

ICS 71.040.40

CCS H 30

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T xxx. xxx-xxxx

赤泥化学分析方法
元素含量的测定
X 射线荧光光谱法

Methods for chemical analysis of red mud

Determination of element contents

X-ray fluorescence spectrometry method

(预审稿)

20××-××-××发布

20××-××-××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。

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。

本标准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：中铝检测科技（郑州）有限公司、岛津企业管理（中国）有限公司、国家电投集团山西铝业有限公司、陕西有色榆林新材料集团有限责任公司、中铝山西新材料有限公司、中铝中州铝业有限公司。

本文件主要起草人：XXX、XXX、XXX

引 言

赤泥是氧化铝过程中产生的极细颗粒强碱性固体废弃物，赤泥中各组分的含量对氧化铝生产至关重要，其 Al_2O_3 ， SiO_2 ， Fe_2O_3 ， CaO ， Na_2O 等成分的含量直接体现氧化铝生产工艺指标的好坏，因此准确测定赤泥中各组分的含量对指导氧化铝生产具有现实意义。

X 射线荧光光谱仪是一种高效率的现代化分析仪器，具有制样简单、分析速度快、准确度高、操作简单、可同时测量多种元素等优点，能有效拟补传统化学分析方法的不足之处，极大的提高分析效率，降低劳动成本。建立赤泥的 X 射线荧光光谱分析方法的行业标准，为优化氧化铝生产工艺和赤泥资源综合利用提供强有力的技术支撑。

赤泥化学分析方法

元素含量的测定

X 射线荧光光谱法

1 范围

本文件规定了X射线荧光光谱法测定赤泥中元素含量的方法。

本文件适用于X射线荧光光谱法测定赤泥中元素铝、硅、铁、钛、钾、钠、钙和镁（用氧化物表示 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 和 MgO ）的含量，测定范围见表 1。

表 1 测定范围 %

组分	测量范围	组分	测量范围
Al_2O_3	2.00~35.00	SiO_2	2.00~35.00
Fe_2O_3	2.00~80.00	TiO_2	2.00~10.00
K_2O	0.020~5.00	Na_2O	1.00~20.00
CaO	0.050~50.00	MgO	0.050~5.00

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 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

将样品使用硼酸盐熔融制备成玻璃熔片，用 X 射线荧光光谱仪测量待测元素的 X 射线荧光强度，用待测元素的 X 射线荧光强度（加入钴内标后铁用铁/钴 X 射线荧光强度比）对待测元素的含量建立校准曲线，使用校准方程进行元素间的吸收增强效应校正，根据校准曲线计算待测元素的含量。

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 所规定的二级水。

5.1 熔剂

5.1.1 四硼酸锂和偏硼酸锂混合熔剂 [$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (12) + LiBO_2 (22)]，优级纯。熔剂应在 700 °C 灼烧 2 h，在干燥器中冷却备用。

5.1.2 四硼酸锂和偏硼酸锂混合熔剂 [$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (67) + LiBO_2 (33)]，优级纯。熔剂应在 700 °C 灼烧 2 h，在干燥器中冷却备用。

5.2 钴内标熔剂

硼酸锂盐和三氧化二钴 (Co_2O_3) 质量比为 10:1 的混合熔剂，优级纯。

5.3 脱模剂

5.3.1 溴化锂 (LiBr) 饱和溶液

5.3.2 碘化铵 (NH₄I) 溶液 (300 g/L)

5.4 监控样片

监控样片应是**均匀**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。

6 仪器设备

6.1 波长色散 X 射线荧光光谱仪: 端窗铑靶 X 射线管。

6.2 熔样机: 自动火焰熔样机、高频电感熔样机或其他类型熔样机, 温度不低于 1100 °C, 且可控制温度, 控温精度 ±15 °C。

6.3 高温炉: 温度不低于 800 °C, 且可控制温度, 控温精度 ±10 °C。

6.4 烘箱: 可控温度 110 °C ±5 °C。

6.5 分析天平: 感量 0.1 mg。

6.6 铂-金合金坩埚 (95% Pt+5% Au): 坩埚容积足够容纳称取的熔剂和试料。

6.7 铂-金合金铸模 (95% Pt+5% Au): 铸模材料底厚度约 1 mm, 使其不易变形, 铸模底面内壁应平整光滑。坩埚和铸模也可合二为一。试样在坩埚中熔融后直接成型时, 坩埚底面内壁应平整光滑。

6.8 干燥器: 采用变色硅胶为干燥剂。

7 样品

样品粒度应小于 150 μm, 预先在 110 °C ±5 °C 的烘箱 (6.4) 中干燥 2 h, 置于干燥器中, 冷却至室温后备用。

8 试验步骤

8.1 平行试验

平行做**两次**试验, 取其平均值。

8.2 试料

8.2.1 当样品中 $\omega_{Fe_2O_3} < 40\%$ 时, 样品 (7) 称量质量为 $0.5000g \pm 0.0001g$, 熔剂 (5.1) 的称量质量为 $7.0000g \pm 0.0001g$ 。

8.2.2 当样品中 $\omega_{Fe_2O_3} \geq 40\%$ 时, 样品 (7) 称量质量为 $0.5000g \pm 0.0001g$, 钴内标熔剂 (5.2) 的称量质量为 $1.0000g \pm 0.0001g$, 熔剂 (5.1) 的称量质量为 $6.0000g \pm 0.0001g$ 。

8.3 样片的制备

8.3.1 预氧化

将试料 (8.2) 转入铂-金合金坩埚 (6.6) 内搅拌均匀, 置于 700 °C 高温炉 (6.3) 中预氧化 5 min, 取出冷却至室温, 加入一滴饱和溴化锂溶液 (5.3.1) 或者 1 mL 碘化铵溶液 (300 g/L) (5.3.2) 作为脱模剂。

8.3.2 熔融

将预氧化后的试料（8.3.1）放入熔样机（6.2），于 1070 °C~1100 °C 熔融 13 min~20 min。熔融过程要转动坩埚，使粘在坩埚壁上的熔珠和样品进入熔融体中，并使熔融物混匀。

8.3.3 浇铸

将坩埚内熔融物（8.3.2）倾入已预热的铂-金合金铸模（6.7）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。

8.3.4 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，防止吸潮和污染。实验过程中，应拿样片的边缘，避免测量面的玷污。

8.4 校准

8.4.1 根据 X 射线荧光光谱仪配置选择合适的测量条件，推荐的测量条件见附录 A。

8.4.2 校准样品选择：可选择有证标准物质作为校准样品，用于绘制校准曲线和质量控制。每个元素都应有一个具有足够含量范围又有一定梯度的标准系列，若标准物质不能满足上述条件时，允许使用标准物质的混合物或加入高纯试剂的人工配制校准样品补充，校准样品总数应大于 5 个。

8.4.3 校准曲线建立：将选定的校准样品（8.4.2）按 8.3 制备成校准样片。按照选定的测量条件测定各元素的 X 射线荧光强度，不加入钴内标熔剂时，以 y 轴表示 X 射线荧光净强度，x 轴表示质量浓度来绘制各组分的校准曲线；加入钴内标熔剂时，氧化铁的工作曲线以 y 轴表示 Fe 元素与 Co 元素 X 射线荧光强度比，x 轴表示质量浓度来绘制校准曲线，其它组分的绘制方法不变。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。

8.4.4 干扰谱线校准：对有谱线重叠干扰的元素，需进行谱线重叠干扰校准。

8.4.5 仪器漂移校准：使用监控样片（5.4）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。

8.5 测量

将有证标准物质与未知样品按照 8.2~8.3 分别制备成标准物质样片与未知样片，启动定量分析程序，测量标准物质样片，若标准物质样片中元素的分析结果满足表 3 规定的允许差要求，则输入未知样片名称，测量未知样片；若标准物质样片中元素的分析结果不能满足表 3 规定的允许差要求，则需要测量监控样片（5.4），进行仪器漂移校准，或查找原因，直至满足表 3 规定的允许差要求后，再进行未知样片的测量。

8.6 试验数据处理

根据待测元素的荧光 X 射线强度，由工作曲线计算出各待测元素的含量。用质量分数 ω_i 表示（i 表示待测元素）。当 $\omega_i \geq 1.00\%$ 时，计算结果表示到小数点后两位；当 $\omega_i < 1.00\%$ 时，计算结果保留两位有效数字。数值修约按 GB/T 8170 中规定执行。

9 精密度

9.1 重复性限

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 ）按表 2 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 2 重复性限

%

组分	ω_i	r	组分	ω_i	r
Al ₂ O ₃	8.39	0.18	SiO ₂	4.15	0.14
	15.89	0.28		16.60	0.18
	26.69	0.31		20.79	0.22
Fe ₂ O ₃	8.96	0.15	K ₂ O	0.027	0.010
	17.31	0.18		0.29	0.02
	49.75	0.24		0.76	0.03
	61.93	0.30		1.06	0.05
TiO ₂	3.48	0.10	Na ₂ O	1.91	0.15
	4.38	0.15		2.72	0.17
	6.82	0.18		11.72	0.36
CaO	0.057	0.020	MgO	0.058	0.022
	5.51	0.14		0.32	0.05
	12.60	0.21		0.61	0.09
	22.47	0.30		1.03	0.10
	37.78	0.40		1.37	0.11

9.2 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 允许差

%

组分	ω_i	允许差	组分	ω_i	允许差
Al ₂ O ₃	2.00~10.00	0.50	K ₂ O	≤0.10	0.020
	>10.00~20.00	0.60		0.10~0.50	0.060
	>20.00~35.00	0.70		>0.50~1.00	0.15
	-	-		>1.00~5.00	0.30
TiO ₂	2.00~5.00	0.30	SiO ₂	2.00~10.00	0.50
	>5.00~10.00	0.40		>10.00~20.00	0.60
CaO	≤0.10	0.040		>20.00~35.00	0.70
	0.10~0.50	0.080	MgO	≤0.10	0.030
	>0.50~1.00	0.20		0.10~0.50	0.08
	>1.00~10.00	0.30		>0.50~1.00	0.20
	>10.00~20.00	0.40		>1.00~5.00	0.30
	>20.00~30.00	0.50	Fe ₂ O ₃	2.00~10.00	0.50
	>30.00~50.00	0.70		>10.00~30.00	0.60
Na ₂ O	1.00~5.00	0.40		>30.00~50.00	0.70
	>5.00~20.00	0.60	>50.00~80.00	0.85	

10 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面内容：

YS/T xxx-20XX

- a) 试验对象；
- b) 本文件编号；
- c) 分析结果及其表示；
- d) 与基本分析步骤的差异；
- f) 测定中观察到的异常现象；
- g) 试验日期。

附 录 A
(资料性)
推荐的测量条件

根据设备，在真空条件下，各元素推荐的测量条件见表 A.1。

表 A.1 推荐的测量条件

测定元素	谱线	准直器	探测器	晶体	2θ 角度/(°)	干扰谱线
Al	Al K _α	细	FPC	PET (PE)	145	Br L _{α1}
Si	Si K _α	细	FPC	PET (PE)	109	
Fe	Fe K _α	细	FPC 或 SC	LiF200	57	
Ti	Ti K _α	细	FPC	LiF200	86	
K	K K _α	细	FPC	LiF200	137	
Na	Na K _α	粗	FPC	PX1 或 TIAP	28 或 55	
Ca	Ca K _α	细	FPC	LiF200	114	
Mg	Mg K _α	粗	FPC	PX1	23	Ca K _{αIII}
Co	Co K _α	细	FPC	LiF200	53	

注：FPC 为流气封闭计数器，SC 为闪烁计数器