



中华人民共和国国家标准

GB/T 14849.5—2014
代替 GB/T 14849.5—2010

工业硅化学分析方法 第 5 部分：杂质元素含量的测定 X 射线荧光光谱法

Methods for chemical analysis of silicon metal—
Part 5: Determination of impurity contents—
X-ray fluorescence method

2014-12-05 发布

2015-05-01 实施

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 发布



前 言

GB/T 14849《工业硅化学分析方法》分为 9 个部分：

- 第 1 部分：铁含量的测定 1,10-二氮杂菲分光光度法；
- 第 2 部分：铝含量的测定 铬天青-S 分光光度法；
- 第 3 部分：钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法、偶氮氯膦 I 分光光度法；
- 第 4 部分：杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱；
- 第 5 部分：杂质元素含量的测定 X 射线荧光光谱法；
- 第 6 部分：碳含量的测定 红外吸收法；
- 第 7 部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法；
- 第 8 部分：铜含量的测定 PADAP 分光光度法；
- 第 9 部分：钛含量的测定 二安替比林甲烷分光光度法。

本部分为 GB/T 14849 的第 5 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分代替 GB/T 14849.5—2010《工业硅化学分析方法 第 5 部分：元素含量的测定 X 射线荧光光谱法》。

本部分与 GB/T 14849.5—2010 相比，主要有如下变动：

- 增加了规范性引用文件；
- 增加了锰、镍、钛、铜、磷、镁、铬、钒、钴的检测；
- 样品应破碎通过 0.074 mm 筛，改为应能通过 0.149 mm 标准筛；
- 将粘结剂硼酸改为淀粉或硼酸；
- 将试料中压片压力 20 kN，保压时间 20 s，改为 30 t 压力下保压 30 s；
- 补充了重复性限及再现性限，增加了试验报告。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243)归口。

本部分负责起草单位：昆明冶金研究院、中国铝业股份有限公司山东分公司、云南永昌硅业股份有限公司。

本部分参加起草单位：中国铝业股份有限公司郑州研究院、通标标准技术服务有限公司、包头铝业有限公司、蓝星硅材料有限公司、昆明冶研新材料股份有限公司、云南出入境检验检疫局。

本部分主要起草人：刘英波、赵德平、杨海岸、周杰、杨毅、张爱玲、胡智弢、张晓平、刘汉士、刘维理、马启坤、唐飞、白万里、王宏磊、常智杰、聂恒声、金波、王云舟。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 14849.5—2010。

工业硅化学分析方法

第 5 部分：杂质元素含量的测定

X 射线荧光光谱法

1 范围

GB/T 14849 的本部分规定了工业硅中铁、铝、钙、锰、镍、钛、铜、磷、镁、铬、钒、钴含量的测定方法。本部分适用于工业硅中铁、铝、钙、锰、镍、钛、铜、磷、镁、铬、钒、钴含量的测定，测定范围见表 1。

表 1

元素	质量分数/%	元素	质量分数/%
铁	0.020~1.500	铜	0.001~0.050
铝	0.050~1.000	磷	0.001~0.050
钙	0.010~1.000	镁	0.001~0.050
锰	0.005 0~0.100 0	铬	0.001~0.050
镍	0.001 0~0.100 0	钒	0.000 5~0.050 0
钛	0.005 0~0.100 0	钴	0.000 5~0.050 0

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 8170 数字修约规则与极限数值的表示和判定

3 方法提要

X 射线荧光光谱法是通过化学元素二次激发所发射的 X 射线谱线的波长和强度测量来进行定性和定量分析。由光管发生的初级 X 射线束照射在试样上，试样内各化学元素被激发出各自的二次特征辐射，这种二次射线通过准直器到达分光晶体。只有满足衍射条件的某个特定波长的辐射在出射晶体时得到加强，而其他波长的辐射被削弱。

该方法根据 Bragg 定理，即式(1)：

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中：

n ——衍射级数；

λ ——入射光束(特征辐射)的波长，单位为纳米(nm)；

d ——晶体面间距，单位为厘米(cm)；

θ ——入射光与晶面间的夹角，单位为度(°)。

在定量分析时，首先测量系列标准样品的分析线强度，绘制强度对浓度的标准曲线，并进行必要的

基体效应的数学校正,然后根据分析试样中元素谱线的强度求出元素含量。

4 仪器和材料

- 4.1 波长色散型 X 射线荧光光谱仪, Rh 靶光管(仪器参数设置参考附录 A)。
- 4.2 振磨机(含碳化钨磨盘)。
- 4.3 压片机(含压环),可提供 40 t 压力。
- 4.4 天平:感量为 0.1 g。
- 4.5 粘结剂:硼酸或淀粉(分析纯)。
- 4.6 垫衬剂:硼酸(工业纯)。
- 4.7 三乙醇胺(分析纯)。

5 试样

试样应能通过 0.149 mm 标准筛。

6 步骤

6.1 试料

称取 15.0 g 试样(5),加 3.0 g 粘结剂(4.5)和 3 滴三乙醇胺(4.7),于振磨机(4.2)上振磨至试样能通过 0.074 mm 标准筛,用垫衬剂(4.6)垫底包边或置于压环内放入压片机(4.3),压力在 30 t,保压时间 30 s。卸压后取出样片,吹去表面杂质后待测。样片厚度应不小于 4 mm。

6.2 测定次数

独立地进行两次测定,取其平均值。

6.3 仪器校正

6.3.1 背景校正

对于常量元素可选择测量一个或两个背景。

6.3.2 仪器漂移校正

通过测量监控样品校正仪器漂移。

6.4 校准曲线的绘制

选择工业硅标准样品绘制标准曲线,每个元素都应有一个具有足够的含量范围又有一定梯度的标准系列,曲线按仪器要求进行绘制,绘制时应考虑可能会对各分析元素谱线造成干扰的其他元素谱线,常见干扰元素谱线参见附录 B。标准样品制备按 6.1 步骤进行,测量按 6.5.3 进行。

6.5 测量

6.5.1 准备

将 X 射线荧光光谱仪(4.1)预热至稳定。根据 X 射线荧光光谱仪的型号选定工作参数。

6.5.2 测量监控样品

设置监控样品名,测量监控样品中分析元素的 X 射线强度。

6.5.3 测量标准样品

输入标准样品名,测量标准样品中分析元素的 X 射线强度。

6.5.4 测量未知样品

测量监控样品,进行仪器漂移校正。测量与未知样品同批制备的标准样品。启动未知样品分析程序测量。测量数值按 GB/T 8170 标准进行修约。

7 精密度

7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在以下给出的平均值范围内,这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限(r),超过重复性限(r)的情况不超过 5%。重复性限(r)按表 2 数据采用线性内插法求得。

表 2

元素	含量/%	重复性限 r /%	元素	含量/%	重复性限 r /%
Fe	0.092	0.010	Cu	0.004 2	0.001 0
	0.484	0.020		0.007 0	0.001 5
	1.209	0.040		0.011 5	0.002 5
Al	0.078	0.010		0.069 8	0.009 8
	0.483	0.020	0.008 6	0.001 2	
	0.793	0.050	0.009 5	0.001 5	
Ca	0.007	0.002	P	0.021 3	0.002 5
	0.295	0.015		0.122 3	0.010 0
	0.793	0.040		0.004 1	0.001 0
Mn	0.021 2	0.001 9		Mg	0.009 3
	0.034 2	0.003 8	0.015 7		0.004 2
	0.146 9	0.016 3	0.122 7		0.013 1
Ni	0.003 0	0.000 5	Cr		0.002 6
	0.005 5	0.000 7		0.009 9	0.001 6
	0.006 9	0.000 9		0.011 2	0.001 8
	0.045 8	0.005 0		0.086 4	0.009 0
Ti	0.018 9	0.003 9	V	0.000 8	0.000 1
	0.029	0.006		0.004 9	0.000 7
	0.034	0.007		0.009 8	0.001 3
	Co	0.166 9	0.013 4	0.052	0.005
			0.000 33	0.000 07	
			0.000 9	0.000 2	

7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在以下给出的平均值范围内,这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限(R),超过再现性限(R)的情况不超过5%。再现性限(R)按表3数据采用线性内插法求得。

表 3

元素	含量/%	重复性限 R /%	元素	含量/%	重复性限 R /%
Fe	0.092	0.013	Cu	0.004 2	0.001 4
	0.484	0.025		0.007 0	0.001 8
	1.209	0.050		0.011 5	0.003 0
		0.069 8		0.011 0	
Al	0.078	0.013	P	0.008 6	0.001 9
	0.483	0.025		0.009 5	0.002 1
	0.793	0.060		0.021 3	0.003 3
		0.122 3		0.015 0	
Ca	0.007	0.003	Mg	0.004 1	0.001 5
	0.295	0.020		0.009 3	0.003 6
	0.793	0.050		0.015 7	0.006 5
		0.122 7		0.022 3	
Mn	0.021 2	0.002 7	Cr	0.002 6	0.001 3
	0.034 2	0.004 2		0.009 9	0.001 8
	0.146 9	0.018 8		0.011 2	0.002 1
		0.086 4		0.009 5	
Ni	0.003 0	0.000 8	V	0.000 8	0.000 4
	0.005 5	0.001 0		0.004 9	0.000 9
	0.006 9	0.001 3		0.009 8	0.001 4
	0.045 8	0.007 0		0.052	0.006 0
Ti	0.018 9	0.004 3	Co	0.000 33	0.000 10
	0.029	0.006 6		0.000 9	0.000 3
	0.034	0.007 6			
	0.166 9	0.014 5			

8 质量保证与控制

每周用控制标样校核一次本分析方法的有效性。当过程失控时,应找出原因。纠正错误后,重新进行校核。

9 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面内容：

- a) 试样；
- b) 本部分编号；
- c) 分析结果及其表示；
- d) 与基本分析步骤的差异；
- e) 测定中观察到的异常现象；
- f) 试验日期。

附录 A
(资料性附录)

两种 X 射线荧光光谱仪测量条件参数

表 A.1

分析元素	分析谱线	晶体	准直器 (°)	峰位 (°)	背景 (°)	电压 kV	电流 mA	峰位测量时间 s
Fe	K α	LiF 200	0.46	57.534	59.705	60	50	20
Al	K α	PET	0.46	144.710	147.579	27	111	30
Ca	K α	LiF 200	0.46	113.112	115.902	50	60	30
Ti	K α	LiF 200	0.46	86.180	89.291	50	60	16
Ni	K α	LiF 200	0.46	48.673	50.423	60	50	40
Co	K α	LiF 200	0.46	52.780	55.219	60	50	40
Cu	K α	LiF 200	0.46	45.040	46.503	60	50	40
Mn	K α	LiF 200	0.46	62.994	66.177	60	50	16
V	K α	LiF 200	0.46	76.978	75.255	50	60	20
P	K α	Ge	0.46	141.048	143.584	27	111	30
Mg	K α	XS-55	0.46	20.511	22.223	27	111	30
Cr	K α	LiF 200	0.46	69.372	73.575	60	50	30

表 A.2

分析元素	元素谱线	晶体	波长	探测器	滤光片	管电压 kV	管电流 mA	峰位 (°)	分析时间 s
Cu	KA	LiF 200	300 μm	Scint.	None	60	50	44.993 4	12
Ni	KA	LiF 200	300 μm	Scint.	None	60	50	48.643 4	12
Co	KA	LiF 200	150 μm	Scint.	None	60	50	52.781 2	14
Fe	KA	LiF 200	300 μm	Scint.	None	60	50	57.510 4	12
Mn	KA	LiF 200	300 μm	Duplex	None	60	50	62.965 6	12
Cr	KA	LiF 200	300 μm	Duplex	None	50	60	69.348 4	12
V	KA	LiF 200	300 μm	Duplex	None	50	60	76.94	14
Ti	KA	LiF 200	300 μm	Flow	None	50	60	86.165 8	12
Ca	KA	LiF 200	300 μm	Flow	None	30	100	113.120 8	12
P	KA	Ge 111	300 μm	Flow	None	30	100	141.019 8	14
Al	KA	PE 002	300 μm	Flow	None	30	100	144.973 8	12
Mg	KA	PX1	700 μm	Flow	None	30	100	22.507 6	12

附 录 B
(资料性附录)
可能存在的元素干扰谱线

X 射线荧光光谱仪分析工业硅标准中各元素时可能存在的元素干扰见表 B.1。

表 B.1

分析元素	分析谱线	干扰元素	干扰谱线
Fe	KA	Mn	KB
Cr	KA	V	KB
V	KA	Ti	KB
Co	KA	Fe	KB

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
工业硅化学分析方法
第 5 部分：杂质元素含量的测定
X 射线荧光光谱法
GB/T 14849.5—2014

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室：(010)64275323 发行中心：(010)51780235
读者服务部：(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

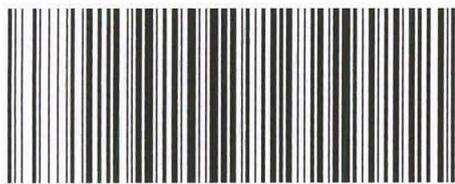
*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 13 千字
2014 年 12 月第一版 2014 年 12 月第一次印刷

*

书号：155066·1-50045 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话：(010)68510107



GB/T 14849.5-2014