



# 中华人民共和国国家计量检定规程

JJG 810—1993

---

## 波长色散 X 射线荧光光谱仪

Wavelength Dispersive X - Ray Fluorescence Spectrometers

1993 - 02 - 13 发布

1993 - 06 - 01 实施

---

国家技术监督局 发布

**波长色散 X 射线  
荧光光谱仪检定规程**

**Verification Regulation for  
Wavelength Dispersive X - Ray  
Fluorescence Spectrometers**

**JJG 810—1993**

---

本检定规程经国家技术监督局于 1993 年 02 月 13 日批准，并自 1993 年 06 月 01 日起施行。

归口单位： 国家标准物质研究中心

起草单位： 国家标准物质研究中心

本规程技术条文由起草单位负责解释

**本规程主要起草人：**

茅祖兴 （国家标准物质研究中心）

**参加起草人：**

梁国立 （地矿部岩矿测试技术研究所）

高新华 （冶金部钢铁研究总院）

# 目 录

一 概述.....	(1)
二 技术要求.....	(1)
三 检定条件.....	(3)
四 检定项目和检定方法.....	(3)
五 检定结果处理和检定周期.....	(6)
附录 1 检定记录格式.....	(7)
附录 2 常用分光晶体与适用的元素范围.....	(9)

## 波长色散 X 射线荧光光谱仪检定规程

本规程适用于新生产、使用中和修理后的各种类型波长色散 X 射线荧光光谱仪的检定。

### 一 概 述

X 射线荧光光谱仪用于固体、粉末或液体物质的元素分析。工作的基本原理是 X 射线管发出的初级 X 射线激发试样中的原子，产生的荧光 X 射线通过晶体分光并用探测器测量，根据各种元素特征 X 荧光谱线的波长和强度进行元素的定性和定量分析。

波长色散 X 射线荧光光谱仪的基本结构如图 1 所示。

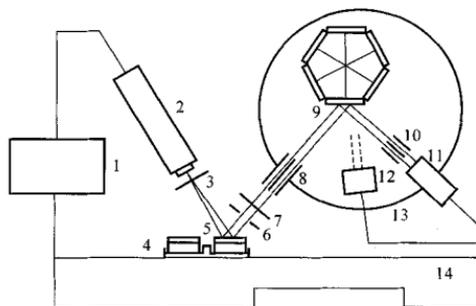


图 1 顺序式波长色散 X 射线荧光光谱仪结构示意图

- |              |                    |
|--------------|--------------------|
| 1—X 射线管高压电源； | 8—第一准直器；           |
| 2—X 射线管；     | 9—晶体和晶体架；          |
| 3—光源滤波片；     | 10—第二准直器；          |
| 4—进样装置；      | 11—闪烁计数器；          |
| 5—样品盒；       | 12—流动气体正比计数器；      |
| 6—光阑；        | 13—测角仪；            |
| 7—衰减器；       | 14—控制、显示、记录和数据处理系统 |

### 二 技术要求

#### 1 外观

- 1.1 仪器应有仪器名称、制造厂、出厂日期和编号的标志。
- 1.2 所有部件连接良好、动作正常。
- 1.3 面板上的仪表、指示灯和安全保护装置工作正常。

## 2 技术性能

技术性能分为 A、B 二个级别，分别包括精密度、稳定性、X 射线计数率、探测器分辨率和仪器的计数线性（见表 1）。

表 1 技术性能

级 别		A	B	注
检测项目				
精密度 (RSD)		$\leq 2.0 \times \frac{1}{\sqrt{N}} \times 100\%$	$\leq 3.0 \times \frac{1}{\sqrt{N}} \times 100\%$	(1)
稳定性 (RR)		$\leq (0.2 + 6 \times \frac{1}{\sqrt{N}} \times 100)\%$	$\leq (0.4 + 6 \times \frac{1}{\sqrt{N}} \times 100)\%$	(2)
X 射线计数率		$\geq$ 仪器技术标准规定的测量条件下初始计数率的 60%，或 $\geq$ 仪器出厂指标值的 90%	$\geq$ 仪器技术标准规定的测量条件下初始计数率的 50%，或 $\geq$ 仪器出厂指标值的 80%	(3)
探测器分辨率	流动气体正比计数器	$\leq 40\%$ ( $AlK_{\alpha}$ )	$\leq 45\%$ ( $AlK_{\alpha}$ )	
	闪烁计数器	$\leq 60\%$ ( $CuK_{\alpha}$ )	$\leq 70\%$ ( $CuK_{\alpha}$ )	
	封闭气体正比计数器	封闭 He, $\leq 54\sqrt{\lambda}\%$ 封闭 Ar, $\leq 45\sqrt{\lambda}\%$ 封闭 Kr, $\leq 52\sqrt{\lambda}\%$ 封闭 Xe, $\leq 60\sqrt{\lambda}\%$	封闭 He, $\leq 65\sqrt{\lambda}\%$ 封闭 Ar, $\leq 55\sqrt{\lambda}\%$ 封闭 Kr, $\leq 71\sqrt{\lambda}\%$ 封闭 Xe, $\leq 89\sqrt{\lambda}\%$	(4)
仪器的计数线性		90% 仪器规定最大线性计数率的计数率偏差 $CD \leq 1\%$	60% 仪器规定最大线性计数率的计数率偏差 $CD \leq 1\%$	(5)

注：(1) 精密度以测量的相对标准偏差 RSD 表示。 $\bar{N}$  为 20 次测量的平均计数值， $\bar{N} \geq 1 \times 10^6$  计数。

(2) 稳定性以相对极差 RR 表示。 $\bar{N}$  为 400 次测量的平均计数值， $\bar{N} \geq 4 \times 10^6$  计数。

(3) 更换 X 射线管或晶体等重大部件后，按仪器技术标准要求相同的测量条件测定 X 射线计数率。若测定的计数率高于出厂指标值，则更换部件后最初的 X 射线计数率代替原有的“仪器技术标准规定的测量条件下初始的计数率”，作为检定 X 射线计数率的标准；若更换部件后最初的 X 射线计数率等于或低于出厂指标值，则出厂指标值代替原有的“仪器技术标准规定的测量条件下初始的计数率”，作为检定 X 射线计数率的标准。

(4)  $\lambda$  为分析元素 X 射线的波长（以 nm 为单位）。

(5) 若 X 射线管在最大额定功率时，实测的最大计数率为 61% ~ 89% 仪器规定最大线性计数率，则 A 级的计数率值偏差按实测的最大计数率计算；若实测的最大计数率等于或低于 60% 仪器规定最大线性计数率，则 A 级和 B 级不作区分，计数率值偏差按实测的最大计数率计算， $CD \leq 1\%$  为 A 级。

对在质量保证期内的新仪器，此项技术要求按产品技术标准执行。

### 三 检定条件

#### 3 检定条件

##### 3.1 实验室条件

电源：有三相和单相二种电源，220 V，电压波动不超过  $\pm 10\%$ 。

接地：单独接地电阻  $< 30 \Omega$ 。

冷却水：水温  $< 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ，水压  $> 9.8 \times 10^4 \text{ Pa/cm}^2$ ，流量  $> 4 \text{ l/min}$ 。

室温： $(15 \sim 28) \text{ }^\circ\text{C} \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

湿度： $< 75\% \text{ RH}$ 。

注：不同类型的仪器对实验室工作条件的要求有差别，具体要求可按仪器制造厂家的规定。

##### 3.2 仪器检定前在测量功率下至少预热 2 h。

##### 3.3 检定用样品\*

a) 纯铜或黄铜圆块

b) 纯铝圆块

c) 铬镍不锈钢圆块

注：可以根据被检仪器的特殊要求制作其他检定用样品。

### 四 检定项目和检定方法

#### 4 外观检查

按 1.1 ~ 1.3 款用目视方法检查仪器外观。

#### 5 精密度的检定

精密度以 20 次连续重复测量的相对标准偏差 RSD 表示。每次测量都必须改变机械设置条件，包括晶体、计数器、准直器、 $2\theta$  角度、滤波片、衰减器和样品转台位置等。

$$\text{RSD} = \frac{s}{\bar{N}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\bar{N} = \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{n} \quad (2)$$

$$N_i = I_i \times T \quad (3)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (N_i - \bar{N})^2}{n - 1}} \quad (4)$$

式中： $s$ —— $n$  次测量的标准偏差；

$\bar{N}$ —— $n$  次测量的平均计数值；

$I_i$ —— $i$  次测量的计数率；

\* 国家计量行政部门批准适用本规程的标准物质后，即应采用。

$T$ ——测量时间；

$n$ ——测量次数。

连续 20 次测量中，如有数据超出平均值  $\pm 3s$ ，实验应重做。

精密度检定按下列条件进行。测定条件 1：纯铜或黄铜块样品，测量  $\text{CuK}_\alpha$  的计数值或计数率，LiF 晶体，细准直器，无滤波片，无衰减器，闪烁计数器，真空光路，计数时间 10 s。测定条件 2：纯铝块样品，测量  $\text{AlK}_\alpha$  的计数值或计数率，PET 晶体，粗准直器，加滤波片和衰减器，流动气体正比计数器，真空光路，计数时间 1s 或 2s。X 射线源电压设置在 40 kV 或 50 kV。调节电流，使测定条件 1 中  $\text{CuK}_\alpha$  的计数率为 100 ~ 200 kCPS。条件 1 和条件 2 交替测定，每个条件分别测定 20 次，对于铜样品每测定一次，必须变换进样转台中的样品位置。如果转台中的样品位置少于 20 个，可以循环使用。若仪器有样品自旋装置，应使样品自旋。计算  $\text{CuK}_\alpha$  20 次测定的 RSD。

注：

1 本项检定用于检验顺序式和复合式 X 射线荧光光谱仪，以及同时式 X 射线荧光光谱仪中的扫描道。检验同时式仪器中的扫描道时，测定条件中的变化因素视具体仪器而定。对无扫描道的同时式 X 射线荧光光谱仪，不检验该项。

2 测定条件 2 仅作为变化测试条件用，结果不必计算。

## 6 稳定性的检定

仪器的稳定性用相对极差 RR 表示：

$$RR = \frac{N_{\max} - N_{\min}}{\bar{N}} \times 100\% \quad (5)$$

式中： $N_{\max}$ ——测量过程中最大计数值；

$N_{\min}$ ——测量过程中最小计数值；

$\bar{N}$ ——整个测量的平均计数值。

测定条件：用不锈钢块样品测量  $\text{CrK}_\alpha$  或  $\text{NiK}_\alpha$  的计数值或计数率，LiF 晶体，调节电压和电流，使  $\text{CrK}_\alpha$  或  $\text{NiK}_\alpha$  的计数率高于 100 kCPS，计数时间 40 s，连续测量 400 次。

注：对同时式 X 射线荧光光谱仪，测量可在固定道或扫描道进行。

## 7 X 射线计数率的检定

按被检仪器技术标准规定的测试条件，测量每一块晶体和每一个固定道对某一个分析元素特征 X 射线的计数率。

## 8 探测器能量分辨率的检定

探测器的能量分辨率以脉冲高度分布的半峰宽和平均脉冲高度的百分比表示：

$$R = \frac{W}{V} \times 100\% \quad (6)$$

式中： $R$ ——探测器的能量分辨率；

$W$ ——脉冲高度分布的半峰宽；

$V$ ——脉冲高度分布的平均高度。

图 2 表示探测器的脉冲高度分布曲线。

8.1 流动气体正比计数器。用纯铝块样品测量  $\text{AlK}_\alpha$  辐射。设置脉冲高度分析的窗宽，

使窗口通过脉冲高度分布的全宽度  $TW$  (见图 2), 调节 X 射线源的电压和电流, 使计数率在 20 ~ 50 kCPS。选择窄的道宽 (平均脉冲高度的 2% 左右), 逐次提高下限, 以微分形式绘制脉冲高度分布曲线, 并计算能量分辨率  $R$ 。

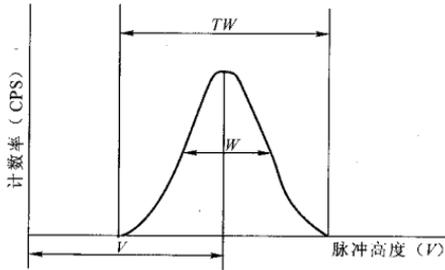


图 2 脉冲高度分布曲线

8.2 闪烁计数器。用纯铜或黄铜块样品测量  $\text{CuK}_\alpha$  辐射。测量步骤同 8.1。

8.3 封闭气体正比计数器。该类型计数器主要用于同时测定式 X 射线荧光光谱仪中的固定道。对每一个固定道的计数器, 按该道规定的元素测定探测器的能量分辨率, 方法同 8.1。

## 9 仪器计数线性的检定

9.1 流动气体正比计数器。用纯铝块样品测量  $\text{AlK}_\alpha$  辐射。X 射线源电压设置在 30 kV 或 40 kV, 电流分别为 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70 mA, 依次测量  $\text{AlK}_\alpha$  辐射的计数率, 计数时间取 10s, 每个电流值的计数率测量 3 次, 取平均值。测定结果按图 3 的形式绘制计数率对电流的曲线, 并计算 90% 或 60% 仪器规定最大线性计数率时的计数率偏差 CD:

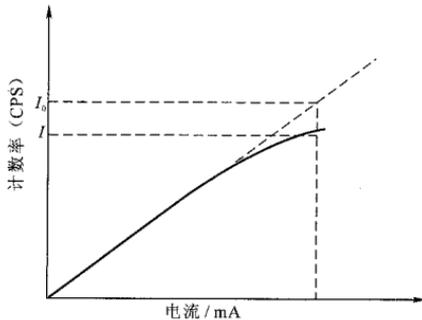


图 3 计数率对电流的曲线

$$CD = \frac{|I - I_0|}{I_0} \times 100\% \quad (7)$$

式中:  $I_0$ ——由线性直线给出的计数率值, 在此为 90% 或 60% 仪器规定最大线性计数

率；

$I$ ——由实测工作曲线给出的计数率值。

注：测量时，X射线管的使用功率不超出额定功率。

9.2 闪烁计数器。用纯铜或黄铜块样品测量  $\text{CuK}_\alpha$ 。X射线源的电压设置在 40 kV 或 50 kV，电流分别为 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60 mA，依次测量  $\text{CuK}_\alpha$  的计数率，计数时间 10s，每个电流值的计数率测量 3 次，取平均值。以 9.1 款相同的方法计算计数率值的偏差。

9.3 封闭气体正比计数器。从 Ti, Fe, Ni, Cu 或 Zn 等固定道中任选一个进行测试，方法同 9.1。

## 五 检定结果处理和检定周期

10 将测试和计算结果按附录 1 的格式填写。

新制造仪器的外观检查都应合格。根据表 1 中技术要求，将被检仪器判定为 A 级、B 级或不合格三种情况。B 级的仪器在使用过程中应采取某些措施，确保测试数据的准确性。不合格的仪器修理后可以重新进行检定。

判定仪器的标准规定如下：

a) A 级仪器。仪器能在表 1 所列的各检定项目均属 A 级的情况下测定  $^{11}\text{Na}$  至  $^{23}\text{U}$ 。以下情况仍按 A 级仪器处理：对顺序式和复合式 X 射线荧光光谱仪，X 射线计数率为非 A 级的晶体，可为其他 A 级的晶体替代（见附录 2）；对复合式和带扫描道的同时式 X 射线荧光光谱仪，非 A 级的固定道可为复合式中的测角仪或扫描道中全部属 A 级的测试条件替代，或测角仪和扫描道中没有全部达到 A 级测定条件的元素，可用 A 级的固定道测定。对只有固定道的 X 射线荧光光谱仪，各道都应属于 A 级。

注：

1 对在质量保证期内的新仪器，X 射线计数率和仪器的计数线性不得低于出厂指标值，否则仪器不能判定为 A 级。

2 文中衡量晶体级别的标准仅指 X 射线计数率，而衡量固定道级别的标准仅指 X 射线计数率和探测器的分辨率。下同。

b) B 级仪器。仪器能在表 1 所列的各检定项目达 A 级或 B 级的情况下测定  $^{11}\text{Na}$  至  $^{23}\text{U}$ 。以下情况仍按 B 级仪器处理：对顺序式和复合式仪器，X 射线计数率不合格的晶体可为其他 A 或 B 级的晶体替代；对复合式和带扫描道的同时式仪器，不合格的固定道可为复合式中的测角仪或扫描道中 A 或 B 级的测定条件替代，或测角仪和扫描道中某元素不合格的测定条件可为 A 或 B 级的固定道替代。对只有固定道的仪器，各道应符合 A 或 B 级标准。

凡不符合 A 级和 B 级的仪器判为不合格的仪器。

A 级和 B 级的仪器发给检定证书，不合格的仪器发给检定结果通知书。

11 波长色散 X 射线荧光光谱仪的检定周期为 1 年。由于修理或其他原因使仪器状态发生变化时，应重新进行检定。

## 附录 1

## 检定记录格式

## 一 外观

仪器名称		规格型号	
制造工厂		出厂日期	
出厂编号		使用单位	
面板上的仪表、指示灯和安全保护装置			
所有部件的连接和动作			

## 二 精密度

次数	计数值	次数	计数值	次数	计数值	次数	计数值		
1		6		11		16			
2		7		12		17			
3		8		13		18			
4		9		14		19			
5		10		15		20			
计数的平均值 ( $\bar{N}$ )		测量的标准 偏差 ( $s$ )		测量的相对标准 偏差 (RSD)		技术要求 ( ) 级		级 别	

## 三 稳定性

最大计数值 ( $N_{\max}$ )	最小计数值 ( $N_{\min}$ )	平均计数值 ( $\bar{N}$ )	相对极差 (RR)	技术要求 ( ) 级	级 别

测量元素 \_\_\_\_\_

固定道或扫描道 \_\_\_\_\_

探测器 \_\_\_\_\_

仪器预热时间 \_\_\_\_\_

## 四 X射线计数率

晶体或 固定道	分析 谱线	试样	电压 电流	探测 器	准直 器	脉高 选择	光路	仪器初始 计数率值	计数率出 厂指标值	计数率 检定值	技术要求 ( )级	级别

X射线管靶材和型号\_\_\_\_\_

样品面罩\_\_\_\_\_

光阑\_\_\_\_\_

## 五 探测器的能量分辨率

探测器	分析谱线	平均脉高	半峰宽	分辨率 (R)	技术要求 ( )级	级 别

## 六 仪器的计数线性

探测器	仪器规定 最大线性 计数率	90%或60% 仪器规定最 大线性计数 率 ( $I_0$ )	工作曲线 实测计数 率 ( $I$ )	计数率偏 差 (CD)	技术要求 ( )级	级 别

检定日期\_\_\_\_\_ 温度\_\_\_\_\_ 湿度\_\_\_\_\_

检定员\_\_\_\_\_ 校核员\_\_\_\_\_

## 附录 2

常用分光晶体与适用的元素范围

晶体名称	( <i>hkl</i> )	<i>2d/nm</i>	适用的元素范围
LiF	(420)	0.180	<sup>28</sup> Ni— <sup>92</sup> U
LiF	(220)	0.285	<sup>23</sup> V— <sup>92</sup> U
LiF	(200)	0.403	<sup>19</sup> K— <sup>92</sup> U
NaCl	(200)	0.564	<sup>16</sup> S
Ge	(111)	0.653	<sup>15</sup> P— <sup>17</sup> Cl
石墨	(002)	0.671	<sup>15</sup> P— <sup>17</sup> Cl
InSb	(111)	0.748	<sup>14</sup> Si
PET	(002)	0.874	<sup>13</sup> Al— <sup>21</sup> Sc
EDDT	(020)	0.881	<sup>13</sup> Al— <sup>21</sup> Sc
ADP	(101)	1.065	<sup>12</sup> Mg
TlAP	(100)	2.575	<sup>8</sup> O— <sup>12</sup> Mg
RX-30			<sup>11</sup> Na— <sup>12</sup> Mg
RX-40, PX-1, SX-14, OVO-55			<sup>7</sup> N— <sup>12</sup> Mg
RX-50, PX-2, SX-28, OVO-160			<sup>5</sup> B— <sup>6</sup> C