

中华人民共和国国家标准

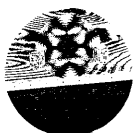
GB/T 6609.30—2009

氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第 30 部分：X 射线荧光光谱法 测定微量元素含量

Chemical analysis methods and
determination of physical performance of alumina—
Part 30: X-ray fluorescence spectrometric method
for the determination content of trace elements

2009-04-15 发布

2010-02-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

GB/T 6609《氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法》共分为 37 部分：

- 第 1 部分：电感耦合等离子体原子发射光谱法测定微量元素含量；
- 第 2 部分：300 °C 和 1 000 °C 质量损失的测定；
- 第 3 部分：钼蓝光度法测定二氧化硅含量；
- 第 4 部分：邻二氮杂菲光度法测定三氧化二铁含量；
- 第 5 部分：氧化钠含量的测定；
- 第 6 部分：火焰光度法测定氧化钾含量；
- 第 7 部分：二安替吡啉甲烷光度法测定二氧化钛含量；
- 第 8 部分：二苯基碳酰二肼光度法测定三氧化二铬含量；
- 第 9 部分：新亚铜灵光度法测定氧化铜含量；
- 第 10 部分：苯甲酰苯基羟胺萃取光度法测定五氧化二钒含量；
- 第 11 部分：火焰原子吸收光谱法测定一氧化锰含量；
- 第 12 部分：火焰原子吸收光谱法测定氧化锌含量；
- 第 13 部分：火焰原子吸收光谱法测定氧化钙含量；
- 第 14 部分：镧-茜素络合酮分光光度法测定氟含量；
- 第 15 部分：硫氰酸铁光度法测定氯含量；
- 第 16 部分：姜黄素分光光度法测定三氧化二硼含量；
- 第 17 部分：钼蓝分光光度法测定五氧化二磷含量；
- 第 18 部分：N,N-二甲基对苯二胺分光光度法测定硫酸根含量；
- 第 19 部分：火焰原子吸收光谱法测定氧化锂含量；
- 第 20 部分：火焰原子吸收光谱法测定氧化镁含量；
- 第 21 部分：丁基罗丹明 B 分光光度法测定三氧化二镓含量；
- 第 22 部分：取样；
- 第 23 部分：试样的制备和贮存；
- 第 24 部分：安息角的测定；
- 第 25 部分：松装密度的测定；
- 第 26 部分：有效密度的测定 比重瓶法；
- 第 27 部分：粒度分析 筛分法；
- 第 28 部分：小于 60 μm 的细粉末粒度分布的测定 湿筛法；
- 第 29 部分：吸附指数的测定；
- 第 30 部分：X 射线荧光光谱法测定微量元素含量；
- 第 31 部分：流动角的测定；
- 第 32 部分： α -三氧化二铝含量的测定 X-射线衍射法；
- 第 33 部分：磨损指数的测定；
- 第 34 部分：三氧化二铝含量的计算方法；
- 第 35 部分：比表面积的测定 氮吸附法；
- 第 36 部分：流动时间的测定；
- 第 37 部分：粒度小于 20 μm 颗粒含量的测定。

本部分为 GB/T 6609 的第 30 部分。

本部分修改采用 AS 2879.7—1997《氧化铝 第 7 部分 X 射线荧光光谱法测定元素含量》。与 AS 2879.7—1997 相比,主要修改如下:

- 规范性引用文件中用国家标准及检测规程代替国际标准及国外先进标准;
- 由系列标准样品代替合成标准样品来做校准曲线;
- 根据国内氧化铝样品元素含量,对 AS 2879.7—1997 中部分元素的测量范围做了修改,修改为与各元素的化学分析方法的测量范围一致,并制定了相应的允许差。

本部分附录 A 为资料性附录。

本部分由中国有色金属工业协会提出。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会归口。

本部分负责起草单位:中国铝业股份有限公司郑州研究院、中国有色金属工业标准计量质量研究所。

本部分参加起草单位:中国铝业股份有限公司山东分公司、中国铝业股份有限公司广西分公司、山西鲁能晋北铝业有限责任公司、内蒙古霍煤鸿骏铝电有限责任公司。

本部分主要起草人:张爱芬、张树朝、马慧侠、王云霞、路霞。

本部分主要验证人:李志辉、郑冬陵、钟代果、李玉琳、吴海涛。

氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法

第 30 部分: X 射线荧光光谱法

测定微量元素含量

1 范围

GB/T 6609 的本部分规定了氧化铝中元素含量的测定方法。

本部分适用于采用 X 射线荧光光谱法测定氧化铝中以下元素的含量: 钠、硅、铁、钙、钾、钛、磷、钒、锌、镓(用氧化物表示为 Na_2O 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 K_2O 、 TiO_2 、 P_2O_5 、 V_2O_5 、 ZnO 和 Ga_2O_3)。测定的范围见表 1。

表 1

组分	测量范围/%	组分	测量范围/%
Na_2O	0.10~1.20	TiO_2	0.001 0~0.010
SiO_2	0.005 0~0.30	P_2O_5	0.001 0~0.050
Fe_2O_3	0.005 0~0.10	V_2O_5	0.001 0~0.015
CaO	0.010~0.15	ZnO	0.001 0~0.020
K_2O	0.001 0~0.12	Ga_2O_3	0.001 0~0.060

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 6609 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 6609.22 氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法 取样

GB/T 6609.23 氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法 试样的制备和贮存

JJG 810 波长色散 X 射线荧光光谱仪

3 方法原理

试样用无水四硼酸锂和偏硼酸锂混合熔剂熔融,以消除矿物效应和粒度效应,并铸成适合 X 射线荧光光谱仪测量形状的玻璃片,测量玻璃片中待测元素的荧光 X 射线强度。根据校准曲线或方程来分析,且进行元素间干扰效应校正。校正方程用系列标准样品建立。样品经混合熔剂熔融,氧化铝中杂质元素含量很低,基体影响很小,可以不进行基体校正。用有证标准样品验证。

4 试剂

4.1 熔剂:四硼酸锂和偏硼酸锂混合熔剂 $[\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7(12)+\text{LiBO}_2(22)]$,优级纯。

4.2 脱膜剂:溴化锂饱和溶液或碘化铵溶液(300 g/L)。

4.3 监控样品:监控样品应是稳定的玻璃片,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。

5 仪器

5.1 铂-金合金坩埚(95%Pt+5%Au)。

5.2 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。

注: 熔样器皿和铸型模可合二为一。若试样在坩埚中熔融后直接成型,则要求坩埚底面内壁平整光滑。

5.3 熔样炉:能加热到 1 050 °C~1 250 °C,可以控温的电阻炉或高频感应炉。也可采用自动熔样设备,温度不低于 1 200 °C,且可控制温度,控温精度在±15 °C。

5.4 波长色散 X-射线荧光光谱仪,端窗铑靶 X 射线管。按照 JJG 810—1993 检验仪器的精确性。

6 试样

6.1 按照 GB/T 6609.22 取样,按照 GB/T 6609.23 制取试样。

6.2 试样应预先在 300 °C±10 °C 下干燥 2 h,置于干燥器中冷却至室温。

7 测定步骤

7.1 测定次数

独立地进行两次测定,取其平均值。

7.2 熔剂水分的补偿

熔剂含有一定的水分,应通过以下方法进行补偿:

每千克充分混合的熔剂取 2 份,一份按规定的熔融温度熔融 10 min,一份按规定的熔融时间熔融,取灼烧减量较大者校正熔剂用量。熔剂应密封保存。每周或每千克测定一次灼烧减量。灼烧减量 *L* 以百分数表示,按式(1)计算校正因子 *F*:

$$F = \frac{100}{100 - L} \dots\dots\dots(1)$$

未烧熔剂量 = *F* × 规定的混合熔剂量。

注: 如测定的灼烧减量 ≤ 0.5% 时,也可不补偿。

7.3 校正试验

随同试样分析同类型的标准样品。

7.4 试样片的制备

7.4.1 混合:根据测量设备和铸模规格称取适量的四硼酸锂和偏硼酸锂混合熔剂[Li₂B₄O₇(12) + LiBO₂(22)](4.1)和样品(6.2)。混合熔剂和样品比为 1 : 2~1 : 5 均可,放入铂-金合金坩埚内(5.1),搅拌均匀。加入 3 滴脱膜剂(4.2)。

7.4.2 熔融:将混合试样(7.4.1)放入熔样炉(5.3)在 1 100 °C 下熔融 15 min,熔融过程要转动坩埚,使粘在坩埚壁上的小熔珠和样品进入熔融体中。每隔一定时间,熔样炉(5.3)自动摇动坩埚,将气泡赶尽,并使熔融物混匀。

7.4.3 浇铸:将熔融试样(7.4.2)在铸模(5.2)中浇铸成型。将坩埚内熔融物倾入已加热至 800 °C 以上的铸模中。将铸模移离火焰,冷却。已成型的玻璃圆片与铸模剥离。试样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。

7.4.4 样片的保存:熔融好的样片应该不结晶,不裂化,没有气泡。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,避免 X 射线测量面的沾污。

7.5 校正

7.5.1 背景校正:对于常量元素可选择测量一个或两个背景。

7.5.2 仪器漂移校正:通过测量监控样品校正仪器漂移。

7.5.3 校准曲线的绘制

7.5.3.1 标准试样片的制备:选择氧化铝标准样品作为标准样品绘制校准曲线,每个元素都应有一个具有足够的含量范围又有一定梯度的标准系列。如上述标样不能满足时,应加配适当人工配制校准样品补充之。制备过程按 7.4.1~7.4.4 进行。

7.5.3.2 校正与校准:Ti K_{β} 对 V K_{α} 重叠,V K_{β} 对 Cr K_{α} 重叠,可分别用其强度进行校正,其他元素不存在谱线干扰。样品经混合熔剂熔融,氧化铝中杂质元素含量很低,基体影响很小,可以不进行基体校正。

7.6 光谱测量

7.6.1 将 X 射线荧光光谱仪(5.4)预热使其稳定。根据 X 射线管型号调节管电压和管电流。根据 X 射线荧光光谱仪的型号选定工作参数(参见附录 A)。

7.6.2 测量监控样品:设置监控样品名,测量监控样品中分析元素的 X 射线强度。监控样品中分析元素的参考强度必须与标准样品在同一次开机中测量,以保证漂移校正的有效性。

7.6.3 测量标准样品:输入标准样品名,测量标准样品中分析元素的 X 射线强度。

7.6.4 测量未知样品:启动定量分析程序,测量监控样品,进行仪器漂移校正。测量与未知样品同批制备标准样品。标准样品中各元素的分析结果要满足表 2 规定的重复性要求。输入未知样品名,测量未知样品。

8 分析结果的计算

测量标准样品的 X 射线强度,得到强度与浓度的二次方程或一次方程。二次方程式可通过最小二乘法计算。求出校准曲线常数 a 、 b 、 c 和谱线重叠校正系数 β_k ,并保存在计算机的定量分析软件中。根据未知样品的 X 射线测量强度,由计算机软件按照式(2)计算含量并自动打印出测量结果。

$$w_i = aI_i^2 + bI_i + c \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

w_i ——试样中元素 i 的含量;

I_i ——元素 i 的 X 射线强度;

a 、 b 、 c ——校正曲线常数。

9 精密度

9.1 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求得。

9.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 3 所列允许差。

10 质量保证与控制

应用标准样品或监控样品,使用时至少每半年校核一次本方法标准的有效性,当过程失控时,应找出原因,纠正错误后,重新进行校核。

表 2

组分	含量/%	重复性限(r)/%	组分	含量/%	重复性限(r)/%
Na ₂ O	0.31	0.006 2	TiO ₂	0.000 68	0.000 48
	0.50	0.011		0.002 8	0.000 71
	0.67	0.020		—	—
SiO ₂	0.018	0.002 9	P ₂ O ₅	0.000 71	0.000 45
	0.042	0.006 1		0.003 1	0.001 1
	0.10	0.007 7		—	—
Fe ₂ O ₃	0.004 9	0.000 85	V ₂ O ₅	0.000 38	0.000 51
	0.012	0.001 4		0.001 6	0.000 74
	0.053	0.006 3		—	—
CaO	0.038	0.001 8	ZnO	0.001 1	0.000 24
	0.076	0.003 2		0.002 9	0.000 16
	0.11	0.003 4		0.004 9	0.000 23
K ₂ O	0.006 4	0.000 79	Ga ₂ O ₃	0.011	0.000 26
	0.031	0.001 7		0.015	0.000 65
	0.070	0.002 7		0.018	0.000 74

表 3

组分	含量/%	允许差/%	组分	含量/%	允许差/%
Na ₂ O ^a	0.10~1.20	0.052 1C+0.005	TiO ₂	0.001 0~0.010	0.001 3
SiO ₂	0.005 0~0.050	0.008 0	P ₂ O ₅	0.001 0~0.050	0.000 90
	>0.050~0.15	0.012	Ga ₂ O ₃	0.001 0~0.020	0.002 0
	>0.15~0.30	0.016		>0.020~0.060	0.003 0
Fe ₂ O ₃	0.005 0~0.015	0.004 0	V ₂ O ₅	0.001 0~0.005 0	0.001 0
	>0.015~0.060	0.006 0		>0.005 0~0.010	0.001 5
	>0.060~0.10	0.010		>0.010~0.015	0.002 0
CaO	0.010~0.030	0.006 0	ZnO	0.001 0~0.007 5	0.001 0
	>0.030~0.10	0.015		>0.007 5~0.010	0.001 6
	>0.10~0.15	0.030		>0.010~0.020	0.002 2
K ₂ O	0.001 0~0.012	0.001 0	—		
	>0.012~0.050	0.006 0			
	>0.050~0.12	0.012			

^a C 是样品的氧化钠的平均含量(质量分数)。

附 录 A
(资料性附录)
X 射线荧光光谱仪工作参数

根据设备,在真空条件下,各元素测量条件见表 A.1。

表 A.1

分析线	准直器	探测器	晶体	2θ 角/(°)
Na $K\alpha$	粗	Flow	PX1 或 TIAP	28 或 55
Si $K\alpha$	粗	Flow	PET(PE)	109
Fe $K\alpha$	粗	Duplex 或 Flow	PX10 或 LiF200	57
Ca $K\alpha$	粗	Flow	PX10 或 LiF200	113
K $K\alpha$	粗	Flow	LiF200	137
Ti $K\alpha$	粗或细	Flow	LiF200	86
P $K\alpha$	粗	Flow	Ge111	141
V $K\alpha$	粗	Flow	LiF200	77
Zn $K\alpha$	粗	Flow	LiF200	42
Ga $K\alpha$	粗	Flow	LiF200	39

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法
第 30 部分:X 射线荧光光谱法
测定微量元素含量
GB/T 6609.30—2009

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街 16 号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

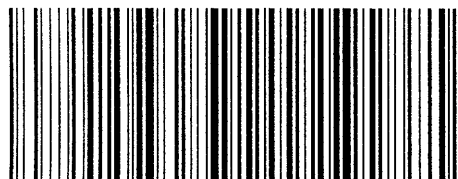
开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 13 千字
2009 年 7 月第一版 2009 年 7 月第一次印刷

*

书号:155066·1-37783 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68533533



GB/T 6609.30-2009