

中华人民共和国海关行业标准化 指导性技术文件

HS/Z 53-2016

含钒残渣中五氧化二钒含量的测定 X 射线荧光光谱法

Determination of V₂O₅ content in residues containing vanadium

—X-ray fluorescence spectrometry method

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

本指导性技术文件按照GB/T 1.1—2009、HS/T 1—2011和HS/T 39—2013给出的规则起草。

本指导性技术文件由中华人民共和国海关总署关税征管司提出。

本指导性技术文件由中华人民共和国海关总署政策法规司归口。

本指导性技术文件起草单位：中华人民共和国大连海关。

本指导性技术文件主要起草人：林治锋、李福念、董琦、王立鹏、于秋实。

含钒残渣中五氧化二钒含量的测定 X 射线荧光光谱法

1 范围

本指导性技术文件规定了用 X 射线荧光光谱熔融片法测定含钒残渣中五氧化二钒 (V_2O_5) 含量的方法。

本指导性技术文件适用于五氧化二钒 (V_2O_5) 含量 9.9%~47.5% 的含钒残渣。

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 16597—1996 冶金产品分析方法 X射线荧光光谱法通则

3 总则

采用混合熔剂（四硼酸锂+偏硼酸锂+氟化锂+硝酸锂）、 NH_4Br 脱模剂脱模制片方法制成玻璃熔融片。测量出待测元素的X射线荧光强度与待测元素含量之间的定量关系，选用回归方法及数学校正模型，计算出待测元素的含量。本文件符合GB/T 16597的规定。

4 仪器设备与试剂

- 4. 1 X 射线荧光光谱仪（波长色散型），X 射线管功率 3.6 kVA，配套计算机；
- 4. 2 高频电感熔样机；
- 4. 3 天平：感量 0.0001 g；
- 4. 4 烘箱；
- 4. 5 铂黄金坩埚（Pt 95%+Au 5%），铂黄金模具（Pt 95%+Au 5%）；
- 4. 6 氩甲烷气体（10%甲烷+90%氩气）；
- 4. 7 混合熔剂（四硼酸锂：偏硼酸锂：氟化锂：硝酸锂=65：20：10：5），分析纯；
- 4. 8 溴化铵溶液（100 mg/mL），分析纯。

5 测定步骤

5. 1 试样

已磨细通过筛孔径75微米，在(105~110)℃下烘2小时，存于干燥器，冷却至室温。

5. 2 分析步骤

5. 2. 1 测定数量

同一试样，在同一实验室，应由同一操作者在不同时间内进行2~3次测定。

5. 2. 2 试料片的制备

称取试料0.1200 g（精确至0.0001 g），加混合熔剂（4.7）7.0000 g（精确至0.0001 g），于铂黄金坩埚中，用牛角勺末端轻轻混匀，滴加3滴溴化铵（约20 mg）溶液于熔样机上熔融8分钟，旋转摇动，赶走气泡。熔好后倾倒于铂黄金模具中，水平放置，待冷却后自然剥落。样片应避免沾污，保存于干燥器中待测。

5. 2. 3 标准试料片，标准化试料片的制备

标准试料由21个用化学法定值并有一定含量梯度的样品，按（5.1）方法制备，保存于干燥器中。按（5.2.2）方法制取标准试料片和标准化试料片，保存于干燥器中待测。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见表A. 1。

5.3 分析条件

X射线管激发功率3 kVA，无滤光片，峰位测量时间为12 s，氩甲烷气体20 mL/min，真空光路。其他测量条件参见表B. 1。

5.4 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(1)进行回归,求出工作曲线常数 A_0 、 A_1 、 A_2 ,存入计算机。

式中：

X_i ——分析元素*i*未校正含量；

A_0 、 A_1 、 A_2 ——工作曲线常数；

I_i ——分析元素*i*荧光净强度。

然后根据加法强度模型式(2)、加法浓度模型式(3)和乘法浓度模型式(4)对谱线进行修正，修正系数 α 、 β 存入计算机。

$$C_i(\%) = \alpha_0 + \alpha_1 I_i + \alpha_2 I_i^2 + \alpha_3 I_i^3 + \sum_{j=1}^n (\alpha_j I_j + \beta_j I_j^2) \dots \dots \dots \quad (2)$$

式中：

C_i ——分析元素*i*校正含量；

α_0 、 α_1 、 α_2 、 α_3 、 α_j 、 β_j ——校正模型常数；

I_i 、 I_j ——分析元素*i*和重叠元素族荧光净强度。

$$C_i(\%) = \alpha_0 + \alpha_1 I_i + \alpha_2 I_i^2 + \alpha_3 I_i^3 + \sum_{j=1}^n (\alpha_j C_j + \beta_j C_j^2) \dots \dots \dots \quad (3)$$

式中：

C_i ——分析元素*i*校正含量；

α_0 、 α_1 、 α_2 、 α_3 、 α_j 、 β_j ——校正模型常数；

I_i ——分析元素*i*荧光净强度；

C_j —重叠元素族浓度。

$$C_i(\%) = \alpha_0 + \alpha_1 I_i + \alpha_2 I_i^2 + \left(1 + \sum_{j=1}^n (\alpha_j C_j + \beta_j C_j^2) \right) \dots \dots \dots \quad (4)$$

式中：

C_i ——分析元素*i*校正含量；

α_0 、 α_1 、 α_2 、 α_3 、 α_j 、 β_j ——校正模型常数；

I_i ——分析元素*i*荧光净强度；

C_j ——基体干扰元素浓度。

5.5 测定

每次开机稳定1小时，使用标准化试料片做仪器漂移校正，然后测量试料片。用式（1）、式（2）、式（3）、式（4）计算出未知元素的含量。

5.6 分析结果的表述

对于任一试样，五氧化二钒（V₂O₅）含量均需以2~3次重复测定的算术平均值表示其分析结果。

结果报告精确到0.1%。

6 精密度

6.1 重复性

在同一实验室、由同一操作员、用同一仪器、对同一试样，2~3次测定的五氧化二钒（V₂O₅）含量与其算术平均值的绝对差值不超过0.5%。

6.2 再现性

在不同实验室、用同一方法、对同一试样进行测定，2~3次测定的五氧化二钒（V₂O₅）含量与其算术平均值的绝对差值不超过1%。

附录A
(规范性附录)
测定方法的工作参数
(工作曲线范围见表A. 1)

表A. 1 工作曲线范围

组分	含量范围 (%)	组分	含量范围 (%)
Al ₂ O ₃	0.83~70.0	NiO	1.79~7.80
CaO	0.51~16.0	SiO ₂	0.89~16.15
Fe ₂ O ₃	0.80~47.85	V ₂ O ₅	9.9~47.5

附录B
(资料性附录)

测量条件

(待测元素测量条件见表B. 1)

表B. 1 待测元素测量条件

元素	谱线	管压, 管流	晶体	探测器	准直器	PHD	2Theta°
Ca	K _{a1,2}	40 kV, 75 mA	LiF200	FPC	0.6	40~100	113.086
V	K _{a1,2}	50 kV, 60 mA	LiF200	FPC	0.25	40~100	76.933
Fe	K _{a1,2}	50 kV, 60 mA	LiF200	FPC	0.25	40~100	57.518
Ni	K _{a1,2}	60 kV, 50 mA	LiF200	SC	0.25	40~100	48.667
Al	K _{a1,2}	40 kV, 75 mA	PET	FPC	0.6	40~100	144.713
Si	K _{a1,2}	40 kV, 75 mA	PET	FPC	0.6	40~100	109.028