

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T 360.3—XXXX

代替YS/T 360.3—2009

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

Methods of chemical analysis for ilmenite concentrate

Part 3: Determination of multi-element content

X-ray fluorescence spectrometry

(预审稿)

××××-××-××发布

××××-××-××实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

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 360《钛铁矿精矿化学分析方法》的第 3 部分。YS/T 360 已经发布了以下部分：

- 第 1 部分：二氧化钛量的测定 硫酸铁铵滴定法；
- 第 2 部分：全铁量的测定 重铬酸钾滴定法；
- 第 3 部分：多元素含量的测定 X 射线荧光光谱法；
- 第 4 部分：氧化铝量测定 EDTA 滴定法；
- 第 5 部分：二氧化硅量的测定 硅钼蓝分光光度法；
- 第 6 部分：杂质成分含量的测定 电感耦合等离子原子发射光谱法。

本文件代替 YS/T 360.3—2011《氧化亚铁量的测定 重铬酸钾滴定法》，与 YS/T 360.3—2011 相比，除结构调整和编辑性修改外，主要技术变化如下：

- a) 增加了测定元素（见第 1 章）；
- b) 增加了 X 射线荧光光谱、熔融炉、坩埚和铸型模（见 6.1）；
- c) 更改了样品熔解方法（见 8.4，2011 年版的 6.4）；
- d) 更改允许差为再现性（见 10.2，2009 年版的 7.2）。

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。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：新疆湘润新材料科技有限公司、XXX、、、、、、、。

本文件主要起草人：、、、、。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- YB 8788—1976；
- YS/T 360—1994；
- YS/T 360.3—2011。

引 言

钛精矿主要生产高钛渣、钛白粉、四氯化钛、海绵钛及钛合金等。我国已形成钛采选冶加工的完整体系。钛及钛合金的密度小而强度大、耐热和抗腐蚀，广泛应用于军工、航海、航天、医疗、电子等领域。

YS/T 360《钛铁矿精矿化学分析方法》包含了分光光度法、滴定法、电感耦合等离子体原子发射光谱法、X射线荧光光谱法等多种分析方法。本文件对影响钛铁矿精矿性能的化学成分如二氧化钛、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等含量检测进行了规范。

YS/T 360《钛铁矿精矿化学分析方法》系列标准优化整合后，拟发布以下部分：

- 第1部分：二氧化钛量的测定 硫酸铁铵滴定法；
- 第2部分：全铁量的测定 重铬酸钾滴定法；
- 第3部分：多元素含量的测定 X射线荧光光谱法；
- 第4部分：氧化铝量测定 EDTA 滴定法；
- 第5部分：二氧化硅量的测定 硅钼蓝分光光度法；
- 第6部分：杂质成分含量的测定 电感耦合等离子原子发射光谱法。

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

1 范围

本文件描述了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方法。

本文件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的测定。测定范围见表1：

表1 测定范围

元素	质量分数/ %	元素	质量分数/ %
TiO ₂	10.00~65.00%	Fe	5.00~51.00%
CaO	0.010~10.00%	MgO	0.010~5.00%
MnO	0.010~5.00%	Al ₂ O ₃	0.10~13.00%
SiO ₂	0.10~26.00%	ZrO ₂	0.010~14.00%
P ₂ O ₅	0.010~1.50%	Cr ₂ O ₃	0.010~2.00%
V ₂ O ₅	0.010~2.00%	Nb ₂ O ₅	0.010~1.50%
SnO ₂	0.010~1.00%	/	/

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 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 原理

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。

5 试剂或材料

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。

5.1 水，GB/T 6682，二级。

5.2 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。

5.3 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。

5.4 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。

5.5 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。

5.6 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。

5.7 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。

5.8 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。

5.9 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。

5.10 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。

5.11 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。

5.12 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。

5.13 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。

5.14 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。

5.15 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。

5.16 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。

5.17 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。

5.18 干燥剂

干燥剂应是新近再生的,自身指示的硅胶。

5.19 钛精矿系列实物标准样品:采用市售有证的标准样品。

5.20 氩气甲烷混合气体:含体积分数为90%的氩气和体积分数为10%的甲烷。。

6 仪器与设备

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

6.2 自动熔样炉:能加热至1050℃,控温精度在 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。

6.3 高温炉:温度可控并至少能加热到 $1000 \pm 10^\circ\text{C}$ 。

6.4 坩埚和铸型模:坩埚和铸型模(或坩埚兼作铸型模)由铂合金(95%铂+5%金)制成。坩埚容积>30 mL,铸型模要求底部平整光滑(底部厚度应足以防止变形)。

6.5 天平:感量不大于0.1 mg。

7 试样

7.1 试样粒度应不大于75 μm 。

7.2 样品需预先在 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 烘2 h,置于干燥器中冷至室温。

8 试验步骤

8.1 试料

称取 0.7000 g 试样 (7) 精确至 0.0002 g。

8.2 测定次数

平行做两份试验, 取其平均值。

8.3 熔铸玻璃片的制作

8.3.1 试料的预氧化

依次称取 7.0000 ± 0.0004 g 四硼酸锂和偏硼酸锂混合熔剂 (5.4), 试料 (8.1), 置于坩埚中, 用圆头小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, 以免划伤坩埚), 加入 1.0ml 硝酸锂溶液 (5.2) 放到 600℃ 高温电阻炉或熔片机中预氧化 10min, 取下坩埚冷却。

8.3.2 熔融铸片

在 8.3.1 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 1050℃, 不时旋转或摇动, 熔融 15 min 后取出, 直接成型或倒入铸型模中冷却制成可测量的玻璃片。

8.3.3 试样熔片质量要求

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。

8.4 校准曲线的绘制

8.4.1 校准样品

使用高纯氧化物配制校准样品, 具体配制方法见附录 A 中 A.1-A.3。

8.4.2 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, 见附录 A 中 A.4。

8.4.3 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, 参考测量条件见附录 B。

8.4.4 校准方程

用仪器所配软件，用标准样品中该元素的含量值和测得的 X 射线荧光强度计算出校准曲线参数，见式(1)：

$$W_i = a \times I_i + b \dots \dots \dots (1)$$

式中：

W_i —— 校准样品中测量元素 i 的参考值，%；

I_i —— 测量元素 i 的 X 射线荧光强度；

a 、 b —— 测量元素 i 的校正曲线常数。

8.5 测量

8.5.1 试料熔片的测量

预热仪器直至仪器稳定后，按选定的测量条件测定试料熔片。若需进行仪器漂移校正，待仪器稳定后，先进行漂移校正，再进行熔片的测定。

8.5.2 漂移校正

选择合适的试料熔片作为漂移校正熔片进行仪器的漂移校正，校正的间隔时间根据仪器的稳定性决定。

9 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 1% 时，结果保留两位有效数字；当测定结果大于 1% 时，保留至小数点后两位。数字修约执行 GB/T 8170。

10 精密度

10.1 重复性

在重复性条件下获得的两个独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结

果差的绝对值不超过重复性限 (r)，超过重复性限 (r) 的情况不超过 5%。重复性限 (r) 按表 2 数据采用线性内插法求得。

表 2 重复性限

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

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，在以下给出的平均值范围内，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 3 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 3 再现性限

测定元素	质量分数 ω %	重复性限 (R) %	测定元素	质量分数 ω %	重复性限 (R) %
TiO ₂			Fe		

MnO			SiO ₂		
P ₂ O ₅			Cr ₂ O ₃		
CaO			V ₂ O ₅		
MgO			Nb ₂ O ₅		
Al ₂ O ₃			SnO ₂		
ZrO ₂			/	/	/
			/	/	/
			/	/	/

11 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

- 试样；
- 所使用的标准（包括发布和出版年号）；
- 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。

12 质量保证与控制

定期用自制的控制标样（如有国家级或行业级标样时，应首先使用）校核一次本标准分析方法的有效性。当过程失控时，应找出原因，纠正错误，重新进行校核。

附 录 A
(资料性)
校正曲线的制作

A.1 合成校准样品

按表A.1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A.1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 A.1 合成校准样品的配置参考称样质量

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)	5.5
MgO	0.7353	0.1000(MgO)	5.6
MnO	0.7203	0.1200(MnO ₂)	5.7
ZrO ₂	0.7353	0.1000(ZrO ₂)	5.8
Al ₂ O ₃	5.8824	0.8000(Al ₂ O ₃)	5.9
SiO ₂	5.8824	0.8000(SiO ₂)	5.10
V ₂ O ₅	0.7353	0.1000(V ₂ O ₅)	5.11
Nb ₂ O ₅	0.7353	0.1000(Nb ₂ O ₅)	5.12
SnO ₂	0.7353	0.1000(SnO ₂)	5.13
P ₂ O ₅	0.6903	0.180(KH ₂ PO ₄)	5.14
Cr ₂ O ₃	0.7353	0.1000(Cr ₂ O ₃)	5.15
Fe	5.1426	1.0000(Fe ₂ O ₃)	5.16
TiO ₂	73.5294	10.0000(TiO ₂)	5.17

A.2 校准曲线的绘制

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A.2进行配制，按照8.3制备玻璃片。

表A.2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

A.3 合成校准曲线含量

表A.3 合成校准曲线含量

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, %	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	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	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	15.193	75.336
校准4	2.458	2.458	2.520	2.458	2.521	2.521	0.315	0.315	0.315	0.296	0.315	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	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	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	22.348	39.538

A.4 实物标准样品

表A.4 标准样品校准曲线含量

序号	标样	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 (%)	TiO ₂ (%)
校准1	YSB C 19727-2013	1.75	5.18	0.709	/	1.64	5.99	0.090	/	/	0.018	0.014	29.12	45.71
校准2	58A ORE-1167	/	0.680	0.640	0.097	0.920	0.690	0.220	0.051	0.0015	0.011	0.079	35.38	48.84
校准3	58A ORE-1175	0.110	0.670	1.11	0.180	0.960	1.41	0.300	0.097	0.0033	0.045	0.190	27.74	55.77
校准4	GBW07842	10.32	5.78	0.530	0.0359	3.68	24.02	0.161	0.0063	/	0.596	0.0085	27.10	16.13
校准5	58A ORE-1169	/	0.320	/	14	13.35	26.79	0.290	0.120	0.0051	0.220	0.099	0.392	43.25
校准6	GBW07840	0.980	3.05	0.240	0.0023	6.73	2.57	0.000	0.0006	/	0.099	0.0001	51.36	12.91
校准7	58A ORE-1169	/	0.320	/	14	13.35	26.79	0.290	0.120	1.09	1.53	0.099	0.392	43.25
校准8	58A ORE-1169	/	0.320	/	14	13.35	26.79	1.31	0.120	0.137	0.220	1.35	0.392	43.25
校准9	58A ORE-1169	/	0.320	/	14	13.35	26.79	0.290	1.35	0.023	0.220	0.099	0.392	43.25
校准10	58A ORE-1169	/	0.320	4.74	14	13.35	26.79	0.290	0.120	0.014	0.220	0.099	0.392	43.25
校准11	58A ORE-1175	0.510	0.670	1.11	1.34	0.960	1.41	0.555	0.932	0.729	0.045	0.608	27.74	55.77
校准12	58A ORE-1175	0.110	0.670	1.11	/	0.960	1.41	1.33	0.5	0.336	0.045	2.28	27.74	55.77
校准13	58A ORE-1175	4.11	0.670	1.11	0.566	0.960	1.41	0.300	0.097	0.058	0.045	0.190	27.74	55.77
校准14	58A ORE-1175	0.110	0.670	1.11	4.04	0.960	1.41	0.300	0.097	0.0033	0.045	0.294	27.74	55.77
校准15	纯物质合成1号	0.0105	0.0105	0.0103	0.0105	0.084	0.084	0.0105	0.0105	0.0105	0.0099	0.0105	24.35	65.34

附 录 B
(资料性)
推荐测定条件

测定条件调整是在元素计数强度大于 1000 kcps 时进行, 采取的调整措施包括调整电压电流、增加 透光片、调整准直器等, 各元素推荐测定条件见表 B.1.

表 B.1 推荐测定条件

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) ($^{\circ}$)	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