

X 射线荧光光谱仪校准方法的改进探讨

郝洋洋, 曾盼, 龚敏, 石霞, 颜训雄

(深圳天溯计量检测股份有限公司, 广东 深圳 518116)

摘要: 在分析 X 射线荧光光谱仪工作原理和实际工作中各种样品测量元素的基础上, 通过与现行校准依据的对比, 指出了当下校准方法的不足。同时提出了改进后的校准参数、校准用标准物质和测量元素, 为今后 X 射线荧光光谱仪校准规范的制定提供参考。

关键词 X 射线荧光光谱仪;校准;检定;RoHS

Improvement of calibration method for X-ray fluorescence spectrometer

Hao Yangyang, Zeng Pan, Gong Min, Shi Xia, Yan Xunxiong

(Shenzhen Tiansu Calibration and Testing Co.,Ltd; Guangdong Shenzhen City 518116, China)

Abstract: Based on the analysis of the working principle of X-ray fluorescence spectrometer and the measurement elements of various samples in practical work, the shortcomings of the current calibration method are pointed out by comparing with the current calibration basis. At the same time, the improved calibration parameters, calibration reference materials and measurement elements are put forward, which will provide reference for the formulation of calibration specifications for X-ray fluorescence spectrometer in the future.

Keywords: X-Ray Fluorescence; Spectrometers; Calibration; Verification; RoHS

1 引言

从计量发展规划 2013-2020 年到如今实施的计量发展规划 2021-2035 年, 整个计量行业得到了飞速发展, 在对测量仪器计量特性评价方面, 校准方式逐渐走向主导地位, 目前除强制检定要求的设备外, 其他仪器均按照校准执行。由于校准结果能够直观的反应出被测仪器示值与参考值之间的关系, 更容易适应市场发展, 满足客户需求。随着科技的蓬勃发展, X 射线荧光光谱仪也与时俱进, 使得能量色散型和波长色散型两类设备的使用领域得到了完美共通。在实际校准过程中, 当前现行的计量规范无法满足更多的客户需求, 出现了方法的偏

离。因此根据仪器的基本性能及测量试样类别，参考相关规程、规范，提出了该类仪器校准方法的改进建议，希望能为今后规范的制定提供参考。

2 仪器工作原理及其用途

X 射线荧光光谱仪，是一种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。

2.1 仪器工作原理

X 射线荧光光谱法的基本原理是当物质中的原子受到高能辐射激发而引起内层电子的跃迁，同时发射出具有特定波长的 X 射线。根据量子理论，X 射线可以看成由一种量子或光子组成的粒子流，每个光子具有的能量为：

$$E=h\nu=hc/\lambda$$

E——x 射线的光子能量；

h——普朗克常数；

ν ——光波的频率；

c——光速；

λ ——射线的波长。

测量发射出的特定波长 x 射线通过晶体分光后的波长 λ 和强度，衍生出波长色散型 X 射线荧光光谱仪。

测量被激发元素发射的特征 X 射线能量 E 与相应强度，衍生出能量色散型 X 射线荧光光谱仪。

2.2 仪器用途

X 射线荧光光谱仪不论是波长色散型亦或能量色散型均广泛应用于在冶金、地质、矿物、石油、化工、生物、医疗、商检、刑侦、考古等行业和领域。根据《电子信息产品污染控制管理方法》，在 RoHS 测量方面尤为突出，其中就包括塑料制品的 RoHS 管控。根据 2002/95/EC 指令：RoHS -电子电气设备限制使用物质指令，即限制电子电气产品上使用有害物质，以促进废弃电子电气设备的环保再生及最终处理，保障人类健康。根据市场调研以下三种被测试样较为常见，即金属试样、塑料试样和土壤及水系沉积物试样；其中金属试样主要测矿石中：Mg、Al、Si、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、V、Cu、Pb、Au、Ag 元素含量等；塑料试样主要测 RoHS 中 Pb、Hg、Cd、Cr6+ 等元素含量；土壤及水系沉积物试样主要测：Ba、Co、Cr、Cu、Hf、Mn、Nb、Ni、P、Pb、Rb、Sc、Sr、Th、Ti、U、V、Zn、Zr 等元素含量。

3 现行校准依据

表 1 X 射线荧光光谱仪现行校准依据

校准依据名称 及编号	被校仪 器类型	校准项目	所测试样	所测 元素
JJG 810-1993 色散 X 射线荧光光 谱仪	波长 色散	精密度、稳定性、X 射线计数率、探测器分辨 率、仪器的计数线性	纯铜或黄铜圆块、纯 铝圆块、铬镍不锈钢 圆块	Cu、Al、 Cr、Ni
JJD 1006-1991 RIGAKU-3080E 型 X 射线荧光光谱仪	波长 色散	X 射线强度、2θ角与 脉冲高度连锁、能量分辨 率、计数器能量分辨率、 噪声、综合稳定性、仪器 的计数线性、偏差	黄铜、磷酸氢二钠、 二氧化硅、铝板、水 系沉积物成分分析标 准物质 GBW 07309GSD-9	Cu、Al、 Mg、Si、 P、Fe、 Zr、Cr 或 Ni
JJF（电子） 00017-2018 电子产品有害物质 检测用能量色散型 X 射线荧光光谱仪 校准规范	能量 色散	能量分辨率、能量位 置偏差、稳定性、精密度、 检出限	铅片、二氧化锰、黄 铜合金中铅、RoHS 检测用标准物质	Mn、Cd、 Cr、Hg、 Pb
JJG（教委） 016-1996 散型 X 射线荧光光 谱仪检定规程	波长 色散	2θ角与脉冲高度连锁、计 数器能量分辨率、噪声、 计数器线性、静态精密 度、动态精密度、长期稳 定性、衍射角 2θ差值	铅片、二氧化锰、黄 铜合金中铅、RoHS 检测用标准物质	Cu、Al、 Cr、Ni
JJF（闽）1047-2011 能量色散 X 射线荧 光光谱仪校准规范	能量 色散	能量分辨率、重复性、稳 定性、线性误差、检出限	低合金钢光谱分析标 准物质、不锈钢光谱 分析标准物质、X 荧 光分析用标准物质	Mn、Cr

4 现行校准依据的不足

4.1 校准依据测量元素较少

例 1：客户使用能量色散 X 射线荧光光谱仪测量 RoHS，依据 JJF（闽）1047-2011 开展时，只出具 Cr，无法满足 ROHS 标准要求；测量金属样，只出具 Cr，无法满足实际客户需求；

例 2：客户使用波长色散 X 射线荧光光谱仪测量 RoHS，依据 JJG（教委）016-1996 开展时，只出具 Cr，无法满足 ROHS 标准要求；测量金属样，只出具 Cr、Ni，无法满足实际客户需求。

4.2 校准依据，校准用标准物质种类少

例 3：客户使用能量色散 X 射线荧光光谱仪，测量水系沉积物试样，依据 JJF（闽）1047-2011 或 JJG（教委）016-1996 未包含土壤及水系沉积物试样，不满足客户需求。

4.3 校准参数缺失示值误差的测量，无法保证测量准确度

例 4：现行依据均缺少示值误差测量项目，无法保证测量准确度，不符合校准的规定。

5 改进探讨

5.1 建议的校准项目

表 2 校准项目

测量项目	能量色散 X 射线荧光光谱仪	波长色散 X 射线荧光光谱仪
能量分辨率	√	-
计数器能量分辨率	-	√
重复性	√	√
稳定性	√	√
示值误差	√	√
检出限	√	√

注：-表示免校项目

5.2 建议的校准项目、校准用标准物质和测量元素

表 3 校准项目、校准用标准物质和测量元素

测量项目	金属试样/测量元素	RoHS 试样/测量元素	土壤及水系沉积物试样/测量元素
能量分辨率	二氧化锰 Mn	二氧化锰 Mn	二氧化锰 Mn
重复性	不锈钢; 铝合金 Cr	RoHS 片 Cr	土壤及水系沉积物试样 Cr
稳定性	不锈钢; 铝合金 Cr	RoHS 片 Cr	土壤及水系沉积物试样 Cr
示值误差	不锈钢; 铝合金 Si、Cr、Mo、 Ni、Mn、Cu; Si、Fe、Cu、 Mn、Cr、Zn、 Ti、Al	RoHS 片、银片 Cd、Cr、 Hg、Pb、	土壤及水系沉积物试样 Ba、Cr、 Cu、Mn、 Ni、P、Pb、 Zn
检出限	不锈钢; 铝合金 Si、Cr、Mo、 Ni、Mn、Cu; Si、Fe、Cu、 Mn、Cr、Zn、 Ti、Al	RoHS 片 Cd、Cr、 Hg、Pb、	土壤及水系沉积物试样 Ba、Cr、 Cu、Mn、 Ni、P、Pb、 Zn

5.3 建议的校准用标准物质

表 4 校准用标准物质

标准物质名称	编号	主要参考元素
ROHS 检测 X 荧光分析用标准物质 PVC 中镉、铬、汞、铅	GBW (E) 082144~2148	Cd、Cr、Hg、Pb
不锈钢成分分析标准物质	GBW01601~04	Si、Cr、Mo、Ni、Mn、Cu
铝合金光谱分析用标准物质	GBW02215~19	Si、Fe、Cu、Mn、Cr、Ni、Ti、Al
纯铝光谱分析标准物质	GBW(E)020063	Al
纯铜光谱分析标准物质	GBW(E)020046	Cu
纯银纯度标准物质	GBW(E)020104	Ag
土壤和水系沉积物成分分析物质	GBW07401a~ GBW07408a、 GBW07360a	Ba、Cr、Cu、Mn、Ni、P、Pb、Zn

6 结论

对 X 射线荧光光谱仪的校准提出了校准参数、测量元素和校准用标准物质等三个方面的建议，为今后规范的修订提供了参考。满足客户的多样化需求，避免校准中方法的偏离。

参考文献：

- [1] 波长色散X射线荧光光谱仪: JJG 810-1993[S].
- [2] RIGAKU-3080E型X射线荧光光谱仪: JJD 1006-1991[S].
- [3] 电器电子产品有害物质检测用能量色散型X射线荧光光谱仪校准规范: JJF(电子) 00017-2018[S].
- [4] 波长色散型X射线荧光光谱仪检定规程: JJG(教委) 016-1996[S].
- [5] 能量色散X射线荧光光谱仪校准规范: JJF (闽) 1047-2011[S].