



中华人民共和国国家标准

GB/T 30905—2014

无机化工产品 元素含量的测定 X 射线荧光光谱法

Inorganic chemicals for industrial use—Determination of element contents—
X-ray fluorescence analysis

2014-07-08 发布

2014-12-01 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

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
无机化工产品 元素含量的测定
X 射线荧光光谱法
GB/T 30905—2014

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)
网址 www.spc.net.cn
总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946
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 16 千字
2014 年 11 月第一版 2014 年 11 月第一次印刷

*

书号: 155066 • 1-50159 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)68510107

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分会(SAC/TC 63/SC 1)归口。

本标准起草单位:中海油天津化工研究设计院、佛山市质量计量监督检测中心、河南佰利联化学股份有限公司、山东出入境检验检疫局、国家无机盐产品质量监督检验中心。

本标准主要起草人:李霞、曹阳、陈建立、区卓琨、邱素莉、王骏、胡钰。

无机化工产品 元素含量的测定

X 射线荧光光谱法

1 范围

本标准规定了无机化工产品元素含量的测定 X 射线荧光光谱法的术语和定义、方法原理、波长色散 X 射线荧光光谱仪的组成、样品的制备、定量分析、精密度、实验室安全。

本标准适用于波长色散 X 射线荧光光谱仪对无机化工产品中元素含量的测定。可分析从 Be 至 U 之间的元素,分析元素的含量范围为 0.000 1%~100%。

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 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

波长色散 wavelength dispersive

X 射线经分光晶体衍射而发生的空间色散,称晶体色散,也称波长色散。

3.2

荧光 X 射线 fluorescent X-ray

能量高于原子内层电子结合能的高能 X 射线与原子发生碰撞时,将原子内层电子逐出而出现一个空穴,使整个原子体系处于不稳定的激发态,当较外层的电子跃迁至内层空穴,释放的能量不在原子内被吸收,而是以辐射形式放出,便产生荧光 X 射线。

3.3

监控样品 specimen for calibration of instrument

用于校正仪器 X 射线强度漂移的样品,要求其元素分析线有适当的强度并可长期保持稳定。

3.4

标准样品 specimen for calibration curve

用于绘制工作曲线的一套已知组成和含量的样品,应与待测样品在化学组成、物理性质等方面一致。标准样品的浓度应能覆盖定量分析的浓度范围。

3.5

背景 background

叠加在分析线上的连续谱,主要来自样品对入射辐射的散射。

4 方法原理

当 X 射线管产生的 X 射线照射样品时,样品中的各元素被激发而辐射出各自的荧光 X 射线。这束荧光 X 射线通过准直器(狭缝)射向分光晶体,按照布拉格定律($n\lambda = 2d \sin\theta$)产生衍射,使不同波长的荧光 X 射线按波长顺序排列成光谱。不同波长的谱线由探测器在不同的衍射角(2θ)上接收。根据测得谱线的波长识别元素,根据元素特征谱线的强度与该元素的含量相关,求出该元素的含量,即为 X 射线荧光光谱定量分析。

5 波长色散 X 射线荧光光谱仪的组成

5.1 波长色散 X 射线荧光光谱仪结构图

波长色散 X 射线荧光光谱仪由 X 射线发生系统、分析室、色散系统、检测、计数系统以及数据处理系统组成,其各部分构成如图 1 所示。

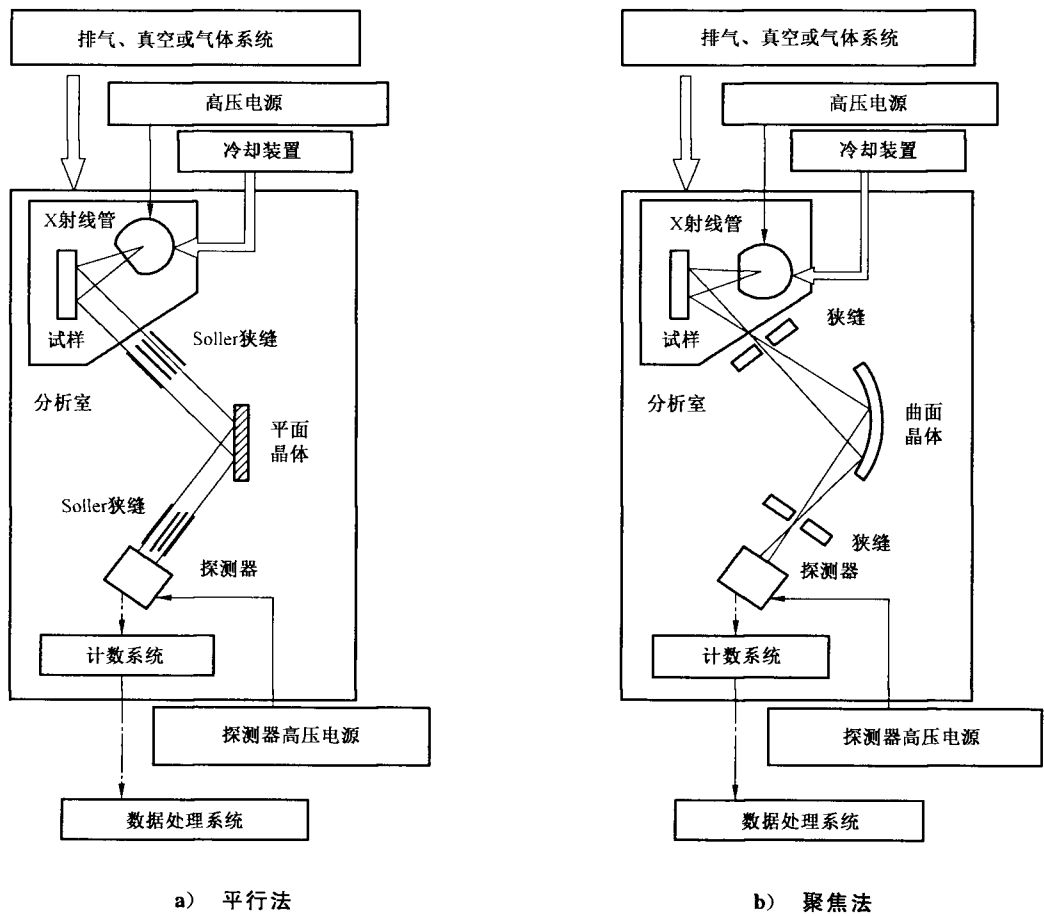


图 1 波长色散 X 射线荧光光谱仪结构图

5.2 X 射线发生系统

5.2.1 X 射线管

当 X 射线管的两极间加上高电压时,发射原级 X 射线,用于激发样品中被测元素的荧光 X 射线。应用具有足够能量和强度的原级 X 射线照射样品时才能得到满足测定所要求的荧光强度。

5.2.2 高压电源

高压电源为 X 射线管提供电压和电流。

5.2.3 控制器

控制 X 射线管的电压和电流。由管电压管电流调节器、管电压管电流稳定器以及安全装置组成。

5.3 分析室

要求样品的照射面与 X 射线管、探测器的距离有良好的再现性,可实现样品旋转。

5.4 色散系统

5.4.1 准直器(Soller 狭缝)

准直器截取发射的 X 射线,使其中基本平行的射线进入分光晶体或探测器。分光晶体与分析样品之间的准直器,为第一狭缝。分光晶体与探测器之间的准直器为第二狭缝。

5.4.2 分光晶体

分光晶体的作用是将样品发出的经过准直器(或狭缝)后的荧光 X 射线束,按不同波长将谱线在空间一一展开,形成衍射波谱。平行法中的分光晶体为平面晶体,聚焦法中的分光晶体为曲面晶体。

5.5 检测、计数系统

5.5.1 探测器

探测器将荧光 X 射线光子能量转变为一定形状和数量的电脉冲,来表征荧光 X 射线的强度。常用的探测器有流气式正比计数管、封闭式正比计数管和闪烁计数管。

5.5.2 前置放大器

放大探测器产生的脉冲信号。

5.5.3 脉冲高度分析器

脉冲高度分析器将分析线脉冲信号从某些干扰线和散射线中甄别出来。

5.5.4 计数器

计数器是对脉冲高度分析器甄别出的 X 射线信号进行计数。

5.6 数据处理系统

采用计算机及其软件对 X 射线强度进行校正并换算成分析元素的含量。

6 样品的制备

6.1 一般规定

本标准所用试剂在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂。

6.2 试剂

- 6.2.1 分散剂:丙酮、无水乙醇等。
- 6.2.2 黏结剂:甲基纤维素、微晶纤维素等。
- 6.2.3 熔剂:四硼酸锂、偏硼酸锂等(优级纯)。
- 6.2.4 脱模剂:碘化铵、溴化锂等。
- 6.2.5 氧化剂:硝酸锂等。

6.3 仪器、设备

- 6.3.1 电热恒温干燥箱。
- 6.3.2 高温炉。
- 6.3.3 粉碎机。
- 6.3.4 压片机及模具。
- 6.3.5 铂-金合金坩埚(95% Pt+5% Au)。
- 6.3.6 铂-金合金铸模(95% Pt+5% Au):坩埚和铸模可合二为一。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。
- 6.3.7 熔样机:自动火焰熔样机或高频电感熔样机。

6.4 样品制备方法

6.4.1 固体样品的制备

6.4.1.1 压片法

将试样烘干或灼烧后,称取一定量的试样,定量加入分散剂或黏结剂(根据不同产品进行选择),并研磨至合适的细度后倒入模具中,在一定的时间和压力下,用压片机加压成具有光洁表面的样片。取出后,可保存于干燥器中待测。按相关产品标准中的规定进行。

6.4.1.2 熔融法

将研磨好的试样与熔剂(必要时加入一定量氧化剂)按一定比例混合,置于铂-金合金坩埚中。于熔样机中熔融,熔融过程中应摇动坩埚将气泡赶尽,并使熔融物混匀。将预先加入脱模剂的熔融体在铂-金合金铸模中浇注成型,制成组分均匀、透明、表面光洁、无瑕疵的玻璃状熔融样片。可保存于干燥器中待测。按相关产品标准中的规定进行。

6.4.2 液体样品的制备

将液体样品直接放在液体样杯中测定。样品应预先进行处理以避免在测定过程中出现挥发、产生气泡、沉淀等现象。当样品中待测元素含量太低时,可滴在滤纸片或薄膜上烘干后待测。或用沉淀法、离子交换法将其富集在滤纸片或薄膜上待测。按相关产品标准中的规定进行。

7 定量分析

7.1 仪器测定条件的选择

7.1.1 分析线

选择强度大、干扰少、背景低的特征谱线作为分析线。

7.1.2 X 射线管的高压和电流

设置的 X 射线管的高压和电流的乘积不能超过仪器给出的总功率。通常测定轻元素时选择小电压、大电流；测定重元素时选择大电压、小电流。

7.1.3 滤光片的选择

滤光片可以消除或降低来自 X 射线管发射的原级 X 射线谱对待测元素的干扰。滤光片的选择参见附录 A。

7.1.4 分光晶体的选择

分光晶体的选择参见附录 A。

7.1.5 准直器的选择

准直器决定探测谱峰的分辨率和灵敏度，准直器的选择参见附录 A。

7.1.6 探测器的选择

闪烁计数器一般用于重元素测定；正比计数器一般用于轻元素测定。

7.1.7 测量时间

测量时间根据测量精密度来确定。

7.1.8 背景的校正

可采用单点法、两点法扣除背景。背景的校正参见附录 B。

7.1.9 光路介质

大气对荧光 X 射线有吸收，X 射线光路应保持在真空条件下。液体样品或未经压制的粉末样品不能在真空条件下测定，应充氦气、氮气来置换分析室内空气。

7.2 漂移校正

X 射线强度会随时间变化，校正这种变化为漂移校正，漂移校正的目的是使工作曲线长期使用。可采用单点校正法或两点校正法。

单点校正法是在建立工作曲线时，测定监控样品相应元素的强度 I_S ，与工作曲线一起保存。测定样品时，对监控样品进行测定，测定相应元素的强度为 I_M ，校正系数 $\alpha = I_S / I_M$ ，测得样品的强度乘以校正系数即为校正后的强度 $I_C = \alpha I$ 。

两点校正法是把工作曲线两端的高强度样品和低强度样品作为监控样品，校正后的 X 射线强度由 α 、 β 两个系数求得。样品校正后的强度 $I_C = \alpha I + \beta$ ； $\alpha = (I_{S2} - I_{S1}) / (I_{M2} - I_{M1})$ ； $\beta = I_{S1} - I_{M1} \times \alpha$ 。当工作曲线浓度范围宽或使用未扣背景的 X 射线强度时，采用此方法。

7.3 工作曲线法

将待测元素具有足够含量范围又有一定梯度的一组标准试样（不少于 5 个），按 6.4 的规定制成标准样品。标准样品应与待测样品在化学组成、物理性质等方面一致。分别测定这组标准样品的 X 射线强度，以待测元素的含量为横坐标，其 X 射线强度为纵坐标，建立工作曲线。工作曲线应在测定前或定期进行校准。

测定待测样品的 X 射线强度,根据测得的 X 射线强度,从工作曲线上查得相应的待测元素的含量,或者用最小二乘法求得强度与含量的二次方程或一次方程,并计算出待测元素含量。当基体存在较严重的元素间吸收增强效应,用适当的数学模型加以校正。

7.4 内标法

将相同量的内标元素分别加到四个(或以上)待测元素的含量已知的并且具有一定梯度的一组试样中,按 6.4 的规定制成标准样品。分别测量标准样品中待测元素与内标元素的 X 射线强度,并求得待测元素与内标元素的 X 射线强度比,用该强度比为纵坐标,待测元素含量为横坐标建立工作曲线。

在待测试样中也加入相同量的同一种内标元素,制成样品,按照同样方法求得 X 射线强度比,从工作曲线查出待测元素的含量,或者用最小二乘法计算出待测元素含量。

此方法适用于易于加入内标元素并且容易混合均匀的样品的测定。内标元素特征线的吸收和增强效应等特性应与待测元素的分析线相似。

7.5 标准加入法

准确称取四个(或以上)等量的试样。其中一个不加待测元素,另外三个(或以上)分别按一定梯度加入不同量的待测元素,按 6.4 的规定制备成标准样品。分别测定它们的 X 射线强度,以 X 射线强度为纵坐标,以加入的待测元素的含量为横坐标建立工作曲线,曲线反向延长线与横坐标轴的相交处,即为待测元素的含量。或者用最小二乘法计算出待测元素含量。此方法要求待测元素含量与 X 射线强度呈线性关系。

7.6 基本参数(FP)法

基本参数法,是用数学理论方法校正基体效应的一种分析方法。以原级 X 射线光谱的分布、质量吸收系数、荧光产额、仪器几何因子等基本参数计算出纯元素分析线的理论强度,应用计算机软件将测得的待测样品的 X 射线强度代入基本参数法数学模型中,用迭代法计算至达到所要求的精度,得到分析元素含量。

8 精密度

按照 GB/T 6379.2 确定。

同一实验室室内重复性精密度可在同一台仪器相同测定条件下,由同一人测定次数不少于 11 次的情况下,确定室内标准偏差和室内重复性。

9 实验室安全

9.1 室内相对湿度应保持在 70% 以下(或按仪器说明书的相关规定)。

9.2 X 射线荧光光谱仪应设有 X 射线防护装置。应按照仪器操作规程进行操作。进行仪器维护工作前应关闭仪器电源。

9.3 X 射线荧光光谱仪应设有保护装置,当管电压、管电流、运动功率超过额定值 5% 时,或无管电压时应能自动切断高压。

9.4 冷却水水质应符合 X 射线管的要求。冷却装置出水口流量、压力、电导值、温度超过规定值时,应能自动切断高压。

9.5 气源与仪器间的距离应符合仪器安装要求。每次将气源连接到仪器时,都应进行漏气检测,并严格遵守有关操作规定。

附录 A
(资料性附录)

滤光片的选择、常用晶体的适用范围、准直器的选择

滤光片的选择、常用晶体的适用范围、准直器的选择见表 A.1～表 A.3。

表 A.1 滤光片的选择

滤光片	作用
Zr 滤片	吸收 Rh 靶的 K 线,用 K 系线分析 Rh、Ru、Pd、Ag、Cd 等元素时效果好
Cu 滤片	降低痕量 Pb、As 等分析时的背景
Ti 滤片	吸收 Rh 靶的 Fe、Cr 杂质线 吸收 Cr 靶的 K 线,分析 Cr、Mn 等元素时效果好
Al 滤片	吸收 Rh 靶的 L 线,用 L 线分析薄样中的 Cd 效果好
Be 滤片	测定液体或粉末样品时,当样品脱落或滴下时可保护光谱仪(如 X 射线管窗口)

表 A.2 常用晶体的适用范围

晶体	2d/nm	适用范围	
		K 系线	L 系线
LiF(200)	0.403	Te -Ni	U-K
LiF(220)	0.285	Te -V	U-La
Ge(111)	0.653	Cl-P	Cd-Zr
InSb(111)	0.748	Si	Nb-Sr
PET(002)	0.874	Cl-Al	Cl-Br
PX1	5.02	Mg-O	—
PX2	12.0	B 和 C	—
PX3	20.0	B	—
PX4	12.0	C(N,O)	—
PX5	11.0	N	—
PX6	30	Be	—
PX9	0.403	Te-K	—
TIAP(100)	2.575	Mg-O	—

表 A.3 准直器的选择

准直器/ μm	L 系谱线	K 系谱线
100/150	U-Pb	Te -As
150	U-Ru	Te -K
300	U-Ru	Te -K
550	Mo-Fe	Cl-F
700	Mo-Fe	Cl-O
4000	—	O-Be

附 录 B
(资料性附录)
背景的校正

B.1 一点法净强度按式(B.1)计算:

$$I_n = I_p - I_b \quad \text{..... (B.1)}$$

式中:

I_n ——峰的荧光 X 射线净强度;

I_p ——峰的荧光 X 射线总强度;

I_b ——背景的荧光 X 射线强度。

B.2 两点法净强度按式(B.2)计算:

$$I_n = I_p - (I_{B1} \times B_2 - I_{B2} \times B_1) / (B_2 - B_1) \quad \text{..... (B.2)}$$

式中:

I_n —— 峰的荧光 X 射线净强度;

I_p —— 峰的荧光 X 射线总强度;

I_{B1} 、 I_{B2} —— 分别为背景 1、2 处的荧光 X 射线强度;

B_1 、 B_2 —— 分别为背景 1、2 的 2θ 角与峰位置 2θ 角之差。



GB/T 30905-2014

版权专有 侵权必究

*

书号:155066 · 1-50159

定价: 16.00 元