

团体标准

T/CSTM XXXXX—202X

钙化提钒 第1部分 钒酸钙相的定量检测方法

Vanadium extraction by calcification

Part1: Quantitative detection method of calcium vanadate phase

(征求意见稿)

202X - XX - XX 发布

202X - XX - XX 实施

中关村材料试验技术联盟

目 录

前 言	2
钙化提钒 第 1 部分：钒酸钙相的定量检测方法	3
1 范围	3
2 规范性引用文件	3
3 术语与定义	3
3.1 转炉钒渣 Converter vanadium slag	3
3.2 钙化提钒 Vanadium extraction by calcification	3
3.3 钒酸钙相 Calcium vanadate phase	3
3.4 物相自动定量分析系统 Automatic quantitative analysis system of phase	3
4 一般要求	4
5 样品采集	4
5.1 样片采集	4
6 样品制备	4
6.1 粉末样品制备	4
6.2 物相自动定量分析系统样品制备	4
6.3 物相自动定量分析系统样品导电性处理	4
7 钒酸钙灰度值设置	4
7.1 物相分析系统参数设置	4
7.2 钒酸钙相灰度值确定	4
8 钒酸钙相定量测试步骤	5
8.1 扫描电子显微镜参数设置	5
8.2 物相软件参数设置	5
8.3 数据采集和一般物相数据库的建立	5
8.4 复合型物相数据谱线的处理	5
9 数据校准	6
9.1 物相能谱点成分校准	6
9.2 精密度	6
10 试验报告	6
附 录 A （规范性）	7
附 录 B （规范性）	8
附 录 C	9
附 录 D	10
（资料性）	10
参考文献	10

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》给出的规则起草。

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。

本文件由中国材料与试验团体标准委员会钒钛综合利用领域委员会（CSTM/FC20）提出。

本文件由中国材料与试验团体标准委员会钒钛综合利用领域委员会（CSTM/FC20）归口

钙化提钒 第 1 部分：钒酸钙相的定量检测方法

重要提示——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了钙化提钒工艺中钒酸钙相定量检测方法的一般要求、样品采集、样品制备、钒酸钙灰度值设定、钒酸钙相定量测定步骤、数据校准等内容。

本文件适用于钙化提钒工艺及含钒产品中钒酸钙相的定量检测。

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。

DZ/T 0130.2 地质矿产实验室测试质量管理规范 第2部分：岩石矿物分析试样制备

DZ/T 0130.9 地质矿产实验室测试质量管理规范 第9部分：岩石矿物样品鉴定

DZ/T 0275.3 岩矿鉴定技术规范 第3部分：矿石光片制样

GB/T 42345 钒钛磁铁矿 矿物定量检测方法

3 术语与定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 转炉钒渣 Converter vanadium slag

含钒铁水经转炉选择性氧化，得到作为提钒主要原料的含钒铁尖晶石炉料渣。

3.2 钙化提钒 Vanadium extraction by calcification

转炉钒渣按固定比例配加钙盐，在回转窑内900°C左右进行氧化焙烧，使钒转化为高价钒酸钙，硫酸浸出后钒进入溶液，再用铵盐沉淀得到钒酸铵，最后热解后形成V₂O₅产品。

3.3 钒酸钙相 Calcium vanadate phase

钙化提钒工艺中主要的含钒产物，亦是钙、钒、锰、镁等组分的主要载体，是钒尖晶石氧化分解后与石灰化合后形成的物相，由主相钒酸钙与客相铁板钛矿、氧化铁组成的复合型物相。

3.4 物相自动定量分析系统 Automatic quantitative analysis system of phase

由高分辨率场发射扫描电镜和高通量能谱仪作为硬件系统，配备物相自动定量分析软件形成的物相快速定量检测平台。

4 一般要求

- 4.1 测试机构需具备开展冶金工艺矿物测试的基本条件：
——安装配置常规偏光显微镜和场发射电子显微镜的实验室；
——搭载物相定量分析系统的场发射电子显微镜平台（如 MLA、Maps 等）。
- 4.2 设备和仪器的检定、校准、维护和保养应符合相关要求。

5 样品采集

5.1 样片采集

按照DZ/T 0130.9的规定进行钙化提钒后冶金渣样的采集。

6 样品制备

6.1 粉末样品制备

按照DZ/T 0130.2的规定进行物相分析样片的制备，颗粒尽量均匀一致，逐步破碎，多次过筛，以免产生过细颗粒，严格按照四分法进行缩分取样，所取样品应全部用于制片。

6.2 物相自动定量分析系统样品制备

- 6.2.1 将粉末样品置于特定模具中，选择合适材料对颗粒粉末进行包埋处理，建议选择环氧树脂和乙二胺（质量比5:1）混合溶剂
- 包埋厚度不超过10mm；
 - 包埋后进行抽真空处理，真空度 2×10^{-2} Pa，避免样品内部包裹气泡或者产生矿物偏析。
 - 包埋样品需静置8h冷却凝固。
- 6.2.2 如粉末样品粒度颗粒不均匀或者物相颗粒比重差异较大，则需垂直包埋上表面将其切割成两个对切面，将两个对切面作为新观测面重新包埋。
- 6.2.3 包埋后的样品要经过“三道磨制”和“三道抛光”作业，得到用于分析合格的砂光片，建议选择180[#]、400[#]、800[#]砂纸和9 μ 、3 μ 、1 μ 金刚石抛光液。

6.3 物相自动定量分析系统样品导电性处理

- 6.3.1 用于物相自动定量分析的砂光片样品需要导电性处理，根据样品中所分析矿物的差异选择镀导电碳膜、导电金膜和粘导电胶处理。
- 6.3.2 钙化提钒后冶金渣建议选择导电金膜，镀膜厚度宜为30~40nm。

7 钒酸钙灰度值设置

7.1 物相分析系统参数设置

- 7.1.1 加速电压：打开扫描电子显微镜，将加速电压设置为25kV。
- 7.1.2 束斑设置：将扫描视域移至法拉第杯，调节扫描束斑皮安表电流至10pA，确定最佳束斑值。
- 7.1.3 标样灰度值设置：移动扫描视域至圆形纯金标样，设定其灰度值为250。

7.2 钒酸钙相灰度值确定

- 7.2.1 位置聚焦：对样品颗粒进行聚焦处理，使图像清晰，找到含有钒酸钙位置的颗粒。
- 7.2.2 能谱成分采集：采用大通量能谱仪对所选颗粒进行点成分定量分析，总计数量设定为200万cps，

根据单位时间计数率设置点成分采集时间，确定所选颗粒为钒酸钙相。

7.2.3 颗粒灰度值采集：在物相测量软件中选择“图像标定”，在“灰度直方图状态”中测定该颗粒的灰度值，按照该方法统计50个钒酸钙颗粒的灰度值，记录其最小灰度值和最大灰度值。

7.2.4 图像测量触发设置：在物相测量软件中X射线点阵式扫描中设置灰度值触发条件的上下限为钒酸钙灰度值的上下限。

8 钒酸钙相定量测试步骤

8.1 扫描电子显微镜参数设置

8.1.1 加速电压：根据检测样品中所测定元素的种类选择加速电压，对于钒酸钙的检测宜选择 25kV。

8.1.2 束斑大小：将电镜定位于法拉第杯上，调节电镜束斑大小，直至皮安表显示数字为 10pA，通常选择束斑为 7.40。

8.1.3 工作距离：通过调节样品台 Z 轴，改变物镜极靴与样品表面的垂直距离，保证能谱仪接收到信号

量达到最大值，通常设置为 8.5~10mm。

8.1.4 亮度与对比度：将电镜定位于“Au”标样上，将其置于屏幕中心，打开线扫描模式，并将扫描线置于金标样中心位置，调整最佳亮度和对比度到合适数值。

8.2 物相软件参数设置

8.2.1 测量模式的选择：标准样品形式应为均匀粉末样品，选取 GXMAP 测量模式（点阵式）进行矿物成分采集和定量分析。

8.2.2 图像采集方式选择：根据颗粒大小选择合适放大倍数，保证一帧视域内有 200 颗左右粉末颗粒，通常倍数可设置为 400×、600×、800×等。

8.2.3 图像背底扣除设置：随机拍摄一张样品图片，在图像标定选项中设置扣除背底值为 40，后查看扣除效果。

8.2.4 能谱采集时间设置：将电镜定位于石英标样上，采用能谱对石英进行点成分分析，根据单位时间内石英颗粒表面的计数率，计算能谱仪单点采集耗用时间。

8.2.5 点阵式采集触发条件：选择根据灰度范围判断，触发下限选择钒酸钙灰度的最小值，上限选择钒酸钙灰度的最大值，采集步长设置为 4 像素。

8.3 数据采集和一般物相数据库的建立

8.3.1 数据库比对：物相自动定量分析系统自身包含 200 种天然矿物理论数据库，由于钙化提钒过程渣属于湿法冶金产生的物相，需要人工逐一根据后期实测能谱数据，建立和完善相对应的标准数据库。

8.3.2 数据库建立：测量数据采集完成后，打开测量结果，寻找未知物相，并驱动电镜至该物相的特定位置，在 STD 软件中新建钙化提钒物相数据库，逐一采集相关物相的能谱数据，根据元素含量高低分别命名后存入该新数据库中。

8.4 复合型物相数据谱线的处理

8.4.1 钙化提钒工艺产生的物相多且细，多以两种以上的物相相互固溶和多种超细物相相互包裹的形式存在，因此此类复合型谱线需要人工后期处理。利用图像处理软件中“Mixel”对复合能谱谱线进行分类和定量，将与钒酸钙相互包裹的铁板钛矿、氧化铁和钛辉石，以及与钒酸钙相互固溶的钒酸锰、钒酸铁等数据导出并保存，保存格式见附录 A。

8.4.2 利用图像处理软件中 Mixel 功能将包裹体复合谱峰进行拟合计算，通过调整拟合度值，算出该复合谱线由 A 物相（百分含量）+B 物相（百分含量）包裹情况的实验数据，将合并后的钒酸钙、铁板钛矿、氧化铁和钛辉石等物相检测数据导出并保存，保存格式见附录 B。

8.4.3 利用图像处理软件中 Mixel 功能将固溶体复合谱线进行拟合计算，通过调整拟合度值，算出该复合谱线由 A 物相（百分含量）+B 物相（百分含量）固溶情况的试验数据，将合并后的钒酸钙、钒酸锰、钒酸铁等数据导出并保存，保存格式见附录 B。

9 数据校准

9.1 物相能谱点成分校准

9.1.1 将同一样品中主要物相的微区成分用电子探针进行分析，每种物相的定量分析结果不少于 20 点，求其平均值，对于含量低的物相，为了保证测定结果的准确性，应适当增加测定样品的点数。

9.1.2 用电子探针的分析结果和物相定量分析系统结果进行数据比对，校准数据库中实测物相元素的含量组成数据。

9.2 精密度

精密度试验数据是 2024 年由 5 个实验室对 2 个水平的钒酸钙含量进行共同实验确定，样品信息见附录 B 中表 B.1。各实验室对每个水平的钒酸钙含量在 GB/T 6379.1 规定的重复性条件下测定 3 次，共同试验数据按 GB/T 6379.2 进行统计分析，精密度函数关系式见表 2。

表 2 精密度函数关系式

V ₂ O ₅ （质量分数）/%	重复性限 <i>r</i>	再现性限 <i>R</i>
14.00 ~ 17.00	$r \leq 1.2031$	$R \leq 2.1348$

10 试验报告

试验报告应包括但不限于下列内容：

- a) 实验室名称和地址；
- b) 试验报告发布日期；
- c) 本文件编号；
- d) 样品识别必要的详细说明；
- e) 分析结果；
- f) 结果的测定次数。

附录 A

(规范性)

与钒酸钙呈包裹和固溶形式下定量检测报告

A.1 与钒酸钙呈包裹形式客晶物相检测分析结果报告见表 A.1。

表A.1 与钒酸钙呈包裹形式客晶物相定量检测分析结果

复合谱线	谱线拆分比例							物相含量分配					
	物相总含量	钒酸钙	氧化铁	铁橄榄石	钛辉石	石英	钙长石	钒酸钙	氧化铁	铁橄榄石	钛辉石	石英	钙长石
复合谱线 1													
复合谱线 2													
...													
总计													

A.2 与钒酸钙呈固溶形式客晶物相检测分析结果报告见表 A.2。

表A.2 与钒酸钙呈固溶形式客晶物相定量检测分析结果

复合谱线	物相总含量	谱线拆分比例			物相含量分配		
		钒酸钙	铁板钛矿	氧化铁	钒酸钙	铁板钛矿	氧化铁
复合谱线 1							
复合谱线 2							
...							
总计							

附 录 B
(规范性)
钒酸钙定量检测报告

B.1 钒酸钙相定量检测分析结果报告见表 B.1。

表B.1 钒酸钙相定量检测分析结果

实验室 i	水平 j	
	V ₂ O ₅ =14%	V ₂ O ₅ =17%
1	23.24	27.44
	22.61	27.12
	22.50	26.53
2	22.69	27.34
	23.12	27.98
	22.81	27.66
3	23.51	26.53
	23.11	27.62
	24.01	26.99
4	23.01	27.11
	22.63	26.23
	22.63	26.48
5	24.69	26.99
	24.33	26.58
	24.16	26.43

附录 C

(资料性)

起草单位和主要起草人

本文件起草单位：攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司，中国地质科学院矿产综合利用研究所，广州科学院资源利用与稀土开发研究所，攀西钒钛检验检测院，江西铜业技术研究院有限公司，赛默飞中国实验室。

本文件主要起草人：

史志新，李潇雨，刘力维，李波，高健，钟祥，蒋九阳，高焕香，张达富，黄洁，陈容，张磊

附录 D
(资料性)
参考文献

- [1] YB/T 008 钒渣
- [1] GB/T 17359 微束分析 能谱法定量分析
- [2] DZ/T 0130.2 地质矿产实验室测试质量管理规范 第 2 部分：岩石矿物分析试样制备
- [3] DZ/T 0130 地质矿产实验室测试质量管理规范 第 9 部分：岩石矿物样品鉴定
- [4] DZ/T 0275.1 岩矿鉴定技术规范 第 1 部分：总则及一般规定
- [5] DZ/T 0275.2 岩矿鉴定技术规范 第 2 部分：岩石薄片制样
- [6] DZ/T 0275.3 岩矿鉴定技术规范 第 3 部分：矿石光片制样
- [7] DZ/T 0275.4 岩矿鉴定技术规范 第 4 部分：岩石薄片鉴定
- [8] DZ/T 0275.5 岩矿鉴定技术规范 第 5 部分：矿石光片鉴定
- [9] GB/T 42345 钒钛磁铁矿 矿物定量检测方法
- [10] 任允芙.冶金工艺矿物学[M].冶金工业出版社.1992