

# X 射线荧光光谱铸片法

程斌, 袁新丽, 陈铮

(北京化工大学分析测试中心, 北京 100029)

**摘要:** 本案例为一种新的 X 射线荧光光谱法的粉末样品试样制备方法, 命名为铸片法。铸片法使用有机液体充当(或替代)熔片法中的熔剂, 样品在有机液体中分散及固化得到均匀的试样。本案例采用 E51 环氧树脂/DMP-30 为有机液体体系, SiO<sub>2</sub> 为示例样品。SiO<sub>2</sub> 在 1% 至 5% 时 SiK $\alpha$  强度与 SiO<sub>2</sub> 含量有线性响应。试样均匀性评价表明, SiO<sub>2</sub> 在试样中纵向及平面分散均匀。该方法回收率很高, 误差很低, 扩展不确定度 (k=2) <0.1%。与现有熔片法和压片法相比, 铸片法简单便捷, 无需昂贵的设备及复杂的工艺, 且基底效应很低。本案例仅是铸片法的范例, 很多有机体系可用于铸片法, 可进一步研究、开发、完善。

**关键词:** 铸片法; X 射线荧光光谱法; XRF; 试样制备方法

## Casting method for X-ray fluorescence spectrometry

Cheng Bin, Yuan Xinli, Chen Zheng

(Analysis and Testing Centre, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A new sample preparation method for XRF, referred to as the casting method, was proposed. It is established based on the organic liquid solidification in which the organic liquid works as a “flux” to disperse and fix the sample powder. As an example, E51 type epoxy and 2,4,6-tri(dimethylaminomethyl)phenol was chosen as an organic liquid system, and SiO<sub>2</sub> was dispersed in it to make a cast. The X-ray fluorescence intensity exhibited a linear response to the SiO<sub>2</sub> content in the range from 1% to 5%, with high recovery and low errors. The homogeneity evaluation of the specimens demonstrated uniform dispersion of SiO<sub>2</sub> in both the longitudinal and planar directions. A comprehensive evaluation of uncertainty in the complete measurement process was carried out, and the expanded uncertainty (k = 2) was <0.1%. Different from the commonly used fusion bead method and pressed pellet method, the casting method is simple and fast and does not require expensive equipment and complicated processes. Moreover, the matrix effect is greatly reduced. This case serves as an paradigm of the casting method, as there are many other organic systems that can be further researched, developed, and improved for this method.

**Keywords:** Casting method; X-ray fluorescence spectrometry; XRF; Sample preparation method

X 射线荧光光谱法 (XRF) 是学术界和工业界普遍认可的物质组成的定性和定量分析方法之一, 具有准确、快速、简便的特点, XRF 还不仅是新材料开发、环境监测、产品质量控制不可或缺的分析工具, 更重要的是 XRF 是地质、冶金、水泥、石油化工、环境科学与工程等大领域的常规分析方法。一个大型相关企业就有数百台 X 射线荧光光谱仪, 每天进行海量分析测试工作。

## 1 X 射线荧光光谱法的现状

XRF 是仪器分析方法。经过多年发展, X 射线荧光光谱仪已经达到成熟、可靠、完善的程度, 这也是 XRF 能够成为多个大领域的常规分析方法的基础。然而, 作为分析方法的重要内容, XRF 的试样制备方法仍有改进、发展、创新空间。况且, 在 XRF 中, 试样制备方法是 XRF 的核心内容, 极大影响定量分析结果<sup>[1]</sup>。

XRF 大部分样品为粉末状, 即使自然状况下非粉末样品也需要预先研磨成粉末状进行定量分析。目前粉末样品的试样制备方法有两种: 熔片法与压片法。这两种方法成熟, 且规范, 中国国家相关标准, ISO 标准、各国相关标准中均规范了这两种方法。熔片法是将样品粉末与大量的熔剂 (通常是四硼酸钠或四硼酸锂) 在融化炉中 1000–1200 °C 高温熔融, 然后在试样模具中冷却成熔片。熔片试样具有良好的均匀性, 较低与均匀的基底效应, 可获得了可靠的 XRF 分析结果。但熔片法需要昂贵的设备 (熔炉等) 和复杂的过程, 且相当耗时。而压片法相对非常简单, 只需将样品粉末直接放在样品模具中, 有时选添少量有机类粘接剂, 直接挤压成试样。但压片法基底效应非常严重, 定量实验误差很大。目前这两种方法所使用的侧重点不同。熔片法用于精确定量分析; 压片法用于定性分析, 根据模型计算也能给出定量结果, 可做参考与对比。压片法在基底组成差别不大的情况下, 也可作为精确定量方法, 但可靠性相对熔片法低, 有的标准中甚至规定, 熔片法是裁定方法<sup>[2]</sup>。

经过多年的研究与实际, XRF 中熔片法与压片法已经成为规范的试样制备方法。如上所述, 这两个方法仍有很多不足, 仍需研究、改进、创新, 不断提升其便利性、准确性和可靠性。基于此北京化工大学分析测试中心研究了一种全新的方法——铸片法。

## 2 铸片法的原理<sup>[3,4]</sup>

为了区分现有的熔片法和压片法, 北京化工大学分析测试中心所研发的全新的 XRF 试样制备方法命名为铸片法。

铸片法使用有机液体充当(或替代)熔片法中的熔剂,样品在有机液体中分散及固化得到均匀的试样。选择合适的体系,有机液体在室温自行固化,无须高温设备以及相关复杂操作,无需考虑烧失量。比熔片法操作简单的多,还节省大量时间。有机材料含 C、H、O 等轻元素,仅有小的荧光产率和 X 射线吸收,不会影响测量元素的荧光强度。与压片法相比,基底效应大为降低,基底效应仅相当于熔片法的水平,且均匀,增加了测试的准确性与可靠性。

铸片法具有熔片法的基地效应低且均匀的优点,又具有所期望的便捷性。

### 3 铸片法程序[4]

#### 3.1 概述

采用适当粘度的环氧树脂及胺类固化剂(或促进剂)作为有机液体,将样品粉末分散在有机液体中制备成分散液体,倒入仪器要求的试样尺寸的模具中自行固化成型。

#### 3.2 材料及设备

##### 1) 材料

- (1) 双酚 A 型环氧树脂, E51 及相应型号
- (2) 2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)
- (3) Mylar 膜
- (4) 30 mm 塑料环
- (5)  $\text{SiO}_2$  (0.5 $\mu\text{m}$ ,99.9%, Alfa Aesar)作为示例样品。

##### 2) 设备

- (1) 天平, 精度 0.0001 g
- (2) 实验室用小型超声波震荡器
- (3) 100 mL 烧杯, 搅拌棒

#### 3.3 试样制备过程

以 1%  $\text{SiO}_2$  为例:

在烧杯中称量 10.0000 g 环氧树脂, 并加入 0.1100 g  $\text{SiO}_2$ 。超声波震荡器中分散 10~20 min, 然后加入 1.0000 g DMP-30, 搅拌棒搅拌约~5 min, 静置 1~2 min。倒入放在 Mylar 膜上塑料环中, 静置 70~120 min, 液体完全固化, 撕掉 Mylar 膜得到表面平整的试样。

注 1: 市售 XRF 用塑料环直径 30 mm, 高度一般在 5~6 mm。环氧树脂、DMP-30 的用量根据该尺寸设计。如果塑料环高度小于 5 mm, 可以按照比例减量;

注 2: 物料混合、静置后, 如果有气泡, 可进行负压脱泡。采用真空泵连接的简单装置,

只要能罩着烧杯，在烧杯里形成负压即可。

注 3；加入 DMP-30 后的操作要在 15 min 内完成。经研究 15 min 分钟后体系粘度较大，并且粘度上升非常快，不利于物料完全倒入塑料环中。

注 4；Mylar 膜是 XRF 测试常备辅材之一，本方法中 Mylar 膜仅在制备过程中起到阻隔作用，试样测试面一般为上面，即：非 Mylar 膜接触面。所以并不要求一定采用 Mylar 膜，聚乙烯、聚丙烯膜均可替代 Mylar 膜。

## 4 铸片法评估<sup>[3,4]</sup>

根据研究，选用 E51 及相应型号的双酚 A 型环氧树脂，2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚 (DMP-30) 为有机液体体系。样品选用 SiO<sub>2</sub> (0.5μm, 99.9%, Alfa Aesar) 作为示例样品，SiO<sub>2</sub> 纯度置信区间为 0.1。SiO<sub>2</sub> 是常见样品，很多样品中含有 SiO<sub>2</sub>，具有代表性。而且其他常规组成分析方法，如：原子吸收光谱法、原子发射光谱法等较难准确测量 SiO<sub>2</sub> 含量。

### 4.1 试样均匀性评估

#### 1) 深度方向均匀性

表 4-1 加入 DMP-30 后不同搅拌时间所制备的不同厚度试样的 SiKα 强度

Table 4-1 SiKα intensity from both sides of the casts

搅拌时间* /min	试样厚度 /mm	试样正面测试所得 强度/kcps	试样背面测试所得 强度/kcps	正面测试强度/背 面测试强度
1	3	34.244	33.679	1.017
	5	33.632	33.502	1.004
	8	33.443	33.362	1.002
	10	34.050	33.313	1.022
15	3	34.431	33.565	1.026
	5	34.855	33.522	1.040
	8	34.969	33.521	1.043
	10	35.126	33.448	1.050

E51 环氧树脂/DMP-30 10/1(w/w), SiO<sub>2</sub> 1%

\*加入 DMP-30 开始计时

粉末样品在液体中的分散体有一定沉降趋势，沉降时间与体系粘度呈反比例关系。加入

DMP-30 后, 搅拌的目的是将 DMP-30(固化剂)与环氧树脂混合均匀。搅拌 1 min 体系黏度较小, 流动性较强; 而搅拌 15 min 后体系黏度上升, 但仍有流动性。在两个搅拌时间(不同粘度)下所制备的不同厚度的试样分别正面和反面测试。从表 4-1 可知, 正面测试强度/背面测试强度接近 1, 表明样品在试样中深度方向分布均匀。没有出现深度富集现象。

## 2) 平面均匀性

虽然 XRF 定性定量分析采用大面积试样, 收集的是大面积上的平均信息, 试样的平面均匀性并不是特别重要。但是, 作为试样制备方法研究, 仍需对试样进行平面均匀性进行评估。表 4-2 列出随机选取 3 个不同 SiO<sub>2</sub> 含量的试样片, 采用孔径为 3 mm 的成像测试模式随机选取 10 个位置分别进行 2 次测试结果, 并用单因子方差分析检验数据的均匀性。

表 4-2 样片上 10 个点分析数据

Table 4-2 The intensity and standard deviation of 10 points on the top and bottom planes of the three casts and the ratio of average intensity of the top and bottom planes

试样	正面 10 个点平均强度/kcps	标准偏差 /kcps	统计量 F	背面 10 个点平均强度/kcps	标准偏差 /kps	统计量 F	正面平均强度/背面平均强度
1	0.299	0.005	1.231	0.301	0.007	2.616	0.993
2	0.502	0.007	1.148	0.507	0.020	0.100	0.991
3	0.810	0.011	1.881	0.819	0.016	2.871	0.989

由表中结果可知, 10 个点的标准偏差非常小(0.005-0.02 kcps)。F 检验中, F 统计量小于 F<sub>0.05(9,10)</sub> 3.02。表明 SiO<sub>2</sub> 在同一铸片中平面分布良好。且铸试样片正面与背面所测试的平均强度比接近 1, 表明 SiO<sub>2</sub> 在试样制备过程中没有沉降。

## 3) 试样间均匀性

表 4-3 中每个含量的独立制备四个试样评估试样间的均匀性。从表中可以看出, 每个 SiO<sub>2</sub> 含量独立制备的四个试样的标准偏差相当小, 在 0.04-0.1% 范围内, 表明铸片法制备的试样均匀。

## 4.2 方法精确度与准确度评估

### 1) 校正曲线

SiO<sub>2</sub> 含量范围在 1% 至 5% 之间, 制备有九组不同含量的铸片, 每一组四个平行铸片, 一共制备 36 个不同 SiO<sub>2</sub> 含量的铸片, 见表 4-3。

图 4-1 是 36 个试样（铸片）的 Si K $\alpha$  荧光强度与 SiO<sub>2</sub> 含量所做的关系图，经库克平方距离检查，没有异常值<sup>[5]</sup>。通过最小二乘法线性回归方程如下

$$X_i = -0.2285 + 0.0609 \bar{i} \quad (4-1)$$

式中， $X_i$  代表 SiO<sub>2</sub> 的含量，以质量百分比的形式表示； $\bar{i}$  代表 Si K $\alpha$  谱线的净强度值（取四个试样的平均值），以每秒的计数表示。

如图 4-1 所示，SiO<sub>2</sub> 含量在 1%-5% 范围内的有很好地线性响应，表明基底效应很小且均匀。

表 4-3 试样数据

Table 4-3 The data of SiO<sub>2</sub> for the calibration curve

铸片	SiO <sub>2</sub> 含量 C/%				平均含量 $\bar{C}/\%$	标准偏差 S	标准不确定 度 $u_1$	相对标准不 确定度 $u_{rel,1}$
	片 1/%	片 2/%	片 3/%	片 4/%				
1	0.9647	0.9016	1.0456	0.9623	0.9685	0.0591	0.0295	0.0296
2	1.4157	1.4311	1.6169	1.5208	1.4961	0.0929	0.0465	0.0310
3	1.9670	1.9580	2.1011	2.0664	2.0239	0.0708	0.0354	0.0177
4	2.4780	2.4741	2.5592	2.5662	2.5194	0.0501	0.0251	0.0100
5	2.9027	2.9438	3.0282	2.9882	2.9657	0.0544	0.0272	0.0091
6	3.4992	3.5233	3.6001	3.6203	3.5607	0.0586	0.0293	0.0084
7	3.9749	3.9958	4.0690	4.0620	4.0254	0.0471	0.0236	0.0059
8	4.4852	4.4964	4.5300	4.5745	4.5215	0.0401	0.0201	0.0045
9	4.9148	4.9526	4.9649	4.8432	4.9189	0.0548	0.0274	0.0055

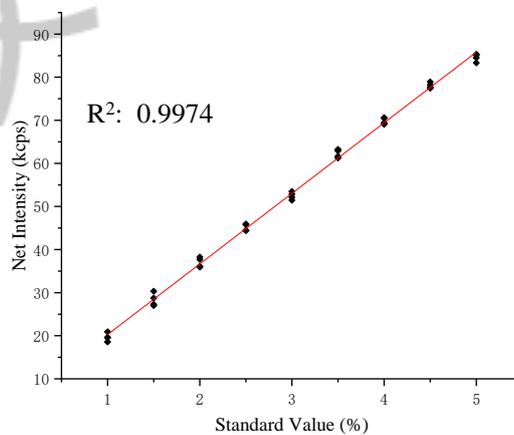


图 4-1 SiO<sub>2</sub> 含量的校准曲线

Figure 4-1 calibration curve of SiO<sub>2</sub> content

2) 回收率

最常用的分析方法验证的方法是采用标准样品的标准值与分析方法测试值进行比较。如表 4-4 所示，用铸片法制备三个已知 SiO<sub>2</sub> 含量的试样，依据式 4-1 的校正曲线用 XRF 测试的含量，回收率均>95 %。较高的回收率表明方法性能良好。

表 4-4 测量结果对比

Table 4-4 closeness of agreement

试样	已知 SiO <sub>2</sub> 含量/%	XRF 测量 SiO <sub>2</sub> 含量/%	回收率/%
1	1.4994	1.4311	95.4448
2	2.9970	2.9438	98.2249
3	4.9885	4.9526	99.2803

3) 不确定度评定

样品制备是 XRF 分析的关键，它极大地影响着最终的定量结果。作为一种全新的样品制备方法，非常有必要系统地评估铸片法对测量结果的影响。按照《化学分析中测量不确定度评价指南》和《测量不确定度评价和表达指南》<sup>[6-8]</sup>，对基于铸片法样品制备的测量不确定度进行了评价，并给出了不确定度范围。

图 4-2 是本方法的不确定度来源图。本方法有两种不确定性来源：试样制备；测试方法。

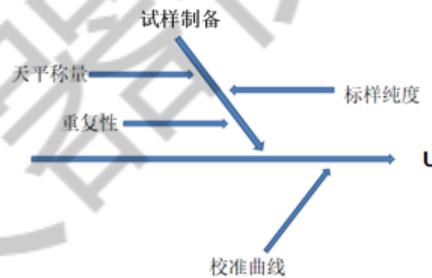


图 4-2 不确定度来源图

Figure 4-2 Ishikawa diagram

(1) 称量不确定度

在试样制备过程中，不确定度主要来自称量和标准样品纯度。其他可能带来不确定性的操作可以纳入到样品的重复性一并计算。在称量过程中，一共涉及三次称量。SiO<sub>2</sub> 含量由公式 4-2 计算得到。

$$C = \frac{W_{SiO_2}}{W_{epoxy} + W_{SiO_2} + W_{hardner}} \times 100\% \quad (4-2)$$

式中， $C$  代表已知铸片中的  $SiO_2$  含量； $W_{SiO_2}$  代表称量得到的  $SiO_2$  质量； $W_{epoxy}$  代表称量得到的环氧树脂质量； $W_{hardner}$  代表称量得到的 DMP-30 质量。

本方法所用天平的置信区(a)为 0.1 mg，分析天平的重复性约为最后一个有效数字的一半，服从矩形分布，由天平校准引起的不确定度  $u_{m1}$  和由称量误差引起的不确定度  $u_{m2}$  可通过以下方式计算得到：

$$u_{m1} = a/\sqrt{3} = 0.1\text{mg}/\sqrt{3} = 0.06\text{mg}$$

$$u_{m2} = 0.5 \times 0.0001\text{g} = 0.05\text{mg}$$

每一次称量都包含去皮过程，因此不确定度需要计算两次，所以称量的标准不确定度  $u_m = 0.11\text{ mg}$ ，由式 4-3 计算得到。

$$u_m = \sqrt{(u_{m1}^2 + u_{m2}^2) \times 2} \quad (4-3)$$

本方法中称量环氧树脂、 $SiO_2$  以及 DMP-30，按照式 4-4 计算相对标准不确定度  $u_{rel,m}$ ，结果列于表 4-7 中。选取最大的值  $1.00600 \times 10^{-3}$ 。

$$u_{rel,m} = u_m \times \sqrt{\frac{1}{m_{epoxy}^2} + \frac{1}{m_{SiO_2}^2} + \frac{1}{m_{DMP-30}^2}} \quad (4-4)$$

表 4-7 各铸片中试剂的质量以及  $SiO_2$  含量以及其相对标准不确定度

Table 4-7 The quality of reagents and the  $SiO_2$  content of the casts and their relative standard uncertainties

样品	环氧树脂/g	DMP-30/g	$SiO_2$ /g	含量 C/%	$u_{rel,m}$
1	10.0025	1.0080	0.1100	0.9990	$1.0060 \times 10^{-3}$
2	10.0035	1.0079	0.1651	1.4994	$0.6752 \times 10^{-3}$
3	10.0020	1.0019	0.2200	1.9993	$0.5120 \times 10^{-3}$
4	10.0005	1.0124	0.2751	2.4980	$0.4145 \times 10^{-3}$
5	10.0049	1.0062	0.3300	2.9970	$0.3510 \times 10^{-3}$
6	10.0028	1.0032	0.3849	3.4972	$0.3063 \times 10^{-3}$
7	10.0058	1.0145	0.4401	3.9935	$0.2727 \times 10^{-3}$
8	10.0016	1.0056	0.4951	4.4980	$0.2479 \times 10^{-3}$
9	10.0069	1.0185	0.5500	4.9885	$0.2276 \times 10^{-3}$

## (2) 重复性带来的不确定度

其他因素，如温度和固化剂类型引起的体系粘度和固化时间的变化，以及分散时间等，都归因于 SiO<sub>2</sub> 在环氧树脂中的分散，并最终显示在测量结果上。根据式 4-5 及式 4-6，用统计分析方法评估由测量重复性引起的不确定性，结果见表 4-3。

$$u_1 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n(n-1)}} \quad (4-5)$$

$$u_{rel,1} = \frac{u_1}{\bar{C}} \quad (4-6)$$

式中， $\bar{C}$  代表试样中 SiO<sub>2</sub> 的平均含量； $n$  是样品总的测量次数； $C_i$  每个试样的 SiO<sub>2</sub> 含量。

基于每一组试样的相对标准不确定度  $u_{rel,1}$ ，九组试样的不确定度

$$u_{1(SiO_2)} = \sqrt{\frac{\sum u_{rel,1}^2}{n}} = 16.6158 \times 10^{-3}$$

## (3) SiO<sub>2</sub> 纯度带来的不确定度

SiO<sub>2</sub> 纯度为 99.9%，它的置信区间为 0.1，为了建立校准曲线，有九组一共 36 个铸片用于给校准曲线赋值（见表 4-3 和图 4-1 所示）。每个铸片的置信区间是铸片 SiO<sub>2</sub> 含量乘以 0.1，因此，由标准样品 SiO<sub>2</sub> 纯度带来的不确定度  $u_P$  和相对标准不确定度  $u_{rel,P}$  可以通过式 4-7 和式 4-8 计算。

$$u_P = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{36} (C_i \times 0.1)^2}{36}} \quad (4-7)$$

$$u_{rel,P} = \frac{u_P}{P \times \bar{C}} \quad (4-8)$$

式中， $P$  为 SiO<sub>2</sub> 纯度，99.9%。

通过计算得到， $u_{rel,P} = 3.5577 \times 10^{-4}$ 。

## (4) 校准曲线引入的不确定度

式 4-9 和式 4-10 计算出校准曲线的标准偏差  $S_{I/C}$  和标准不确定度  $u_2$ 。

$$S_{I/C} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_Y - I_i)^2}{n-2}} \quad (4-9)$$

$$u_2 = \frac{S_{I/C}}{a} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{C}_0 - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}} \quad (4-10)$$

式中， $I_Y$  是构建校正曲线所制备的试样的 XRF 测试净强度； $I_i$  是通过校准曲线计算得到的强度； $p$  代表构建校正曲线时每一个含量试样测试次数； $n$  代表构建校正曲线所有试样测试的总次数； $\bar{C}_0$  代表待测试样的平均含量； $\bar{C}$  代表构建校正曲线时所有含量试样的平均含量； $C_i$  代表构建校正曲线时每一个含量试样的含量。

为了获得 $\bar{C}_0$ ，首先随机选取同一含量的四个试样作为待测试样进行了测试，数据列于表 4-8。

表 4-8 测试结果

Table. 4-8 Results of a sample

次数	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub> 含量/%	1.6224	1.6429	1.6398	1.6366
平均含量 $\bar{C}_0$ /%	1.6354			
标准偏差 S/%	0.0091			

将式 4-1 的校正曲线变换形式得到式 4-11，便于计算 $I_i$ 。

$$I_i = 3.8398 + 16.4192C \quad (4-11)$$

表 4-9 强度响应值与计算值

Table 4-9 C-I<sub>i</sub> Curve parameter

样品	$I_Y$	$I_i$	$(I_Y - I_i)^2$
1	19.6666	19.7418	0.0057
2	28.3347	28.4047	0.0049
3	37.0054	37.0701	0.0042
4	45.1456	45.2054	0.0036
5	52.4787	52.5340	0.0031
6	62.2543	62.3036	0.0024
7	69.8890	69.9336	0.0020
8	78.0395	78.0792	0.0016
9	84.5677	84.6034	0.0013

根据表 4-9 数据可以计算得到 $S_{I/C} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_Y - I_i)^2}{n-2}} = 0.0290$

同一个含量的铸片被测试 4 次，p=4；一共有 36 个铸片建立校正曲线，n=36，这 36 铸片的平均含量 $\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n} = 3.0000$ 。由表 4-8 可知，待测铸片的含量 $\bar{C}_0 = 1.6354$ 。由此可以计算得到

$$(\bar{C}_0 - \bar{C})^2 = 1.8622 \%$$

$$\sum_{i=1}^{36} (C_i - \bar{C})^2 = 59.8442 \%$$

结合上述所有，来自校准曲线的标准不确定度 $u_2$ 和相对标准不确定度 $u_{rel,2}$ 可以计算得

到

$$u_2 = \frac{S_{1/C}}{a} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}} = 9.8231 \times 10^{-4} \%$$

$$u_{rel,2} = \frac{u_2}{C_0} = 6.0066 \times 10^{-4}$$

#### (4) 铸片法不确定度

由于各不确定度各自之间并不相关，因此合成相对不确定度 $u_{c,rel}$ 以及合成标准不确定度 $u_c$ 需要通过式 4-11 以及式 4-12 计算得到。

$$u_{c,rel} = \sqrt{u_{rel,m}^2 + u_{1(SiO_2)}^2 + u_{rel,P} + u_{rel,2}^2} \quad (4-11)$$

$$u_c = u_{c,rel} \times \bar{C} \quad (4-12)$$

将计算得到的各相对不确定度带入式 4-11 中，计算得到铸片法作为 XRF 样品制备方法的合成相对不确定度以及合成标准不确定度为：

$$u_{c,rel} = 0.0167$$

$$u_c = u_{c,rel} \times \bar{C} = 0.0500\%$$

置信区间为 95% 的扩展不确定度( $U$ )由合成标准不确定度乘以扩展因子得到 (扩展因子  $k=2$ ):

$$U = u_c \times k = 0.1000 \%$$

因此，在置信区间为 95 % 时，铸片法能够实现扩展不确定度小于 0.1 %。

经过评估，铸片法不仅试样中样品分布均匀，而且定量分析的扩展不确定非常小，是一个可靠、精准的方法。

## 5 总结

铸片法简单、便捷，无需昂贵的辅助设备，而且试样中样品分布均匀，测试精确度与准确度都很高，是一种非常有价值与有前途的 XRF 粉末样品试样制备与测试方法。本案例中采用 E51 型环氧树脂/DMP-30 有机液体仅仅是铸片法的范例，还有很多有机体系可用于铸片法，可进一步研究、开发、完善。

#### 参考文献：

[1]吉昂，陶光仪，卓尚军等. X 射线荧光光谱分析[M]. 北京：科学出版社,2003.

[2]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. 烟气脱硝催化

剂化学成分分析方法: GB/T 31590—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.

[3]Yuan X L, Cheng B. Casting method based on organic liquid solidification for X-ray fluorescence analysis of SiO<sub>2</sub> powders[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2022, 192:106415.

[4]袁新丽. X射线荧光光谱铸片法研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2022.

[5]MILLER J N, MILLER J C. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry Sixth Edition[M]. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2010.

[6]国家认证认可管理委员会. 化学分析中测量不确定度评估指南:RB/T 030-2020[S], 北京: 中国标准出版社, 2020.

[7]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. 测量不确定度评定和表示: GB/T 27418—2017[S], 北京:中国标准出版社, 2017.

[8]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. 冶金材料化学成分分析测量不确定度评定: GB/T 28898—2012[S] 北京:中国标准出版社, 2012.