

文章编号: 1000-7571(2010)增-1686-04

# X 射线荧光光谱法测定镁质耐火材料中氧化镁的测量不确定度评定

王本辉\*, 曹海洁

(国家耐火材料质量监督检验中心, 河南洛阳 471039)

**摘要:**介绍了 X 射线荧光光谱熔融法检测镁质耐火材料中氧化镁的方法, 对 X 射线荧光光谱熔融法测定镁质耐火材料中氧化镁的分析结果产生不确定度的原因进行了分析, 根据 CSM01010108-2006《X-射线荧光光谱法测量结果不确定度评定规范》对其进行了评定, 建立了相关数学模型, 为其他元素的测量不确定度评定提供了可借鉴的经验。

**关键词:**X 射线荧光光谱法; 不确定度评定; 镁质耐火材料; 氧化镁

中图分类号: O657.34

文献标识码: A

X-射线荧光光谱法因其分析范围广, 操作简单, 稳定性好等优势已广泛应用于各领域的检测。随着测量不确定度评定在化学分析领域的应用, 检测报告均要求提供其测量不确定度<sup>[1-2]</sup>, 相关 X-射线荧光光谱法的测量不确定度评定近年来也逐渐有报道<sup>[3-4]</sup>。本文依据 CSM01010108-2006《X-射线荧光光谱法测量结果不确定度评定规范》, 对 X 射线荧光光谱熔融法测定镁质耐火材料中氧化镁的分析结果不确定度的产生原因进行了分析, 建立了相关数学模型并进行评定, 为其他元素的测量不确定度评定提供了可借鉴的经验。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器和试剂

XRF-1700 型 X 射线荧光光谱仪(日本岛津公司), 端窗铑靶 X 射线管, 30  $\mu\text{m}$  超薄铍窗, 最大工作电压 60 kV, 最大工作电流 150 mA, 真空(13 Pa)光路, 视野光栏 30 mm。RYJ-06 型 X 荧光专用全自动熔样机; 铂黄坩埚( $\Phi 35\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ , 底面平整, 光滑)。

无水  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (优级纯);  $\text{NH}_4\text{Br}$  溶液(0.1 g/mL), 用优级纯  $\text{NH}_4\text{Br}$  配制。

### 1.2 实验方法

为了消除矿物效应和粒度效应, 本方法采用熔融法制样。用精度为 0.1 mg 的分析天平准确称取 6.000 0 g 无水  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  与 0.600 0 g 无灼减

试样相当的试样, 置于铂黄坩埚中, 混合均匀, 加入 4 滴  $\text{NH}_4\text{Br}$  溶液(0.1 g/mL), 然后放入 1 100  $^\circ\text{C}$  荧光专用全自动熔样机中熔融 30 min, 取出置于耐热板上冷却至室温, 得到玻璃状样片。

### 1.3 数学模型的建立

将标准样品按 1.2 制成光洁、透明的玻璃片, 在 XRF-1700 型 X 射线荧光光谱仪选择好的测量条件下测量其相对荧光强度(I), 然后根据其含量与相对强度呈线性关系, 建立如下数学模型:

$$I = a + bC$$

I: 各标准样品测量的相对荧光强度;

a: 工作曲线的截距;

b: 工作曲线的斜率;

C: 各标准样品的浓度。

### 1.4 不确定度的来源

X 射线荧光光谱法测量结果不确定度主要来源于以下分量: ① 测量结果的重复性; ② 工作曲线的变动性; ③ 标准物质标准值的不确定性; ④ 高低标样校正产生的变动性; ⑤ 样品制备引起的不确定度。

## 2 不确定度分量的评定

### 2.1 测量结果的重复性分量

在相同条件下, 同一试样重复熔制 12 次, 12 个玻璃片测得的荧光相对强度在绘制的工作曲线上计算得  $\text{MgO}$  的质量分数分别如下:

表 1 试样测定的数据  
Table 1 Measured data of specimen

测定次数 Test number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
测定结果 Test result	97.82	97.88	97.83	97.85	97.82	97.85	97.94	97.93	97.86	97.82	97.86	97.78

求得样品 MgO 含量的平均值为  $\bar{x} = 97.85$ , 根

$(s) = 0.013/97.85 = 1.33 \times 10^{-4}$ 。

据标准偏差公式  $s(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$  求得标

### 2.2 标准样品的不确定度

测试采用 8 个标准样品绘制工作曲线, 该 8 个标准样品中只查询到 2 个有定值的精度(标准偏差  $S_{Bi}$ )和定值的数据组数  $n$ , 见下表 2。

标准偏差  $S(c) = 0.046\%$  ( $n=12$ ), 标准不确定度  $u$   
 $(s) = 0.046 \sqrt{12} = 0.013$ , 相对标准不确定度  $u_{rel}$

表 2 标准样品定值参数

Table 2 Characterisation parameters for standard samples

标准样品 Standard sample	$C_{Bi}$ ( $\omega/\%$ )	$S_{Bi}$ ( $\omega/\%$ )	$n$	$u(C_{Bi})$ ( $\omega/\%$ )	$u_{rel}(C_{Bi})$
BHO142-1	90.48	/	/	/	
BCS319	90.60	0.22	8	0.078	$8.61 \times 10^{-4}$
424	97.37	/	/	/	
BCS389	96.70	0.17	7	0.064	$6.62 \times 10^{-4}$
94-1	96.11	/	/	/	
BHO116-1	81.10	/	/	/	
BHO118-2	85.41	/	/	/	
BHO116-3	83.04	/	/	/	

由此计算该 8 个标准样品的标准不确定度  $u$   
( $C_{Bi}$ )和相对标准不确定度  $u_{rel}(C_{Bi})$ 。工作曲线用  
标准样品的相对标准不确定度可由各个标准样品  
相对标准不确定度均方根求得:

$$u(c) = \frac{S_R}{b} \sqrt{\frac{1}{p} \frac{1}{n} + \frac{(\bar{C}_0 - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}} \quad (1)$$

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [I_i - (a + bC_i)]^2}{n-2}} \quad (2)$$

其中  $S_R$  为工作曲线的标准偏差(荧光强度  $I$   
残差的标准偏差)。  $n$ : 工作曲线的校准点

$$u_{rel}(C_{Bi}) = \sqrt{\frac{\sum u_{rel}^2(C_{Bi})}{n}} = 7.68 \times 10^{-4}$$

但是, 考虑到其中有 6 个标准样品未查到其  
标准值的不确定度, 为此我们引用  $u_{rel}(C_{Bi})$  的最  
大值  $8.61 \times 10^{-4}$  作为工作曲线系列标准样品的  
不确定度参数。

### 2.3 工作曲线变动性引起的不确定度分量

X 荧光强度(或相对强度)  $I$  与被测元素(成  
分)含量呈线性关系:  $I = a + bC$ 。

根据标准样品的测量参数回归得工作曲线线  
性方程:

$$I = -13.5726 + 0.8126C \quad \text{其中 } a = -13.5726, b = 0.8126,$$

由工作曲线变动性引起测量值  $C_j$  的相对标  
准不确定度为:

测量次数, 如工作曲线有 5 个校准点, 每点测  
量 2 次, 则  $n=10$ ;  $p$ : 被测样品的测量次数, 如某  
样品重复测试 5 次, 则  $p=5$ ;  $\bar{C}$  为工作曲线中  
标准样品含量的平均值。

根据表 3 的测量参数,  $p=12, n=8, \bar{C}_0 =$   
 $97.85, \bar{C} = 90.10$

由下表数据可计算得:  $u = 1.3573$ ; 通过公式  
(1) 计算  $S_R = 0.48$

$$\sum (C_i - \bar{C})^2 = 285.7671, (\bar{C}_0 - \bar{C})^2 = 60.0625.$$

$$u(c) = \frac{S_R}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}} = \frac{0.48}{0.8126} \sqrt{\frac{1}{12} + \frac{1}{8} + \frac{60.0625}{285.7671}} = 0.38\%$$

$$u_{rel}(C) = 0.38/97.85 = 3.88 \times 10^{-3}$$

表 3 工作曲线的测量参数和统计参数

Table 3 Measurement parameters and statistics parameters of calibration curves

标准样品 CRMs	$C_{Bi}(\omega/\%)$	$C_i - \bar{C}$	$(C_i - \bar{C})^2$	$I_i$	$I_j$	$I_i - I_j$	$(I_i - I_j)^2$
BHO142-1	90.48	0.38	0.144 4	60.24	59.951 4	0.288 6	0.083 3
BCS319	90.60	0.50	0.250 0	60.309 7	60.049 0	0.260 7	0.068 0
424	97.37	7.27	52.852 9	66.148 7	65.550 3	0.598 4	0.358 1
BCS389	96.70	6.60	43.56	65.104 5	65.005 8	0.0987	$9.74 \times 10^{-3}$
94-1	96.11	6.01	36.120 1	64.392 2	64.526 4	-0.134 2	0.018 0
BHO116-1	81.10	-9.00	81.00	52.550 5	52.329 3	0.221 2	0.048 9
BHO118-2	85.41	-4.69	21.996 1	56.692 4	55.831 6	0.860 8	0.741 0
BHO116-3	83.04	-7.06	49.843 6	53.705 7	53.905 7	-0.200 0	0.040 0

## 2.4 称量引起的不确定度分量

天平本身的变动性和读数的重复性已包括在测量重复性中,不再评定;无水  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$  是熔剂、脱模剂,非输入量,它们的变动性包括在测量变动性和工作曲线的变动性中,由试剂称量引起的不确定度不重复评定。

试样称量引起的不确定度:样品称量要求准确至 0.000 1 g,按均匀分布,不确定度为 0.000 1/ = 0.000 058 g 的天平上称量;检定证书给出天平的不确定度为 0.1 mg。

因此,  $U_{rel}(m) = \sqrt{u_{rel}^2(m_1) + u_{rel}^2(m^2)} = 1.16 \times 10^{-4}$ 。

## 2.5 高低标校正产生的变动性

工作曲线绘制后,为保证 X 荧光检测的稳定与准确度,每天以高、低标校正工作曲线的漂移。我们选择两个标样作为高低标,高标为,低标为。用于测量样品前对工作曲线的标准化校正,高低标校正产生的变动性必然影响测量结果不确定度,由高低标校正产生标准不确定度表示为:

$$U_{rel}(\omega(s)) = \sqrt{u_{rel}^2(S) + u_{rel}^2(C_B) + u_{rel}^2(C) + u_{rel}^2(m) + u^2(A)}$$

$$= \sqrt{(1.33 \times 10^{-4})^2 + (8.61 \times 10^{-4})^2 + (3.88 \times 10^{-3})^2 + (1.16 \times 10^{-4})^2 + (1.52 \times 10^{-3})^2}$$

$$U_{rel}(\omega(s)) = 4.26 \times 10^{-3}, u(c) = 97.85\% \times 4.26 \times 10^{-3} = 0.42\%$$

## 4 扩展不确定度评定

取包含因子  $k=2$ ,扩展不确定度  $U = u_c \times 2$ ,  $U = u_c \times 2 = 0.42 \times 2 = 0.84\%$ 。

$$u(A) = \sqrt{\frac{u_{rel}^2(C_H) + u_{rel}^2(C_L)}{2}}$$

式中:  $u_{rel}(c_H)$  为高标测量的相对标准不确定度;  $u_{rel}(c_L)$  为低标测量的相对标准不确定度。

高标(BCS389)的强度测量结果为 65.104 5、65.358 9、65.489 0,低标(BHO116-1)的强度测量结果为 52.550 5、52.329 3、15.465 4,高标和低标的标准偏差分别为 0.20 和 0.11,标准不确定度为 0.12 和 0.063,相对标准不确定度为  $1.77 \times 10^{-3}$  和  $1.21 \times 10^{-3}$ 。由此高低标校正产生的变动性引起的不确定度为:  $1.52 \times 10^{-3}$ 。

## 2.6 其他影响因素

由于仪器的强度随着温度、电压和仪器内的 X 光管、放大板等的随机变化而波动,这些变化已体现在测量重复性和仪器的校正中,可不再计算。

## 3 合成不确定度的评定

各分量互不相关,用各相对不确定度分量的方和根计算相对合成不确定度。

## 5 MgO 的测量结果

MgO 的测量结果可表示为： $w(\text{MgO}) = (97.85 \pm 0.84)\%$ 。

### 参考文献：

[1] CSM01010108—2006 X-射线荧光光谱法测量结果不确定度评定规范[S].

[2] JJF 1059—1999, 测量不确定度评定与表示[S].

[3] 金得龙等. X-射线荧光光谱法测定高铝质耐火材料中氧化铝的测量不确定度评定[J]. 冶金分析(Metallurgical Analysis), 2005, 25(3): 88—92.

[4] 武映梅, 宋兆华. X-射线荧光光谱熔融法测定铁矿石中  $\text{SiO}_2$  测量不确定度评定[J]. 冶金分析(Metallurgical Analysis), 2008, 28(增2): 1896—1899.

# Uncertainty evaluation on determination of magnesia in magnesian refractory by X-ray fluorescence spectrometry

WANG Ben-hui\*, CAO Hai-jie

(National Quality Supervision and Inspection Center for Refractories, Luoyang 471039, China)

**Abstract:** In this paper, the method of determining MgO in magnesian refractory by X-ray fluorescence spectrometry with melting was introduced and the uncertainty in analysis results was evaluated. The mathematical model of uncertainty expression was also established according to "X-Ray fluorescence spectroscopy measurement uncertainty evaluation norms" (CSM01010108-2006). And evaluation of the uncertainty offers a useful experience for uncertainty assessment of other elements.

**Key words:** X-ray fluorescence spectrometry; evaluation of the uncertainty; magnesian refractory; magnesia

作者: [王本辉](#), [曹海洁](#)

作者单位: [国家耐火材料质量监督检验中心, 河南洛阳 171039](#)

## 本文读者也读过(10条)

1. [DING Zhi-yong](#), [DAI Jing-liang](#), [PENG Bo](#), [CHEN Zhong-da](#), [PEI Jian-zhong](#) [Test of Fiber Asphalt Mixture Performance](#)[会议论文]-2010
2. [ZHAO Xin](#), [SHA Aimi](#) [A Potential Cool Pavement Type-High solar reflectance pavement](#)[会议论文]-2010
3. [庄水旺](#), [范量景](#) [添加微强化材对铝合金铸件机械性质之影响](#)[会议论文]-2010
4. [杨峥](#) [脉冲熔融热导法测定钛合金中氢的不确定度评定](#)[会议论文]-2010
5. [丁仕兵](#), [刘稚](#), [曲晓霞](#) [X-射线荧光光谱法熔融制片校正物质的不确定度探讨](#)[会议论文]-2008
6. [武晓巍](#), [李江红](#), [Wu Xiaowei](#), [Li Jianghong](#) [XFR法测定硅铁合金中Al元素含量的不确定度评定](#)[期刊论文]-[天津冶金](#)2010(3)
7. [史振忠](#), [周建新](#) [铸铁冲天炉熔炼过程化学成分变化的数学建模](#)[会议论文]-2010
8. [张彬](#), [陈静波](#), [申长雨](#) [过冷态挤出等规聚丙烯结晶形态与结构研究](#)[会议论文]-2010
9. [王祎亚](#), [詹秀春](#), [刘以建](#), [樊兴涛](#), [周伟](#), [WANG Yi-ya](#), [ZHAN Xiu-chun](#), [LIU Yi-jian](#), [FAN Xing-tao](#), [ZHOU Wei](#) [偏振能量色散X射线荧光光谱法测定地质样品中18种元素](#)[期刊论文]-[分析试验室](#)2009, 28(9)
10. [原怀保](#), [李月红](#), [YUAN Huai-Bao](#), [LI Yue-Hong](#) [发射光谱分析法测量不确定度的评定与应用](#)[期刊论文]-[光谱实验室](#)2007, 24(3)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Conference\\_7364008.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Conference_7364008.aspx)