ICS 77.040.30
H 10

中华人民共和国国家标准

GB/T 16597—1996

冶金产品分析方法 X射线荧光光谱法通则

**Analytical methods of metallurgical products
General rule for X-ray fluorescence
spectrometric methods**

1996-11-04发布　　1997-04-01实施

国家技术监督局　发布

需要全本请访问 www.ertongbook.com

前　言

本标准属基础标准，按有关规定，基础标准是研究生产技术、检验方法中那些最基本的、具有广泛指导意义的对象，在一定范围内作为其他标准的基础。目前，X 射线荧光光谱法已成为生产控制、产品质量检验的重要手段，近年来已陆续有 X 射线荧光光谱法纳入国家标准，为了能对具体的 X 射线荧光光谱法起到指导作用，需要制定本标准。

本标准在内容上主要参考了日本 JIS K0119—1983 及荷兰菲利浦公司有关资料。本标准国内首次制定，比日本标准简明易读。

本标准由中国有色金属工业总公司提出。

本标准由北京有色金属研究总院负责起草。

本标准由北京有色金属研究总院和中国有色金属工业总公司标准计量研究所共同起草。

本标准主要起草人：卜赛斌、罗建平、陆少兰、刘洋、宋永清。

中华人民共和国国家标准

冶金产品分析方法 X射线荧光光谱法通则

GB/T 16597—1996

Analytical methods of metallurgical products
General rule for X-ray fluorescence spectrometric methods

1 范围

本标准规定了用X射线荧光光谱法进行元素定量分析的一般事项，包括所涉及的常用术语、基本原理、仪器、样品处理、定量分析等，供以X射线管作激发源的波长色散X射线荧光光谱仪使用。

本标准适用于制(修)订冶金产品的X射线荧光光谱法国家标准或行业标准，其他标准也可参照使用。

2 引用标准

下列标准包含的条文通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。在标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 1.4—88 标准化工作导则 化学分析方法标准编写规定

GB 2595—81 冶金产品化学实验室安全技术标准

GB 6379—86 测试方法的精密度 通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性

JJG 810—93 中华人民共和国国家计量检定规程 波长色散X射线荧光光谱仪

3 本标准采用下列术语

3.1 X射线强度 X-ray intensity

X射线荧光光谱分析中的强度系指单位时间内的计数，通常用 I 表示。

3.2 能量分辨率 energy resolution

脉冲高度分布的半高宽与平均脉冲高度之比，用百分数表示。

3.3 背景 background

叠加在分析线上的连续谱，主要来自试料对入射辐射的散射。

3.4 分析线 analyte lines

需要对其强度进行测量并据此判定被分析元素含量的特征谱线。X射线荧光光谱分析中一般应选择强度大、干扰少、背景低的特征谱线作为分析线。

3.5 干扰线 interference lines

与分析线重叠或部分重叠，从而影响对分析线强度进行准确测量的谱线。

3.6 检出限 limit of detection

在一定置信水平下能检出的最低含量，通常用公式表示：

国家技术监督局1996-11-04批准 1997-04-01实施

需要全本请访问 www.ertongbook.com

$$L \cdot L \cdot D = \frac{3}{m}\sqrt{\frac{R_b}{T_b}} \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：m——单位浓度的每秒计数；

R_b——背景的每秒计数；

T_b——背景计数时间(总分析时间的一半)。

3.7 基体效应 matrix effects

指试料的化学组成和物理-化学状态对分析元素荧光X射线强度的影响，主要表现为吸收-增强效应、颗粒度效应、表面光洁度效应、化学状态效应等。

3.8 经验系数法 empirical coefficients method

用经验的数学校正公式，依靠一系列标准试料以实验方法确定某种共存元素对分析线的吸收-增强影响系数和重叠干扰系数而加以校正的方法。

3.9 基本参数法 fundamental-parameters method

用原级X射线的光谱分布、质量吸收系数、荧光产额、吸收突变比、仪器几何因子等基本参数计算出纯元素分析线的理论强度，将测量强度代入基本参数法数学模型中，用迭代法计算至达到所要求的精度，得到分析元素含量的理论计算方法。

3.10 校准曲线 calibration curve

校准曲线也称工作曲线，即通过测量一套与试料化学组成、物理、化学状态相似的标准系列的X射线强度，将其与相应的元素含量用最小二乘法拟合成的曲线，用以计算在相同的仪器条件下所测未知试料中分析元素的含量。

3.11 标准试料 test portion for calibration curve

用于绘制校准曲线或进行校正的一套已知组成和含量的试料。

3.12 标准化试料 test portion for standardization of instrument

用于校正仪器漂移的试料。对标准化试料的基本要求是元素分析线有适当的强度并可长时间保持稳定。

4 基本原理

元素的原子受到高能辐射激发而引起内层电子的跃迁，同时发射出具有一定特征波长的X射线，根据测得谱线的波长和强度进行元素定性和定量分析。图1为以准直器与平面单晶相组合的波长色散型X射线荧光光谱仪光路示意图。

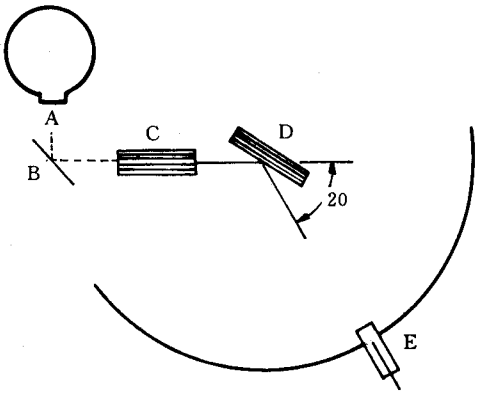


图1 平面晶体分光计光路示意图

A—X射线管；B—试料；C—准直器；D—分光晶体；E—探测器

由X射线管(A)发射出的X射线(称为激发X射线或一次X射线)照射到试料(B)，试料(B)中的

元素被激发而产生特征辐射(称为荧光X射线或二次X射线)。荧光X射线通过准直器(C)成为近似平行的多色光束投向晶体(D)时,对于某一选定的晶体和入射角位置,只有一种波长满足布拉格衍射公式:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad \cdots\cdots(2)$$

式中:n——衍射级数,一般用一级衍射,即$n=1$;

λ——波长,nm;

d——分光晶体的晶面间距,nm;

θ——入射光束与晶体表面的夹角。

衍射光束在与入射光束成2θ角的方向出射,并由位于该方向的探测器(E)所接收,根据测得谱线的波长识别元素,而元素某一特征谱线的强度又与该元素在试料中的含量相关,从而可根据谱线强度求得其含量。

5 仪器

仪器装置应遵守GB 1.4中6.5条之规定,特殊仪器装置应说明性能、操作要求及安全措施。

5.1 仪器的组成

典型的波长色散X射线荧光光谱分析装置构成示意图如图2所示。

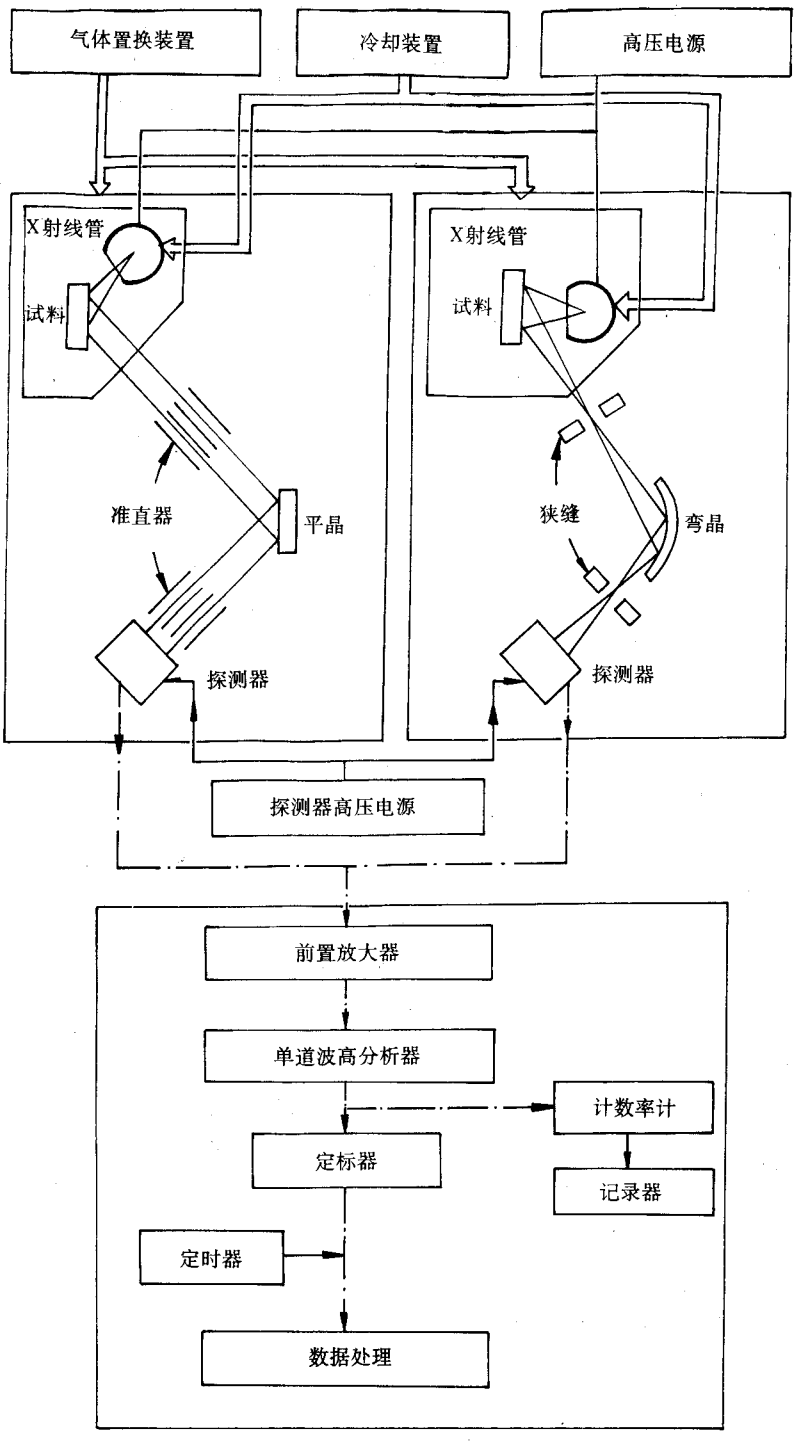


图 2　典型的波长色散 X 射线荧光光谱分析装置的构成

5.1.1　X 射线发生器

X 射线发生器由 X 射线管、高压电源及控制器构成。X 射线管是激发源，为了激发试料中分析元素的特征 X 射线，必须用具有足够能量和强度的一次 X 射线照射试料才能得到满足测定所要求的荧光强度；高压电源为 X 射线管提供电压和电流；控制器用于控制 X 射线管的电压和电流，由三部分构成，即管电压、管电流调节器，管电压、管电流稳定器，安全保护电路。

5.1.2　分光-探测系统

包括试料室、分光室和探测器，其作用是从试料所产生的荧光X射线当中选择出某元素的分析线进入探测器，探测器每接收一个X射线光子就输出一个电脉冲，电脉冲的幅度与入射光子的能量成正比。

5.1.2.1 试料室 要求X射线管窗口至试料照射面的距离有良好的再现性。为了减少试料表面不均匀造成的影响，试料室应有试料旋转机构。为了改善激发源的光谱分布，可在激发源与试料之间加设滤光片。

5.1.2.2 分光室 分光室由准直器(或狭缝)、分光晶体及其传动机构等构成，其作用是从试料发出的荧光X射线中选择所需要的谱线。分光晶体的位置由能长期保持角度再现精度的传动机构所控制，要求分光晶体的材质受温度变化的影响小并能长期稳定。

5.1.2.3 探测器 将X射线光子能量变换为与该能量成比例的脉冲。常用的探测器有流气式正比计数器、封闭式正比计数器、闪烁计数器。

5.1.3 计数-记录系统

从探测器的输出脉冲中选出所要的脉冲进行计数、显示并记录，由前置放大器、单道波高分析器、定标器、定时器、计数率计、显示器及打印机等构成。各部分的作用如下：

5.1.3.1 前置放大器 变换来自探测器的脉冲输出阻抗并放大到一定的幅度。

5.1.3.2 波高分析器 对前置放大器输出脉冲的幅度再作线性放大并加以识别，具有能量识别功能。

5.1.3.3 定标器 对脉冲进行计数，应具有满足计数要求的计数速度和容量。

5.1.3.4 定时器 用于选择测量时间，应具有良好的定时精度。

5.1.3.5 计数率计 用于纪录(显示)、监测X射线强度。

5.1.4 数据处理系统

采用计算机及其软件对X射线强度进行校正并换算成分析元素的含量。

5.1.5 换气机构

为减少大气对长波X射线的吸收，应有抽真空系统或氮气置换系统并有稳定地维持其压力的装置。

5.1.6 冷却装置

为使X射线管及高压电源在工作时处于良好散热状态，应有冷却装置。一般用水冷却。侧窗靶为阳极接地，可用洁净自来水；冷却端窗靶为阴极接地，阳极要用电阻率大于5.0 MΩ·cm的去离子水冷却。

5.1.7 附属设备

常用的附属设备有自动进样装置、试料切割机、研磨机、粉碎机、混匀机、压样机、熔融机等，需要时性能应满足要求。

5.2 仪器参数的选择

5.2.1 光路介质

不同介质环境下X射线强度的比较如图3。图中纵坐标为相对强度(%)，横坐标代表各元素的K_α线。

5.2.2 探测器

一般情况下，流气式正比计数器用于长波段，闪烁计数器用于短波段。

需要全本请访问 www.ertongbook.com

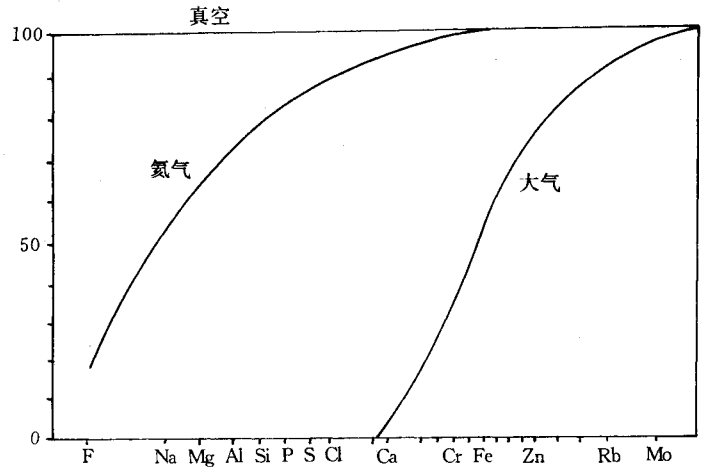


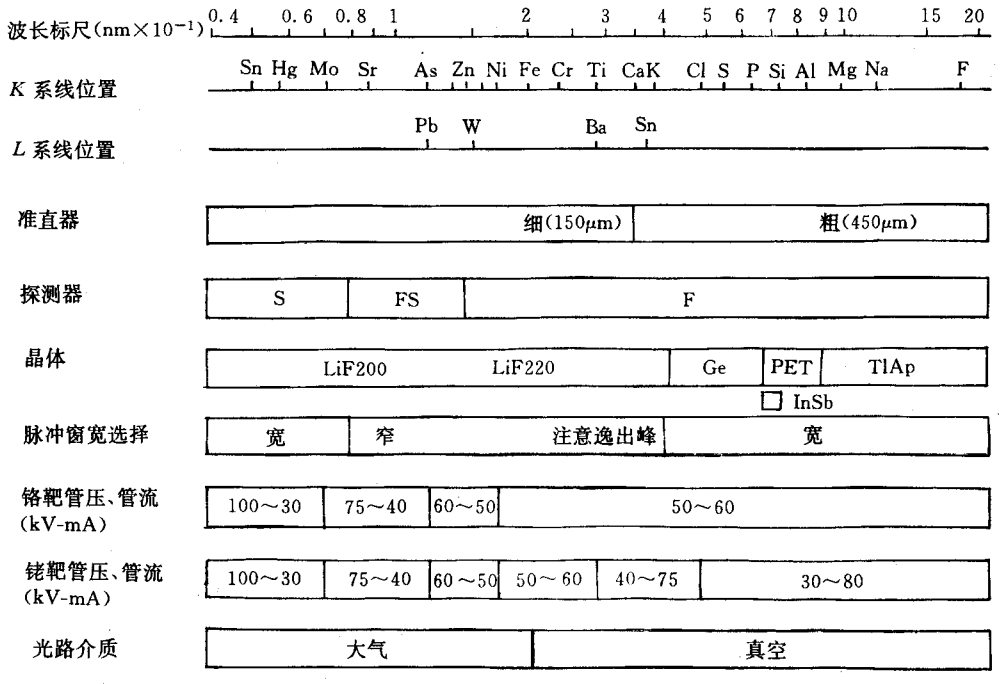
图 3　不同介质环境下 X 射线强度的比较(以真空条件下为 100)

5.2.3　常用分光晶体及其适用范围

常用分光晶体及其适用范围见下表：

晶体名称	衍射面 (*hkl*)	$2d$(nm)	适用元素范围	
			K 系线	*L* 系线
LiF	220	0.285	Cr(24)以上	Nd(60)以上
LiF	200	0.403	K(19)以上	In(49)以上
NaCl	200	0.564	S(16)以上	Ru(44)以上
Ge	111	0.653	P(15)以上	Zr(40)以上
石英(SiO_2)	1 011	0.667	P(15)以上	Zr(40)以上
石墨	002	0.671	P(15)以上	Zr(40)以上
InSb	111	0.748	Si(14)以上	Rb(37)以上
PET(PE)	002	0.874	Al(13)以上	Rb(37)以上
EDDT	020	0.881	Al(13)以上	Br(35)以上
ADP	101	1.065	Mg(12)以上	As(33)以上
TlAP(TAP)	011	2.575	O(8)以上	V(23)以上
注：已有 2 d 值更大的人工合成多层膜晶体用于分析超轻元素				

5.2.4　推荐选用的仪器参数



5.3 仪器的安置

为了使 X 射线荧光光谱仪处于正常工作状态，安放仪器时要注意以下几点：

a) 仪器室内无有害及腐蚀性气体；

b) 避免日光直接照射仪器；

c) 为了使仪器处于良好稳定状态，要有恒温设备，一般室温为 20～25℃±2℃，相对湿度小于 75%；

d) 仪器附近无强磁场及高频干扰；

e) 室内无强烈振动且通风良好；

f) 使用专用地线，接地电阻应满足仪器所要求的指标。

5.4 仪器的检定

除了作好日常维护并用标准化试料校正仪器的漂移外，每年还应定期对仪器的技术指标进行检定，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等。波长色散型仪器的检定方法及检定结果的判定应遵循 JJG 810—93 之规定。

6 定量分析

X 射线荧光光谱定量分析是一种相对分析技术，要有一套已知含量的标准试料系列(经化学分析过的或人工合成的)，通过测量标准试料系列和未知试料的 X 射线强度并加以比较进行定量分析。

6.1 定量分析用试料的制备

定量分析对试料有很严格的要求，这些要求因样品形态不同而异。

6.1.1 块状试料

对各种块、板或铸件等不定形试样，可用切割机、研磨机等加工成一定尺寸的试料；金属粒、丝等可经重熔，铸成平块试料。试料照射面应能代表试料整体。

6.1.2 膜状试料

用薄膜材料制备膜状试料时要特别注意薄膜厚度的一致性及组成的均匀性。测量时为使薄膜平整

铺开，可加内衬材料作为支撑物，尽量选用背景低的内衬材料。

6.1.3 粉状试料

粉末、颗粒以及组成不均匀的块状样品可用粉碎机、研磨机等研磨至一定的粒度，取适当量直接压片，必要时可加稀释剂混匀或粘合剂加压成具有光洁表面的试料，也可用硼酸盐等作为熔剂熔解试样，铸成均匀性好的玻璃状熔块，或再粉碎熔块加压成型。

6.1.4 液体试料

测定液体样品时要定量分取试液装入液杯。测定时要注意避免试液挥发、泄漏、产生气泡或沉淀等现象。也可取液体样品滴加到适当的载体(如滤纸)上干燥后测量。

6.1.5 试料的污染

受到污染的试料将造成分析误差。X射线荧光光谱分析中要特别注意度料表面的污染，制样过程中应注意的污染有以下几方面：

a) 来自粉碎机、研磨机材质的污染；

b) 在溶解、熔融过程中来自容器的污染；

c) 试验室工作环境的污染；

d) 试剂的污染；

e) 用手触及试料表面时造成的污染；

f) 内衬材料的污染；

g) 粉末试样加压成型时造成的污染。

6.2 定量分析方法

6.2.1 标准曲线法

测量一套(一般不少于5个)与分析试料相类似的标准试料，将标准试料中分析元素的含量与X射线强度的关系绘制校准曲线用以求得未知试料中分析元素的含量。应用本法时要注意共存元素的影响，必要时选用适当数学模式求得影响系数并加以校正。

6.2.2 内标法

对于添加某一成分后易于混合均匀的样品，如溶液，可采用内标法。即把一定量的内标元素加到分析元素含量已知的试料中作为标准试料，测量标准试料中分析元素与内标元素的X射线强度比，用该强度比相对分析元素含量绘制校准曲线。分析试料中也加入同一种内标物质和同样的量，按同样方法求得X射线强度比，从校准曲线求得含量。内标法适合含量低于10%的元素的测量，应注意不要因加入内标元素而对分析线产生选择吸收、选择激发或重叠干扰。适当的基体元素谱线和散射线也可作为内标线。

6.2.3 标准加入法

标准加入法也称增量法，即在试料中加入一定量的分析元素，根据X射线强度的变化而求得试料中分析元素的含量。使用这种方法要求分析元素含量与相应的X射线强度成线性关系且增量值不应少于二个，该法适用于元素含量小于10%的测定。

6.3 定量分析的准确度

为了获得准确的定量分析结果，应注意以下几点：

a) 使用含量数据可靠或经过验证的标准试料；

b) 标准试料与分析试料的组成尽可能一致，制样方法也应完全相同；

c) 为了消除共存元素的影响，要选择正确的校正方法；

d) 分析元素含量不要超出标准试料所限定的范围；

e) 仪器的漂移会导致校准曲线的位移，应在日常分析开始之前先用标准化试料对仪器进行校正。

6.4 定量分析的精密度

定量分析的精密度受许多因素的影响，如计数的统计涨落、背景、试料的均匀性和表面缺陷、仪器的

稳定性、计数损失等，应按 GB 1.4 的要求，参照 GB 6379 或 YB 949 确定分析方法的精密度(重复性，再现性或允许差)。标准定量分析方法的允许差要满足有关冶金产品技术标准的要求。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
冶金产品分析方法
X 射线荧光光谱法通则
GB/T 16597—1996
*
中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街 16 号
邮政编码:100045
电　　话:68522112
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行　各地新华书店经售
版权专有　不得翻印
*
开本 880×1230　1/16　印张 1　字数 15 千字
1997 年 6 月第一版　1997 年 6 月第一次印刷
印数 1—1 000
*
书号:155066·1-13665　定价 12.00 元
*
标 目 309—60

GB/T 16597-1996