ICS 77.120.99

CCS H 14

**T/HNNMIA**

团 体 标 准

T/HNNMIA XX-202X

钼精矿化学分析方法

钼、铜、铅、钙、三氧化钨、二氧化硅含量的测定

波长色散X-射线荧光光谱法（铌内标法）

202X-XX-XX发布

202X-XX-XX实施

**河南省有色金属行业协会** 发布

Methods for chemical analysis of molybdenum concentrates-

determination of molybdenum,copper,lead,calcium,Tungsten trioxide and silicon dioxide content-

wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (niobium internal standard method)

（报批稿）

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。

本文件由洛阳栾川钼业集团股份有限公司提出。

本文件由河南省有色金属行业协会归口。

本文件起草单位：洛阳栾川钼业集团股份有限公司、栾川县三强钼钨有限公司、栾川县产品质量检验检测中心、栾川龙宇钼业有限公司、洛阳栾川钼业集团冶炼有限责任公司。

本文件主要起草人：曹伟强、刘素娟、姚建斐、贺阁、段亚南、史丽娟、李向楠、谢晓丹、董雪姣、段艳阁、常富强、王留晓、李延槐、李曦阳、陈杰。

钼精矿化学分析方法

钼、铜、铅、钙、三氧化钨、二氧化硅含量的测定

波长色散X-射线荧光光谱法（铌内标法）

1　范围

本文件描述了钼精矿中钼、铜、铅、钙、三氧化钨、二氧化硅含量的测定方法。

本文件适用于钼精矿中钼、铜、铅、钙、三氧化钨、二氧化硅含量的测定，测定范围见表1。

表1 各组分测定范围

|  |  |
| --- | --- |
| 组分 | 测定范围/% |
| Mo | 20.00～56.00 |
| Cu | 0.010～5.00 |
| Pb | 0.020～5.00 |
| Ca | 0.20～4.00 |
| WO3 | 0.010～2.00 |
| SiO2 | 0.20～15.00 |

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](javascript:void(0))

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件：

3.1 内标法 internal standard method

在样品中加入已知量的内标物，在荧光测定过程中，同时测定内标物与待测物的X射线强度值，根据内标法的计算公式求出待测物的含量。

3.2 X射线强度 X-ray intensity

X射线荧光光谱分析中的强度为单位时间内的计数，通常用I表示。

3.3 校准曲线 calibration curve

通过测量一套与试料化学组成，物理化学状态相似的标准系列的X射线强度，将其与相应的元素含量用最小二乘法拟合成的曲线，用以计算在相同的仪器条件下所测未知试料中分析元素的含量。

3.4 校准样品 test portion for calibration curve

用于绘制校准曲线或进行校正的一套已知组成和含量的试料。

1. 原理

试样与混合熔剂[ω（无水四硼酸锂）：ω（偏硼酸锂）=67:33]、五氧化二铌混匀后，先在马弗炉中于650 ℃预氧化，再放入全自动熔样机中于1050 ℃熔融制成玻璃片。用X-射线荧光光谱仪测定，以钼的Lβ1和铌的Lβ1线X-射线强度的比值为纵坐标，钼含量为横坐标绘制校准曲线，计算出待测试样中钼元素的含量；以铜的Kα1,2线、铅的Lα1线、钙的Kβ1,3线、三氧化钨的Lα1线、二氧化硅的Kα1,2线X-射线强度的比值为纵坐标，铜、铅、钙、三氧化钨、二氧化硅含量为横坐标绘制校准曲线，计算出待测元素的含量。

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以上试剂和符合GB/T 6682规定的二级水。

5.1　混合熔剂[ω（无水四硼酸锂）：ω（偏硼酸锂）=67:33]，优级纯。

5.2　五氧化二铌，高纯试剂。

5.3　硝酸锂溶液（500 g/L）。

5.4 溴化铵溶液（300 g/L）。

5.5　钼精矿标准物质：有证标准物质（CRM）或标准物质（RM）。

6　仪器和设备

6.1　波长色散X-射线荧光光谱仪：配有端窗铑靶X-射线管，功率4 KW，符合JJG 810的检定要求。

6.2　全自动熔样机：温度能控制在1050 ℃±20 ℃。

6.3　马弗炉：温度能控制在650 ℃±20 ℃。

6.4　分析天平：感量0.1 mg。

6.5　铂黄坩埚（95%Pt+5%Au）：容积大于30 mL。

6.6　干燥箱：温度能控制在105 ℃±10 ℃。

7　试样

试样粒度小于74μm (200目)，并在干燥箱（6.6）105 ℃±10 ℃干燥2 h，置于干燥器中冷却至室温。

8 测定步骤

1. 8.1　平行测定
2. 独立地进行两次测定，取其平均值。
3. 8.2　样片制备

8.2.1 称取混合熔剂6.0000 g（5.1）、五氧化二铌0.5000 g（5.2）、试样0.5000 g（7），均精确至0.0002 g于不锈钢坩埚或镍坩埚中，用玻璃棒顺时针搅拌混匀后转移至铂黄坩埚中（6.5）。

8.2.2 加入1 mL硝酸锂溶液（5.3），置于650 ℃的高温炉中（6.3），预氧化10 min，取出冷却。

8.2.3 加入0.5 mL溴化铵溶液（5.4），放入全自动熔样机（6.2）于1050 ℃熔融，熔融时间设置为预熔180 s、摇摆600 s、静置10 s，取出冷却成型。

8.2.4 熔融的样片表面应平整、光洁、无气孔。

1. 8.3　校准曲线的绘制
2. 8.3.1 校准样品
3. 校准样品应不少于10个且覆盖各元素的检测范围，按8.2规程制备得到校准样片。
4. 8.3.2 推荐测量条件

测量条件参见表2。

表 2 参考测量条件

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 谱线 | 管压/kV | 管流/mA | 晶体 | 探测器 | 准直器/° | 2*θ* /° | 计时/s |
| Mo | Lβ1 | 50 | 50 | Ge111 | FPC | 1.00 | 104.853 | 12 |
| Nb | Lβ1 | 50 | 50 | Ge111 | FPC | 1.00 | 114.456 | 12 |
| Cu | Kα1,2 | 50 | 50 | LiF（200） | SC | 0.40 | 45.027 | 12 |
| Pb | Lα1 | 50 | 50 | LiF（200） | SC | 0.40 | 33.932 | 12 |
| Ca | Kβ1,3 | 50 | 50 | LiF（200） | FPC | 0.40 | 100.225 | 20 |
| WO3 | Lα1 | 50 | 50 | LiF（200） | SC | 0.40 | 43.018 | 12 |
| SiO2 | Kα1,2 | 50 | 50 | PET | FPC | 0.40 | 109.028 | 12 |

1. 8.3.3 校准曲线

将制备好的校准样片在仪器上依次测定，根据各元素强度与浓度对应关系绘制校准曲线，曲线线性相关系数r≥0.9995。

8.4　样品测定

在波长色散X-射线荧光光谱仪上测量试样样片，按推荐的仪器参数进行测量。

9 分析结果计算

测量校准样片中Mo Lβ1线和Nb Lβ1线的X-射线强度，按式（1）进行回归校正。测量校准样片中Cu Kα1,2线、Pb Lα1线、Ca Kβ1,3线、WO3 Lα1线、SiO2 Kα1,2线的X-射线强度，按式（2）进行回归校正。

 ……………………………………………………（1）

式中：

*CMo——*钼含量，质量分数（%）；

*IMo ——*Mo Lβ1线的X-射线强度；

*INb ——*Nb Lβ1线的X-射线强度；

*a1*，*b1*——工作曲线常数。

 …………………………………………………………………（2）

式中：

*C——*铜、铅、钙 、三氧化钨、二氧化硅含量，质量分数（%）；

*I——*Cu Kα1,2线、Pb Lα1线、Ca Kβ1,3线、WO3 Lα1线、SiO2 Kα1,2线的X-射线强度；

*a2*，*b2*——工作曲线常数。

取两次平行测定结果的算术平均值为最终结果。

数据修约按 GB/T 8170的规定进行。

10　精密度

10.1　重复性

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按照相同的测试方法，并在短时间内对同一试样相互独立进行测试，获得两次独立测试结果的绝对差值应不超过重复性限（r），超过重复性限（r）的情况不超过5%。重复性限（r）见表3，数据采用内插法或外延法获得。

表 3 重复性限（r）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 组分 | ω/% | r /% | 组分 | ω/% | r /% |
| Mo | 22.72 | 0.21 | Ca | 0.23 | 0.03 |
| 31.48 | 0.19 | 0.67 | 0.07 |
| 44.28 | 0.21 | 0.98 | 0.09 |
| 55.73 | 0.19 | 3.82 | 0.11 |
| Cu | 0.012 | 0.003 | WO3 | 0.018 | 0.003 |
| 0.105 | 0.008 | 0.096 | 0.003 |
| 0.938 | 0.022 | 0.776 | 0.017 |
| 4.897 | 0.073 | 1.878 | 0.062 |
| Pb | 0.023 | 0.003 | SiO2 | 0.23 | 0.03 |
| 0.120 | 0.008 | 1.17 | 0.06 |
| 0.950 | 0.008 | 8.95 | 0.13 |
| 4.735 | 0.129 | 14.81 | 0.10 |

10.2　再现性

在不同实验室，由不同操作者使用不同设备，按照相同的测试方法，对同一试样相互独立测试，获得的两次独立测试结果的平均值的绝对差值应不超过再现性限（R），超过再现性限（R）的情况应不超过5%。再现性限（R）按表4，数据采用内插法或外延法获得。

表 4 再现性限（R）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 组分 | ω/% | R/% | 组分 | ω/% | R/% |
| Mo | 22.72 | 0.25 | Ca | 0.23 | 0.04 |
| 31.48 | 0.21 | 0.67 | 0.07 |
| 44.28 | 0.24 | 0.98 | 0.11 |
| 55.73 | 0.27 | 3.82 | 0.12 |
| Cu | 0.012 | 0.003 | WO3 | 0.018 | 0.004 |
| 0.105 | 0.010 | 0.096 | 0.005 |
| 0.938 | 0.033 | 0.776 | 0.035 |
| 4.897 | 0.119 | 1.878 | 0.109 |
| Pb | 0.023 | 0.004 | SiO2 | 0.23 | 0.04 |
| 0.120 | 0.010 | 1.17 | 0.09 |
| 0.950 | 0.068 | 8.95 | 0.15 |
| 4.735 | 0.179 | 14.81 | 0.13 |

11　试验报告

试验报告应包括下列信息：

a）测试实验室名称和地址；

b）试验报告发布日期；

c）试样本身必要的详细说明；

d）分析结果；

e）结果的测定次数；

f）测定过程中存在的任何异常特性和本文中没有规定的可能对试样或标准样品分析结果产生影响的任何操作。

