



中华人民共和国国家标准

GB/T 6150.16-202X

代替 GB/T 6150.16-2009

钨精矿化学分析方法 第 16 部分：铁、锰、硅、钙和钨含量的测定 X 射线荧光光谱法

Methods for chemical analysis of tungsten concentrates —
Part 16: Determination of iron, manganese, silicon, calcium and
tungsten content —X-ray fluorescence spectrometry

(讨论稿)

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

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 GB/T 6150《钨精矿化学分析方法》的第 16 部分。GB/T 6150 已经发布了以下部分：

- 第 1 部分：三氧化钨含量的测定 钨酸铵灼烧重量法；
- 第 2 部分：锡含量的测定 碘酸钾滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 3 部分：磷含量的测定 磷钼黄分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 4 部分：硫含量的测定 高频感应红外吸收法和燃烧—碘量法；
- 第 5 部分：钙量的测定 EDTA 容量法和火焰原子吸收光谱法；
- 第 6 部分：湿存水量的测定 重量法；
- 第 7 部分：钽铌量的测定 等离子体发射光谱法和分光光度法；
- 第 8 部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法；
- 第 9 部分：铜量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 10 部分：铅含量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法；
- 第 11 部分：杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 12 部分：二氧化硅含量的测定 钼蓝分光光度法和重量法；
- 第 13 部分：砷含量的测定 原子荧光光谱法和 DDTTC—Ag 分光光度法；
- 第 14 部分：锰量的测定 硫酸亚铁铵容量法和火焰原子吸收光谱法；
- 第 15 部分：铋含量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法；
- 第 16 部分：铁、锰、硅、钙和钨含量的测定 X 射线荧光光谱法；
- 第 17 部分：铈含量的测定 原子荧光光谱法；
- 第 18 部分：钡含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本文件代替 GB/T 6150.16-2009《铁量的测定 磺基水杨酸分光光度法》，与 GB/T 6150.16-2009 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 更改了检测方法，由磺基水杨酸分光光度法更改为 X 射线荧光光谱法（见标题，2009 年版的标题）；
- b) 更改了测定范围（见第 1 章，2009 年版的第一章）；
- c) 检测元素增加了锰、硅、钙和钨（见第 1 章）；
- d) 增加了“规范性引用文件”（见第 2 章）；
- e) 增加了“术语和定义”（见第 3 章）；
- f) 更改了“精密度”，将“允许差”更改为“再现性”（见第 10 章，2008 年版的第 8 章）；
- g) 删除了质量保证和控制（2009 年版的第 9 章）；
- h) 增加了试验报告条款（见第 11 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。

GB/T 6150.16—202X

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：。

本文件主要起草人：。

本文件 1985 年首次发布为 GB 6150.18-1985，2008 年第一次修订为 GB/T 6150.16-2009，本次为第二次修订。

引 言

钨精矿是一种重要的战略资源,以其作为重要工业原料生产的钨及钨合金,由于具有高熔点、高比重、高硬度的特点,广泛应用于机械加工、冶金、采矿、电子通信、建筑业、兵器工业、航空航天等领域。GB/T 6150旨在通过实验研究建立一套完整、切实可行、且适应于钨精矿产品生产和贸易需求的化学成分分析的方法标准。限于文件篇幅、使用需求、适用范围以及各分析方法之间的技术独立性等方面原因,GB/T 6150拟由20个部分组成:

- 第1部分:三氧化钨含量的测定 钨酸铵灼烧重量法。目的在于确立三氧化钨含量的测定方法。
- 第2部分:锡含量的测定 碘酸钾滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于确立锡含量的测定方法。
- 第3部分:磷含量的测定 磷钼黄分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于确立磷含量的测定方法。
- 第4部分:硫含量的测定 高频-红外吸收法和燃烧-碘量法。目的在于确立硫含量的测定方法。
- 第5部分:钙含量的测定 EDTA容量法和火焰原子吸收光谱法。目的在于确立钙含量的测定方法。
- 第6部分:湿存水含量的测定 重量法。目的在于确立湿存水含量的测定方法。
- 第7部分:钽和铌含量的测定 等离子体发射光谱法和分光光度法。目的在于确立钽和铌含量的测定方法。
- 第8部分:钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法。目的在于确立钼含量的测定方法。
- 第9部分:铜含量的测定 火焰原子吸收光谱法。目的在于确立铜含量的测定方法。
- 第10部分:铅含量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法。目的在于确立铅含量的测定方法。
- 第11部分:锌含量的测定 火焰原子吸收光谱法。目的在于确立锌含量的测定方法。
- 第12部分:二氧化硅含量的测定 硅钼蓝分光光度法和重量法。目的在于确立二氧化硅含量的测定方法。
- 第13部分:砷含量的测定 原子荧光光谱法和DDTC-Ag分光光度法。目的在于确立砷含量的测定方法。
- 第14部分:锰含量的测定 硫酸亚铁铵容量法和火焰原子吸收光谱法。目的在于确立锰含量的测定方法。
- 第15部分:铋含量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法。目的在于确立铋含量的测定方法。
- 第16部分:铁、锰、硅、钙和钨含量的测定 X射线荧光光谱法。目的在于确立铁、锰、硅、钙和钨含量的测定方法。
- 第17部分:铈含量的测定 原子荧光光谱法。目的在于确立铈含量的测定方法。
- 第18部分:钡含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于确立钡含量的测定方法。
- 第19部分:氟含量的测定 离子选择电极法。目的在于确立氟含量的测定方法。
- 第20部分:汞含量的测定 固体进样直接测定法。目的在于确立汞含量的测定方法。

GB/T 6150.16-2009发布实施已十余年,该方法采用磺基水杨酸分光光度法,仅适用于白钨精矿中

GB/T 6150.16—202X

铁含量 0.05%~10.00%的测定。《钨精矿》产品标准已于 2015 年进行了一次修订（YS/T 231-2015），各项技术指标都有了新的变化，现行标准已无法满足检测需求，鉴于此，确有必要对 GB/T 6150.16-2009 进行修订，确保该标准适应行业变化和满足市场需求。

钨精矿中铁、锰、硅、钙和钨含量测定方法各不一致且繁琐，本文件采用 X 射线荧光光谱法，整合测定铁、锰、硅、钙、钨含量。本文件进一步提高了标准的适用性，在提升钨精矿产品质量，促进其生产、贸易及扩大应用需求方面具有重要意义。

钨精矿化学分析方法

第 16 部分：钙、锰、铁、硅和钨含量的测定

X 射线荧光光谱法

1 范围

本文件描述了钨精矿中铁、锰、硅、钙、钨含量的测定方法。

本文件适用于钨精矿中铁、锰、硅、钙、钨含量的测定，测定范围（质量分数）见表1。

表 1 测定范围

元素	%
铁	1.00-20.00
锰	1.00-20.00
二氧化硅	0.50-20.00
钙	1.00-20.00
三氧化钨	20.00-75.00

2 规范性引用文件

下列文件中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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 17433 冶金产品化学分析基础术语

3 术语和定义

GB/T 17433界定的术语和定义适用于本文件。

4 原理

试料以无水四硼酸锂和偏硼酸锂（质量比67：33）的混合物作为熔剂，硝酸锂为氧化剂，溴化锂为脱模剂，以氧化钪做内标，在1150℃~1200℃下熔融制备试料玻璃片，测量玻璃片中钙、锰、铁、硅、钨元素的X射线荧光强度。标准曲线用系列标准样品建立，且进行元素间干扰效应校正，同时采用理论 α 系数或基本参数法校正元素间的吸收-增强效应。根据校准曲线或方程计算得出试料中钙、锰、铁、硅、钨元素含量。

5 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 规定的二级水。

- 5.1 混合熔剂[$m(\text{四硼酸锂}) : m(\text{偏硼酸锂}) = 67 : 33$](X 射线荧光专用试剂)：在 700 °C 下至少灼烧 4 h，并置于干燥器中贮存备用。
- 5.2 硝酸锂溶液(220 g/L)：称取 $110 \text{ g} \pm 0.001 \text{ g}$ 硝酸锂，溶解于 200 mL 水中，稀释至 500 mL。
- 5.3 溴化锂溶液(400 g/L)：称取 $40 \text{ g} \pm 0.001 \text{ g}$ 溴化锂，溶解于 80 mL 水中，稀释至 100 mL。
- 5.4 氧化钪： $w(\text{HfO}_2) \geq 99.9\%$ ，在 700 °C 下灼烧 2 h。
- 5.5 三氧化二铁： $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) \geq 99.99\%$ ，在 105 °C 下烘干 2 h。
- 5.6 二氧化锰： $w(\text{MnO}_2) \geq 99.99\%$ ，在 105 °C 下烘干 2 h。
- 5.7 二氧化硅： $w(\text{SiO}_2) \geq 99.99\%$ ，在 105 °C 下烘干 2 h。
- 5.8 碳酸钙： $w(\text{CaCO}_3) \geq 99.99\%$ ，在 105 °C 下烘干 2 h。
- 5.9 三氧化钨： $w(\text{WO}_3) \geq 99.99\%$ ，在 105 °C 下烘干 2 h。
- 5.10 P10 混合气：10% 甲烷+90% 氩气，体积分数不小于 99.95%。

6 仪器设备

- 6.1 波长色散 X 射线荧光光谱仪：符合 GB/T 16597-2019 规定。
- 6.2 铂-金坩埚(95%Pt+5%Au)：容积不小于 30 mL。
- 6.3 马弗炉：可控温并能加热至 800 °C。
- 6.4 熔融炉：可控温并能加热至 1300 °C，可为高温炉或者燃气炉，并具备自动摇摆功能。

7 样品

- 7.1 样品粒度不大于 0.074 mm。
- 7.2 样品应在 105 °C~110 °C 烘干 2 h，并置于干燥器中冷却至室温。

8 试验步骤

8.1 试料

称取 0.5000 g 样品 (7)，精确至 0.000 1 g。

8.2 平行测定

平行做两份试验，取其平均值。

8.3 测定

8.3.1 称取 0.500 0 g 试料(8.1)、7.000 0 $\text{g} \pm 0.0002 \text{ g}$ 混合熔剂(5.1)和 0.100 0 g 氧化钪 (5.4) 于铂-金坩埚 (6.2) 中，用玻璃棒混匀，毛刷轻刷粘于玻璃棒上的试料。

8.3.2 在装有试料 (8.1) 的铂-金坩埚 (6.2) 中均匀滴加 1.0 mL 硝酸锂溶液(5.2)，置于电热板上，待干后再转移至 700 °C 的马弗炉(6.3)中，预氧化 10 min 后取出。冷却后用移液枪均匀滴加入 0.1 mL 溴化锂溶液(5.3)，转移至 1150 °C~1200 °C 的熔融炉(6.4)中熔融，熔融过程保持炉体旋转或摇动铂金坩埚，使粘附在铂金坩埚壁上的小熔珠和样品进入熔体中。10 min 后样品完全溶解熔体均匀，将铂金坩埚冷却，成型的试料片与模具自动脱模。成型的试料片应是均匀的玻璃体，表面平整光滑，无不溶物，也不应有结晶及气泡，否则应重新制备。

8.3.3 取出样片，在非测量面贴上标签，放于干燥器内保存，防止吸潮和污染。测量时，只能拿样片的边缘，以避免 X 射线测量面的污染。

8.3.4 在仪器最佳测量条件下，测量标准样片的 X 射线荧光强度，得到强度与浓度的二次方程或一次方程，求出标准曲线常数 a、b、c 和谱线重叠校正系数，并保存在计算器的定量分析软件中。根据试样片的 X 射线测量强度，由计算机软件按照公式（1）计算得出各元素含量。

8.4 校准曲线的绘制及校准

8.4.1 标准样片的制备：按表 2 配制标准样片（如可行时，可优先选择对应的国家或行业标准样品工作曲线，标准样片中每个元素应该有一个具有足量的含量范围又具有一定的梯度的），标准样片的制备按（8.3.1、8.3.2）步骤进行。

表 2 校准样片配制

样片编号	待测元素校准样片称样量/g				
	Fe ₂ O ₃ (5.5)	MnO ₂ (5.6)	SiO ₂ (5.7)	CaCO ₃ (5.8)	WO ₃ (5.9)
1#	/	/	0.08000	0.24500	0.17500
2#	0.10009	0.02491	0.10000	/	0.27500
3#	0.00715	0.15825	0.09000	0.01960	0.22500
4#	0.01430	0.13570	0.05000	/	0.30000
5#	0.02145	0.11869	0.06000	0.19986	0.10000
6#	0.02860	0.09495	0.07000	0.18145	0.12500
7#	0.08579	0.07913	0.04500	0.14008	0.15000
8#	0.05719	0.06330	0.01500	0.11451	0.25000
9#	0.14298	0.04748	0.02500	0.08454	0.20000
10#	0.07149	0.03165	0.03500	0.03686	0.32500
11#	0.11668	0.01583	0.00500	0.01249	0.35000
12#	0.04289	0.00791	0.00250	0.07170	0.37500

表 3 校准样片各元素含量范围

样片编号	待测元素校准样片质量分数/%				
	Fe	Mn	SiO ₂	Ca	WO ₃
1#	/	/	16.00	19.62	35.00
2#	14.00	3.15	20.00	/	55.00
3#	1.00	20.00	18.00	1.57	45.00
4#	2.00	17.15	10.00	/	60.00
5#	3.00	15.00	12.00	16.00	20.00
6#	4.00	12.00	14.00	14.53	25.00
7#	12.00	10.00	9.00	11.22	30.00
8#	8.00	8.00	3.00	9.17	50.00
9#	20.00	6.00	5.00	6.77	40.00
10#	10.00	4.00	7.00	2.95	65.00
11#	16.32	2.00	1.00	1.00	70.00
12#	6.00	1.00	0.50	5.74	75.00

8.4.2 背景校正：对于常量元素可选择测量一个或两个背景。

8.4.3 仪器漂移校正：通过监控样测量校正仪器漂移。

8.4.4 校准：对有谱线重叠干扰元素，需进行谱线重叠干扰校正，元素间的吸收-增强效应应用理论 α 系数或基本参数法校正。

8.5 测量条件

推荐的分析线和测量条件见表4。

表4 元素测量条件

元素	Fe	Mn	Si	Ca	W	Hf
分析线	K_{α}	K_{α}	K_{α}	K_{α}	L_{α}	L_{α}
$2\theta^{\circ}$	57.50	62.99	109.06	113.13	43.02	45.87
晶体	LiF200	LiF200	PE002	LiF200	LiF200	LiF200

9 试验数据处理

铁、锰、硅、钙、钨含量分别以铁、锰、二氧化硅、钙、三氧化钨的质量分数计，由计算机软件按公式(1)计算：

$$w(i) = aI_i^2 + bI_i + c \dots\dots\dots (1)$$

式中：

W_i ——试样中铁、锰、二氧化硅、钙、三氧化钨的含量；

I_i ——元素 i 的X射线强度；

a 、 b 、 c ——分析元素 i 的校准曲线常数。

计算结果保留至小数点后两位，数值修约按GB/T 8170的规定执行。

10 精密度

10.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表5给出的平均值范围内，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5数据采用线性内插法或外延法求得。精密度数据统计结果参见附录A。

表5 重复性限

$W_{Fe}/\%$								
$r/\%$								
$W_{Mn}/\%$								
$r/\%$								
$W_{SiO_2}/\%$								
$r/\%$								
$W_{Ca}/\%$								
$r/\%$								

$W_{\text{CO}_2}/\%$								
$r/\%$								

10.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 6 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 6 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 6 再现性限

$W_{\text{Fe}}/\%$								
$R/\%$								
$W_{\text{Ni}}/\%$								
$R/\%$								
$W_{\text{SiO}_2}/\%$								
$R/\%$								
$W_{\text{Ca}}/\%$								
$R/\%$								
$W_{\text{CO}_2}/\%$								
$R/\%$								

11 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面内容：

- 试验对象；
- 使用的标准（包括发布和出版年号）；
- 使用的方法（如果标准中包括几个方法）；
- 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)
精密度数据统计

A.1 本附录精密度数据是在 2025 年由 10 个实验室对铁、锰、硅、钙、钨含量的 8 个不同水平样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的铁、锰、硅、钙、钨含量在重复性条件下独立测定 11 次。数据统计结果见表 A.1~A.5。

表 A.1 铁含量精密度数据统计结果

水平	结果可接受的实验室个数	可接受的数据个数	平均值 %	重复性标准差 (S_r) %	再现性标准差 (S_R) %	重复性限 (r) %	再现性限 (R) %
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							

表 A.2 锰含量精密度数据统计结果

水平	结果可接受的实验室个数	可接受的数据个数	平均值 %	重复性标准差 (S_r) %	再现性标准差 (S_R) %	重复性限 (r) %	再现性限 (R) %
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							

表 A.3 硅含量精密度数据统计结果

水平	结果可接受的实验室个数	可接受的数据个数	平均值 %	重复性标准差 (S_r) %	再现性标准差 (S_R) %	重复性限 (r) %	再现性限 (R) %
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							

表 A.4 钙含量精密度数据统计结果

水平	结果可接受的实验室个数	可接受的数据个数	平均值 %	重复性标准差 (S_r) %	再现性标准差 (S_R) %	重复性限 (r) %	再现性限 (R) %
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							

表 A.5 钨含量精密度数据统计结果

水平	结果可接受的实验室个数	可接受的数据个数	平均值 %	重复性标准差 (S_r) %	再现性标准差 (S_R) %	重复性限 (r) %	再现性限 (R) %
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							