

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/TXXXXX—XXXX

工业循环冷却水污垢和腐蚀产物中多元素
含量的快速测定 X 射线荧光光谱法

Fast determination of multielement content in sludge and corrosion products of
industrial circulating cooling water—X-ray fluorescence spectrometry

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会水处理剂分技术委员会（SAC/TC63/SC5）归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

工业循环冷却水污垢和腐蚀产物中多元素含量的快速测定 X 射线荧光光谱法

警告:使用本文件的人员应有实验室工作的实践经验,并且接受过必要的 X 射线荧光光谱仪的培训。本文件并未指出所有可能的安全问题,使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件描述了用能量色散型 X 射线荧光光谱仪快速测定工业循环冷却水污垢和腐蚀产物中多元素含量的方法。

本文件适用于工业循环冷却水及锅炉用水系统的污垢和腐蚀产物中硅、磷、硫、钠、镁、铝、钙、铁、铜、锌、锰、镍、铬等多元素的快速测定,各元素测定的定量限为硅大于 0.5%、磷大于 0.05%、硫大于 0.5%、钠大于 0.1%、镁大于 0.15%、铝大于 0.05%、钙大于 1.5%、铁大于 0.3%、铜大于 0.05%、锌大于 0.03%、锰大于 0.01%、镍大于 0.01%、铬大于 0.01%。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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 31364—2015 能量色散射线荧光 X 光谱仪主要性能测试方法

GB/T 16597 冶金产品分析方法 X 射线荧光光谱法通则

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

X 射线荧光光谱法 (XRF) X-Ray fluorescence spectrometry

以较高能量的射线束或粒子流激发试样中元素的特征 X 射线,将各元素特征谱线分辨并对其强度进行测量,实现定性、定量分析的方法。

[来源: GB/T 31364—2015,3.1]

3.2

能量色散 X 射线荧光光谱法 (EDXRF) energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry

用能量探测器直接分辨试样中元素的特征谱线的方法。

[来源: GB/T 31364-2015,3.2]

3.3

X 射线强度 X-ray intensity

X 射线荧光光谱分析中的强度指单位时间内的计数。

[来源: GB/T 16597-2019,3.1]

3.4

背景 background

叠加在分析线上的连续谱,主要来自试料对入射辐射的散射。

[来源: GB/T 16597-2019,3.3]

3.5

分析线 analyte lines

需要对其强度进行测量并据此判定被分析元素含量的特征谱线，X射线荧光光谱分析中一般应选择强度大、干扰少，背景低的特征谱线作为分析线。

[来源：GB/T 16597-2019,3.4]

3.6

干扰线 interference lines

与分析线重叠或部分重叠，从而影响对分析线强度进行准确测量的谱线。

[来源：GB/T 16597-2019,3.5]

3.7

净强度 Pure intensity

分析线的强度减去背景的背景强度。

3.8

灵敏度 Sensitivity

单位待测物质的净强度。

3.9

标准物质 (RM) reference material

一种材料或物质，其一项或多项特性值被严格的定值并具有良好的均匀性，可用于器具的校准、验证方法的评价或给某一材料赋值。

3.10

基体效应 matrix effects

样品中化学组成和物理-化学状态对分析元素荧光X射线强度的影响，主要表现为吸收-增强效应、颗粒效应、表面光洁度效应、化学状态效应等。

[来源：GB/T 16597-2019,3.7]

3.11

基本参数法 fundamental-parameters method

用原级X射线的光谱分布、质量吸收系数、荧光产额、吸收突变比、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，将测量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，得到分析元素含量的理论计算方法。

[来源：GB/T 16597-2019,3.9]

4 方法提要

将X射线照射到样品表面，样品中的待测元素被激发产生特征X射线荧光。将得到的各元素特征谱线强度进行分析，并综合谱线的重叠增强吸收作用和基体效应等因素，将各元素的实际测量得到的强度值扣除背景后转换为其净强度，由标准样品的浓度计算该元素的灵敏度。采用多个标准物质对程序中各元素分析线灵敏度进行校准，通过基本参数法进行准确的计算以消除基体效应，从而快速测定样品中多元素的含量。

5 试剂或材料

5.1 硼酸 (H_3BO_3)：分析纯。

5.2 塑料环：外径40mm，材质PP或PVC。

5.3 样品杯。

5.4 样品膜：聚酯膜或麦拉膜，厚度不大于 $6\mu m$ 。

6 仪器设备

6.1 能量色散型X射线荧光光谱仪。

6.2 粉末压片机：压力范围为不小于30吨。

6.3 鼓风干燥箱：温度可控制在 $110^\circ C \pm 2^\circ C$ 。

6.4 马弗炉。

6.5 振动磨或玛瑙研钵。

6.7 200目多孔筛。

7 仪器条件的选择

按照仪器说明书设定测定参数，包括元素的分析线、X光管的激发电压和电流、滤光片、准直器、气氛、计数时间等，推荐按表1的仪器条件进行测定。

表 1

测量元素	激发电压(kV)	激发电流(mA)	气氛
F、Na、Mg、Al、Si	4	2.00	真空或氦气
P、S	7	2.00	真空或氦气
Cl、Ar、K、Ca、Sc	8	2.00	真空或氦气
Ti、V、Cr、La、Ce、Pr	12	2.00	真空或氦气
Mn、Fe、Co、Ni、Pm、Sm	16	2.00	空气
Ni、Cu、Zn、Ga、Hf、Ta、W、Ir、Pt、Au、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu	20	2.00	空气
As、Se、Br、Rb、Sr、Y、Zr、Hg、Tl、Pb、Bi、Th、U	30	1.66	空气
Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd	50	1.00	空气
In、Sn、Sb、Te、I、Xe、Cs、Ba	50	1.00	空气

8 试样的前处理

8.1 干燥

准确称取适量试样，置于预先在110℃±2℃干燥至恒量的称量瓶中，将试样均匀地铺在称量瓶底部，半开瓶盖，置于鼓风干燥箱内，于110℃±2℃烘干6h以上，取出称量瓶，盖上瓶盖置于干燥器内冷却至室温称量。重复干燥，每次1h，直至恒量。

8.2 灼烧

准确称取0.5g经干燥的试样，精确至0.2 mg，置于已在950℃经灼烧至恒量的瓷坩埚中，将其移入马弗炉中，由低温逐渐升高温度至950℃灼烧1h。取出坩埚在空气中稍冷，置于干燥器中冷却至室温，称量。重复灼烧，每次30min，直至恒量。

8.2 粉碎

取干燥后的试样（见8.1）用振动磨或玛瑙研钵直接粉碎至粒度小于75μm（即全部通过200目筛），备用。

9 样品的制备

9.1 压片法

取约4g粉末样品于压片机上以不小于30吨压力保持30秒制成薄片。如样品量小于4g，用硼酸镶边法（其中样品量不得小于1g）在上述相同条件下进行压片。

9.2 样品杯法

样品量小于4g时，可将粉末样品直接装入样品杯，平铺在样品膜上，样品应尽量覆盖光斑，直接进行测定。此方式制备的样品应在空气或氦气气氛环境中进行测量。测定每一个样品应使用新的样品膜，避免用手接触样品杯内壁、样品膜及仪器的X射线透光窗。样品膜应绷紧，保证膜上没有气泡、褶皱。

10 试验步骤

10.1 按照仪器操作说明将仪器进行校准并设置到工作状态，至少稳定5min。

10.2 选择分析软件，输入样品基本信息并根据待测元素设置测量条件。

10.3 将样品放入样品室，进行全元素测量。放样时应注意不要接触和污染样品表面

11 数据处理

11.1 通过分析软件选择合适的分析模型计算出样品中各组分含量。

11.2 数据分析过程中应根据试样中元素的实际化学状态选择元素的计量方式。碳酸盐、硫酸盐、硅酸盐、磷酸盐、硫化物及各种金属氧化物是凝汽器、锅炉管道、汽轮机叶片等系统（设备）垢和腐蚀产物主要的存在形式。

11.3 当仪器可以自定义某些元素的分子式时，在软件中设置相应的元素的分子式进行计算。

11.4 根据 8.2 灼烧处理结果，在软件中输入相应的不测物含量。

11.5 使用样品杯制样时，在分析时应考虑样品膜对射线强度的影响，在软件中设置相应的膜厚校正因子。

11.6 试样中元素化学状态除卤族元素以元素形式表示外，其余均应以氧化物形式表示。归一化前各元素加和结果要求达到 $100\% \pm 10\%$ 。

12 允许差

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一样品相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的相对标准偏差应符合表2要求。

表 2

元素含量 w %	相对标准偏差 %
$w \geq 30$	≤ 1.0
$1.0 \leq w < 30$	≤ 2.0
$w < 1.0$	≤ 20