

元素薄膜标样计量溯源技术路线探讨及验证

任立军^{1,2} 黄冲³ 范爽⁴ 杜祯宇^{1,2*} 殷惠民^{1,2} 李玉武^{1,2,4}

(1. 生态环境部 环境发展中心, 北京 100029; 2. 国家环境分析测试中心, 北京 100029;
3. 浙江绍兴开立尚谱环保科技有限公司, 浙江 绍兴 312099;
4. 国环绿洲(固安)环境科技有限公司, 河北 廊坊 065500)

摘 要 元素薄膜标样是 X 射线荧光光谱(XRF)法用于大气颗粒物样品中无机元素测定的必备实验用品。开发满足计量溯源要求的国产元素薄膜标样对于建立大气颗粒物元素 XRF 分析校准曲线,降低基层实验室用户采购薄膜标样费用具有重要意义。同时采用基于薄膜酸消解的等离子体发射光谱(ICP-OES)和基于直接测定的波长色散 X 射线荧光光谱(WD-XRF)两种方法,提出了对元素薄膜样品进行定值的技术路线,并以稀土元素薄膜样品的定值为例进行了验证。用镀膜固体粉末材料探讨了酸消解体系和 ICP-OES 分析方法的可行性,实验结果表明,稀土元素回收率 93.3%~99.7%。基于酸消解-ICP-OES 测定值建立的 WD-XRF 校准曲线具有良好线性关系,各元素相关系数 0.9978~1.000。实现了 WD-XRF 测定结果应满足计量溯源要求的预期目的。基于同一批元素镀膜样品 X 射线荧光强度数据精密度,对镀膜工艺一致性进行了考察,相对标准偏差 0.16%~1.5%。测量结果不确定度的评估数据表明,对于低含量元素薄膜样品,ICP-OES 拟合模型误差是测量结果不确定度的主要分量。实验结果为后续开展元素薄膜标样协作定值奠定了基础。

关键词 大气颗粒物;元素薄膜标样;X 射线荧光光谱法;电感耦合等离子体原子发射光谱法;计量溯源
中图分类号:O657.34;X831 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2021)05-0060-07

Discussion and Verification on the Technical Route of Traceability of Elemental Film Standard Samples

REN Lijun^{1,2}, HUANG Chong³, FAN Shuang⁴, DU Zhenyu^{1,2*}, YIN Huimin^{1,2}, LI Yuwu^{1,2,4}

(1. Environmental Development Center of the Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100029, China;
2. National Research Center for Environmental Analysis and Measurements, Beijing 100029, China;
3. Zhejiang Shaoxing Kaili Shangpu Environmental Protection Technology Co., Ltd., Shaoxing, Zhejiang 312099, China;
4. Guohuan Oasis(Gu'an) Environmental Technology Co., Ltd., Langfang, Hebei 065500, China)

Abstract Elemental thin film standard sample is an essential experimental material for the determination of inorganic elements in atmospheric particulate matter samples by X-ray fluorescence spectrometry (XRF). The development of domestic element film standard samples that meet the requirements of metrological traceability is of great significance for establishing XRF calibration curves in analysis of

收稿日期:2021-04-05 修回日期:2021-05-19

基金项目:生态环境部大气重污染成因与治理攻关项目(DQGG0306)

作者简介:任立军,男,高级工程师,主要从事等离子体发射光谱和等离子体质谱分析技术研究。E-mail:59373769@qq.com

* 通信作者:杜祯宇,男,副研究员,主要从事大气环境科学和 XRF 分析技术研究。E-mail:rainsyllable@163.com

引用格式:任立军,黄冲,范爽,等.元素薄膜标样计量溯源技术路线探讨及验证[J].中国无机分析化学,2021,11(5):60-66.
REN Lijun, HUANG Chong, FAN Shuang, et al. Discussion and Verification on the Technical Route of Traceability of Elemental Film Standard Samples[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(5): 60-66.

atmospheric particulate matter and to reduce the cost of purchasing film standard samples for users in XRF laboratories. A technical route is proposed to use both ICP-OES based on the acid digestion system and XRF by direct measurement to determine the element content in film samples, which is verified with the determination of rare earth elements in thin film samples. The feasibility of the acid digestion system and ICP-OES analysis method was explored with the coating solid powder material. The target element recovery is 93.3%—99.7%. The experimental results show that the WD-XRF calibration curve established based on the digestion-ICP-OES measurement results has a good linear relationship (i.e. the correlation coefficient of each element is 0.997 8—1.000). The measurement result of the WD-XRF can meet the requirements of metrological traceability, as expected. Based on the precision of the fluorescence intensity data of the same batch of coated samples, the uniformity of the coating process was investigated. The relative standard deviation of intensity was from 0.16% to 1.5%. The evaluation data of uncertainty of measurement results shows that the fitting model errors of ICP-OES are the main components of uncertainty of measurement results for low content filter membrane samples. The experimental results laid the foundation for the subsequent collaborative analysis of standards for film samples of other series of elements.

Keywords atmospheric particulate matter; elemental thin film standard sample; X-ray fluorescence spectrometry; plasma atomic emission spectrometry; metrological traceability

前言

对大气颗粒物进行来源识别和定量解析是制定治理大气颗粒物污染各项政策的重要前提。大气颗粒物中主要化学成分有无机元素、水溶性离子、有机碳、元素碳等,这些成分的分析测试结果是颗粒物来源解析的基础数据。

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)、石墨炉及火焰原子吸收光谱(GFAAS/FAAS)、X射线荧光光谱(XRF)、中子活化分析(Neutron Activation Analysis, NAA)、质子荧光光谱(Proton Induced X-ray Emission, PIXE)等分析技术都可用来测定不同类型滤膜上大气颗粒物样品无机元素。这些方法根据样品是否需要消解大致可分为两大类。XRF属于非破坏性分析手段,不需样品前处理,能明显减轻分析操作人员劳动强度,能同时检测多种元素^[1-2]。NAA、PIXE分析方法简单,样品也不需要消解,但仪器昂贵,在普通实验室难以推广。

测定大气颗粒物无机元素的波长色散X射线荧光光谱法(WD-XRF)标准^[3]和能量色散X射线荧光光谱法(ED-XRF)标准^[4]已颁布执行多年。用XRF测定大气颗粒物无机元素的应用程序操作步骤简单,但其校准曲线的建立依赖专用性元素薄膜标准样品^[3-4]。目前市场上有国外公司提供的薄膜标准样品,但价格昂贵,一套30多种元素、一种元素3种不同含量的进口薄膜标样市场报价多达20~30

万人民币,基层实验室难以承担。实际工作中,当颗粒物样品分别采用酸消解法(ICP-MS、ICP-OES)或直接法(XRF)测量时,部分元素测定结果有时缺乏一致性。消解与不消解两类方法校准曲线中标准样品计量溯源性不一致可能是主要原因之一。

国产薄膜标准样品已开始投入市场,但目前其元素含量仅能追溯到国外薄膜标样。这无法满足客户需求。没有价格合适、质量符合国家计量规范要求的国产元素薄膜标准产品投放市场,基层实验室大气颗粒物元素XRF分析技术难以推广普及。尽快研制计量溯源满足要求的国产元素薄膜标准样品并早日实现批量生产,对于大气颗粒物元素XRF分析工作,降低基层实验室用户采购薄膜标样费用具有重要意义。为保证元素薄膜标准样品能在化学计量上溯源到国家标准物质,本文提出了同时采用基于酸消解ICP-OES和基于直接测定的XRF两种方法,对元素薄膜样品进行定值的技术路线,并以稀土等元素薄膜样品的定值为例进行了验证。基于同一批镀膜样品测定数据精密度,对样品一致性进行了考察,结果满意。实验结果为后续开展系列元素薄膜标样实验室间协作定值奠定了基础。

1 实验部分

1.1 镀膜样品

用于稀土等元素镀膜的负载材料,分析纯,参见表1。镀膜样品由浙江绍兴开立尚谱环保科技有限公司制备并提供。

表 1 目标元素及镀膜材料
Table 1 Target elements and coating materials

目标元素	镀膜材料
Y	YF ₃
La	LaF ₃
Ce	CeF ₃
Pr	PrF ₃
Nd	NdF ₃
Sm	SmF ₃
Eu	EuF ₃
Gd	GdF ₃
Tb	TbF ₃
Dy	DyF ₃
Ho	HoF ₃
Er	ErF ₃
Tm	TmF ₃
Yb	YbF ₃
Lu	LuF ₃

1.2 仪器设备

ICP-OES 为安捷伦公司 ICP-OES 5800, WD-XRF 为理学公司 ZSX Primus IV。

1.3 滤膜样品消解步骤

分别从带支撑环的单个稀土元素滤膜样品上用圆形裁刀截取直径为 3.2 cm 圆形滤膜。取含量相近的两个系列含量稀土元素薄膜样品分别放于两个聚四氟坩埚中。每个聚四氟坩埚均含有 15 张稀土薄膜样品。加入 5 mL 浓硝酸, 2 mL 过氧化氢在 110 °C 条件下消解 3 h。3 h 后加入 2 mL 浓高氯酸, 在 190 °C 温度下继续消解, 直至样品近干, 用 5 mL 王水(1+1)复溶试样后, 用纯水定容至 50.0 mL, 摇匀后上机测定。消解液为稀土元素混合物。

1.4 稀土元素标准物质

用于建立 ICP-OES 校准曲线的稀土元素标准混合溶液购于北京有色金属研究院。浓度均为 100 mg/L, 扩展不确定度为 1.4%。国家标准号为 GSB04-1789-2004, 采用称量容量法配制。通过具有评估不确定度的一条连续的比较链, 溯源至国家基准。经适当稀释后, 各组元素含量为 1.00 mg/L 和 10.0 mg/L。

1.5 校准曲线线性回归模型不确定度计算公式

设拟合直线为 $I = a \times c + b$, 测量某一样品, 得到强度值 I , 带入直线方程计算求得 c , 则由线性回归分析所导致的不确定度分量为^[5]:

$$u = \frac{s}{a} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(c - \bar{c})^2}{s_{xx}}}; \text{ 其中 } s_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2; s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [I_j - (a \times c_j + b)]^2}{n - 2}}$$

式中: s 为残差标准偏差, mg/L; b 为校准曲线截距; a 为校准曲线斜率; P 为样品重复测试次数; n 为校准曲线各标样点数量 $\times$ 重复测定次数; c 为测得样品中元素的含量, mg/L; $\bar{c}$ 为建立校准曲线时不同含量标样的平均值, mg/L; I_j 为与元素标样 c_j 对应的强度值; c_j 为元素标样含量, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 元素薄膜标样计量溯源技术路线

用于测定大气颗粒物样品中无机元素的 WD-XRF 校准曲线依赖元素薄膜标准样品, 虽然市场上可购得国外公司提供的元素薄膜标样, 但含量标称值不确定度存疑, 标样说明书中不同元素、不同含量的标准样品元素测定含量相对不确定度均为 $\pm 5\%$, 这不符合不确定度评估常识。厂家提供的资料没有解释定值过程。从厂家样品说明书判断, 薄膜样品含量仅为一家实验室 WD-XRF 测定结果, 校准曲线计量溯源不明, 其可靠性需要其他颗粒物混合元素标准样品测定结果间接证明。目前国内元素薄膜样品含量定值过程采用 XRF 测量强度, 依据国外元素薄膜标样含量标称值建立的 XRF 校准曲线进行换算。因此其结果仅能溯源到国外元素薄膜标样。

为保证薄膜标样含量值能追溯到国家标准物质体系, 提出薄膜标样定值技术路线如下:

- 1) 取不同含量同批次制备的元素滤膜样品, 在相同条件下测得 WD-XRF 荧光强度, kcps;
- 2) 用元素标准溶液为基准建立 ICP-OES 校准曲线, 测量薄膜样品消解液中某元素不同含量特征谱线强度; 利用校准曲线将强度转化为含量(mg/L); 然后根据消解液定容体积和滤膜截取面积, 将含量换算成 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$;
- 3) 利用滤膜消解液 ICP-OES 测定值($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)作为基准值(横坐标), 取步骤 1) 相同滤膜样品预先测得的 WD-XRF 强度值为纵坐标建立 WD-XRF 校准曲线(包括空白滤膜, 不同含量样品个数 ≥ 2); 利用 WD-XRF 校准曲线将步骤 1) 中同批次制备的滤膜样品 WD-XRF 荧光强度值转化为元素含量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)。

上述技术路线, 通过相同滤膜样品的 WD-XRF 强度值、ICP-OES 测定值与目标元素标准溶液(国家标准物质)联系在一起, 从而满足计量溯源要求。上述技术路线中, 滤膜样品的定量消解及 ICP-OES 准确测定是关键步骤。

2.2 酸消解过程出现的问题及解决措施

2.2.1 空白滤膜的消解

滤膜样品的底材为聚碳酸酯滤膜, 在使用浓高

氯酸直接进行消解时容易出现碳化现象,从而导致待测元素损失。为了避免碳化发生,先用硝酸、过氧化氢在 110 ℃ 条件下对滤膜样品进行消解,初步分解底材滤膜,然后加入高氯酸,在 190 ℃ 高温消解,彻底分解底材滤膜,这样可以有效防止滤膜消解过程中的碳化造成稀土元素损失。

2.2.2 滤膜样品的消解

滤膜标样是采用稀土氟化物作为原始材料进行真空溅射或热蒸发镀膜,所以滤膜上附着的稀土元素基本上以氟化物的形式存在(见表 1)。稀土氟化物是一种难溶于硝酸、盐酸及王水的化合物。常规消解方法对稀土氟化物的消解效率不高^[6]。但稀土元素薄膜样品本身含量很低,消解稀释后均能保证在溶解度范围内。采用高氯酸在 190 ℃ 高温下进行消解,通过高温、强酸的长时间消解可有效提高稀土氟化物的消解效率。

2.3 ICP-OES 校准曲线评估

采用具备计量溯源要求的标准溶液和 ICP-OES 强度值建立校准曲线,并测定薄膜样品消解后定容液含量。以此测定结果和预先测定的 WD-XRF 强度值建立校准曲线,可以解决其计量溯源问题。在此基础上组织多家实验室协作定值,才能保证元素薄膜标样定值的准确、可靠。表 2 列举了以稀土元素标准溶液建立的校准曲线拟合参数。每个标准点均重复测定 3 次。从表 2 可以看出,全部元素在测定条件下含量与强度都有良好线性关系。

表 2 ICP-OES 校准曲线拟合参数
Table 2 Fitting parameters of ICP-OES calibration curve

元素	相关系数	均方根	
		/(mg · L ⁻¹)	/(μg · cm ⁻²)
La	0.999 9	0.067	0.42
Ce	1.000 0	0.047	0.29
Pr	1.000 0	0.048	0.30
Nd	0.999 9	0.074	0.46
Sm	0.999 9	0.076	0.48
Eu	0.999 8	0.110	0.69
Gd	0.999 9	0.093	0.58
Tb	0.999 9	0.078	0.49
Dy	0.999 9	0.077	0.48
Ho	0.999 9	0.074	0.47
Er	0.999 9	0.078	0.49
Tm	1.000 0	0.060	0.37
Yb	0.999 9	0.076	0.48
Lu	0.999 9	0.064	0.40
Y	0.999 9	0.071	0.44

2.4 酸消解体系和 ICP-OES 测定方法确认

用镀膜材料(固定粉末)验证了薄膜样品消解体系及 ICP-OES 测试条件及校准曲线有效性。表 3 列举了目标元素含量配制值与 ICP-OES 测定结果,并进行了比较。

从表 3 可以看出,目标元素回收率(测定值/配制值)为 93.3%~99.7%,均大于 93%。消解方案中先加入硝酸-过氧化氢溶解滤膜有机材料,再加高氯酸对稀土元素氟化物进行消解得到满意结果。消解液无碳化现象,溶液透明。验证结果表明,酸消解体系及 ICP-OES 分析方法可以得到稀土元素定量分析结果。

表 3 消解体系及 ICP-OES 测定方法验证结果
Table 3 Verification results of digestion system and ICP-OES determination method

目标元素	镀膜材料	配制浓度/ (mg · L ⁻¹)	测定结果/ (mg · L ⁻¹)
Y	YF ₃	1 000	995
La	LaF ₃	1 000	971
Ce	CeF ₃	1 000	966
Pr	PrF ₃	1 000	954
Nd	NdF ₃	1 000	942
Sm	SmF ₃	1 000	955
Eu	EuF ₃	1 000	951
Gd	GdF ₃	1 000	971
Tb	TbF ₃	1 000	933
Dy	DyF ₃	1 000	965
Ho	HoF ₃	1 000	997
Er	ErF ₃	1 000	954
Tm	TmF ₃	1 000	955
Yb	YbF ₃	1 000	977
Lu	LuF ₃	1 000	969

2.5 WD-XRF 校准曲线评估

元素薄膜样品定量消解过程及 ICP-OES 测定结果准确度是保证 WD-XRF 校准曲线是否满足定量分析的关键因素,其成效直接反映在基于消解液 ICP-OES 测定值与 WD-XRF 强度值建立的校准曲线线性关系上。图 1 汇集了各元素校准曲线。从图 1 可以看出,所有元素中含量与强度值呈现良好线性关系,相关系数范围 0.997 8~1.000,满足定量分析要求。薄膜样品定量消解及 ICP-OES 准确测量达到预期要求。

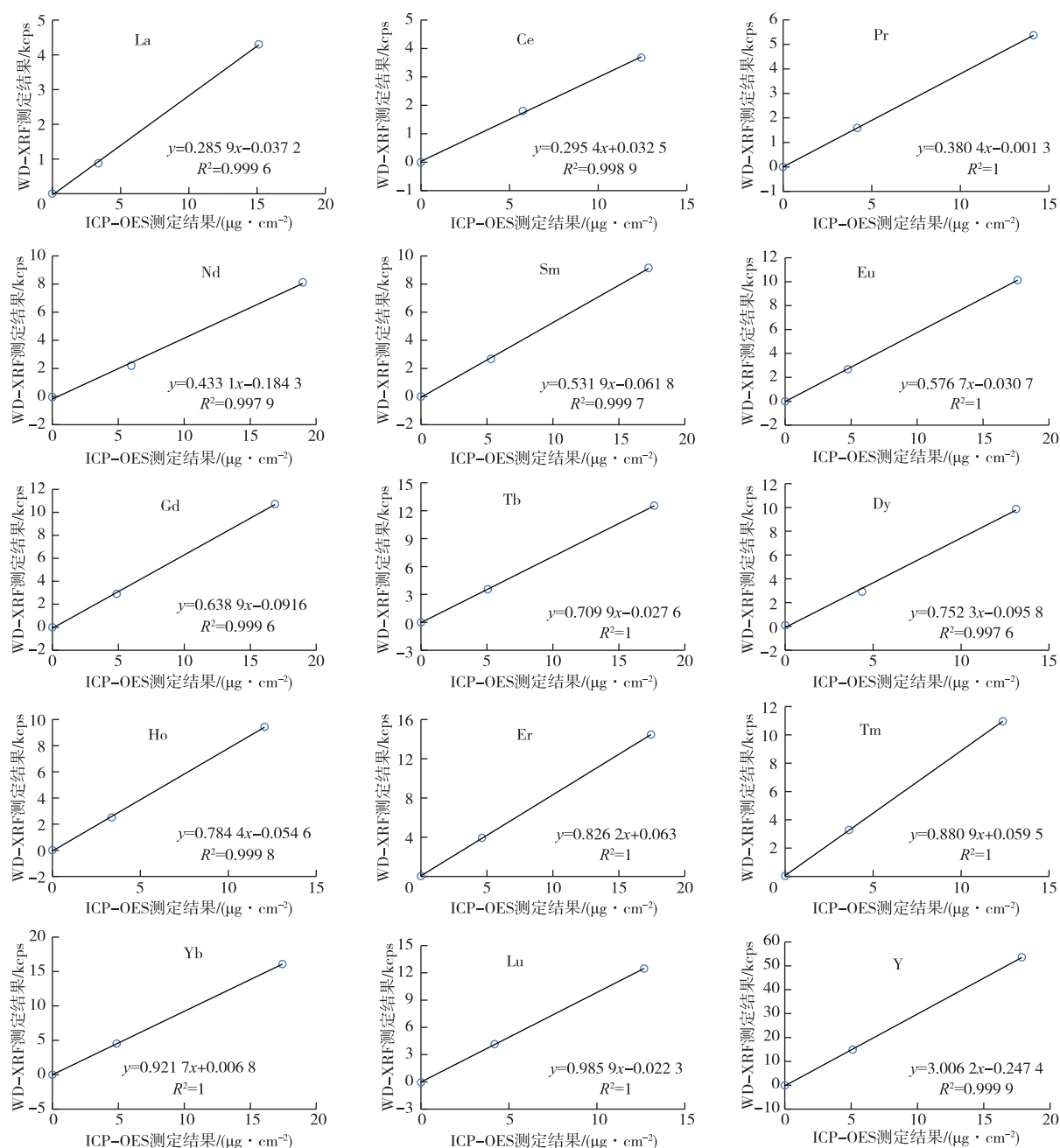


图1 以 ICP-OES 测定值为基准建立的 WD-XRF 校准曲线

Figure 1 WD-XRF calibration curve based on results of ICP-OES measurement.

2.6 滤膜样品 WD-XRF 测定结果及不确定度分量考察

基于 WD-XRF 校准曲线,对同批次制备的稀土元素滤膜样品进行了测定。结果见表 4。考虑到 WD-XRF 测定结果各环节不确定度分量中,校准曲线回归模型是主要分量^[7-8],表 4 同时汇集了同批次制备的相同含量样品测定值相对标准偏差及 ICP-OES、WD-XRF 校准曲线回归模型计算结果不确定度分量。

从表 4 可见,同一批次镀膜样品一致性较好,各

元素特征谱线强度测量值相对标准偏差范围为 0.16%~1.5%。镀膜工艺基本满足一致性要求。为便于比较,将镀膜重复性、ICP-OES 和 WD-XRF 回归模型不确定度三个分量分别按低含量组和高含量组进行了统计计算,得到平均值(±标准偏差),列入表 5。从表 4、5 可以看出:1)高含量滤膜样品相对标准偏差及平均值明显低于低含量组;2)ICP-OES 校准模型引入的不确定度分量,低含量组平均值为 8.5%,明显高于高含量组平均值 2.4%;WD-XRF 校准模型引入的不确定度分量,低含量组平均

值 3.4%,略高于高含量组平均值 1.3%,没有 ICP-OES 校准模型那样差别明显;3)低含量组,ICP-OES 校准模型引入的不确定度分量 8.5%,也明显高于 WDXRF 校准模型不确定度分量 3.4%。其原因与 ICP-OES 校准曲线标准点设置有关。其中相对不确定度分量大于 10%的滤膜样品,浓度值 0.54 mg/L 明显低于校准曲线低浓度点。如果降低高浓度点,使待测薄膜样品浓度位于校准曲线中间,则校准

模型不确定度分量会明显下降。与 ICP-OES 校准曲线不同的是,待测滤膜样品含量均在 WD-XRF 校准曲线高低含量点附近,因此其校准模型不确定度分量时均小于 ICP-OES 校准模型不确定度分量。上述分析表明,ICP-OES 校准曲线浓度点设计不完善,是低含量组样品测试结果相对不确定度较高的主要原因。后续工作将改进相关实验方案。

表 4 稀土元素薄膜样品 WD-XRF 测定结果及测量不确定度分量考察
Table 4 WD-XRF measurement results of rare earth elementthin film samples and investigation of measurement uncertainty components

元素	测试结果/ ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$)				含量平均值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$)	标准不确定度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$)	镀膜重复性/ %	拟合模型分量/%		合成相对标准 不确定度/%
								ICP-OES	WD-XRF	
La	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	± 0.4	0.52	11	8.3	13
	15.0	15.0	14.9	15.0	15.0	± 0.5	0.35	2.3	2.5	3.4
Ce	6.1	6.2	6.1	6.2	6.2	± 0.4	0.92	4.3	3.9	5.9
	12.5	12.2	12.4	12.1	12.3	± 0.4	1.5	2.0	2.6	3.6
Pr	4.2	4.3	4.2	4.2	4.2	± 0.3	0.72	6.1	0.04	6.1
	14.1	14.2	14.1	13.9	14.1	± 0.3	0.87	1.7	0.02	2.0
Nd	5.2	5.3	5.1	5.3	5.2	± 0.6	1.1	6.5	10	12
	18.8	18.4	18.5	18.7	18.6	± 0.8	0.98	2.0	3.7	4.3
Sm	5.0	5.1	5.1	5.0	5.0	± 0.4	0.82	7.5	3.6	8.4
	17.2	17.1	16.9	17.1	17.1	± 0.5	0.63	2.3	1.4	2.7
Eu	4.7	4.6	4.7	4.7	4.7	± 0.6	0.82	12	1.3	12
	17.6	17.4	17.3	17.1	17.3	± 0.6	1.1	3.2	0.46	3.4
Gd	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	± 0.5	0.16	10	4.3	11
	16.8	16.8	16.7	16.8	16.8	± 0.5	0.33	2.8	1.6	3.3
Tb	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	± 0.4	0.57	8.1	0.57	8.2
	17.7	17.7	17.6	17.7	17.7	± 0.4	0.23	2.3	0.22	2.3
Dy	3.8	3.8	3.7	3.8	3.8	± 0.5	0.61	9.3	10	14
	13.0	13.1	12.9	13.0	13.0	± 0.7	0.39	3.0	4.0	5.0
Ho	3.2	3.3	3.3	3.2	3.3	± 0.4	1.4	12	3.5	12
	12.0	11.9	12.0	11.8	11.9	± 0.4	0.58	3.2	1.3	3.5
Er	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	± 0.4	0.37	8.9	1.3	9.0
	17.5	17.6	17.5	17.5	17.5	± 0.4	0.32	2.3	0.47	2.4
Tm	3.7	3.6	3.7	3.6	3.6	± 0.3	1.3	8.8	0.83	8.9
	12.4	12.5	12.4	12.4	12.4	± 0.3	0.37	2.5	0.33	2.6
Yb	4.9	5.0	4.9	4.9	4.9	± 0.4	0.58	8.2	0.58	8.3
	17.4	17.3	17.3	17.3	17.3	± 0.4	0.32	2.2	0.22	2.3
Lu	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	± 0.4	0.26	8.1	1.2	8.2
	12.7	12.8	12.7	12.8	12.8	± 0.3	0.41	2.6	0.53	2.7
Y	5.0	4.9	4.9	5.0	4.9	± 0.4	0.74	7.3	1.9	7.6
	17.8	17.8	17.7	17.8	17.8	± 0.4	0.24	2.0	0.70	2.2

表 5 两组含量测定结果不确定度分量比较
Table 5 Comparison of the uncertainty components of content determination results between two groups /%

组别	不确定度分量			标准不确定度 合成值
	制备重复性	ICP-OES 校准模型	WD-XRF 校准模型	
低含量组	0.73(± 0.36)	8.5(± 2.1)	3.4(± 3.4)	9.7(± 2.6)
高含量组	0.58(± 0.38)	2.4(± 0.4)	1.3(± 1.3)	3.0(± 0.9)

3 结论

利用国家标准物质和 ICP-OES 分析方法准确测定元素滤膜样品含量,然后取相同样品预先测定的 WD-XRF 荧光强度值建立校准曲线,能够使未知滤膜样品 WD-XRF 测定值满足计量溯源要求。镀膜粉末材料测试结果证明了滤膜消解体系和 ICP-OES

测定方法的有效性。以稀土元素薄膜样品 ICP-OES 测定值为基准建立的 WD-XRF 校准曲线有良好线性关系。ICP-OES 和 WD-XRF 两种分析方法相结合为元素滤膜标样定值是一条可行的技术路线。测量不确定度分量评估结果表明,对于低含量元素薄膜样品,选择合适校准曲线中的标样点是改进测量结果不确定度的关键因素。实验结果为后续系列元素薄膜标样实验室协作定值奠定了基础。

参考文献

- [1] 郭超,张百慧,范爽,等.能量色散 X 射线荧光光谱法测定大气颗粒物中无机元素应用程序的建立、评估与维护[J].冶金分析,2020,40(9):1-9.
GUO Chao, ZHANG Baihui, FAN Shuang, et al. Determination of inorganic elements in atmospheric particles by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry: establishment, evaluation and maintenance of the application program [J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(9): 1-9.
- [2] 杜祯宇,张百慧,黄智鹏,等.模拟大气颗粒物混合元素滤膜标准样品的研制与质量考察[J].冶金分析,2020,40(11):1-7.
DU Zhenyu, ZHANG Baihui, HUANG Zhipeng, et al. Development and quality inspection of standard samples of simulated atmospheric particulate mixed elements filter membrane [J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(11): 1-7.
- [3] 生态环境部科技标准司.环境空气颗粒物中无机元素的测定波长色散 X 射线荧光光谱法: HJ 830—2017[S].北京:中国环境科学出版,2017.
Department of Science and Technology Standards, Ministry of Ecology and Environment. Determination of inorganic elements in ambient air particles by wavelength dispersion X-ray fluorescence spectrometry: HJ 830—2017[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2017.
- [4] 生态环境部科技标准司.环境空气颗粒物中无机元素的测定能量色散 X 射线荧光光谱法: HJ 829—2017[S].北京:中国环境科学出版社,2017.
Department of Science and Technology Standards, Ministry of Ecology and Environment. Determination of inorganic elements in ambient air particulates by energy dispersion X-ray fluorescence spectrometry: HJ 829—2017[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2017.
- [5] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL006 化学分析中不确定度评估指南[EB/OL]. (2019-03-15) [2021-04-01]. www. cnas. org. cn/images/rkgf/sysrk/rkzn/2019/04/18/84DF453E2EE8DB5F212967680DA1A89A. pdf. China National Accreditation Service for Conformity Assessment. CNAS-GL006 guidance on quantifying uncertainty in chemical analysis [EB/OL]. (2019-03-15) [2021-04-01]. www. cnas. org. cn/images/rkgf/sysrk/rkzn/2019/04/18/84DF453E2EE8DB5F212967680DA1A89A. pdf
- [6] 仇婷婷,彭佳,何淑华,等.稀土氟化物在硝酸中溶解性质的研究[J].核技术,2015,38(11):11304-1-11304-6.
QIU Tingting, PENG Jia1, HE Shuhua, et al. Solubility of rare earth fluorides in nitric acid [J]. Nuclear Techniques, 2015, 38(11): 11304-1-11304-6.
- [7] 李玉武,马莉.大气颗粒物样品波长色散 X 射线荧光光谱法无机元素测量结果不确定度评估[J].岩矿测试,2021,26(3):219-224.
LI Yuwu, MA Li. Evaluation of measurement uncertainty for the determination of inorganic elements in aerosols by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 26(3): 219-224.
- [8] 周瑞,狄一安,于跃,等.用质控图法和稳健统计法评估热裂解-原子吸收光谱法测量固体样品汞含量的不确定度[J].中国无机分析化学,2015,5(2):1-8.
ZHOU Rui, DI Yian, YU Yue, et al. Evaluation of measurement uncertainty of mercury in solid samples by pyrolysis atomic absorption spectrophotometry using quality assurance, control charting and robust statistics [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2015, 5(2): 1-8.