



中华人民共和国国家标准

GB/T 31364—2015

能量色散 X 射线荧光 光谱仪主要性能测试方法

Test methods for main performance of
energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer

2015-02-04 发布

2015-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目 次

前言	Ⅲ
引言	Ⅳ
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 基本要求	2
5 性能测试方法	3
附录 A (资料性附录) 常用靶材元素及其 K 系特征 X 射线能量	7
附录 B (资料性附录) 常见元素及其 K 系特征 X 射线能量	8
参考文献	9

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国核仪器仪表标准化技术委员会(SAC/TC 30)提出。

本标准由核工业标准化研究所归口。

本标准起草单位:四川材料与工艺研究所、江苏天瑞仪器股份有限公司、成都理工大学、核工业标准化研究所、中国工程物理研究院、江西纳优科技有限公司。

本标准主要起草人:杨明太、姚栋樑、方方、吴伦强、肖晨、杨萍、周建斌、杨锁龙、杨李锋。

引 言

能量色散 X 射线荧光光谱仪是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,用能量探测器直接测量受激元素的特征 X 射线的能量和强度,实现定性、定量分析的仪器。它主要用于冶金、地质、矿物、石油、化工、生物、医疗、商检、刑侦、考古等行业和领域。

能量色散 X 射线荧光光谱仪的基本构成如下:

- 高压发生器(高压电源);
- X 射线管或激发源;
- X 射线能量探测器;
- 脉冲放大器;
- 多道脉冲分析器、数据处理和输出设备。

制定本标准的目的在于:

- 规范能量色散 X 射线荧光光谱仪主要性能测试方法,促进产业的进步和发展;
- 为产品的合同订立和产品交易提供技术支持,保障供货方和使用方的权益;
- 有利于测量结果及其表述的统一,具有可比性。

能量色散 X 射线荧光 光谱仪主要性能测试方法

1 范围

本标准规定了能量色散 X 射线荧光光谱仪的能量非线性、峰背比、最大线性计数率、能量分辨力、重复性、不稳定性和检出限的测试方法。

本标准适用于管激发能量色散 X 射线荧光光谱仪主要性能的测试,其他能量色散型 X 射线荧光光谱仪亦可参照使用。

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 4960.6—2008 核科学技术术语 第 6 部分:核仪器仪表

3 术语和定义

GB/T 4960.6—2008 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

X 射线荧光光谱仪 X-ray fluorescence spectrometer

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、定量分析的仪器。

3.2

能量色散 X 射线荧光光谱仪 energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer

用能量探测器直接分辨试样中元素的特征谱线的 X 射线荧光光谱仪。

3.3

背景 background

特征 X 射线能峰以外的谱响应。

3.4

死时间 dead time

多道分析器接受单个输入信号后不能再接受其他输入信号的时间间隔。

[GB/T 4833.1—2007,定义 3.32]

3.5

总死时间 total dead time

在测量时间内,死时间的总和。

[GB/T 4833.1—2007,定义 3.33]

3.6

实时间 real time

多道分析器获取脉冲幅度分布数据所消逝的实际测量时间。

[GB/T 4833.1—2007, 定义 3.35]

3.7

百分死(忙)时间 percent dead(busy) time

总死时间与实时间的比值,用百分数表示。

[GB/T 4833.1—2007, 定义 3.36]

3.8

峰位 peak position

在脉冲幅度谱中一个峰(谱线)的矩心处的能量或等效量。

[GB/T 11685—2003, 定义 3.18]

3.9

能量非线性 energy non-linearity

在一定能量范围内,实测能量相对于标称能量的偏离程度,用百分数(%)表示。

3.10

峰背比 peak-to-background ratio

在单元素试样特征 X 射线能谱上,特征峰计数与其背景计数之比。

3.11

最大线性计数率 maximum linearity count rate

保持计数率线性的最大计数率,用计数每秒(s^{-1})表示。

3.12

半高宽 full width at half maximum; FWHM

在单峰构成的分布曲线上,峰值一半处曲线上两点的横坐标间的距离。

[GB/T 4960.6—2008, 定义 3.2.27]

3.13

峰面积 peak area

能谱峰构成的分布区间内的总计数。

注:本标准的峰面积规定为以峰位道为中心两边各取一个半高宽的区间内的总计数。

3.14

能量分辨力 energy resolution

谱仪区分相近能量的能力,用特定元素特征能峰的半高宽(FWHM)表示。

注:FWHM 与峰位道之比为能量分辨率 R 。

3.15

重复性 repeatability

在同样的测量条件下,对同一被测物理量连续测量结果的一致程度,用相对标准偏差(RSD)表示。

[GB/T 4960.6—2008, 定义 3.4.38]

3.16

不稳定性 instability

在相同测量条件下,对同一测量对象进行多次测量,其测量结果随时间的变化程度。

3.17

检出限 limit of detection; LOD

在一定的置信水平内,可以从样品中检测待测元素的最小浓度或最小量,以微克每克($\mu g/g$)表示。

4 基本要求

4.1 环境条件

4.1.1 环境温度: $5\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 室外或移动式谱仪按其实际工作的温度。

- 4.1.2 相对湿度:不大于 85%,室外或移动式谱仪按其实际工作的相对湿度。
- 4.1.3 电源电压:交流电压 $220\text{ V} \pm 22\text{ V}$,室外或移动式谱仪按随机自备电源的电压。
- 4.1.4 电源频率: $50\text{ Hz} \pm 1\text{ Hz}$,室外或移动式谱仪按随机自备电源的频率。

4.2 测试要求

- 4.2.1 对于需要致冷的探测器,应按仪器使用要求提前致冷。
- 4.2.2 X 射线管工作电压一般不低于 30 kV,常用靶材元素及其 K 系特征 X 射线能量参见附录 A。
- 4.2.3 测试时,百分死时间应控制在一定范围,例如小于 10%。
- 4.2.4 测试能峰面积一般不小于 1.0×10^6 计数。

4.3 测试样品

- 4.3.1 多元素混合片:称取三氧化二铝(Al_2O_3 ,化学纯)粉末 2 g、氧化钙(CaO ,化学纯)粉末 1 g、二氧化锰(MnO_2 ,化学纯)粉末 0.5 g、氧化铜(CuO ,化学纯)粉末 0.5 g、三氧化二钇(Y_2O_3 ,化学纯)粉末 0.5 g 和氧化银(Ag_2O ,化学纯)粉末 0.5 g,混匀,硼酸衬底,压制成 $\Phi 20\text{ mm} \sim \Phi 40\text{ mm}$ 的圆片。
- 4.3.2 二氧化锰片:称取二氧化锰(MnO_2 ,化学纯)粉末 5 g,硼酸衬底,压制成 $\Phi 20\text{ mm} \sim \Phi 40\text{ mm}$ 的圆片。
- 4.3.3 铜片:金属铜(Cu),直径 $\Phi 20\text{ mm} \sim \Phi 40\text{ mm}$,厚度 2 mm~3 mm,铜含量不低于 99.8%。

5 性能测试方法

5.1 能量非线性

- 5.1.1 置多元素混合片于样品分析室,按 4.2 的测试要求测量多元素混合片特征谱。
- 5.1.2 读取 AlK_α 、 CaK_α 、 MnK_α 、 YK_α 和 AgK_α 峰位对应道址。
- 5.1.3 用最小二乘法对 AlK_α 、 CaK_α 、 MnK_α 、 YK_α 和 AgK_α 能量(参见附录 A 和附录 B)与相应能峰道址进行线性拟合。获得能量-道址线性关系式(1):

$$E = aX + b \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- E ——拟合的特征峰能量值,单位为千电子伏特(keV);
- a ——拟合系数,单位为千电子伏特每道(keV/ch);
- X ——峰位对应道址,单位为道(ch);
- b ——线性拟合截距,单位为千电子伏特(keV)。

- 5.1.4 用式(2)求解 CuK_α 的能量非线性(D_E),即实测能量 E_i 与其拟合能量 E_{i0} 的最大相对偏差:

$$D_E = \frac{|E_i - E_{i0}|_{\max}}{E_{\max}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- D_E ——能量非线性偏差,%;
- E_i ——实测能量值,单位为千电子伏特(keV);
- i ——测量点序号,等于 1,2,3……;
- E_{i0} ——式(1)中对应实测点的拟合能量值,单位为千电子伏特(keV);
- $E_{\max}$ ——能量的最大值,单位为千电子伏特(keV)。

5.2 峰背比

- 5.2.1 置二氧化锰片于样品分析室,按 4.2 测试要求测量二氧化锰片特征谱,重复测量 3 次。

5.2.2 按 5.4 测量二氧化锰片 MnK_α 特征谱的半高宽 FWHM。

5.2.3 按 3.13 测量二氧化锰片 MnK_α 的峰面积,测量 3 次求其平均值 $\bar{N}_1$ 。

5.2.4 累计 $5 \text{ keV} - \text{FWHM}$ 至 $5 \text{ keV} + \text{FWHM}$ 区间内的总计数,取 3 次测量的平均值为背景面积 $\bar{N}_2$ 。

5.2.5 按式(3)求得峰背比(K):

$$K = \frac{\bar{N}_1}{\bar{N}_2} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

K ——峰背比;

$\bar{N}_1$ —— MnK_α 峰平均峰面积,单位为计数;

$\bar{N}_2$ —— MnK_α 背景平均总计数,单位为计数。

5.3 最大线性计数率

5.3.1 置铜片于样品分析室,无滤光片,设定 X 射线管工作电压为 30 kV ,分别测量 CuK_α 能峰在不同 X 射线管电流时的计数率,测得如图 1 的直线。

注:对其他样品,X 射线管宜加不同的工作电压。

5.3.2 继续增加 X 射线管的电流,直到计数率偏离直线一个规定数 Y_0 (例如 2%),此时的计数率 Y_1 即为对应 Y_0 的最大线性计数率(见图 1)。

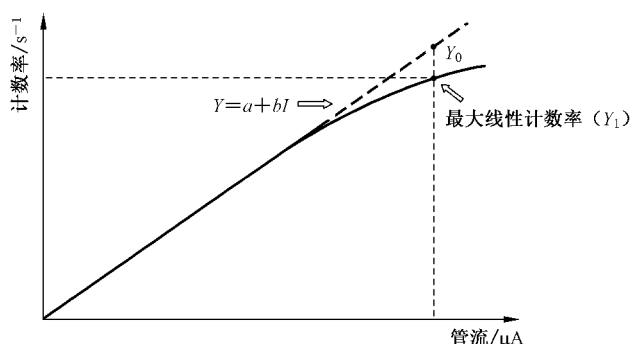


图 1 X 射线管计数率-电流的关系示意图

5.4 能量分辨力

5.4.1 置二氧化锰片于样品分析室,按 4.2 测试要求测量二氧化锰片特征谱。

5.4.2 读取 MnK_α 峰的前半峰高能量 E_2 和后半峰高能量 E_3 。

5.4.3 用式(4)获得谱仪对 MnK_α 峰的能量分辨力(FWHM):

$$\text{FWHM} = E_3 - E_2 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

FWHM ——能峰半高宽,单位为电子伏特(eV);

E_2 —— MnK_α 线的前半峰高能量,单位为电子伏特(eV);

E_3 —— MnK_α 线的后半峰高能量,单位为电子伏特(eV)。

5.4.4 重复上述测量 3 次,获得谱仪对 MnK_α 峰的平均能量分辨力。

5.4.5 对于非半导体探测器,亦可用式(5)求解能量分辨率(R):

$$R = \frac{\text{FWHM}}{m_p} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

R ——能量分辨率, %;

FWHM ——能峰半高宽, 单位为电子伏特(eV);

m_p ——被测峰能量, 单位为电子伏特(eV)。

5.5 重复性

5.5.1 置铜片于样品分析室, 按 4.2 测试要求测量金属铜片特征谱。

5.5.2 重复测量不少于 10 次, 分别求解 CuK_α 峰面积。

5.5.3 由式(6)计算测量 CuK_α 峰面积的相对标准偏差(RSD), 即重复性:

$$\text{RSD} = \frac{s}{\bar{N}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (N_i - \bar{N})^2}{n-1}} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

RSD ——相对标准偏差, %;

s —— n 次测量的标准偏差, 单位为计数;

$\bar{N}$ —— n 次测量的平均峰面积, 单位为计数;

n ——测量次数;

N_i ——第 i 次测量的峰面积, 单位为计数。

5.6 不稳定性

5.6.1 置铜片于样品分析室, 按 4.2 测试要求测量金属铜片特征谱。

5.6.2 谱仪连续不间断工作, 每 30 min 测量 1 次 CuK_α 峰强度, 重复次数不少于 20 次。

5.6.3 从全部测量结果中获得 CuK_α 最大峰强度 $I_{\max}$ 和最小峰强度 $I_{\min}$ 及其平均峰强度 $\bar{I}$ 。

5.6.4 由式(8)计算出相对极差(RR):

$$\text{RR} = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{\bar{I}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

RR ——相对极差, %;

$I_{\max}$ ——实测 CuK_α 最大峰强度, 单位为计数每秒(s^{-1});

$I_{\min}$ ——实测 CuK_α 最小峰强度, 单位为计数每秒(s^{-1});

$\bar{I}$ —— CuK_α 平均峰强度, 单位为计数每秒(s^{-1})。

5.7 检出限

5.7.1 置满足实际需求(含待测元素)的标准样品于样品分析室, 重复测量标准样品特征谱 3 次。

5.7.2 分别读取待测元素特征峰强度 I_p , 求其平均值 $\bar{I}_p$ 。

5.7.3 置不含待测元素(与 5.7.1 同一系列)的标准样品于样品分析室, 在 5.7.1 同一工作条件下重复测量特征谱 3 次。

5.7.4 分别读取待测元素特征峰位的背景强度, 求出 3 次测量值的平均值 $\bar{I}_B$ 。

5.7.5 由式(9)计算检出限(LOD):

$$\text{LOD} = \frac{3\sqrt{\bar{I}_B}}{m\sqrt{t}} \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$m = \frac{(\bar{I}_P - \bar{I}_B)}{\omega_i} \dots\dots\dots (10)$$

- 式中：
- LOD —— 检出限,单位为微克每克(μg/g)；
 - m —— 分析元素的灵敏度；
 - t —— 测试时间,单位为秒(s)；
 - $\bar{I}_P$ —— 标准样品中待测元素谱峰强度,单位为计数每秒(s⁻¹)；
 - $\bar{I}_B$ —— 不含待测元素标准样品的待测元素特征峰位背景强度,单位为计数每秒(s⁻¹)；
 - ω_i —— 待测元素在标准样品中已知的浓度,单位为微克每克(μg/g)。

附 录 A
(资料性附录)

常用靶材元素及其 K 系特征 X 射线能量

表 A.1 给出了 X 射线管常用靶材元素及其 K 系特征 X 射线能量。

表 A.1 常用靶材元素及其 K 系特征 X 射线能量 单位为千电子伏特(keV)

元素	K_{ab}	K_{a3}	K_{a2}	K_{a1}	$K_{\beta 2}$	$K_{\beta 1}$	$K_{\beta 4}$	$K_{\beta 3}$	$K_{\beta 5}$
Ti	4.966	4.405 10 (0.040 3)	4.505 80 (50.231)	4.512 20 (100)		4.933 40 (20.684)		4.964 00 (0.104)	
Cr	5.989	5.293 00 (0.043 9)	5.405 20 (50.456)	5.414 90 (100)		5.946 80 (21.088)		5.987 00 (0.113)	
Ni	8.333	7.324 40 (0.051 2)	7.463 00 (50.883)	7.480 30 (100)	8.265 00 (7.472)	8.266 80 (14.424)		8.329 00 (0.132)	
Zn	9.659	8.462 80 (0.054 9)	8.614 10 (51.098)	8.637 20 (100)	9.567 60 (7.609)	9.570 40 (14.690)	9.648 80 (0.142)	9.648 80 (0.142)	
Y	17.038	14.665 0 (0.071 4)	14.882 0 (52.094)	14.958 0 (100)	16.727 4 (8.229)	16.739 2 (15.887)	16.880 3 (0.184)	17.014 (3.350)	
Zr	17.998	15.466 0 (0.073 2)	15.691 0 (52.210)	15.775 0 (100)	17.654 5 (8.298)	17.668 2 (16.020)	17.816 9 (0.189)	17.969 5 (3.700)	
Mo	20.000	17.134 0 (0.076 9)	17.375 0 (52.445)	17.480 0 (100)	19.588 4 (8.436)	19.606 0 (16.286)	19.768 9 (0.198)	19.962 4 (4.100)	
Rh	23.220	19.808 0 (0.082 4)	20.074 0 (52.808)	20.216 0 (100)	22.698 7 (8.643)	22.723 5 (16.685)	22.908 1 (0.212)	23.169 5 (4.650)	23.218 0 (0.059)
Ag	25.514	21.708 0 (0.086 0)	21.990 0 (53.059)	22.163 0 (100)	24.910 2 (8.781)	24.941 0 (16.951)	25.140 0 (0.222)	25.450 3 (5.050)	25.510 0 (0.062)
W	69.525	57.425 0 (0.043 4)	57.981 0 (57.472)	59.318 0 (100)	66.950 0 (11.273)	67.244 0 (21.740)	67.653 0 (0.504)	69.034 6 (8.600)	69.269 1 (0.128)
注 1: 表中 K_{ab} 为 K 壳层电子吸收限。 注 2: 括号内数值为相对于 K_{a1} 的相对强度(%)。									

附 录 B
(资料性附录)

常见元素及其 *K* 系特征 X 射线能量

表 B.1 给出了在能量色散 X 射线荧光光谱分析中常见元素及其 *K* 系特征 X 射线能量。

表 B.1 常见元素及其 *K* 系特征 X 射线能量 单位为千电子伏特(keV)

元素	<i>K</i> _{α1}	<i>K</i> _{α2}	<i>K</i> _{α3}	<i>K</i> _{β1}	<i>K</i> _{β2}	<i>K</i> _{β3}	<i>K</i> _{β4}	<i>K</i> _{β5}
Al	1.559 (0.023 8)	1.486 10 (50.200)	1.441 20 (0.023 8)	1.486 50 (100)		1.557 00 (18.867)		
Si	1.839 (0.025 6)	1.739 20 (50.200)	1.689 30 (0.025 6)	1.739 80 (100)		1.837 00 (19.069)		
Ca	4.039 (0.036 6)	3.688 80 (50.200)	3.600 10 (0.036 6)	3.692 30 (100)		4.013 10 (20.180)		
Ti	4.966 (0.040 3)	4.505 80 (50.231)	4.405 10 (0.040 3)	4.512 20 (100)		4.933 40 (20.674)	4.964 00 (0.104)	
V	5.465 (0.042 1)	4.945 20 (50.349)	4.838 30 (0.042 1)	4.952 90 (100)		5.427 80 (20.886)	5.463 00 (0.109)	
Cr	5.989 (0.043 9)	5.405 20 (50.456)	5.293 00 (0.043 9)	5.414 90 (100)		5.946 80 (21.088)	5.987 00 (0.113)	
Mn	6.539 (0.045 7)	5.889 10 (50.563)	5.769 90 (0.045 7)	5.900 30 (100)		6.491 80 (21.280)	6.537 00 (0.118)	
Fe	7.112 (0.047 6)	6.392 10 (50.669)	6.267 40 (0.047 6)	6.405 20 (100)		7.059 30 (21.492)	7.110 00 (0.123)	
Co	7.709 (0.049 4)	6.915 80 (50.776)	6.783 90 (0.049 4)	6.930 90 (100)		7.649 10 (21.694)	7.706 00 (0.127)	
Ni	8.333 (0.051 2)	7.463 00 (50.883)	7.324 40 (0.051 2)	7.480 30 (100)	8.265 00 (7.472)	8.266 80 (14.424)	8.329 00 (0.132)	
Cu	8.979 (0.053 1)	8.026 73 (50.990)	7.882 30 (0.053 1)	8.046 30 (100)	8.901 70 (7.541)	8.903 90 (14.557)	8.974 00 (0.137)	
Zn	9.659 (0.054 9)	8.614 10 (51.098)	8.462 80 (0.054 9)	8.637 20 (100)	9.567 60 (7.609)	9.570 40 (14.690)	9.648 80 (0.142)	
Ge	11.103 (0.058 6)	9.854 90 (51.314)	9.688 40 (0.058 6)	9.886 00 (100)	10.978 1 (7.747)	10.982 2 (14.956)	11.073 2 (0.151)	
Nb	18.986 (0.075 0)	16.521 0 (52.326)	16.288 0 (0.075 0)	16.615 0 (100)	18.609 9 (8.367)	18.625 4 (16.153)	18.781 0 (0.194)	18.953 4 (3.900)
Pd	24.350 (0.084 2)	21.020 0 (52.933)	20.746 0 (0.084 2)	21.177 0 (100)	23.790 1 (8.712)	23.817 7 (16.818)	24.009 5 (0.217)	24.294 3 (4.800)
Ag	25.514 (0.086 0)	21.990 0 (53.059)	21.708 0 (0.086 0)	22.163 0 (100)	24.910 2 (8.781)	24.941 0 (16.951)	25.140 0 (0.222)	25.450 3 (5.050)
Au	80.725 (0.069 9)	66.991 0 (58.5 72)	66.372 0 (0.069 9)	68.806 0 (100)	77.577 0 (11.668)	77.982 0 (22.477)	78.434 0 (0.602)	80.082 3 (9.350)

参 考 文 献

- [1] GB/T 4833.1—2007 多道分析器 第1部分:主要技术要求与试验方法
 - [2] GB/T 11685—2003 半导体X探测器系统和半导体X射线能谱仪的测量方法
 - [3] GB 18871—2002 电离辐射防护与辐射源安全基本标准
 - [4] AS 2563—1996 Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometers—Determination of precision
 - [5] JJG 810—1993 波长色散X射线荧光光谱仪检定规程
 - [6] GB/T 8993—1998 核仪器环境条件与试验方法
 - [7] W.T.Elam, B.D.Ravel and J.R.Sieber, A new atomic database for X-ray spectroscopic calculations, Radiation Physics and Chemistry 63(2002) 121-128
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
能量色散 X 射线荧光
光谱仪主要性能测试方法

GB/T 31364—2015

*

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.gb168.cn

服务热线: 400-168-0010

010-68522006

2015 年 3 月第一版

*

书号: 155066 • 1-51251

版权专有 侵权必究



GB/T 31364-2015

中国标准出版社授权北京万方数据股份有限公司在中国境内(不含港澳台地区)推广使用