

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T 514.6—202X

代替514.6—2009

高钛渣、金红石化学分析方法 第6部分：多元素含量的测定 X射线荧光光谱法

Methods for chemical analysis of high-titanium slag and rutile

Part 6: Determination of multi-element content

X-ray fluorescence spectrometry

（讨论稿）

××××-××-××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 514《高钛渣、金红石化学分析方法》的第6部分。YS/T 514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 重铬酸钾容量法;
- 第3部分:硫量的测定 高频红外线吸收法;
- 第4部分:二氧化硅量的测定 称量法、硅钼蓝分光光度法;
- 第5部分:氧化铝量测定 EDTA 容量法;
- 第6部分:多元素含量的测定 X 射线荧光光谱法;
- 第7部分:氧化钙、氧化镁量的测定 火焰原子吸收光谱法;
- 第8部分:磷量的测定 钼钼蓝分光光度法;
- 第9部分:杂质成分含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱仪法;
- 第10部分:碳量的测定 高频感应炉燃烧后红外线吸收法。

本文件代替 YS/T 514.6-2009《高钛渣、金红石化学分析方法 第6部分:氧化锰量的测定 火焰原子吸收光谱法》,与 YS/T 514.6 相比,除结构调整和编辑性修改外,主要技术变化如下:

- a) 将一氧化锰量的测定火焰原子吸收光谱法更改为多元素含量的测定 X 射线荧光光谱法(见封面, 2009 年版封面);
- a) 更改了检测方法,将一氧化锰量的测定火焰原子吸收光谱法更改为多元素含量的测定 X 射线荧光光谱法(见封面, 2009 年版封面);
- b) 增加了引言;
- c) 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)(见第1章, 2009 年版第1章);
- d) 扩大了元素的测定范围(见第1章, 2009 年版第1章);
- e) 增加了“规范性引用文件”(见第2章);

- f) 增加了“术语和定义”（见第 3 章）；
- g) 新增了样熔铸玻璃片的制作（见第 8.3 章）；
- h) 新增了校准曲线的绘制（见第 8.4 章）；
- i) 更改了“精密度”，将“允许差”更改为“再现性”（见 10.2, 2009 年版 8.2）。

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、 、 、 、 、 、 、 。

本文件主要起草人： XX、XX、XX、 、 、 。

本文件所代替标准的历次版本发布情况为：

——YS/T 514.6-2006，YS/T 514.6-2009

引 言

高钛渣和金红石是钛产业链的核心原料，最大用途是生产钛白粉（占 60%以上），广泛用于涂料、塑料、造纸等领域；其次经氯化法可制海绵钛，进而加工为钛合金，用于航空航天、军工、医疗、化工等高端领域；此外还用于电焊条药皮、光触媒、光学元件等。是连接基础化工与高端制造的关键矿物。。

在广泛开展企业需求调研的基础上，对 YS/T 514《高钛渣、金红石化学分析方法》系列标准优化整合，由十个部分构成。

- 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 重铬酸钾容量法；
- 第 3 部分：硫量的测定 高频红外线吸收法；
- 第 4 部分：二氧化硅量的测定 称量法、硅钼蓝分光光度法；
- 第 5 部分：氧化铝量测定 EDTA 容量法；
- 第 6 部分：多元素含量的测定 X 射线荧光光谱法；
- 第 7 部分：氧化钙、氧化镁量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 8 部分：磷量的测定 钼钼蓝分光光度法；
- 第 9 部分：杂质成分含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱仪法；
- 第 10 部分：碳量的测定 高频感应炉燃烧后红外线吸收法。

本文件旨在提高检测效率，降低检测成本，具有操作简单、测定结果精密度好、结果准确等优点。

高钛渣、金红石化学分析方法

第6部分：多元素含量的测定

X 射线荧光光谱法

1 范围

本文件描述了高钛渣、金红石中二氧化钛、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含量的测定方法。

本文件适用于高钛渣、金红石中二氧化钛、氧化钙、氧化镁、一氧化锰、五氧化二磷、铁、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。测定范围如表1：

表1 测定范围

元素	质量分数/ %	元素	质量分数/ %
TiO ₂	>55.00%	Fe	0.10~10.00%
CaO	0.010~5.00%	MgO	0.010~8.00%
MnO	0.010~5.00%	Al ₂ O ₃	0.10~5.00%
SiO ₂	0.10~8.00%	ZrO ₂	0.010~5.00%
P ₂ O ₅	0.005~1.00%	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	0.010~1.50%	/	/

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

GB/T 15000.3 标准样品工作导则 第3部分：标准样品 定值和均匀性与稳定性评估

GB/T 16597 冶金产品分析方法 X射线荧光光谱法通则

JJF 2251 波长色散 X射线荧光光谱仪校准规范

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 高纯氧化钙：纯度 $\geq 99.99\%$ 。使用前在 1000℃ 下煅烧 1 h，稍冷后置于干燥器中冷却备用。

5.6 高纯氧化镁：纯度 $\geq 99.99\%$ 。使用前在 1000℃ 下煅烧 1 h，稍冷后置于干燥器中冷却备用。

5.7 高纯二氧化锰：纯度 $\geq 99.99\%$ 。使用前在 1000℃ 下煅烧 1 h，稍冷后置于干燥器中冷却备用。

5.8 高纯二氧化锆：纯度 $\geq 99.99\%$ 。使用前在 1000℃ 下煅烧 1 h，稍冷后置于干燥器中冷却备用。

5.9 高纯三氧化二铝：纯度 $\geq 99.99\%$ 。使用前在 1000℃ 下煅烧 1 h，稍冷后置于干燥器中冷却备用。

5.10 高纯二氧化硅：纯度 $\geq 99.99\%$ 。使用前在 1000℃ 下煅烧 1 h，稍冷后置于干燥器中冷却备用。

5.11 高纯五氧化二钒：纯度 $\geq 99.99\%$ 。使用前在 400℃ 下煅烧 1 h，稍冷后置于干燥器中冷却备用。

5.12 高纯五氧化二铌：纯度 $\geq 99.99\%$ 。使用前在 1000℃ 下煅烧 1 h，稍冷后置于干燥器中冷却备用。

5.13 高纯二氧化锡：纯度 $\geq 99.99\%$ 。使用前在 1000℃ 下煅烧 1 h，稍冷后置于干燥器中冷却备用。

5.14 磷酸二氢钾基准试剂 (KH_2PO_4)：纯度 $\geq 99.95\%$ 。使用前在 105℃ 下煅烧 1 h，稍冷后置于干

燥器中冷却备用。

5.15 高纯三氧化二铬：纯度 $\geq 99.99\%$ 。使用前在1000℃下煅烧1 h，稍冷后置于干燥器中冷却备用。

5.16 高纯三氧化二铁：纯度 $\geq 99.99\%$ 。使用前在1000℃下煅烧1 h，稍冷后置于干燥器中冷却备用。

5.17 高纯二氧化钛：纯度 $\geq 99.99\%$ 。使用前在1000℃下煅烧1 h，稍冷后置于干燥器中冷却备用。

5.18 干燥剂：干燥剂应是新近再生的，自身指示的硅胶。

5.19 高钛渣、金红石系列实物标准样品：用于绘制校准曲线和质量控制，所选标准样品应符合 GB/T 15000.3 的要求，各分析元素含量应覆盖分析范围并有适当的梯度。

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 JJF 2251 规定。

6.2 熔样炉：最高工作温度应至少达 1100℃，且控温精度 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。

6.3 高温炉：最高工作温度应至少达 1000℃，且控温精度 $\pm 10^\circ\text{C}$ 。

6.4 铂-金合金坩埚（95%铂+5%金）：坩埚底部的厚度应不小于 1 mm，防止加热后变形。对于直接成型的坩埚应有平整的底部。

6.5 铂-金合金模具（95%铂+5%金）：铸模材料厚度约 1 mm，防止加热后变形，模具的底部应保持平整。

6.6 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 试样玻璃片制备

8.3.1.1 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）放入已升温至 600℃ 的高温炉（6.3）中预氧化 10min，取下坩埚冷却。

8.3.1.2 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），将坩埚转移至熔样炉（6.2）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。

8.3.1.3 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。

8.3.2 校准玻璃片制备

取适量高纯氧化钙（5.5）、高纯氧化镁（5.6）、高纯二氧化锰（5.7）、高纯二氧化锆（5.8）、高纯三氧化二铝（5.9）、高纯二氧化硅（5.10）、高纯五氧化二钒（5.11）、高纯五氧化二铌（5.12）、高纯二氧化锡（5.13）、磷酸二氢钾基准试剂（5.14）、高纯三氧化二铬（5.15）、高纯三氧化二铁（5.16）和高纯二氧化钛（5.17）制作校准样品，或取适量高钛渣、金红石标准样品（5.19），按照 8.3.1 进行操作。推荐的标准样品取样量及校准玻璃片中元素的设计浓度见附录 A 中 A.1-A.3。

8.4 测量

8.4.1 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，所有玻璃样片的分析条件应保持一致。参考测量条件见附录 B。

8.4.2 校准曲线的绘制

选用8.3.2中制备的校准玻璃片，按照8.4.1推荐的分析条件测定，绘制校准曲线。

8.4.3 校正曲线的确认

按照选定的测量条件，用X射线荧光仪测量与试样物理形态相似和化学成分相近的标准物质/标准样品，这些标准样品不能用于制作校正曲线，且至少覆盖每个元素校正范围的低、中、高点。以公式

(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。

$$|\bar{x} - \mu_0| \leq \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R^2 - r^2 \frac{(n-1)}{n} + 8 \times \frac{S^2}{N}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$\bar{x}$ —标准物质/标准样品中分析成分测量的平均值，以%表示；

μ_0 —标准物质/标准样品中分析成分的标准值，以%表示；

r —精密度共同试验确定的重复性限，以%表示；

R —精密度共同试验确定的再现性限，以%表示；

n —标准物质/标准样品的重复测定次数；

S —标准物质/标准样品中分析成分定值的标准偏差，以%表示；

N —标准物质/标准样品定值实验室个数。

8.4.4 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。

8.4.5 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。

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)

校准曲线的设计含量及对应的配制方案

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	0.7813	0.1000 (CaO)	5.5
MgO	0.7813	0.1000 (MgO)	5.6
MnO	0.7650	0.1200 (MnO ₂)	5.7
ZrO ₂	0.7813	0.1000 (ZrO ₂)	5.8
Al ₂ O ₃	5.4688	0.7000 (Al ₂ O ₃)	5.9
SiO ₂	5.4688	0.7000 (SiO ₂)	5.10
V ₂ O ₅	0.7813	0.1000 (V ₂ O ₅)	5.11
Nb ₂ O ₅	0.7813	0.1000 (Nb ₂ O ₅)	5.12
SnO ₂	0.7813	0.1000 (SnO ₂)	5.13
P ₂ O ₅	0.7335	0.180 (KH ₂ PO ₄)	5.14
Cr ₂ O ₃	0.7813	0.1000 (Cr ₂ O ₃)	5.15
Fe	2.1856	0.4000 (Fe ₂ O ₃)	5.16
TiO ₂	78.1250	10.0000 (TiO ₂)	5.17

A.2 校准曲线的样品绘制

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8.3.1制备玻璃片。

表A.2校准曲线样品配制

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 (A.1)、0.0100g Fe ₂ O ₃ (5.16) 和0.6800g TiO ₂ (5.17) 混合。	7.0000
校准2	分别称取0.0500 g合成校准样品 (A.1)、0.0400gSiO ₂ (5.10) 和0.6100g TiO ₂ (5.17) 混合。	7.0000

校准3	称取0.1000 g合成校准样品 (A.1)、0.0200g ZrO ₂ (5.8)、0.0500g Fe ₂ O ₃ (5.16) 和0.6000g TiO ₂ (5.17) 混合。	6.9300
校准4	分别称取0.3000 g合成校准样品 (A.1)、0.0100g CaO (5.5)、0.0150g MgO (5.6)、0.0150g MnO ₂ (5.6)、0.0100g ZrO ₂ (5.8) 和0.3500g TiO ₂ (5.17) 混合。	7.0000
校准5	分别称取0.5000 g合成校准样品 (A.1)、0.0270g MgO (5.6)、0.0380g MnO ₂ (5.6)、0.0300g SiO ₂ (5.10)、0.0100g V ₂ O ₅ (5.11)、0.0100g KH ₂ PO ₄ (5.14) 和0.0850g Fe ₂ O ₃ (5.16) 混合。	7.0000
校准6	称取0.7000 g合成校准样品 (A.1)。	7.0000
校准7	分别称取0.0500 g合成校准样品 (A.1)、0.0530g MgO (5.6)、0.0340g ZrO 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)、0.0130g Cr ₂ O ₃ (5.15)、0.0600g Fe ₂ O ₃ (5.16) 和0.3100g TiO ₂ (5.17) 混合。	7.0000

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	0.0112	0.0112	0.0109	0.0112	0.0781	0.0781	0.0112	0.0112	0.0112	0.0105	0.0112	1.1553	98.2589
校准2	0.0558	0.0558	0.0546	0.0558	0.3906	6.1049	0.0558	0.0558	0.0558	0.0524	0.0558	0.1561	92.7232
校准3	0.1116	0.1116	0.1093	2.9688	0.7813	0.7813	0.1116	0.1116	0.1116	0.1048	0.1116	5.3079	86.8304
校准4	1.7634	2.4777	2.0739	1.7634	2.3438	2.3438	0.3348	0.3348	0.3348	0.3143	0.3348	0.9367	83.4821
校准5	4.8438	4.4152	4.9761	0.5580	3.9063	8.1920	1.9866	0.5580	0.5580	1.2690	0.5580	10.0539	55.8036
校准6	0.7813	0.7813	0.7650	0.7813	5.4688	5.4688	0.7813	0.7813	0.7813	0.7335	0.7813	2.1856	78.1250
校准7	0.2232	7.7946	0.2186	5.0804	1.5625	1.5625	1.6518	1.6518	1.6518	0.2096	2.0804	6.6193	66.6071

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 滤光片、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	分析线	晶体	准直器 (μm)	探测器	电压 (kv)	电流 (mA)	峰位 (2θ) $^{\circ}$	背景	PHD 范围
Ti	K α -HR	LiF200	0.23	Flow	50	10	86.170	—	50–150
Mg	K α -HS	XS-55	0.46	Flow	30	100	20.022	—	40–160
Ca	K α -HS	LiF200	0.46	Flow	50	60	113.137	—	50–150
V	K α -HR	LiF200	0.23	Flow	50	60	76.965	20	50–150
Cr	K α -HS	LiF200	0.46	Scint	60	50	69.373	16	50–150
Mn	K α -HS	LiF200	0.46	Scint	60	50	62.992	20	50–150
Fe	K α -HS	LiF200	0.46	Scint	60	50	57.546	—	40–250
Al	K α -HS	PET	0.46	Flow	30	100	144.614	—	50–150
Si	K α -HS	PET	0.46	Flow	30	100	109.002	—	50–150
P	K α -HS	PET	0.46	Flow	30	100	89.394	—	50–150
Zr	K α -HS	LiF200	0.23	Scint	60	10	22.552	—	50–150
Sn	K α -HS	LiF200	0.46	Flow	50	60	126.806	40	50–150
Nb	K α -HS	LiF200	0.23	Scint	60	50	21.391	20	50–150