

Evaluation on the Verification for Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometers

Yiya Wang

National Research Center for Geoanalysis, Beijing
Email: yiyawang@163.com

Received: Apr. 2nd, 2019; accepted: Apr. 16th, 2019; published: Apr. 23rd, 2019

Abstract

According to JJG 810-1993 "Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometers" of National Metrology Verification Regulation of the People's Republic of China, the instrument is checked/calibrated, and can be put into use only if the indicators are qualified. In this paper, the specific experimental analysis and statistics of the indicators involved in the verification are carried out, and the detailed statistical results are given. The verification items are discussed, and suggestions are provided for the revision of the verification rules in the next step. Verification regulation of wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer has been in use since 1993, but X-ray fluorescence spectrometer has developed rapidly. Now, wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer has developed into a large-scale instrument which combines wavelength dispersive, energy dispersive and micro-area scanning. It has better detection performance and new scanning performance. With the continuous updating and perfection of relevant laws and regulations, it is urgent and necessary to formulate corresponding new verification rules in order to better meet the needs of future customers.

Keywords

Wide Dispersive X-Ray Fluorescence, Performance Indicators, Statistical Results

浅谈波长色散X射线荧光光谱仪的检定

王祎亚

国家地质实验测试中心, 北京
Email: yiyawang@163.com

收稿日期: 2019年4月2日; 录用日期: 2019年4月16日; 发布日期: 2019年4月23日

摘要

根据JJG 810-1993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》，对仪器进行检定/校准，在确保各项指标合格的前提下，仪器方可投入使用。本文对检定中涉及的指标进行具体实验分析统计，给出详细的统计结果。并对检定的项目进行了探讨，为下一步检定规程的修订提供了建议。波长色散X射线荧光光谱仪检定规程1993年的版本一直沿用至今天，但是X射线荧光光谱仪已经进行了飞速的发展，如今的波长色散X射线荧光光谱仪器已经发展到了波谱、能谱和微区扫描三者相结合的大型仪器，具备了更优异的检测性能和新增了扫描性能，并且随着国家相应法制法规的不断更新、不断完善，迫切也很有必要制定相应的新的检定规程，以便更好地满足未来广大客户的需求。

关键词

波长色散X射线荧光光谱仪，性能指标，统计结果

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

X 射线荧光光谱仪无论在硬件、软件还是在应用方面都已经有了很好的发展，满足了现在科研领域元素分析、微区分布、气候研究、环境健康和地质行业等多种需求。大部分研究关注了分析方法的建立、分析方法的精密度、分析方法的准确度、分析方法的检出限以及分析结果的报出及相应的测量不确定度，近些年几乎没有对仪器的检定和校准工作在修订和创新方面给出研究。

1993 年的 JJG 810-1993 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》[1]的实施至今已有 25 年之久，是该类仪器检定/校准方面唯一的一部国家级检定规程。随着各种相关检定/校准、计量标准考核规范、通用计量术语与定义、测量不确定度评定与表示等相关工作的不断修订完善[2] [3] [4] [5]，该检定规程也应相应地在术语、范围以及检定指标方面做出一些更改和修订，以使其不断完善，较好地与其他规定保持一致。本文通过对原有检定规程的检定项目的具体操作以及现有相关规范的规定，提出了将部分术语进行规范以及增加仪器的测量不确定度的评定和检定人员的资格等内容。JJF 1033-2016《计量标准考核规范》中对仪器检定/校准也有新的规定，中华人民共和国国家计量技术规范 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》中使用范围也涵盖了检定规程，JJF 1001-2011《通用计量术语与定义》已有新的规定，计量检定规程的定义：为评定计量器具的计量特性，规定了计量性能、法制计量控制要求、检定条件和检定方法以及检定周期等内容，并对计量器具做出合格与否的判定的计量技术法规。在原有检定规程条件下，依据《通用计量术语与定义》，将一些新的计量术语加入到原有检定规程，使规程更加完善。JJF 1033-2016 代替 JJF 1033-2008，术语增加了“仪器的测量不确定度”和“计量标准的测量范围”等术语。而这些术语在 JJG 810-1993 检定规程中都处于空白状态，急需修订补充，进而与仪器检定规程相关的法律法规接轨。

波长色散型 X 射线荧光光谱仪是根据 X 射线衍射原理，采用分光晶体为色散件，以布拉格定律为基础，对不同波长特征谱线进行分光，然后进行探测。波长色散 X 射线荧光光谱仪具有分辨率好、灵敏度高的优点，可用于固体、粉末或液体物质的元素分析，广泛应用在地质、冶金、文物、生物、活体、环

境、健康、大气颗粒物等诸多领域。为确保仪器检定/校准状态的可信度，两次检定/校准期间要进行期间核查工作。

下面给出 JJG 810-1993 检定规程中具体项目的检定方法，通过具体项目的测定及统计给出检定结果。

2. 技术指标

波长色散 X 射线荧光光谱仪的检定项目[1]包括精密度、稳定性、X 射线计数率、探测器分辨率以及仪器的计数线性，定期检定的检测结果需要符合表 1 中的要求。表 1 规定了波长色散 X 射线荧光光谱仪的校准项目和技术指标(B 级) [1]，供检定时参考。表格中 \bar{N} 代表 n 次测量的平均计数值； λ 代表分析元素 X 射线的波长(以 nm 为单位)。

Table 1. Qualification

表 1. 技术指标[1]

序号	检定项目	技术指标
1	精密度(RSD)	$\leq 3.0 \times \frac{1}{\sqrt{N}} \times 100\%$
2	稳定性(RR)	$\leq \left(0.4 + 6 \times \frac{1}{\sqrt{N}} \times 100 \right) \%$
3	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 50%，或 \geq 仪器出厂指标值的 80%
	流动气体正比计数器	$\leq 45\%$ (AlK α)
	闪烁计数器	$\leq 70\%$ (CuK α)
4	探测器分辨率	封闭 He, $\leq 65 \sqrt{\lambda}\%$ 封闭 Ar, $\leq 55 \sqrt{\lambda}\%$ 封闭 Kr, $\leq 71 \sqrt{\lambda}\%$ 封闭 Xe, $\leq 89 \sqrt{\lambda}\%$
5	仪器的计数线性	60% 仪器规定最大线性计数率的计数率偏差 CD $\leq 1\%$

3. 环境条件和计量标准

仪器的安装对实验场地都有一定的要求，具体按照厂家规定的仪器安装条件进行即可。对于波长色散 X 射线荧光光谱仪的安装，下面条件仅供参考。

电源：有三相和单相两种电源，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 $< 30^\circ\text{C}$ ，水压 $> 9.8 \times 10^4 \text{ Pa/cm}^2$ ，流量 $> 4\text{l/min}$ 。室温： $20^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ 。湿度： $< 75\% \text{ RH}$ 。仪器校准前在测定功率下至少预热 2 h。

检定过程中需要符合仪器特殊要求制作的实物量具。下面实物量具仅供参考。纯铜或黄铜圆块、纯铝圆块、铬镍不锈钢圆块、钛块、PSK 块、镁块。

4. 检定项目完成实例

以理学 RIX2100 X 射线荧光光谱仪为例，以表 1 为技术指标，进行分析测试。

4.1. 精密度

精密度以 12 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、 2θ 角度、滤波片、衰减器和样品转台位置等。

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

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

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

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

上式中： s —— n 次测量的标准偏差； \bar{N} —— n 次测量的平均计数值； I_i ——第 i 次测量的计数率； T ——测量时间； n ——测量次数。

测定条件 1：纯铜或黄铜块样品，测量 CuK_α 的计数值或计数率，LiF 晶体，细准直器，无滤光片，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 AlK_α 的计数值或计数率，PET 晶体，粗准直器，加滤光片和衰减器，流动气体正比计数器，真空光路，计数时间 1 s 或 2 s。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 CuK_α 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 12 次。连续 12 次测量中，如有数据超出平均值 $\pm 3s$ ，实验应重做。表 2 给出了采用铜块进行仪器精密度的统计结果。

Table 2. Precision
表 2. 精密度

次数	计数率(kcps)	平均计数率(kcps)	相对标准偏差(%)
1	127.72		
2	127.70		
3	127.66		
4	127.70		
5	127.56		
6	127.74		
7	127.78	127.76	0.09
8	127.88		
9	127.77		
10	127.61		
11	127.59		
12	127.89		

4.2. 稳定性的测试

仪器的稳定性用相对极差 RR 表示：

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

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：用不锈钢块标准物质测量 CrK_α 或 NiK_α 的计数值或计数率，LiF 晶体，调节电压和电流，

使 CrK_α 或 NiK_α 的计数率高于 100 kCPS, 计数时间 40 s, 连续测量 400 次。表 3 给出了稳定性的统计结果。

Table 3. Stability

表 3. 稳定性

最大计数率(kcps)	最小计数率(kcps)	平均计数率(kcps)	相对极差(%)
121.10	120.73	120.89	0.31

4.3. X 射线计数率的测试

按被检仪器技术标准规定的测试条件, 测量每一块晶体或每一个固定道对某一个分析元素特征 X 射线的计数率。对照表 1 中技术指标相应部分, 使其测定值满足 \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%。表 4 中测量结果均符合要求。

Table 4. X-ray counts

表 4. X 射线计数率

晶体	LiF200	LiF220	LiF200	PET	Ge	多层膜
样品	黄铜	黄铜	钛	铝	PSK	镁
管电压和电流	40 kV/20 mA	40 kV/20 mA	40 kV/20 mA	40 kV/20 mA	40 kV/20 mA	40 kV/10 mA
2 θ 角度	45.04	65.58	86.12	144.75	140.95	20.95
准直器	std	std	std	std	std	std
荧光谱线	CuK_α	CuK_α	TiK_α	AlK_α	PK_α	MgK_α
探测器	SC	SC	PC	PC	PC	PC
计数率(kcps)	996	355	1171	885	147	649

4.4. 探测器能量分辨率的测试

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。

4.4.1. 流动气体正比计数器

用纯铝块量块测量 AlK_α 辐射线。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 , 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 。

4.4.2. 闪烁计数器

用纯铜或黄铜块量块测量 CuK_α 辐射线。测量步骤与流动气体正比计数器测量步骤相同。探测器能量分辨率的结果见表 5。

4.5. 仪器计数线性的测试

4.5.1. 流动气体正比计数器

用纯铝块量块测量 AlK_α 辐射线。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 AlK_{α} 辐射的计数率, 计数时间取 10 s, 每个电流值的计数率测量 3 次, 取平均值。测定结果按图 1 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:

Table 5. Energy distribution of detector

表 5. 探测器能量分辨率

探测器	SC (30 kV/5 mA)	PC (40 kV/5 mA)
分析谱线	CuK_{α}	AlK_{α}
分辨率(%)	51.5	37.0

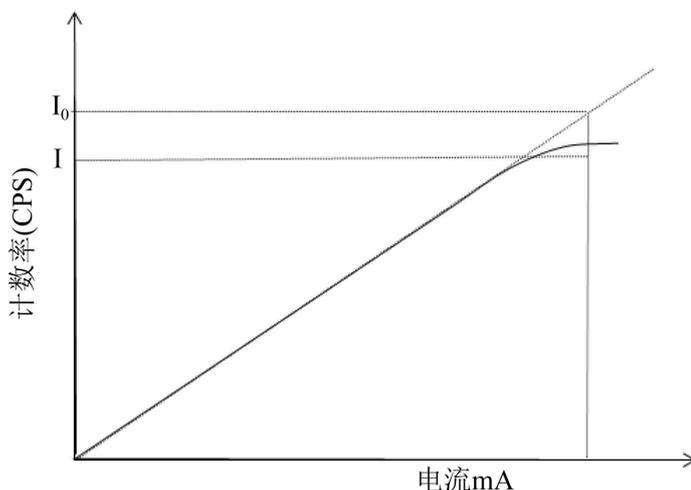


Figure 1. The curve of counts and current

图 1. 计数率与电流的曲线

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

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。测量时, X 射线管的使用功率不超出额定功率。

4.5.2. 闪烁计数器

用纯铜或黄铜块量块测量 CuK_{α} , 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 CuK_{α} 的计数率, 计数时间 10 s, 每个电流值的计数率测量 3 次, 取平均值。以与上相同的方法计算计数率值的偏差。

表 6 给出了探测器线性的测试结果。

Table 6. Linearity of detector

表 6. 探测器线性

探测器	I_0 (kcps)	CD (%)
SC	1000	<1%
PC	2000	<1%

5. 结语

计量检定是所检定的仪器符合法定的规程，反应仪器的工作状态。本文给出的具体计量特性满足表 1 中的技术指标，符合计量检定规程 JJG 810-1993 中[1]技术性能 B 级要求，在使用过程中，要采取相应措施，确保数据准确。凡不符合表 1 中技术指标的参数均定为不合格。仪器检定周期为 1 年，期间如有仪器故障，修理后应进行仪器检定，或者单位自制行业内的校准或期间核查，确保检测数据的准确可靠。

如今，评价仪器检定、校准、期间核查的相关文章都在竭力分清三者仪器状态判定中的作用和联系[6][7]，继而对原有的检定、校准规范进行补充和完善的倾向。在检定和校准过程中，可以适当增加相应的元素和测量范围，但需要进行相关实验，确保溯源性。总之，无论进行哪一项，都需要依据规程来进行，在规程这个大前提下，进行相应的扩项和测量范围，或者进行有关的不确定度评定。

6. 建议

波长色散 X 射线荧光光谱仪检定规程 1993 年的版本一直沿用至今天，说明其权威性和可靠性一直受到广大科研工作者的认可。但是随着国家相应法制法规的不断更新、不断完善，该规程也应相应地进行革新，比如对于测量仪器的精密度，科研人员可以根据具体的、大量的实验结果确定给出是 11 次平行测定、12 次平行测定还是维持原有的 20 次平行测定，比如检定规程中应补充仪器的测量不确定度，波长色散 X 射线荧光光谱仪的测量不确定度需要给出一个明确的定义，如何计量此不确定度，采用哪一种计量特性来进行评判更合理，再比如在检定规程中是否需要设置仪器所属单位需要什么样的人员具有检定仪器的资格，或者是什么样的人员可以配合具有检定资质的部门来进行仪器的检定工作。以及 1993 规程中所使用的检定用样品是否应更新为实物量具或量块等相应的计量术语问题。

如今的波长色散 X 射线荧光光谱仪已经发展到了波谱、能谱和微区扫描三者相结合的大型仪器，具备了更优异的检测性能和新增了扫描性能，更有必要制定相应的检定规程，满足未来广大客户的需求。

基金项目

国家自然科学基金项目(41371212)，国家自然科学基金项目(40902055)。

参考文献

- [1] 国家标准物质研究中心. 中华人民共和国国家计量检定规程 JJG 810-1993 波长色散 X 射线荧光光谱仪检定规程[S]. 北京: 中国计量出版社, 1993.
- [2] 国家质量监督检验检疫总局计量司. 中华人民共和国国家计量技术规范 JJF 1001-2011 通用计量术语及定义[S]. 北京: 中国质检出版社, 2012.
- [3] 重庆市计量质量检测研究院, 国家质量监督检验检疫总局计量司. 中华人民共和国国家计量技术规范 JJF 1033-2016 计量标准考核规范[S]. 北京: 中国质检出版社, 2016.
- [4] 国家质量监督检验检疫总局计量司, 中国计量科学研究院. 中华人民共和国国家计量技术规范 JJF 1002-2010 国家计量检定规程编写规则[S]. 北京: 中国计量出版社, 2010.
- [5] 江苏省计量科学研究院, 中国计量科学研究院, 北京理工大学, 等. 中华人民共和国国家计量技术规范 JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国计量出版社, 2012.
- [6] 邢德林, 王曙光, 张国民. 化学测量仪器检定/校准有关问题的探讨[J]. 化学计量, 1997, 6(1): 5-10.
- [7] 毕经亮. 冶金分析仪器检定/校准中若干问题的探讨[J]. 化学分析计量, 2015, 24(6): 87-90.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2332-7111，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：nst@hanspub.org