待测元素，测试时间短，大大提高了检测效率和工作效率，采用相似自动分类技术使分类更准确，有效地克服基体效应对测量带来的影响；采用多参数的线性回归方法，使元素间的吸收、增强效应得到明显的消除。在测定中不会引起化学状态的改变，也不会出现试样飞散现象，减少化学试剂和水的用量，节约了化学试剂和水，从而减少污染物的排放，同一试样可反复多次测量，结果重现性好。测定元素含量：ppm-100%，目前已经在分析检测领域广泛应用。因此本标准利用熔片 x 射线荧光光谱法测定钛铁矿精矿多元素含量。

3.2 元素测定范围确定

制定钛铁矿精矿中杂质元素的含量测定范围时，结合日常检测样品实际情况，根据试验确定了方法各元素的定量下限，确定出本标准各元素的测定范围，见表 2。

表 2 元素的测定范围

元素	质量分数/ %	元素	质量分数/ %
TiO ₂	10.00 ~ 75.00%	Fe	5.00 ~ 60.00%
CaO	0.010 ~ 5.00%	MgO	0.010 ~ 5.00%
MnO	0.010 ~ 5.00%	Al ₂ O ₃	0.10 ~ 6.00%
SiO ₂	0.10 ~ 6.00%	ZrO ₂	0.010 ~ 5.00%
P ₂ O ₅	0.010 ~ 1.50%	Cr ₂ O ₃	0.010 ~ 2.00%
V ₂ O ₅	0.010 ~ 1.50%	Nb ₂ O ₅	0.010 ~ 1.50%
SnO ₂	0.010 ~ 1.50%	/	/

3.3 试验方法

3.3.1 方法提要

粉末样品用合适的熔剂熔融，消除试样的矿物和颗粒效应，并熔铸成适合 x 射线荧光光谱仪测量形状的玻璃片。在选定的仪器测量条件下测量玻璃片中待测元素特征谱线的 x 射线荧光强度，并进行元素间的干扰效应校正，根据校准曲线和测量的 x 射线荧光强度，计算出试样中待测元素的含量。

3.3.2 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。

3.3.2.1 水，GB/T 6682，二级。

3.3.2.2 硝酸锂 (220 g/L) : 称取 22 g 硝酸锂用适量的水溶解, 加水稀释至 100 ml。

3.3.2.3 碘化铵溶液 (400 g/L) : 称取 40 g 碘化铵用适量的水溶解, 加水稀释至 100 ml。

3.3.2.4 四硼酸锂和偏硼酸锂的混合熔剂 (67:33) : 四硼酸锂和偏硼酸锂的混合熔剂在 500℃烘干 4 h, 然后在干燥器中冷却、贮存备用。

3.3.2.5 氧化钙, 光谱纯。

将氧化钙在 1000℃下灼烧 1 h, 然后置于干燥器中冷却。

3.3.2.6 氧化镁, 光谱纯。。

将氧化镁在 1000℃下灼烧 1 h, 然后置于干燥器中冷却。

3.3.2.7 二氧化锰, 优级纯。

将二氧化锰在 1000℃下灼烧 1 h, 然后置于干燥器中冷却。

3.3.2.8 二氧化锆, 光谱纯。

将二氧化锆在 1000℃下灼烧 1 h, 然后置于干燥器中冷却。

3.3.2.9 三氧化二铝, 光谱纯。

将三氧化二铝在 1000℃下灼烧 1 h, 然后置于干燥器中冷却。

3.3.2.10 二氧化硅, 光谱纯。

将二氧化硅在 1000℃至少灼烧 1 h, 然后在干燥器中冷却。

3.3.2.11 五氧化二钒, 光谱纯。

将五氧化二钒在 400℃下灼烧 1 h, 然后置于干燥器中冷却。

3.3.2.12 五氧化二铌, 光谱纯。

将五氧化二铌在 1000℃下灼烧 1 h, 然后置于干燥器中冷却。

3.3.2.13 二氧化锡, 光谱纯。

将二氧化锡在 1000℃下灼烧 1 h, 然后置于干燥器中冷却。

3.3.2.14 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4), 优级纯。

将磷酸二氢钾在 105℃下烘 1 h, 然后在干燥器中冷却。

3.3.2.15 三氧化二铬, 光谱纯。

将三氧化二铬在 1000℃下灼烧 1 h, 然后置于干燥器中冷却。

3.3.2.16 三氧化二铁, 光谱纯。

将三氧化二铁在 1000℃下至少灼烧 1h, 然后在干燥器中冷却。

3.3.2.17 二氧化钛, 光谱纯。

将二氧化钛在 1000℃下灼烧 1 h, 然后置于干燥器中冷却。

3.3.2.18 干燥剂

干燥剂应是新近再生的, 自身指示的硅胶。

3.3.2.19 合成校准样品

按表3所列的成分比例称取试剂, 精确至 0.0002 g, 在大型塑料容器中充分混合试剂, 破碎所有结块,

然后移入玛瑙研钵中，研磨混匀，然后贮存于密封容器中。制备两份独立的合成校准样品(不同天制备)。
表2中规定的试剂量仅供参考，试剂量可以增减，但必须保证每个组分的比例不变。

表 3 合成校准样品的成分

氧化物	氧化物含量(质量分数)/%	试 量/g	引用章节
CaO	0.7353	0.1000 (CaO)	3.3.2.5
MgO	0.7353	0.1000 (MgO)	3.3.2.6
MnO	0.7203	0.1200 (MnO ₂)	3.3.2.7
ZrO ₂	0.7353	0.1000 (ZrO ₂)	3.3.2.8
Al ₂ O ₃	5.8824	0.8000 (Al ₂ O ₃)	3.3.2.9
SiO ₂	5.8824	0.8000 (SiO ₂)	3.3.2.10
V ₂ O ₅	0.7353	0.1000 (V ₂ O ₅)	3.3.2.11
Nb ₂ O ₅	0.7353	0.1000 (Nb ₂ O ₅)	3.3.2.12
SnO ₂	0.7353	0.1000 (SnO ₂)	3.3.2.13
P ₂ O ₅	0.6903	0.180 (KH ₂ PO ₄)	3.3.2.14
Cr ₂ O ₃	0.7353	0.1000 (Cr ₂ O ₃)	3.3.2.15
Fe	5.1426	1.0000 (Fe ₂ O ₃)	3.3.2.16
TiO ₂	73.5294	10.0000 (TiO ₂)	3.3.2.17

3.3.2.20 钛精矿系列实物标准样品：采用市售有证的标准样品。

3.3.2.21 载气：氩、甲烷混合气体（V:V = 9:1）。

3.3.3 仪器与设备

3.3.3.1 波长色散 X射线荧光光谱：应符合 GB/T 16597 和 JJG810 规定。

3.3.3.2 熔样炉：温度可控并至少能加热到 1050±20℃，并具有自动摇摆功能。

3.3.3.3 高温炉：温度可控并至少能加热到 1000±20℃。

3.3.3.4 坩埚和铸型模：坩埚和铸型模（或坩埚兼作铸型模）由不浸润的铂金合金（95%Pt+5%Au）制成。坩埚容积宜大于 30 ml，铸型模要求底部平整光滑（底部厚度应足以防止变形）。

3.3.3.5 天平：感量不大于 0.1 mg。

3.3.7 试样

3.3.7.1 试样粒度应不大于75 μm。

3.3.7.2 样品需预先在105℃±5℃烘2 h，置于干燥器中冷至室温。

3.3.8 试验步骤

3.3.8.1 试料

称取0.7000 g试样（7），精确至0.0002 g。

3.3.8.2 测定次数

独立进行两次测定，取其平均值。

3.3.8.3 验证试验

随同试料分析与试料同类型的未参加校正曲线制作的标准物质/样品。

3.3.9 熔铸玻璃片的制作

3.3.9.1 试料的预氧化

称取 7.0000 ± 0.0004 g四硼酸锂和偏硼酸锂混合熔剂（3.3.2.4）置于干净铂金合金坩埚中，加入试料（3.3.8.1），用专用的玻璃棒将混合熔剂与试料充分混合，（注意：玻璃棒不能碰到坩埚底，以免划伤铂金坩埚），再加1.0 ml硝酸锂溶液（3.3.2.2）后放到600℃高温电阻炉中预氧化10分钟，取下坩埚冷却。

3.3.9.2 熔融铸片

在3.3.9.1坩埚中加入2.0 ml（0.8g）碘化铵溶液（5.3），将坩埚转移至熔融炉中，升温至1000℃，在摇摆下保温12 min，熔融直接成型或倒入铸型模冷却制成可测量的玻璃片，将试料块密封于塑料袋中并放入干燥器保存。

3.3.9.3 试样熔片的质量要求

试样熔片应是均匀的玻璃体，表面平整光滑，无气泡和未熔小颗粒等夹杂，否则应重新制备。

3.3.10 测定

3.3.10.1 测量条件

不同仪器可根据实际情况选择合适的测量条件，包括谱线、管电流/电压、滤光片、狭缝宽度、晶体、检测器、背景校正方法和测量时间，调节仪器，使其处于最佳测量条件，见表4。

表4 推荐的波长色散X射线荧光光谱测量条件

元素	分析谱线	晶体	准直器 mm	探测器	电压 kv	电流 mA	峰位(2 θ) (°)	背景	计数时间 s
Ca	KA1	LiF200	0.46	Fe	50	60	113.141	—	50
Mg	KA1	XS-55	0.46	Fe	30	100	20.035	—	50
Mn	KA1	LiF200	0.46	Sc	60	25	63.006	—	50
Zr	KA1	LiF200	0.23	Sc	60	5	32.078	—	30
Al	KA1	PET	0.46	Fe	30	100	144.625	—	30
Si	KA1	PET	0.46	Fe	30	100	109.003	—	30
V	KA1	LiF200	0.23	Fe	50	60	76.995	—	30
Nb	KA1	LiF200	0.46	Sc	60	10	30.435	—	50
Sn	KA1	LiF200	0.46	Sc	60	50	14.030	—	50
P	KA1	PET	0.46	Fe	30	100	89.406	—	50
Cr	KB1	LiF220	0.46	Sc	60	50	69.381	—	50
Fe	KA1	LiF200	0.23	Sc	60	5	85.721	—	30
Ti	KA1	LiF200	0.46	Fe	50	5	86.199	—	30

3.3.10.2 校准曲线的绘制

3.3.10.2.1 选择不少于5个能覆盖被测元素含量范围且有适当的梯度同类型标准物质或按表4进行配制，按照8.3制备玻璃片。

表4 校准曲线配制

校准曲线	校准曲线配制	混合熔剂（5.4），g
校准1	分别称取0.0100 g合成校准样品（5.19）、0.5400g Fe ₂ O ₃ （5.16）和0.1430g TiO ₂ （5.17）混合。	7.0070
校准2	分别称取0.0500 g合成校准样品（5.19）、0.020g KH ₂ PO ₄ （5.14）、0.6000g Fe ₂ O ₃ （5.16）和0.0350g TiO ₂ （5.17）混合。	6.9950
校准3	称取0.1000 g合成校准样品（5.19）、0.1300g Fe ₂ O ₃ （5.16）和0.5200g TiO ₂ （5.17）混合。	6.9500
校准4	分别称取0.3000 g合成校准样品（5.19）、0.0150g CaO（5.5）、0.0150g MgO（5.6）、0.0190g MnO ₂ （5.6）、0.0150gZrO ₂ （5.8）和0.3400g Fe ₂ O ₃ （5.16）混合。	6.9960
校准5	分别称取0.5000 g合成校准样品（5.19）和0.2000g Fe ₂ O ₃ （5.16）混合。	7.0000
校准6	称取0.7000 g合成校准样品（5.19）。	7.0000
校准7	分别称取0.0500 g合成校准样品（5.19）、0.0350g CaO（5.5）、0.0350g MgO（5.6）、0.0430g MnO ₂ （5.6）、0.0350gZrO ₂ （5.8）、0.0100g V ₂ O ₅ （5.11）、0.0100g Nb ₂ O ₅ （5.12）、0.0100g SnO ₂ （5.13）、0.0100g KH ₂ PO ₄ （5.14）、0.0140g Cr ₂ O ₃ （5.15）、0.2200g Fe ₂ O ₃ （5.16）和0.2400g TiO ₂ （5.17）混合。	6.9880

表5 校准曲线含量

序号	CaO	MgO	MnO	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	V ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	SnO ₂	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe	TiO ₂
校准 1	0.0105%	0.0105%	0.0103%	0.0105%	0.0840%	0.0840%	0.0105%	0.0105%	0.0105%	0.0099%	0.0105%	77.668%	54.321%	21.479%
校准 2	0.0525%	0.0525%	0.0514%	0.0525%	0.420%	0.420%	0.0525%	0.0525%	0.0525%	1.540%	0.0525%	86.239%	60.316%	10.252%
校准 3	0.105%	0.105%	0.103%	0.105%	0.840%	0.840%	0.105%	0.105%	0.105%	0.099%	0.105%	21.723%	15.193%	75.386%
校准 4	2.458%	2.458%	2.520%	2.458%	2.521%	2.521%	0.315%	0.315%	0.315%	0.298%	0.315%	51.723%	36.175%	31.513%
校准 5	0.525%	0.525%	0.514%	0.525%	4.202%	4.202%	0.525%	0.525%	0.525%	0.493%	0.525%	33.824%	23.656%	52.521%
校准 6	0.735%	0.735%	0.720%	0.735%	5.882%	5.882%	0.735%	0.735%	0.735%	0.690%	0.735%	7.353%	5.143%	73.529%
校准 7	5.053%	5.053%	5.064%	5.053%	0.420%	0.420%	1.481%	1.481%	1.481%	0.794%	2.053%	31.954%	22.348%	39.538%

3.3.10.2.2 实物标准样品制备的工作曲线玻璃片

选择与试料基体一致的待测元素质量分数呈梯度变化的一系列实物标准样品（5.20），称取与试料相当的量，随同试料制备实物标准样品系列玻璃片。

3.3.10.2.3 在仪器最佳测量条件下，测量标准试料片中待测元素的x射线荧光强度。以标准试料中待测元素的含量为横坐标，x射线荧光强度为纵坐标，绘制校准曲线。

3.3.10.3 校准方程

可根据实际情况选合适的校准方程，如理论α影响系数法、基本参数法、经验α影响系数法和谱线重叠校正等。但注意不论采用何种校正模型，都应用非建线标准样品对校正曲线进行验证。按照选定的分析条件，用x射线荧光仪测量与试样化学成分相近的标准物质的玻璃熔铸片，按式（1）判定分析值与认证值或标准值之间在统计上是否有显著差异。

$$\left| \bar{x} - u_0 \right| \leq \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R^0 - r^2 \frac{(n-1)}{n} + 8 \times \frac{s^2}{N}} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

$\bar{x}$ —标准物质中分析元素测量的平均值，用质量分数（%）表示；

u_0 —标准物质中分析元素的标准值，用质量分数（%）表示；

R, R^0 —精密度共同试验确定的重复性限和再现性限，用质量分数（%）表示；

n —标准物质的重复测定次数；

s —标准物质中分析元素定值的标准偏差，用质量分数（%）表示；

N —标准物质定值实验室个数。

3.3.14.4 漂移校正

仪器稳定后，选择不少于2个标准试料片，采用两点校正法校正仪器漂移。可根据仪器的稳定性决定仪器漂移校正的时间间隔。

3.3.10.5 试料熔片的测量

在仪器最佳测量条件下，测量试料片中待测元素的x射线荧光强度，从校准曲线计算出待测元素的含量。

3.3.11 试验数据处理

试样各待测元素含量以质量分数 ω 计，当测定结果小于0.10%时，结果保留两位有效数字；当测定结果不小于0.10%时，保留至小数点后两位。数字修约执行GB/T 8170。

3.4 熔铸玻璃片的制作

3.4.1 的选择

试验了 Li₂B₄O₇ 和混合熔剂 (Li₂B₄O₇67%+LiB₂O₃33%) 熔融样品，由于钛铁矿是难熔矿物，熔融物比较粘稠。采用 Li₂B₄O₇ 熔融钛铁矿，熔融物流动性较差，熔片易出现结晶斑或碎裂现象。偏硼酸锂 LiB₂O₃ 是偏碱性的熔剂，用它熔融钛铁矿效果也不太理想。用混合熔剂 (Li₂B₄O₇67%+LiB₂O₃33%) 熔融钛铁矿，熔片形成均匀的单相玻璃体，表面光滑、易脱模，测定结果重现性好。因此采用混合熔剂 (Li₂B₄O₇67%+LiB₂O₃33%) 制备熔融片，分别采用混合熔剂 (Li₂B₄O₇67%+LiB₂O₃33%) 与样品为 5:1、10:1、15:1、20:1 的熔融样品比例，在其他条件完全相同的情况下，熔融制备玻璃样片，试验显示 5:1 的熔样比例，熔融物粘稠，流动性较差，熔融物不易浇铸，制备的玻璃熔片有气泡。10:1、15:1、20:1 的熔样比例，熔融物的流动性均较好，熔融物易于浇铸，制备的玻璃熔片均匀透亮。但考虑到杂质元素测量的准确度，故采用 10:1 的熔样比例，见表 6。

表6 稀释比试验结果

稀释比	5:1	8:1	10:1	12:1	15:1
熔融效果	流动性较差，玻璃化程度差	流动性和玻璃化程度一般	流动性和玻璃化程度好	流动性和玻璃化程度好，低组分测量误差大	流动性和玻璃化程度好，低组分测量误差大

3.4.2 氧化剂的选择

氧化剂有助熔的作用，可调节熔剂的酸碱性，有利于降低熔剂的熔融分解温度，使熔剂能更地的熔解样品，添加氧化剂还能增加熔体的流动性，提高玻璃熔片的稳定性，提高元素荧光强度和元素检测强度，特别是对一些含还原性物质较高的试样，进行预氧化处理，能有效保护黄铂金坩埚，防止坩埚腐蚀。

LiNO₃和NH₄NO₃能减少引入的基体和元素干扰效应，本试验了LiNO₃和NH₄NO₃，本试验选择加入1ml LiNO₃（220 g/L）马弗炉中进行预氧化处理。

3.4.3 熔样温度、熔样时间的选择

使用Li2B4O7和混合熔剂 (Li2B4O767%+LiBO233%)分别在900、950、1000、1050、1100 熔融样品，熔融时间为12min，试验发现熔融时间为900、9500 ℃试样未完全熔融；1000℃以上制出的试样完全熔融，试料片透彻、玻璃化程度高。故选择熔融时间为1000℃，见表3。

将试料在1000℃分别熔融8、10、12、15、20min，试验发现熔融时间为8、10 min试样未完全熔融；12min以上制出的试样完全熔融，试料片透彻、玻璃化程度高。故选择熔融时间为12min，见表7。

表7 熔样温度试验结果

熔样温度℃	900	950	1000	1050	1100
熔融效果	试样未完全熔融	试样基本完全熔融，	试样完全熔融，试料片透彻、玻璃化程度高	试样完全熔融，试料片透彻、玻璃化程度高	试样完全熔融，试料片透彻、玻璃化程度高

表8 熔样时间试验结果

熔样温度min	8	10	12	15	20
熔融效果	试样未完全熔融	试样基本完全熔融	试样完全熔融，试料片透彻、玻璃化程度高	试样完全熔融，试料片透彻、玻璃化程度高	试样完全熔融，试料片透彻、玻璃化程度高

3.4.4 脱模剂的用量

熔融物有粘附或浸润铂合金模具的倾向，常常使得熔片很难与模具剥离，有时导致碎裂，因此需要使用脱模剂。常用的脱模剂有LiBr和NH₄I，溴化锂对铁、铝等元素谱线具有较大的干扰，易形成气泡，NH₄I的熔融物比LiBr熔融物流动性好，便于消除气泡、易脱模、不易破裂。以NH₄I溶液作为脱模剂，在试料和熔剂中分别加入1.0、1.5、2.0、2.5mL500 g/LNH₄I溶液进行脱模剂用量试验，结果显示1.0mL脱模剂用量过少，脱模困难；当用量达到2.0mL时，制样成功率达100%，当脱模剂用量超过2.5mL时熔融液体的浸润性较差，样品铺不开。故选择脱模剂用量为2.0mL。

3.5 谱线重叠和元素间基体效应校正

使用熔融法制样虽然消除了粒度、矿物效应和减少了基体效应及谱线重叠干扰影响，但由于校准样品中主量组分的含量变化很大，仍要进行谱线重叠干扰和基体效应校正，所用的数学公式为：

$$C_i = D_i - \sum L_m Z_m + E_i R_i + (1 + \sum_{j=1}^n a_{ij} Z_j) \tag{1}$$

式中:C_i 为未知样品中分析元素 i 的含量;D_i 为分析元素 i 的校准曲线的截矩;L_m 为干扰元素 m 对分析元素 i 的谱线重叠干扰校正系数;Z_m 为干扰元素 m 的含量或计数率;E_i 为分析元素 i 校准曲线 的斜率;R_i 为分析元素 i 的计数率;n 为共存元素的 数目;a_{ij} 为共存元素 j 对分析元素 i 的影响因子;共存元素 j 的数目;Z_j 为共存元素 j 的含量;i、j 和 m 分别为分析元素、共存元素和干扰元素。

3.6 方法测定下限

检出限的计算公式为：

$$L_D = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t_b}} \tag{2}$$

t_b 为背景的计数时间。

由表 8 可知,测定结果相对标准偏差均不大于 3%,精密度良好。

组分	定量限/(ppm)	平均值 $\bar{X}$	相对标准偏差 RSD%
TiO ₂	236.666	12.933	0.176
Fe	250.666	72.817	0.833
CaO	40.666	0.928	5.282
MgO	155.000	3.079	0.967
MnO	73.333	0.650	1.640
P ₂ O ₅	61.666	0.100	1.845
Al ₂ O ₃	156.333	6.921	2.840
SiO ₂	121.666	2.449	4.705
Cr ₂ O ₃	31.333	0.0804	1.788
SnO ₂	91.666	1.097	0.390
ZrO ₂	55.666	0.186	3.448
Nb ₂ O ₅	28.000	0.0523	2.558
V ₂ O ₅	100.333	0.290	30.100

本研究在确定的试验条件下,针对标准中每一种元素测定范围内的不同元素含量,进行了精密度试验。此次共涉及钛铁矿精矿样品 x 个,具体试验结果见表 10。

[illegible]

	ZrO ₂	0.0140	0.0150	0.0140	0.0130	0.0140	0.0140	0.0150	0.0140	0.0130	0.0140	0.0140	0.014	0.00060	4.52
钛中 第一	TiO ₂	29.410	29.220	29.170	29.260	29.220	29.290	29.300	29.230	29.290	29.200	29.290	29.262	0.065	0.22
	Fe	35.112	34.977	34.589	34.650	34.565	34.795	34.564	34.790	34.635	34.681	34.953	34.755	0.19	0.54
	Al ₂ O ₃	1.220	1.220	1.220	1.220	1.210	1.210	1.220	1.220	1.210	1.220	1.230	1.218	0.0060	0.50
	CaO	4.220	4.200	4.210	4.190	4.200	4.230	4.230	4.210	4.200	4.230	4.210	4.212	0.014	0.33
	Cu ₂ O	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.000	0.00
	MgO	4.050	4.020	4.030	4.080	4.040	4.060	4.060	4.070	4.060	4.080	4.040	4.054	0.0196	0.48
	MnO	0.793	0.792	0.777	0.778	0.777	0.784	0.777	0.781	0.780	0.780	0.789	0.783	0.0061	0.78
	Nb ₂ O ₅	0.0090	0.0080	0.0091	0.0093	0.0096	0.0086	0.0091	0.0086	0.0092	0.0091	0.0089	0.0090	0.00040	4.77
	P ₂ O ₅	1.559	1.556	1.558	1.556	1.550	1.582	1.555	1.550	1.561	1.563	1.554	1.558	0.0088	0.56
	SiO ₂	10.430	10.410	10.410	10.470	10.390	10.440	10.510	10.480	10.450	10.530	10.450	10.452	0.043	0.41
	SnO ₂	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.000	0.00
	V ₂ O ₅	0.209	0.2109	0.2145	0.2058	0.205	0.212	0.2074	0.2092	0.2043	0.2091	0.2097	0.21	0.0031	1.47
TJK- 36	ZrO ₂	0.0360	0.0360	0.0310	0.0330	0.0330	0.0310	0.0320	0.0320	0.0320	0.0340	0.0320	0.033	0.0018	5.34
	TiO ₂	38.070	38.060	38.050	38.040	38.100	38.120	38.040	38.060	38.060	38.080	38.000	38.062	0.032	0.080
	Fe	38.375	38.486	38.253	38.211	38.568	38.293	38.374	38.781	38.344	38.244	38.211	38.377	0.18	0.46
	Al ₂ O ₃	0.880	0.890	0.890	0.880	0.880	0.890	0.890	0.890	0.890	0.880	0.880	0.885	0.0052	0.59
	CaO	1.260	1.260	1.260	1.250	1.260	1.260	1.260	1.260	1.260	1.260	1.260	1.259	0.0030	0.24
	Cu ₂ O	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.000	0.00
	MgO	1.68	1.67	1.67	1.66	1.66	1.66	1.66	1.65	1.67	1.68	1.67	1.666	0.0092	0.55
	MnO	0.964	0.969	0.958	0.957	0.97	0.963	0.958	0.976	0.965	0.963	0.959	0.964	0.0059	0.62
	Nb ₂ O ₅	0.0107	0.0109	0.0111	0.0116	0.0107	0.0117	0.0108	0.0106	0.0104	0.0107	0.0113	0.011	0.00040	3.84
	P ₂ O ₅	0.3343	0.3343	0.3341	0.3350	0.3367	0.3373	0.3332	0.3387	0.3387	0.3348	0.3354	0.336	0.0019	0.56
	SiO ₂	3.760	3.750	3.770	3.720	3.750	3.750	3.780	3.730	3.740	3.750	3.760	3.751	0.0170	0.45
	SnO ₂	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.000	0.00
TJK- 42	V ₂ O ₅	0.2455	0.2448	0.2423	0.2488	0.2479	0.2441	0.2402	0.2490	0.2493	0.2425	0.2446	0.245	0.0031	1.25
	ZrO ₂	0.0320	0.0310	0.0320	0.0310	0.0330	0.0330	0.0330	0.0330	0.0310	0.0320	0.0310	0.032	0.00090	2.80
	TiO ₂	42.440	42.440	42.430	42.400	42.520	42.430	42.510	42.550	42.570	42.480	42.550	42.484	0.059	0.14
	Fe	36.690	36.353	36.298	36.608	36.449	36.627	36.434	36.403	36.340	36.303	36.440	36.449	0.13	0.37
	Al ₂ O ₃	0.670	0.680	0.680	0.670	0.680	0.680	0.680	0.680	0.670	0.680	0.690	0.678	0.0060	0.89
	CaO	1.050	1.050	1.050	1.050	1.050	1.050	1.040	1.050	1.050	1.050	1.050	1.049	0.0030	0.29
	Cu ₂ O	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.000	0.00
	MgO	1.410	1.420	1.420	1.430	1.420	1.430	1.420	1.420	1.430	1.420	1.430	1.423	0.0065	0.45
	MnO	1.131	1.115	1.110	1.123	1.118	1.123	1.110	1.120	1.112	1.111	1.113	1.117	0.0068	0.61
	Nb ₂ O ₅	0.0096	0.0108	0.0107	0.0096	0.0097	0.0096	0.0100	0.0096	0.0103	0.0099	0.0102	0.010	0.0004	4.47
	P ₂ O ₅	0.2670	0.2666	0.2672	0.2702	0.2659	0.2668	0.2664	0.2667	0.2675	0.2730	0.2664	0.268	0.0021	0.79
	SiO ₂	2.920	2.900	2.920	2.920	2.910	2.930	2.920	2.910	2.910	2.930	2.940	2.919	0.0114	0.39
TJK-	SnO ₂	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.000	0.00
	V ₂ O ₅	0.2309	0.2321	0.2323	0.2278	0.2318	0.2283	0.2300	0.2259	0.2273	0.2303	0.2275	0.229	0.0022	0.96
	ZrO ₂	0.0270	0.0280	0.0270	0.0270	0.0270	0.0290	0.0270	0.0280	0.0260	0.0280	0.0280	0.027	0.0008	2.99
	TiO ₂	45.800	45.710	45.730	45.680	45.750	45.860	45.810	45.850	45.900	45.790	45.840	45.793	0.069	0.15

46	Fe	34.900	34.638	34.708	34.875	34.905	34.848	34.793	34.624	34.555	34.830	34.827	34.773	0.12	0.35
	Al ₂ O ₃	0.320	0.310	0.300	0.300	0.300	0.310	0.300	0.300	0.300	0.300	0.300	0.304	0.0067	2.22
	CaO	0.740	0.750	0.730	0.740	0.740	0.740	0.730	0.740	0.730	0.730	0.73	0.736	0.0067	0.92
	Cr ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.000	0.00
	MgO	2.230	2.230	2.210	2.240	2.240	2.240	2.220	2.240	2.230	2.220	2.220	2.229	0.010	0.47
	MnO	0.977	0.958	0.956	0.975	0.968	0.968	0.962	0.957	0.957	0.963	0.966	0.964	0.0073	0.75
	Nb ₂ O ₅	0.0108	0.0116	0.0125	0.0121	0.0116	0.0118	0.0114	0.0119	0.0121	0.0116	0.0116	0.012	0.00040	3.76
	P ₂ O ₅	0.316	0.316	0.310	0.312	0.313	0.316	0.311	0.315	0.311	0.311	0.309	0.313	0.0027	0.86
	SiO ₂	2.510	2.490	2.430	2.460	2.460	2.480	2.440	2.470	2.450	2.460	2.470	2.465	0.022	0.91
	SnO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.000	0.00
	V ₂ O ₅	0.103	0.102	0.102	0.107	0.106	0.102	0.106	0.0986	0.0988	0.103	0.103	0.103	0.0027	2.67
	ZrO ₂	0.0490	0.0490	0.0500	0.0500	0.0490	0.0500	0.0500	0.0490	0.0490	0.0490	0.0510	0.050	0.0007	1.39

备注：Sn、Cr 数据正在确认中。

3.8 主要实验（或验证）的分析

新疆湘润新材料科技有限公司检测中心(A)为起草单位，攀钢集团研究院有限公司(B)、昆明冶金研究院有限公司(C) 和深圳华普通用科技有限公司(D)为第一验证单位，国标（北京）检验认证有限公司(E)、宁夏东方钨业股份有限公司(F)、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司(G)和山东中金岭南铜业有限责任公司(H)为第二验证单位，按照 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的要求对各家验证数据分别按照重复性和再现性的公式进行计算，得到不同含量的重复性限和再现性限。各家数据统计见表 11~X。

表 11 TiO₂ 验证数据

试验单位	水平 1		水平 2		水平 3	
	$\bar{X}\%$	s%	$\bar{X}\%$	s%	$\bar{X}\%$	s%
A						
B						
C						
D						
E						
F						
G						

表 X Fe 验证数据

试验单位	水平 1		水平 2		水平 3	
	$\bar{X}\%$	s%	$\bar{X}\%$	s%	$\bar{X}\%$	s%

A						
B						
C						
D						
E						
F						
G						

表 X Al_2O_3 验证数据

试验单位	水平 1		水平 2		水平 3	
	$\bar{x}\%$	s%	$\bar{x}\%$	s%	$\bar{x}\%$	s%
A						
B						
C						
D						
E						
F						
G						

表 X CaO 验证数据

试验单位	水平 1		水平 2		水平 3	
	$\bar{x}\%$	s%	$\bar{x}\%$	s%	$\bar{x}\%$	s%
A						
B						
C						
D						
E						
F						
G						

表 X Cr_2O_3 验证数据

试验单位	水平 1		水平 2		水平 3	
	$\bar{x}\%$	s%	$\bar{x}\%$	s%	$\bar{x}\%$	s%

A						
B						
C						
D						
E						
F						
G						

表 X MgO 验证数据

试验单位	水平 1		水平 2		水平 3	
	$\bar{X}\%$	s%	$\bar{X}\%$	s%	$\bar{X}\%$	s%
A						
B						
C						
D						
E						
F						
G						

表 X MnO 验证数据

试验单位	水平 1		水平 2		水平 3	
	$\bar{X}\%$	s%	$\bar{X}\%$	s%	$\bar{X}\%$	s%
A						
B						
C						
D						
E						
F						
G						

表 X Nb₂O₅ 验证数据

试验单位	水平 1		水平 2		水平 3	
	$\bar{X}\%$	s%	$\bar{X}\%$	s%	$\bar{X}\%$	s%

A						
B						
C						
D						
E						
F						
G						

表 X P_2O_5 验证数据

试验单位	水平 1		水平 2		水平 3	
	$\bar{X}\%$	s%	$\bar{X}\%$	s%	$\bar{X}\%$	s%
A						
B						
C						
D						
E						
F						
G						

表 X SiO_2 验证数据

试验单位	水平 1		水平 2		水平 3	
	$\bar{X}\%$	s%	$\bar{X}\%$	s%	$\bar{X}\%$	s%
A						
B						
C						
D						
E						
F						
G						

表 X SnO_2 验证数据

试验单位	水平 1		水平 2		水平 3	
	$\bar{X}\%$	s%	$\bar{X}\%$	s%	$\bar{X}\%$	s%

A						
B						
C						
D						
E						
F						
G						

表 X V_2O_5 验证数据

试验单位	水平 1		水平 2		水平 3	
	$\bar{X}\%$	s%	$\bar{X}\%$	s%	$\bar{X}\%$	s%
A						
B						
C						
D						
E						
F						
G						

表 21 ZrO_2 验证数据

试验单位	水平 1		水平 2		水平 3	
	$\bar{X}\%$	s%	$\bar{X}\%$	s%	$\bar{X}\%$	s%
A						
B						
C						
D						
E						
F						
G						

3.9 重复性限和再现性限计算

在完成相关条件试验并汇总数据后，按照 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》，对 9 家参编单位的试验验证数据进行统计计算，并结合线性内插或外延法，得出各统一样的重复性限和再现性限。

3.9.1 重复性

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值的范围内，这两个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 ）按表 X 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 X 重复性限

测定元素	质量分数 $w/\%$	重复性限（ r ）/%	测定元素	质量分数 $w/\%$	重复性限（ r ）/%
TiO ₂			SiO ₂		
Fe			Cr ₂ O ₃		
MnO			SnO ₂		
P ₂ O ₅			V ₂ O ₅		
CaO			Nb ₂ O ₅	质量分数/%	再现性限（ R ）/%
MgO			ZrO ₂		
Al ₂ O ₃			/		

3.9.2 再现性

在不同的实验室，由不同的操作者使用不同的设备，按相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值的范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（ R ），超过再现性限（ R ）的情况不超过 5%，再现性限（ R ）按表 X 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 X 再现性限

测定元素	质量分数/%	再现性限（ R ）/%	测定元素	质量分数/%	再现性限（ R ）/%
TiO ₂			SiO ₂		
Fe			Cr ₂ O ₃		
MnO			SnO ₂		

P ₂ O ₅			V ₂ O ₅		
CaO			Nb ₂ O ₅	质量分数/%	再现性限(R) /%
MgO			ZrO ₂		
Al ₂ O ₃			/		

四 标准中涉及的专利问题

本标准不涉及专利问题。

五 预期达到的社会效益

本标准修订过程中，由修订单位对国际、国内标准进行了查阅和调研，制定的方法更能紧密联系实际检测工作，为行业标准《钛铁矿精矿化学分析方法 第 3 部分：多元素含量的测定 x 射线荧光光谱法》的修订项目，修订后的分析方法，弥补了原标准的不足，提高了检测效率，降低了检测成本，具有操作简单、测定结果精密度好、结果准确的优点，，减少化学试剂和水的用量，节约了化学试剂和水，从而减少污染物的排放，保护了环境，补充了 YS/T 360 的系列方法，促进钛行业发展，更好的服务于生产企业及市场贸易，为钛铁矿精矿产品市场更好的提供了技术支撑作用。

六 采用国际标准和国外先进标准的情况

经查，未发现相同类型的国际标准和国外先进标准。

七 与现行相关法律、法规、规章及相关标准的配套情况

本标准与现行相关法律、法规、规章及相关标准和强制性国家标准无冲突。本标准与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

八 重大分歧意见的处理经过和依据

编制组严格按既定编制原则进行编写，本文件起草过程中未发生重大的分歧意见。

九 标准性质的建议说明

本标准与方法标准，不是通用性的安全规范或标准，仅是在涉及到的内容上引用相关的安全规范或标准作为本标准的规定，不属安全性标准。根据标准化法和有关规定，建议本标准的性质为推荐性行业标准。

十 贯彻标准的要求和措施建议

本标准修订后实现一次性用X射线荧光光谱法测定多元素的含量二氧化钛、全铁、一氧化锰、三氧化二铝、二氧化硅、三氧化二铬、五氧化二钒、氧化锆、五氧化二铌和氧化锡量的电感耦合等离子体发射光谱法测定，适用于钛铁矿精矿中二氧化钛、全铁、氧化钙、氧化镁、一氧化锰、五氧化二磷、三氧化二铝、二氧化硅、三氧化二铬、五氧化二钒、氧化锆、五氧化二铌和氧化锡量的测定，本文件发布执行后，建议相关生产和检测单位积极组织本标准的培训和宣贯，可向企业、公司和科研院校推荐本标准。

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 360.3-2011《氧化亚铁量的测定 重铬酸钾滴定法》。

十二 其他应予说明的事项

无。

《钛铁矿精矿分析方法 第3部分：多元素含量的测定 X射线荧光光谱法》

行业标准征求意见回函表

填表时间： 年 月 日

单位名称						
通讯地址				电子信箱		
联系人			电话		传真	
序号	标准的章、条编号	修改意见或建议		修改理由		备注
1						
2						
3						
