

## 中华人民共和国海关行业标准

HS/T 52—2016

---

### 含氧化镁系列矿产品的 X 荧光 定量分析方法

X-ray fluorescence spectrometric analysis of MgO minerals

2016-02-29 发布

2016-03-01 实施

---

中华人民共和国海关总署 发布

## 前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009、HS/T 1-2011和HS/T 39-2013的编制规则起草。

本标准由中华人民共和国海关总署关税征管司提出。

本标准由中华人民共和国海关总署政策法规司归口。

本标准起草单位：中华人民共和国大连海关，中华人民共和国辽宁出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：李福念、尹兵、林治锋、于萌炎、邹存武、盛向军、陈欣。

# 含氧化镁系列矿产品的 X 荧光定量分析方法

## 1 范围

本标准规定了 X 荧光定量分析方法测定含氧化镁系列矿产品中氧化镁含量的仪器、试样制备、测定步骤及结果处理。

本标准适用于含氧化镁系列矿产品中氧化镁含量的测定，氧化镁含量范围为 60%~99%。

测定范围见附录 A。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 6900—2006 铝硅系耐火材料化学分析方法 灼烧失量的测定

GB/T 16597—1996 冶金产品分析方法 X 射线荧光光谱法通则

## 3 原理

采用无水四硼酸锂熔样、KI 脱膜剂脱膜制片方法制成玻璃熔片。测量出待测元素的分析线 X 射线荧光强度，根据待测元素的 X 射线荧光强度与待测元素含量之间的定量关系，选用回归方法及经验系数校正方式数学校正模型，计算出待测元素的含量。

## 4 试剂与材料

4.1 无水四硼酸锂荧光专用试剂。

4.2 碘化钾溶液（100 mg/mL）。

4.3 氩甲烷气体（10%甲烷+90%氩气）。

4.4 铂黄金坩埚（Pt95%+Au5%）

## 5 仪器设备

5.1 波长色散 X 射线荧光光谱仪并配套计算机：仪器的组成及性能应符合 GB/T 16597—1996 的规定。

5.2 高频电感熔样机：最高使用温度 $\geq 1150$  °C。

5.3 自动控温烘箱。

5.4 高温炉：最高使用温度 $\geq 1100$  °C，且能自动控温的箱式电炉。

5.5 干燥器。

5.6 标准筛：孔径 75  $\mu\text{m}$ 。

## 6 试验方法

### 6.1 测定数量

同一试料，在同一实验室，应由同一操作者在不同时间内进行 2 次测定。

### 6.2 试料片的制备

已磨细通过筛孔径 75  $\mu\text{m}$ （相当 200 目）的样品，在烘箱中 105~110 °C 下烘 2 h~4 h，存于干燥器，冷却至室温。按照 GB/T 6900—2006 方法测定得到烧失量（以下简称为 LOI），然后将测完 LOI 的样品保存于干燥器中待测。

称取样品0.4 g (精确到0.0001 g), 加无水四硼酸锂4 g (精确至0.001 g), 于铂黄金坩埚中, 用牛角勺末端轻轻混匀, 滴加3滴碘化钾 (约加入20 mg的碘化钾) 溶液于熔样机上熔融4 min, 摇动数次, 赶走气泡。水平放置坩埚, 冷却后自然剥落。样片应避免玷污, 保存于干燥器中待测。

### 6.3 标准试料片, 标准化试料片的制备

标准试料由多个标准样品, 按 (6.2) 方法, 灼烧后保存于干燥器中。为了扩大测量范围, 采用互配方式, 然后按 (6.2) 方法制取标准试料片及标准化试料片。标准化试料片用于校正仪器漂移。选择各元素含量适中的标准试料片作标准化试料片。

标准试料中各元素氧化物含量范围列入表 A.2。

### 6.4 分析条件

X 光管激发电压 60 kV, 电流 60 mA, 光栏 30 mm, 粗狭缝, 无滤光膜, 衰减设 1/1, 峰位测量时间为 40 s, 背景测量时间为 20 s, 氩甲烷气体 50 mL/min, 真空电路。仪器其他测量条件见附录 B 中表 B.1。或者对于使用较先进仪器者, 上述条件按照仪器厂家的优化方法选择。

### 6.5 背景校正

采用 2 点法扣除背景。

$$I_n = I_P - \frac{I_{B1} \times B_2 - I_{B2} \times B_1}{B_1 - B_2} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:  $I_n$  ——扣除背景后的净强度;

$I_P$  ——峰位置总强度;

$I_{B1}$ 、 $I_{B2}$  ——分别为背景 1、2 的 X 射线荧光强度;

$B_1$ 、 $B_2$  ——分别为背景 1、2 的  $2\theta$  角与峰位置  $2\theta$  角差。

### 6.6 回归分析

将测得的标准试料片中各元素分析线的净强度对相应标准试料各元素含量按式 (2) 进行回归, 求得工作曲线常数  $b$ 、 $c$ , 存入计算机。

$$X_i = b \times I_i + c \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:  $X_i$  ——分析元素  $i$  未校正含量;

$I_i$  ——分析元素  $i$  荧光净强度;

$b$ 、 $c$  ——工作曲线常数。

然后根据 Lachance/Traill 模式 (3), 回归求出相应的吸收增强影响系数 ( $A_{ij}$ ), 存入计算机。

$$W_j = X_j \left( 1 + \sum A_{ij} F_j \right) \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:  $W_j$  ——分析元素  $i$  的校正定量值;

$F_j$  ——共存元素  $j$  含量或 X 射线荧光强度;

$A_{ij}$  ——共存元素  $j$  对分析元素  $i$  的吸收增强影响系数。

### 6.7 测定

每次开机稳定 1h, 使用仪器标准化试料片做仪器漂移校正, 然后测量试料片。用式 (2)、式 (3) 计算出未知元素的含量。

## 7 分析结果的计算与表述

所有元素含量都用相应氧化物的百分含量表示, 并经 LOI 校正系数求得试样中各元素含量:

$$K = (100 - LOI) / 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$W'_j = W_j \times K \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:  $K$  ——LOI 校正系数;

$W'_j$  ——待测试样中 MgO、SiO<sub>2</sub>、CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 最终定量分析值。

MgO 定量值由两种方式根据基体复杂情况选择。

第一种，对于基体简单，而除测定杂质外，其余微量杂质的和小于 0.1% 的出口含氧化镁系列的矿产品的检验，采用差减法由式 (6) 计算：

$$W'(\text{MgO}) = 100 - [W'(\text{SiO}_2) + W'(\text{CaO}) + W'(\text{Fe}_2\text{O}_3) + W'(\text{Al}_2\text{O}_3) + \text{LOI}] \quad \dots\dots (6)$$

第二种，对于基体复杂，MgO 采用直接测定法，按照 (5) 式校正后获得 MgO 荧光测定值。

所有结果保留至小数第二位。

两次测定的结果取平均值作为最终结果。

## 8 精密度

本标准的精密度数据经过多样品，多次测试获得。精密度数据见表 A.3 和表 A.4。

如果两个独立测试结果之间的差值超过了表 A.4 中所列的重现性数值，则认为这两个结果是可疑的，应重新实验。

附 录 A  
(规范性附录)  
测定范围与试验

(测定范围见表 A. 1, 工作曲线范围见表 A. 2, 精密度-重复性试验见表 A. 3, 精密度-重现性试验见表 A. 4, 准确度试验见表 A. 5)

表 A. 1 测定范围

组分	测定范围 (%)
MgO	60.00-99.00
SiO <sub>2</sub>	0.50-7.50
CaO	0.20-10.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.40-11.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20-2.50

表 A. 2 工作曲线范围  
(标准试料中各元素氧化物含量范围)

组分	含量范围 (%)	组分	含量范围 (%)
MgO	62.00-96.05	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.47-7.30
SiO <sub>2</sub>	0.73-5.00	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.21-1.70
CaO	0.19-6.81		

表 A. 3 精密度-重复性试验  
(熔一个样片, 重复 8 次进样, 进行 X 荧光测定试验)

重复 次数	MgO 本法差 减结果	结果 (%)				
		MgO 直测结果	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	67.18	65.17	6.94	1.12	0.30	0.48
2	67.18	65.27	6.95	1.13	0.30	0.48
3	67.19	65.12	6.95	1.12	0.30	0.47
4	67.17	65.19	6.95	1.12	0.30	0.48
5	67.20	65.22	6.93	1.13	0.30	0.48
6	67.18	65.27	6.95	1.13	0.30	0.47
7	67.22	65.23	6.93	1.11	0.30	0.47
8	67.17	65.23	6.95	1.13	0.30	0.48
标准 偏差	0.01685	0.05092	0.009161	0.00744	0	0.005175



表 A.4 精密度-重现性试验  
(同一个样品, 熔 7 个样片, 测其重现性)

重复次数	结果 (%)				
	MgO 直测结果	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	65.72	1.69	7.51	0.95	0.44
2	65.86	1.69	7.53	0.95	0.44
3	65.83	1.68	7.53	0.96	0.44
4	66.53	1.68	7.60	0.96	0.44
5	66.22	1.70	7.56	0.96	0.45
6	66.08	1.69	7.59	0.96	0.44
7	65.89	1.70	7.52	0.95	0.44
标准偏差	0.280561	0.008165	0.035322	0.005345	0.00378

表 A.5 准确度试验  
(取 9 个已经知道准值的样片, 平行两次实验, 取平均值进行比较)

编号	结果 (%)										
	MgO 准 值	MgO 本 法差减 结果	MgO 直 测结果	SiO <sub>2</sub> 准 值	SiO <sub>2</sub> 本法结 果	CaO 准 值	CaO 本 法结果	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 准 值	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 本 法结果	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 准 值	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 本 法结果
709	67.79	67.51	66.92	5.29	5.638	8.96	8.96	0.28	0.31	0.67	0.74
907	63.77	63.85	64.14	5.83	6.04	1.93	1.93	1.16	1.22	1.15	1.15
426	67.78	66.72	66.74	6.65	7.08	1.07	1.43	0.31	0.32	0.39	0.48
506	65.77	66.00	65.81	1.50	1.70	8.11	7.55	0.89	0.95	0.39	0.45
518	60.84	61.56	60.84	7.87	7.98	5.89	6.01	0.48	0.53	0.92	0.99
805	63.77	64.48	64.42	1.50	1.70	8.11	8.12	0.89	0.95	0.39	0.41
421	90.48	90.69	90.34	5.00	4.95	1.61	1.64	1.02	1.02	1.70	1.70
63A	83.04	83.32	83.05	2.01	2.07	6.81	6.78	7.30	7.31	0.69	0.52
380	96.05	95.75	95.47	1.15	1.16	2.03	1.99	0.75	0.75	0.34	0.36

附 录 B  
(资料性附录)  
测量条件表  
(测量条件表见表 B. 1)

B. 1 测量条件表

元素	分析线	分光晶体	2 $\theta$ 角 (度)		探测器	PHA	狭缝	电压	电流
			峰值	背景位移					
Mg	k $\alpha$	TAP	23.4528	2.0994	F-PC	19-78	300	30	120
Si	k $\alpha$	PET	109.1666	2.0224	F-PC	24-78	300	30	120
Ca	k $\alpha$	GE	113.145	-0.8884	F-PC	32-73	150	40	90
Fe	k $\alpha$	LiF(200)	57.5102	-0.5966	SC	15-73	150	60	60
Al	k $\alpha$	PET	144.9594	-1.3584	F-PC	22-78	300	30	120
注：表 B. 1 中的测定条件是 PANNLYTICAL AXIOS II 型仪器，不同的用户建议使用各自最佳测定条件。									

平均真空度为 2-3 Pa，照射直径为 27 mm。



## 附 录 C

### (资料性附录)

#### 镁砂标准曲线校准物质熔片的制备

各取 MgO 含量为 90.48%和 83.04 % 的镁砂标准物质 1.2g, 其余 (MgO 含量为 95.20%, 91.57%, 97.37%) 每个取 1g 置于瓷坩埚中, 1000℃灼烧 2 小时, 拿出稍冷置于干燥器中。

表 C1 中的 1 号, 2 号和 3 号熔片的制备: 称 0.4000g 标样加入 4.000g 无水四硼酸锂, 滴加 10% 的 KI 溶液 3 滴, 于 1200℃熔融 10 分钟制成。每个标样熔 1 个片, 保存在干燥器中待测。

表 C1 中 4 号, 5 号, 6 号熔片的制备: 分别取某一标样, 各自称量 0.31845g, 0.28756g, 0.27406g, 分别加入 4.000g 无水四硼酸锂, 滴加 10% 的 KI 溶液 3 滴, 于 1200℃熔融 10 分钟制成。

表 C1 中 7 号熔片的制备: 取 MgO 含量为 90.48%和 83.04 %标样, 分别称量 0.1000g 和 0.2200g, 各加入 4.000g 无水四硼酸锂, 滴加 10% 的 KI 溶液 3 滴, 于 1200℃熔融 10 分钟制成。

在表 C1 中, 标样 BH0142-1 和 BH0116-3A 的 LOI 为零, 所以灼烧后的样品中的元素含量不变。而 N1 和 N2 的标样的 LOI 不为零, 在 1000℃灼烧 2 小时后, 样品中各个元素含量会由于失去 LOI 而升高, 具体的校正方法为:

$$X\% = Y\% \div \frac{(100 - LOI)}{100} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中 X%: LOI 失去后的标准样品中各元素值

Y%: LOI 失去前的标准样品中各元素值

表 C.1 用于制备标准曲线的熔融片的元素含量

序号	标样号	MgO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LOI (%)
1 号	BH0142-1	90.48%	5.00%	1.61%	1.02%	1.70%	0.00
2 号	BH0116-3A	83.04%	2.01%	6.81%	7.30%	0.69%	0.00
3 号	YSBC1380	96.05% 原值 95.20%	1.15%	2.03%	0.75%	0.34%	0.00
4 号	N1	74.00% 取 92.95% (原值 91.57%) 0.3184g	2.53	1.74	0.58	0.84	0.00
5 号	N2	70.00% 取 98.00% (原值 97.37%) 0.2875g	0.73	0.19	0.47	0.21	0.00
6 号	N3	62.00% 取 90.49% 的 0.2741g	3.43	1.10	0.70	1.16	0.00
7 号	N4	68.29% 取 90.48% 0.1000g (MgO22.6225%) 取 83.04% 0.2200g (MgO45.672%) 两者合配	2.36%	4.15%	4.27%	0.80%	0.00