

Uncertainty Evaluation for the Determination of Components in Bauxite Samples by X-Ray Fluorescence Spectrometry

Jian Yuan, Chenguang Xia, Xiangying Liu, Gaohui Liu

Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing
Email: yuanjian_1117@163.com

Received: Apr. 25th, 2016; accepted: May. 14th, 2016; published: May. 23rd, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The study discussed the source of uncertainty about measuring the Al_2O_3 of bauxite by X-ray Fluorescence Spectrometry in detail; moreover, we assessed the uncertainty of all components possibly. According to the research we could know there were several reasons that caused the uncertainty about measuring the Al_2O_3 by X-ray Fluorescence Spectrometry, such as the method of measurement, standard reference materials, weighing error, etc. The uncertainty of each component was calculated and analyzed quantitatively; the extended uncertainty of measurement results was obtained from synthesis of each uncertainty source.

Keywords

X-Ray Fluorescence Spectrometry, Bauxite, Uncertainty

X射线荧光光谱法测定铝土矿中组分不确定度评估

袁建, 夏晨光, 刘香英, 刘高辉

核工业北京地质研究院, 北京
Email: yuanjian_1117@163.com

收稿日期：2016年4月25日；录用日期：2016年5月14日；发布日期：2016年5月23日

摘要

本文以X射线荧光光谱法测定铝土矿中 Al_2O_3 为例，详细论述该方法在分析过程可能产生的不确定来源，并对各分量不确定进行了评定。通过研究可知，X射线荧光光谱法测定铝土矿中 Al_2O_3 时不确定来源有许多，主要有测量不确定度引入的不确定度、标准样品引入的不确定度、称量误差导致的不确定度等方面，本文通过计算出各分量的不确定度，对各个分量不确定度进行定量分析，最后合成得到测量结果的扩展不确定度。

关键词

X射线荧光光谱法，铝土矿，不确定度

1. 引言

测量不确定度是表征合理的赋予被测量值的分散性，是与测量结果相联系的参数。根据1995年公布的国际标准《测量不确定度表示指南》，我国于1999年发布JJF 1059-1999《测量不确定度评定与表示》[1]计量技术规范。近年来测量不确定度的评定在理化检验中越来越重要，在ISO/IEC 17025:2005《校准和检测实验室能力的通用要求》中明确指出，实验室的每个证书或报告必须包含有关评定测量结果不确定度的说明[2]，检测结果的不确定度也是实验室资质认定评审准则中的要求，因此开展实验方法的不确定度评定具有重要的意义。

X射线荧光光谱分析具有制样简单、准确度高、重现性好、分析速度快、分析含量范围宽等优点，已成为众多领域(比如：地质、矿产、钢铁、有色金属、建材、环境、石油化工等)的常规分析手段之一[3]-[6]。为了提高X射线荧光光谱法的测量结果质量，也为了使该方法的测量结果与其他方法的测量结果具有可比性，本文以X射线荧光光谱法测定铝土矿中 Al_2O_3 为例，制定X射线荧光光谱法测量结果不确定度评定方法。本方法是分析测试中X射线荧光光谱法测量结果评定的通用程序，适用于分析测试中X射线荧光光谱法测量结果不确定度的评定[7]。

2. 实验方法

2.1. 仪器及试剂

PNAalyticalAxios^{mAX} 波长色散 X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司)，4 kW 端窗铑靶陶瓷光管(电压 20~60 kV，电流 10~160 mA)，Super Q 5.0 分析软件，M4 型丙烷气体熔样机(加拿大 Classise 公司)，铂金专用坩埚(wPt95% + wAu5%)。

混合熔剂： $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - LiBO_2 (质量比 67:33)，加拿大 Classise 公司生产。

脱膜剂： NH_4Br 溶液(100 mg/mL)。

2.2. 实验过程

准确称取 6.00 g 混合熔剂(偏硼酸锂和四硼酸锂) + 0.6000 g 样品于铂金坩埚中，混合均匀，将坩埚置于融样机上，1050℃下将样品熔融 21 min，将熔融均匀的样品倾倒入铸模中，取出样品，贴上标签，放

于干燥器内保存,防止吸潮和污染。用 X 射线荧光光谱仪测量玻璃片中待分析元素的 X 射线荧光强度,根据标准样品制作的工作曲线,求出待测元素的含量。

环境条件:本次实验将温度设置为 $22^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$,湿度 $\leq 50\%$,电源 220 V,波动小于 5%。

2.3. 方法所用数学模型

X 射线荧光光谱仪是以 X 射线为激发光源的发射光谱仪,其定量分析的原理是根据分析元素发射的特征谱线强度确定样品中相应元素的含量(定量分析)。仪器特征谱线强度 y (kcps)与浓度 $x\%$ 的数学模型可以用下式表示:

$$y = a + bx \quad (1)$$

$$x = \frac{y - a}{b} \quad (2)$$

$$a = \bar{y} + b\bar{x} \quad (3)$$

$$b = \frac{L_{xy}}{L_{xx}} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n x_i \right) \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \quad (4)$$

式中: $\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$, $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$;

x 为被测物质含量(%); a 为截距(kcps);

y 为被测元素特征谱线强度(kcps); b 为斜率(kcps/%)。

3. 结果与讨论

3.1. 不确定度来源分析

对于采用 X 射线荧光光谱法测定铝土矿中组分中由随机效应所引起的不确定度来源有:测量重复性、样品的矿物效应和颗粒效应、环境温度、湿度变化、标准工作曲线线性回归等,这类不确定分量可采用 A 类方法进行评定(其中熔融方法可以有效的消除样品矿物效应和颗粒度效应所引起的不确定度)。由系统效应引起的不确定度来源是:标准物质、称量误差、熔剂和脱模剂的杂质导入、供电电源变化等,这类不确定分量可用 B 类方法评定。

综上所述,在 X 射线荧光光谱定量分析中,导致分析结果具有一定不确定度的因素很多;但是很难直接计算出每一种因素所引起的不确定度分量,其实在实际分析过程的所有不确定度分量中,往往其中的某个或者某几个分量就决定了合成不确定度的大小,而某些对合成不确定度贡献很小的不确定分量可以忽略。下面我们对铝土矿分析中主要的几个不确定度的来源进行一下分析和探讨:

- 1) 测量重复性引入的标准不确定度 u_1 ;
- 2) 标准样品导致的标准不确定度 u_2 ;
- 3) 称量误差导入标准不确定度 u_3 ;
- 4) 熔剂杂质导入的标准不确定度 u_4 ;
- 5) 仪器测量及工作曲线绘制的标准不确定度 u_5 ;
- 6) 检测环境和设备供电电源变化引入的标准不确定度 u_6 。

3.2. 标准不确定度评定

以铝土矿成分分析中 Al_2O_3 为例, 对测定结果进行测量不确定度分量的评定。

3.2.1. 测量重复性的标准不确定度 u_1

根据 X 射线荧光光谱法测量铝土矿样品的的方法, 将铝土矿国家一级标准物质(标准值 71.06%) GBW 07177 重复测量 9 次, 结果见表 1。

则 Al_2O_3 的不确定度 u_1 为:

$$u_1 = S/\sqrt{a} = 0.0397/\sqrt{9} = 0.0132\%$$

相对标准不确定度为:

$$u_{1rel} = u_1/\bar{X} = 0.0132/71.08 = 1.86 \times 10^{-4}$$

式中: a 为重复测量次数。

3.2.2. 标准样品引入的不确定度 u_2

所用标准物质的不确定度由标准物质证书给出, Al_2O_3 的不确定度分别为 0.15%, 则由所用标准物质引入的相对标准不确定度为:

$$u_{2rel} = u_s/\bar{X} = 0.15/71.08 = 0.00211。$$

3.2.3. 称量误差引起的不确定度 u_3

由试剂称量不准确引起的不确定度与总试料量相比可忽略不计, 因此可忽略试剂称量引起的不确定度。

称量试料时要求精准至 0.002 g, 按均匀分布, 其不确定度为 $0.002/\sqrt{3} = 0.00012$ (g);

由天平准确性引起的不确定度, 根据检定证书给出的天平的称量不确定度为 0.1 mg;

将上述两项合成, 由称量引起的不确定度为:

$$u_3 = \sqrt{0.00012^2 + 0.0001^2} = 0.00016 \text{ (g)},$$

相对标准不确定度为:

$$u_{3rel} = 0.00016/0.6000 = 0.000027。$$

注: 称量是以常规方式在空气中完成的, 因此未考虑浮力修正。

3.2.4. 熔剂杂质引入的标准不确定度 u_4

在熔制玻璃样片的过程中, 熔剂中的杂质将会对结果产生不确定度, 根据高纯试剂提供的数据可知, 影响 Al_2O_3 分析的杂质含量小于 0.005%, 按 X 射线荧光光谱法测定铝土矿样品的的方法, 熔剂与样品是 10:1 的配比关系, 其分布服从均匀分布, 所以 u_{4rel} 为:

$$u_4 = a/\sqrt{3} = 0.004/1.732 = 0.00231\%$$

$$u_{4rel} = u_4/\bar{X} = 0.00231/71.08 = 3.25 \times 10^{-5}。$$

3.2.5. 仪器测量及工作曲线绘制的标准不确定度 u_5

将已制备好的标准样片 10 片, 每个样片进行三次重复测定, 得到标准样片的测量强度(测量结果见表 2), 本次实验所使用的标准样品均为国家一级标准物质或者由国家一级标准物质按一定比例混合制成。根据测量数据采用线性回归法求出标准工作曲线, 得到回归参数是 $a = -0.2889$ 、 $b = 0.3781$ 、 $r = 0.9999$,

Table 1. The results of repeat measurement about bauxite standard samples

表 1. 铝土矿标准物质重复测量数据表

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	\bar{X}	S
Al ₂ O ₃	71.12	71.09	71.15	71.06	71.02	71.1	71.09	71.08	71.04	71.08	0.0397

Table 2. The results of measurement

表 2. 测量结果一览表

	Al ₂ O ₃	y_{ij} (kcps)	\bar{y}_i (kcps)	\hat{y} (kcps)
1	46.80	17.350, 17.363, 17.371	17.361	17.401
2	53.93	20.153, 20.125, 20.147	20.142	20.099
3	59.25	22.043, 22.078, 22.097	22.073	22.114
4	63.06	23.463, 23.441, 23.508	23.471	23.552
5	71.06	26.361, 26.412, 26.339	26.371	26.412
6	74.19	27.724, 27.719, 27.691	27.711	27.759
7	80.14	30.016, 29.975, 30.016	30.002	30.011
8	86.59	32.346, 32.357, 32.423	32.375	32.448
9	89.83	33.556, 33.623, 33.678	33.619	33.678
10	94.71	35.671, 35.623, 35.632	35.642	35.523

其中 r 为相关系数。若显著度 α 取 1%，即置信概率 $p = 1 - \alpha = 99\%$ ，自由度 $(n - \alpha) = 10 - 2 = 8$ ，查相关系数检验表得临界相关系数 $r_{\alpha, (n-2)} = r_{0.01, 8} = 0.765$ ，所以表 2 数据回归所得 $r > r_{\alpha, (n-2)}$ ，说明 y 与 x 之间存在密切的线性关系，回归方程为 $y = -0.2889 + 0.3781x$ 是显著有效的。

回归直线的标准偏差(即 y 残差的标准差) $S_{Y/X}$ 可用下式表示：

$$S_{Y/X} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (y_{ij} - y_i)^2}{m \times n - 2}}$$

式中： y_{ij} 为仪器各点响应值； y_i 为回归直线计算值； n 为测量点数目($n = 10$)； m 为每个测量点重复测量的次数($m = 3$)； $m \times n - 2$ 为回归自由度。

Y 残差的不确定度分量为：

$$u_5 = S_{Y/X} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (y_{ij} - y_i)^2}{m \times n - 2}} = \sqrt{\frac{0.1556}{3 \times 10 - 2}} = 0.07449\%$$

$$u_{5rel} = u_5 / \bar{X} = 0.074445\% / 71.08 = 0.00105\%。$$

3.2.6. 环境和设备供电电源变化导致的标准不确定度 u_6

X 射线荧光光谱法测定过程中对环境温度、湿度有一定的要求，有效控制环境温度、湿度将有利于提高仪器的检测精度，故本次实验将温度设置为 $22^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ ，湿度为 $\leq 50\%$ 。另外，仪器内部温度控制在 $29.91^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ ，由于实验环境变化较小，因此环境变化引入的不确定度可忽略。

根据仪器厂商提供的数据，电压每波动 1% 时，稳定性为 $\pm 0.0001\%$ ，设电压波动为 5% 时，稳定性为 $\pm 0.0005\%$ ，结果服从均匀分布，以仪器对以上标准样品测定的平均值来计算，所以由此引入的不确定度分量 u_6 为：

$$u_6 = \frac{\bar{X} \times f}{\sqrt{3}} = \frac{71.08 \times 0.0005\%}{1.732} = 0.02052\%$$

$$u_{6rel} = u_6 / \bar{X} = 0.02052 / 71.08 = 2.89 \times 10^{-4}。$$

3.3. 合成标准不确定度 u_{rel}

由于各分项的不确定度来源彼此独立不相关，故其合成标准不确定度为：

$$u_{rel} = u(\bar{X}) / \bar{X} = \sqrt{u_{1rel}^2 + u_{2rel}^2 + u_{3rel}^2 + u_{4rel}^2 + u_{5rel}^2 + u_{6rel}^2}$$

$$u(\bar{X}) = u_{rel} \times \bar{X} = 0.002138 \times 71.08 = 0.15\%。$$

3.4. 扩展标准不确定度评定

按国际惯例，在 95% 置信区间下，取扩展因子 $k=2$ 。则扩展不确定度为：

$$U = u_{rel}(\bar{X}) \times k$$

$$U = 0.15\% \times 2 = 0.30\%。$$

3.5. 测量不确定度报告

X 射线荧光光谱法测定铝土矿成分的测量结果可表示为：

$$w = (c \pm U)\%， k = 2。$$

4. 结语

本文以 X 射线荧光光谱法测定铝土矿中 Al_2O_3 为例分析了实验过程中不确定的来源、并对各不确定度分量进行了量化计算，最后合成扩展不确定度。本方法可以作为 X 射线荧光光谱法测定岩石、土壤、沉积物样品中元素含量的不确定度评估的通用方法，所评估的方法不确定度准确、可靠，可用于实验室间测量结果的比对。

基金项目

中国地质调查局地质调查项目《地质调查标准化建设与标准研制更新》(12120113021900)。

参考文献 (References)

- [1] JJF 1059-1999. 测量不确定度评定与表示[S]. 1999.
- [2] ISO/IEC 17025. 校准和检测实验室能力的通用要求[S]. 2005.
- [3] 金德龙, 王承中, 陆晓明, 朱莉. X 射线荧光光谱法测定高铝耐火材料中氧化铝的测量不确定度评定[J]. 冶金分析, 2005, 25(3): 88-92.
- [4] 陈素兰, 池靖, 陈波, 蔡熹. X 射线荧光光谱法测定土壤样品中铅的不确定度评定[J]. 中国环境监测, 2008, 24(6): 43-47.
- [5] 洪俊辉. X 射线荧光光谱法测定元素含量的不确定度近似评估[J]. 冶金分析, 2010, 30(9): 77-80.
- [6] 仵利萍, 雷勇, 刘卫. X 射线荧光光谱法测定钒钛磁铁矿中铁等 14 种元素的分析方法不确定度评定[J]. 矿产综合利用, 2010(6): 40-44.
- [7] 李慎安, 王光先, 王国才. 测量不确定度的简化评定[M]. 北京: 中国计量出版社.