



中华人民共和国国家标准

GB/T 19140—2003

水泥 X 射线荧光分析通则

Technologic rules for X-ray fluorescence analysis of cements

2003-05-22 发布

2004-01-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

GB/T 19140—2003

前 言

本标准参照了 ISO 9516:1992《波长色散 X 射线荧光光谱法测定铁矿石中硅、钙、镁、铝、钛、锰、磷、硫和钾》，并根据我国水泥 X 射线荧光分析的实际情况制定。

本标准的附录 A 为规范性附录。

本标准由原国家建材工业局提出。

本标准由全国水泥标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：中国建筑材料科学研究院、江西同济丰宇环境有限公司、西安西核精达仪器有限公司、成都先达核测控设备有限公司。

本标准主要起草人：刘玉兵、赵鹰立、游良俭、李梁、赵一兵、庾先国。

本标准委托中国建筑材料科学研究院负责解释。

水泥 X 射线荧光分析通则

1 范围

本标准规定了 X 射线荧光分析水泥中化学成分的通则。

本标准适用于采用 X 射线荧光光谱仪及其它以测量元素特征 X 射线为基础的分析仪器对水泥中化学成分进行测定;采用上述仪器对水泥生料、熟料及原、燃料中的化学成分进行测定时,可参照本标准进行。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 8170 数值修约规则

GB/T 12573 水泥取样方法

GB/T 15000.5 标准样品工作导则(5) 化学成分标准样品技术通则

JJG 1006 一级标准物质

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

校准样品 calibration material

用于校准分析仪器,使分析仪器将检测到的物理量换算成相应化学成分质量分数的一批样品。

3.2

标准样品 certified reference material(CRM)

具有一种或多种性能特征,经过技术鉴定附有说明上述性能特征的证书,并经国家标准化管理机构批准的一批样品。

3.3

X 射线荧光分析用系列国家标准样品 certified reference materials for X-ray fluorescence analysis

可用于校准 X 射线荧光分析仪等分析仪器的化学成分相关联的成套标准样品。

3.4

溯源 trace

测量结果通过不间断的通道(带有指定的不确定度),通向较高水平或权威的标准器,通常是国家或国际标准器。

3.5

不确定度 uncertainty

测定结果表达式中说明数值范围的那一部分,它表示真值以给定的概率落在此范围内。

3.6

试样片 specimen

指放置在试样室里,进行 X 射线强度测量的物质。

GB/T 19140—2003

3.7

熔融铸片样片 glass disc specimen

将试样用熔剂熔解,然后倒入特制的模具,按特定的冷却制度冷却所得到的分析表面平滑、无明显裂纹等缺陷的试样片。

3.8

粉末压片样片 powder disc specimen

将试样制成特定细度的粉末,然后在特定的条件下加压成型所得到的具有一定强度且分析表面平滑、无明显裂纹等缺陷的试样片。

4 X 射线荧光分析的基本原理

4.1 当化学元素受到电子、质子、 α 粒子和离子等加速粒子的轰击或受到 X 射线管、放射性同位素源等发出的高能辐射的激发时,可放射特征 X 射线,称之为元素的荧光 X 射线。当激发条件确定后,均匀样品中某元素的荧光 X 射线强度是样品中该元素质量分数的函数,计算方法见式(1):

$$I_i = \frac{Q_i C_i}{\mu_s} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

I_i ——待测元素的荧光 X 射线强度;

μ_s ——样品的质量吸收系数;

C_i ——待测元素的质量分数;

Q_i ——比例常数。

4.2 样品的质量吸收系数与样品的化学组成相关。其对待测元素荧光 X 射线强度的影响可采用下述三种方法之一消除:

- a) 采用与待测样品化学成分相近的标准样品进行补偿校正;
- b) 采用适当的数学公式进行数学校正;
- c) 综合采用标准样品和数学公式进行补偿及数学校正。

4.3 样品的颗粒度效应和矿物效应等非均匀性影响,采用与待测样品相近的标准样品进行补偿校正,也可采用将样品熔融制成玻璃片的方法消除。

5 系列校准样品及其溯源

5.1 系列校准样品应探讨使用与待测试样相同的物料进行配制,对于质量分数小于 1% 的成分可用纯化学试剂配制。系列校准样品中各成分的质量分数范围必须涵盖待测试样中各成分的质量分数。

5.2 系列校准样品的制备应符合 GB/T 15000.5 或 JJG 1006 的要求,可参照相应的系列国家标准样品研制方法制备。

5.3 系列校准样品的定值方法应符合 GB/T 15000.5 或 JJG 1006 的要求,可参照 GB/T 176 进行,但要用水泥国家标准样品或相应的其他国家标准样品进行溯源。用于溯源的国家标准样品中的主成分质量分数应尽可能与待定值的校准样品相近。

5.4 校准样品中各成分测定结果的不确定度应小于允许偏差的 1/3。

测定结果的不确定度 δ 按式(2)计算:

$$\delta = t_{(n-1)} \frac{S}{\sqrt{n}} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$t_{(n-1)}$ ——显著性水平为 0.05,自由度为 $n-1$ 的 t 分布置信因素;

S ——测定结果的标准偏差;

n ——测定次数。

6 仪器工作条件选择

对于新购仪器或对仪器进行维修、部件更换后,应按 6.1 进行仪器稳定性测定;稳定性合格后,按 6.2 选择仪器的工作条件。仪器正常运行时,每隔 6 个月,应按 6.1 进行仪器稳定性实验;稳定性合格后,按 6.2 选择仪器的工作条件。

6.1 仪器稳定性测定

任取一个按 5.1 制备的校准样品,对全部待测成分分别连续进行 21 次测定,各成分的最小计数按式(3)计算:

$$N_{\min} = \left(4.3 \frac{C}{r}\right)^2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

N_{\min} ——待测成分的最小计数值,单位为脉冲数;

C ——待测成分的质量分数;

r ——待测成分的允许差(见表 1)。

对该成分进行测量的最小计数时间按式(4)计算:

$$T = \frac{N_{\min}}{I} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

T ——待测成分的最小测定时间,单位为秒(s);

N_{\min} ——由式(3)确定的待测成分最小计数值,单位为脉冲数;

I ——待测成分的计数率,单位为脉冲数每秒(cps)。

仪器的稳定性用变异系数 ϵ 表示,见式(5):

$$\epsilon = \frac{\sqrt{\frac{\sum (N_i - \bar{N})^2}{20}}}{\bar{N}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

ϵ ——变异系数;

\bar{N} ——待测成分计数的平均值;

N_i ——待测成分单次计数值。

计算的变异系数不应超过 0.5 倍的相对允许差,即 $\epsilon \leq 0.5 r/C$ 时,表明仪器稳定;若计算的 $\epsilon > 0.5 r/C$,表明仪器不稳定,重复这个检验,若计算结果仍表明仪器不稳定,应确定超差的原因并排除故障。

6.2 仪器工作条件的选择方法

参考分析仪器的使用说明书,选择适当的仪器工作条件,用 X 射线荧光分析用水泥系列国家标准样品作为校准样品对分析仪器进行校准,然后再任选其中三个标准样品作为试样进行测定,测定结果的误差为分析仪器测定结果的准确度。各化学成分误差的最大值小于室内允许差的 0.71 倍时,所选条件为仪器的工作条件;否则,需对仪器工作条件进行调整。

6.3 仪器的准确性校验

在按 6.2 选定的工作条件下,用按 5.1 制备的系列校准样品对分析仪器进行校准后,可随时用按 5.1 制备的任一标准样品作为试样进行测定,各化学成分误差小于室内允许差的 0.71 倍时(允许使用校正样品对仪器的漂移进行校正),仪器的稳定性良好,可进行试样的测定。

GB/T 19140—2003

7 工作曲线的制作

在按 6.2 选定的工作条件下,用校准样品对分析仪器进行校准和工作曲线的制作,由工作曲线求得的标准样品各化学成分的计算值与标准值之间误差的最大值应小于室内允许差的 0.71 倍。

8 试样片的制备

- 8.1 水泥按 GB/T 12573 方法进行取样,送往实验室的样品应是具有代表性的均匀样品。采用四分法缩分至约 100 g,经 0.08 mm 方孔筛筛析,用磁铁吸去筛余物中的金属铁,将筛余物经过研磨后使其全部通过 0.08 mm 方孔筛。将样品充分混匀后,装入带有磨口塞的瓶中并密封。
- 8.2 试料可做成熔融铸片样片、粉末压片样片或其他形式的样片。
- 8.3 制备熔融铸片样片时,试料的熔融温度、熔融时间及铸片的条件等应与校准样品完全相同。
- 8.4 制备粉末压片样片时,试样的粉磨条件和压片压力、保压时间等应与标准样品完全相同。
- 8.5 制备其他形式的样片时,若试样需进行处理,处理方法与标准样品相同。

9 试样的测定

用与制作工作曲线相同的仪器工作条件对试样进行测定,并利用工作曲线计算试样中各化学成分的质量分数。

10 允许差

各成分测定结果的允许差见表 1。

表 1 测定结果允许差 单位为百分数

化学成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
允许差	0.20	0.20	0.15	0.05	0.25	0.15	0.15	0.10	0.10

11 测定结果的数据处理

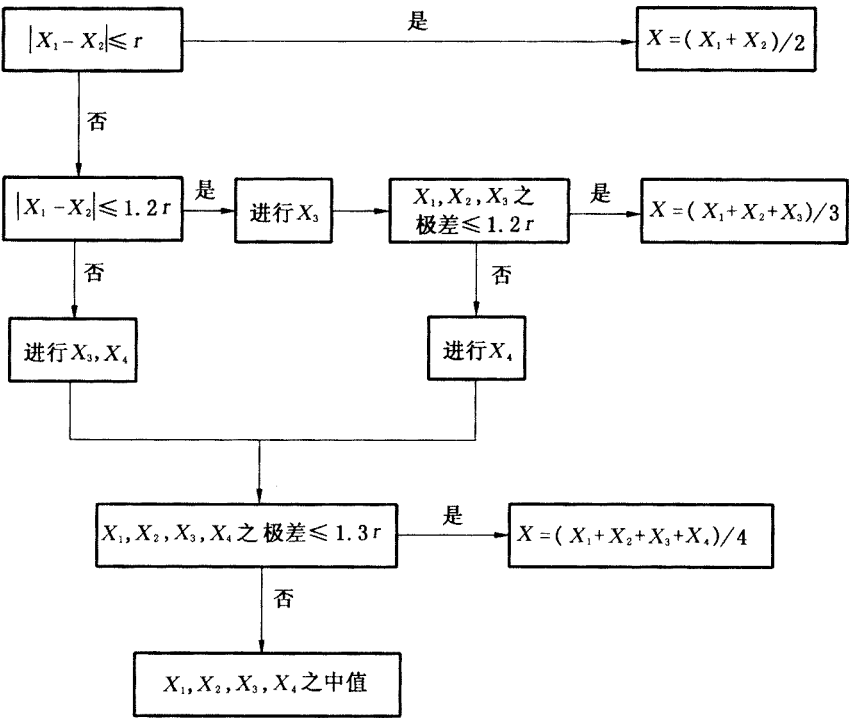
11.1 测定值的验收

当平行两份样片的测定结果偏差不大于表 1 所列允许差,可予以平均,计算最终分析结果。如两者之差大于允许差时,则应按附录 A 的规定,进行追加分析和数据处理。

11.2 最终结果的计算

试样的有效测定值的算术平均值为最终测定结果。平均值计算至小数第四位,并按 GB/T 8170 数值修约规则的规定修约到小数第二位。

附 录 A
(规范性附录)
验收试样分析值程序



X_1, X_2, X_3, X_4 ——试样的有效分析值;
 r ——试样允许差。

GB/T 19140—2003

参 考 文 献

GB/T 176 水泥化学分析方法
