



中华人民共和国国家标准

GB/T 16597—2019
代替 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

2019-06-04 发布

2020-05-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 16597—1996《冶金产品分析方法 X 射线荧光光谱法通则》。与 GB/T 16597—1996 相比主要技术变化如下：

- 修改了标准的适用范围(见第 1 章,1996 年版的第 1 章)；
- 增加了“波长色散”(见 3.13)、“能量色散”(见 3.14)、“分光晶体”(见 3.15)、“顺序式 X 射线荧光光谱仪”(见 3.16)、“X 射线管”(见 3.17)、“准直器”(见 3.18)、“闪烁计数器”(见 3.19)、“ θ 角”(见 3.20)、“ 2θ 角”(见 3.21)、“参比谱线”(见 3.22)、“特征 X 射线谱”(见 3.23)、“俄歇效应”(见 3.24)、“荧光产额”(见 3.25)的术语和定义；
- 增加了“能量色散 X 射线荧光光谱分析基本原理”(见 4.2)；
- 增加了“仪器的组成”中“能量色散 X 射线荧光光谱分析仪”(见 5.1.2)；
- 增加了“X 光管构造和基本要求”(见 5.1.4)；
- 增加了“X 射线分析靶材”(见 5.1.5)；
- 增加了“能量色散 X 射线荧光分析试料室”(见 5.1.6.2)；
- 增加了“能量色散 X 射线荧光分析探测器”(见 5.2.2.2)；
- 增加了“试剂和材料”(见第 6 章)；
- 增加了“试料的制备方法”(见第 7 章)；
- 增加了“定性分析”(见第 8 章)；
- 增加了“半定量分析”(见第 9 章)；
- 增加了“外标法”(见 10.2.4)；
- 增加了“数学方法”(见 10.2.5)；
- 增加了“定量分析的影响因素和消除方法”(见 10.3)；
- 增加了“常用分析软件”(见第 11 章)；
- 增加了“安全注意事项”(见第 12 章)；
- 增加了“测定结果的记录和表述”(见第 13 章)。

本标准由中国有色金属工业协会提出。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243)归口。

本标准起草单位：金堆城钼业股份有限公司、国合通用测试评价认证股份公司、国标(北京)检验认证有限公司、西北有色金属研究院。

本标准主要起草人：谢明明、王郭亮、苏雄、张东雯、邱少华、贺鑫、于磊、周恺、柴玉青、马志军、王丽丽、张敏、吴伟。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 16597—1996。

冶金产品分析方法

X 射线荧光光谱法通则

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要求,包括术语和定义、基本原理、仪器、试剂和材料、试料的制备方法、定量分析、安全注意事项和测定结果的记录和表述。

本标准适用于波长色散型和能量色散型 X 射线荧光光谱仪测量各种材料中的元素成分和元素含量,可用于除 H、He、Li 外,周期表中从₄Be 到₉₂U 之间的所有元素的常量、微量的定性和定量分析,供以 X 射线管作激发源的波长色散和能量色散 X 射线荧光光谱仪使用。分析元素的质量分数范围:0.000 1%~100%。

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 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

JJG 810 波长色散 X 射线荧光光谱仪

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

X 射线强度 X-ray intensity

X 射线荧光光谱分析中的强度为单位时间内的计数,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 analytical line

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。

注: X 射线荧光光谱分析中一般选择强度大、干扰少、背景低的特征谱线作为分析线。

3.5

干扰线 interference line

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,通常用式(1)表示:

$$DL = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{R_b}{T_b}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

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 effect

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 coefficient 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-parameter 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

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。

注:也称工作曲线。

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。其元素分析线有适当的强度并可长时间保持稳定。

3.13

波长色散 wavelength dispersion

X 射线经分光晶体衍射而发生的空间色散。

注:也称晶体色散。

3.14

能量色散 energy dispersion

分析样品被激发光源激发发出的各种能量特征 X 射线。

3.15

分光晶体 analyzing crystal

使二次(荧光)X 射线束衍射并色散成空间波谱的晶体分光器或单色器。

3.16

顺序式 X 射线荧光光谱仪 sequential X-ray fluorescence spectrometer

一种单通道扫描型、晶体色散型自动化的 X 射线荧光光谱仪。

3.17

X 射线管 X-ray tube

工作在高电压下的真空二极管,密封在高真空的玻璃或陶瓷外壳中,包含有两个电极。用于发射初级 X 射线。

注:又称 X 光管。

3.18

准直器 collimator

截取发射的 X 射线,使其中基本上平行的射线进入分光晶体或探测器。

注:又称 Soller 狭缝。

3.19

闪烁计数器 scintillation counter

由闪烁体、光导、光电倍增管及相关电路组成,属于 X 射线荧光光谱仪的检测器。

3.20

θ 角 angle θ

入射线与晶体衍射面之间的夹角。

注:又称布拉格衍射角。

3.21

2θ 角 angle 2θ

衍射线与非偏转入射线之间的夹角。

3.22

参比谱线 reference spectral line

在外参比方法中,参比试样中与分析谱线波长相同的谱线;在内参比方法中,用内标线或 X 射线管靶的康普顿散射线。

3.23

特征 X 射线谱 characteristic X-ray spectrum

高速电子撞击材料后,材料内层电子形成空位,外层电子向空位跃迁时辐射的 X 射线。

3.24

俄歇效应 Auger effect

比空穴主量子数高的壳层上的电子跃迁后,能量不以特征 X 射线的形式发射出来,而是将另一电子逐出原子,形成具有双空穴的原子。

3.25

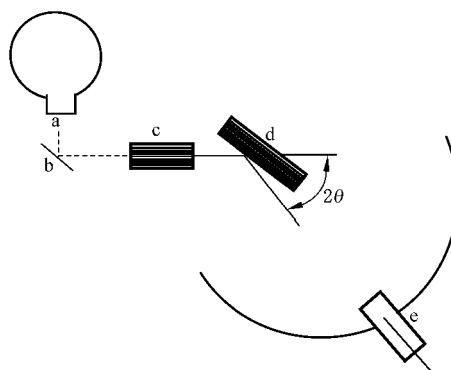
荧光产额 fluorescence yield

激发态原子回到基态时发射 X 射线荧光的几率,用百分数表示。

4 基本原理

4.1 波长色散 X 射线荧光光谱分析基本原理

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。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如图 1 所示。



说明:

- a——X 射线管;
- b——试料;
- c——准直器;
- d——分光晶体;
- e——探测器。

图 1 平面晶体分光计光路示意图

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,如式(2)所示:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- n ——衍射级数,一般用一级衍射,即 $n=1$;
- λ ——波长,单位为纳米(nm);
- d ——分光晶体的晶面间距,单位为纳米(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。

4.2 能量色散 X 射线荧光光谱分析基本原理

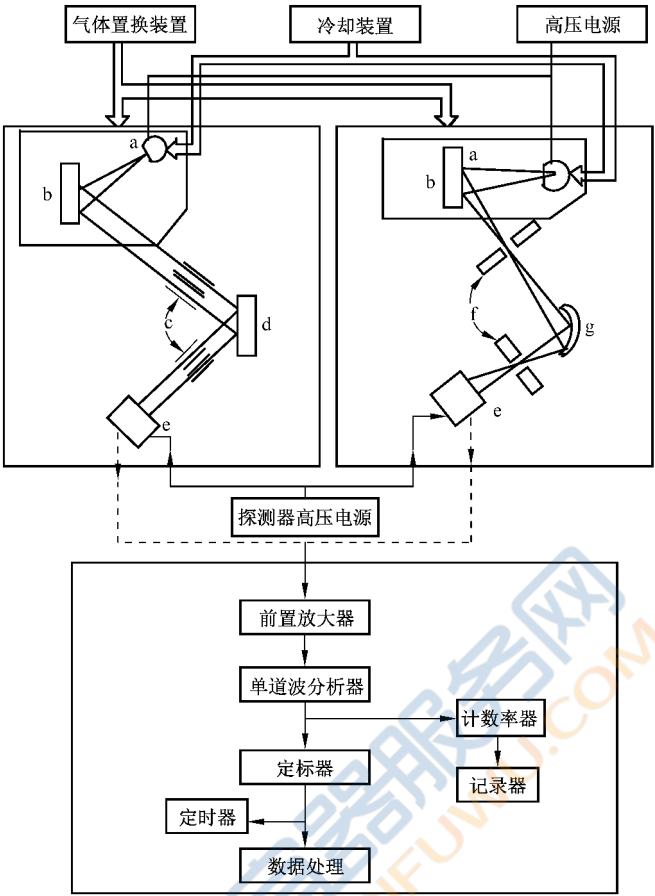
分析样品被激发源激发发出特征 X 射线,用具有一定能量分辨率的 X 射线探测器,探测样品所发出的各种能量特征 X 射线,探测器输出信号幅度与接收到的 X 射线能量成正比。根据能量的大小及强度,对样品进行定量、定性分析。

5 仪器

5.1 仪器的组成

5.1.1 波长色散 X 射线荧光光谱分析仪

波长色散 X 射线荧光光谱分析仪构成示意图如图 2 所示。



说明：
a——X 射线管；
b——试料；
c——准直器；
d——平晶；
e——探测器；
f——狭缝；
g——弯晶。

图 2 波长色散 X 射线荧光光谱分析仪的构成示意图

5.1.2 能量色散 X 射线荧光光谱分析仪

5.1.2.1 仪器组成:能量色散 X 射线荧光光谱分析仪组成如图 3 所示,整套由四部分组成。

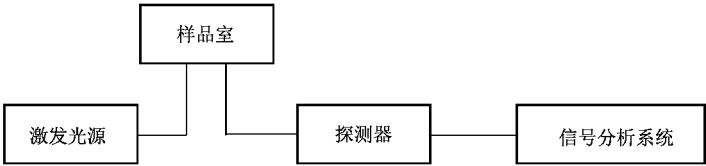


图 3 能量色散 X 射线荧光光谱分析仪组成

5.1.2.2 激发源:能量色散 X 荧光分析仪的激发源由 X 光管及其高压电源组成。X 光管多采用小功

率、热阴极、薄窗密封式真空 X 射线管。与其配套的高压电源一般可采用干式灌封电源。高压电源应有供给灯丝电流的输出回路。电源的电压、电流稳定度应高于 0.1% (基准条件下 8 h)。

5.1.2.3 探测器: 能量色散 X 射线荧光分析仪可以没有分光系统, 样品产生的 X 荧光直接进入探测器, 也可以采用半导体探测器和多道脉冲高度分析器提高分辨本领。探测器应具备一定的能量分辨能力。

5.1.3 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, 应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。

5.1.4 X 光管构造和基本要求

5.1.4.1 X 光管发出 X 射线, X 光管的构造示意图如图 4 所示。

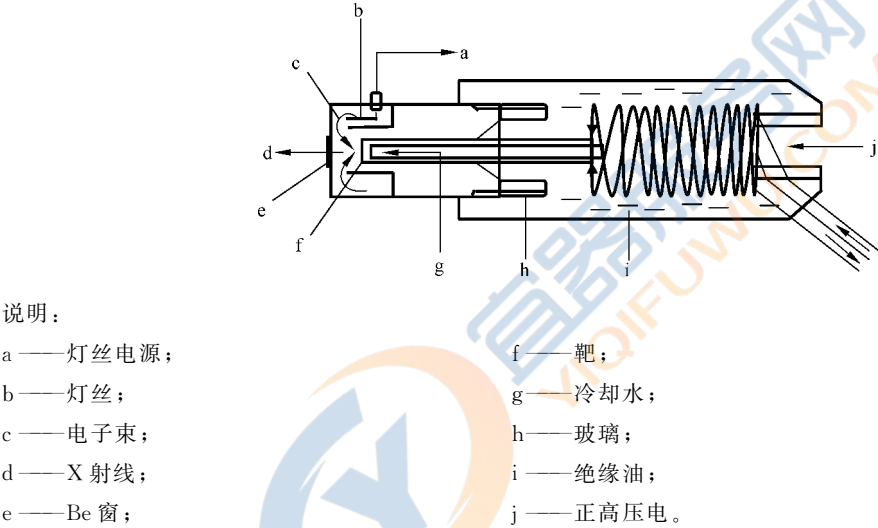


图 4 X 荧光分析 X 光管构造示意图

5.1.4.2 灯丝由钨丝制成, 施加 8 V~15 V 低电压, 最大电流约为 4 A~5 A。X 光管使用数百小时后, 应进行靶纯度检查, 如果杂质谱线强度大于靶材特征谱线强度, 需要更换新靶。

5.1.5 X 射线分析靶材

5.1.5.1 波长色散 X 射线荧光分析仪的常用靶材

波长色散 X 射线荧光分析仪各种常用靶材及其适合的分析范围如表 1 所示。

表 1 波长色散 X 射线荧光分析仪各种靶材适合的分析元素范围

靶材	分析元素范围	使用谱线	靶材	分析元素范围	使用谱线
W	$<Z_{32}(\text{Ge})$ $<Z_{77}(\text{Ir})$	K L	Cr	$<Z_{23}(\text{V})$ 或 $Z_{22}(\text{Ti})$ $<Z_{58}(\text{Ce})$	K L
Mo	$Z_{32}(\text{Ge}) \sim Z_{41}(\text{Nb})$ $Z_{76}(\text{Os}) \sim Z_{92}(\text{U})$	K L	Rh, Ag	$<Z_{17}(\text{Cl})$ 或 $Z_{16}(\text{S})$	K
Pt	$<Z_{32}(\text{Ge})$ $<Z_{77}(\text{Ir})$	K L	W-Cr	$W > Z_{22}(\text{Ti})$ 或 $Z_{23}(\text{V})$ Cr: 轻元素	—
Au	$Z_{72}(\text{Hf}) \sim Z_{77}(\text{Zr})$	L	—	—	—

5.1.5.2 能量色散 X 射线荧光分析仪的常用靶材

能量色散使用不同的靶材其能谱及强度都有变化。常用的靶材及特征线能量如表 2 所示。

表 2 能量色散 X 射线荧光分析常用靶材及特征线能量

靶材		Ag	Mo	Cr	Cu	Rh	W
特征线能量/keV	K_{α}	22.1	17.48	5.41	8.04	20.2	—
	L_{α}	2.98	2.29	—	—	2.7	8.4

5.1.6 分光-探测系统

5.1.6.1 组成

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。

5.1.6.2 试料室

X 射线荧光光谱分析试料室分为两种:波长色散 X 射线荧光光谱分析和能量色散 X 射线荧光光谱分析。

a) 波长色散 X 射线荧光分析试料室

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。

b) 能量色散 X 射线荧光分析试料室

为了分析低原子序数的各种元素,应消除空气对其特征 X 射线的吸收,需要将试料室抽真空或者充氦气。在真空中测量时需要使真空度达到 6 Pa 以上。同时,定量分析时,几何条件变化会引起分析结果的误差,一般要求试料室各个样品位置垂直变化在 $\pm 30 \mu\text{m}$ 范围内。

5.1.6.3 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,并且能长期稳定。

5.1.6.4 探测器

将 X 射线光子能量变换为与该能量成比例的脉冲,探测器具有鉴别能量的正比例特性。常用的探测器有半导体计数器、流气式正比计数器(流气式或封闭式)、闪烁计数器。

5.1.7 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、计数率计等构成。各部分的作用如下:

- a) 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;
- b) 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;
- c) 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;
- d) 定时器用于选择测量时间,应具有良好的定时精度;
- e) 计数率计用于记录(显示)、检测 X 射线强度。

5.1.8 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。

5.1.9 换气机构

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

5.1.10 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 $5.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的去离子水冷却。

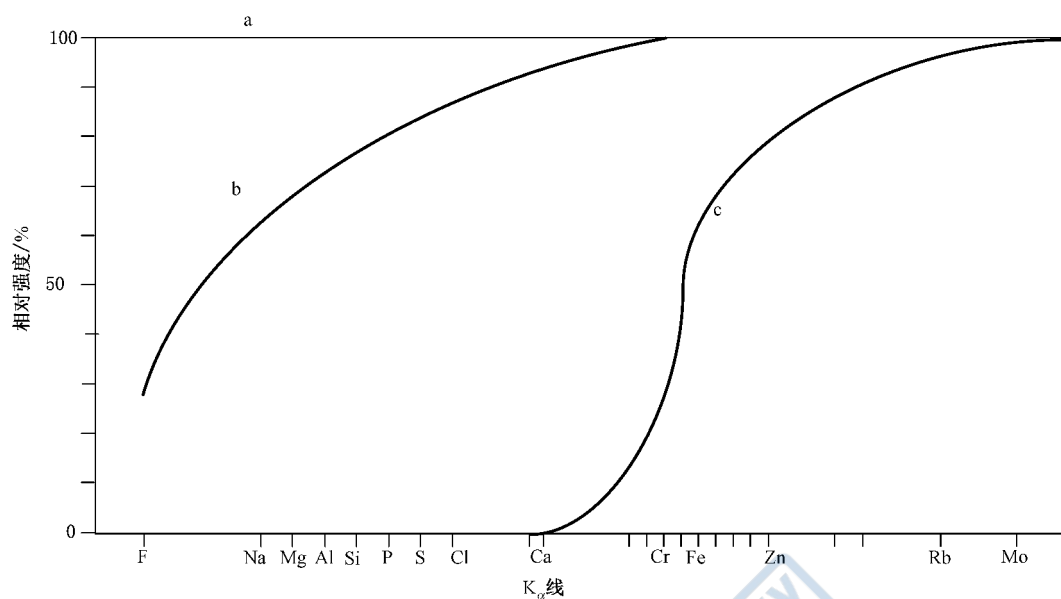
5.1.11 附属设备

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

分为空气、真空、氦气三种不同的光路介质,轻元素应在真空介质测量,液体和湿的粉末状样品因为水分的蒸发应在氦气系统中测量,但只能测量氟以后的元素。不同介质环境下 X 射线强度的比较如图 5 所示,图中纵坐标为相对强度(%),横坐标代表各元素的 K_{α} 线。



说明：

a —— 真空；

b —— 氦气；

c —— 空气。

图 5 不同介质环境下 X 射线强度的比较(以真空条件下为 100)

5.2.2 探测器

5.2.2.1 波长色散 X 射线荧光分析探测器

探测器产生的脉冲与辐射的能量成正比,波长成反比。有半导体计数器、流气式正比计数器(流气式或封闭式)、闪烁计数器等,一般情况下,流气式正比计数器用于长波段,典型的如 Be 到 Ni 元素的 K 系光管谱线以及 Hf 到 Ba 元素的 L 系光管谱线;闪烁计数器用于短波段。

5.2.2.2 能量色散 X 射线荧光分析探测器

能量色散 X 荧光分析仪器没有分光系统,样品产生的 X 荧光射线直接进入探测器,一般采用高能量分辨率硅(锂)X 射线探测器,能量分辨率大都在 135 eV~145 eV。

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表 3。

表 3 常用分光晶体及其适用范围

晶体名称	衍射面	$2d/\text{nm}$	适用元素范围
LiF	420	0.180	$^{28}\text{Ni}\sim^{92}\text{U}$
LiF	220	0.285	$^{223}\text{V}\sim^{92}\text{U}$
LiF	200	0.403	$^{19}\text{K}\sim^{92}\text{U}$
NaCl	200	0.564	^{16}S
Ge	111	0.653	$^{15}\text{P}\sim^{17}\text{Cl}$

表 3 (续)

晶体名称	衍射面	$2d/\text{nm}$	适用元素范围
石墨	002	0.671	$_{15}\text{P}\sim_{17}\text{Cl}$
InSb	111	0.748	$_{14}\text{Si}$
PET (PE)	002	0.874	$_{13}\text{Al}\sim_{21}\text{Sc}$
EDDT	020	0.881	$_{13}\text{Al}\sim_{21}\text{Sc}$
ADP	101	1.065	$_{12}\text{Mg}$
TIAP(TAP)	011	2.575	$_8\text{O}\sim_{12}\text{Mg}$
注：已有 $2d$ 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

波长色散 X 射线荧光分析推荐选用的仪器参数见图 6。

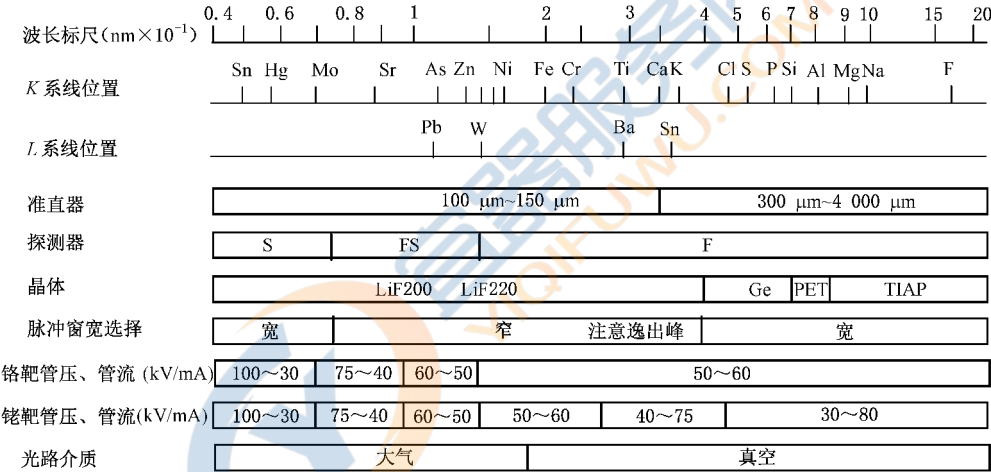


图 6 波长色散推荐的仪器参数

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 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$,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

除了做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 之规定。

6 试剂和材料

- 6.1 四硼酸锂($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$):使用前,在 600 °C 下灼烧 4 h,冷却、密封备用,优级纯或分析纯。
- 6.2 偏硼酸锂(LiBO_2):使用前,在 600 °C 下灼烧 4 h,冷却、密封备用,优级纯或分析纯。
- 6.3 碳酸锂和氧化硼(Li_2CO_3 和 B_2O_3):可代替四硼酸锂,优级纯或分析纯。
- 6.4 硝酸锂(LiNO_3):优级纯或分析纯。
- 6.5 硝酸铵(NH_4NO_3):优级纯或分析纯。
- 6.6 溴化锂(LiBr):优级纯或分析纯。
- 6.7 碘化铵(NH_4I):优级纯或分析纯。
- 6.8 氧化物或盐类(视分析任务而定):光谱纯或优级纯。
- 6.9 无机酸:分析纯。
- 6.10 塑料环:由聚氯乙烯材料制成,在粉末压片法制样过程中,用以加固粉末压块试样。
- 6.11 金属环:其作用与塑料环相同。

7 试料的制备方法

7.1 固体制样法

对于金属、合金、铸铁、矿石、玻璃等块状样品,如能找到合适的标准样品,则只要对块状样品进行切割和表面抛光,即可放入仪器内进行测量。而对其他零件,如丝、棒、片等各种材料小型样品,可以进行粉碎、熔融或转化成溶液。

7.2 粉末压块法

称取适量粒度小于 75 μm 的粉状试料,按需要可加入一定量的稀释剂、助磨剂或黏合剂,在磨样机碾磨混匀,转移至压片模具内,在设定好的压片条件下压制成片。

压片可选的模具有:圆柱形压模、专用样品杯、压环等,压环又分为塑料环、金属环、硼酸镶边等,其中压环应用最为普遍。成形的压片应外观规整、表面均匀,无划痕和裂痕现象。

7.3 玻璃体熔融法

在黄铂金坩埚内,以一定比例定量称取合适粒度的分析样品、主熔剂、助熔剂、氧化剂、脱模剂。混合均匀后,把坩埚放入预先加热到 1 000 °C ~ 1 200 °C 的熔样机或马弗炉内熔融,熔融完成后,转移至预先加热的黄铂金模具冷却凝固,玻璃体熔片在较短的时间内,从模具上自动剥离开来。与模具底接触的熔片面,即为放入仪器内的测量面。

成形的玻璃片应外观规整、表面光洁、整体均匀且无气泡。

7.4 溶液制样法

对固体样品进行化学处理,使它转化成溶液。标准溶液和分析试样溶液在组成与 pH 等方面要相近。溶液可直接装入液体样品盒内进行测量,也可滴加在滤纸、薄膜上,把它们固定在支撑物上,待干燥后放在仪器内进行测量。

7.5 薄膜制样法

对于粒度小于 48 μm 的粉末样品可将其撒在胶带上,或用喷雾技术喷在滤纸等托附材料上,还可

以把粉末样品与有机试剂混合成胶状物,涂在托附材料上;或把粉末样品制成溶液,滴加在托附材料上。这些方法均能制成薄膜试样,其优点是在测量过程中,谱线强度不受吸收增强效应的影响。

8 定性分析

按照分析要求,首先确定测量条件(X射线管电流和电压,分光晶体,角度扫描范围等),接着对试样进行扫描,并用记录仪记录扫描过程,便获得一张谱线强度与 2θ 角度扫描图。根据谱线峰值处的 2θ 角度值,可在X射线光谱表(波长表或者谱线— 2θ)上,查出试样中所含元素再根据各谱线强度,估计样品中存在的主量、次量和痕量元素。

9 半定量分析

选择或合成一个标准样品,经制样后使其在化学组成和物理特性方面与分析试样基本相近。在相同的测量条件下,分别对标准试样和分析试样的谱线进行强度测量。

被测元素的含量,可根据式(3)计算:

$$C_2 = C_1 \times \frac{I_2}{I_1} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

C_2 ——分析试样中被测元素的含量;

C_1 ——标准试样中被测元素的含量;

I_2 ——分析试样中被测元素谱线强度;

I_1 ——标准试样中被测元素谱线强度。

另一种测量方法,可以把标准试样和分析试样分别进行 2θ 角度扫描。在谱线强度- 2θ 角度扫描图上,求得谱线峰值处的强度比,即式(3)中 I_2/I_1 的值,并乘以 C_1 ,得到分析元素含量 C_2 。

10 定量分析

10.1 定量分析用试料的制备

10.1.1 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。

10.1.2 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。

10.1.3 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。

10.1.4 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。

10.1.5 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试料表面的污染,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。

10.2 定量分析方法

10.2.1 标准曲线法

测量一套(一般不少于 5 个)与分析试料相类似(包括分析元素含量范围、基体组成、粒度及堆积密度等方面)的标准样品,将标准样品中分析元素的含量与 X 射线强度的关系绘制校准曲线,将未知样试料测量强度在标准曲线上进行拟合以求得未知试料中分析元素的含量。如果标准曲线线性较差,可以通过增加标样个数来提高测定的准确性。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。

10.2.2 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。应注意各个试样中所加入内标元素均为常量而不是变量。

10.2.3 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 射线强度呈线性关系,且增量值不应少于 2 个,该法适用于元素含量小于 10% 的测定。标准加入法在一定情况下只能够克服基体效应带来的不利影响。

10.2.4 外标法

人工制作一套标准试样,使得标准样品的基本组成与待测试样一致或者相近,再用化学分析方法测定分析元素的含量,做出分析线强度与含量关系的工作曲线。将测得待测样品的线强度,在工作曲线上查得元素含量。

10.2.5 数学方法

数学方法是直接数学计算的方法。分为经验系数法和基本参数法两种。

10.3 定量分析的影响因素和消除方法

定量分析中的影响因素除了较易控制的仪器因素和操作因素外还应考虑:基体效应、不均匀效应和谱线的干扰。克服基体效应的方法有稀释法、薄膜样品法、吸收校正法、数学处理法。克服不均匀效应的方法主要是对样品表面粗糙性和粒子大小的要求,对于短波长 X 射线来说,要求粒度小于 $75\ \mu\text{m}$;对于长波长 X 射线和 AlK_α 、 MgK_α 等来说,粒度要更细,要求粒度小于 $38\ \mu\text{m}$ 。克服光谱线干扰的方法有:

- a) 选择无干扰的谱线;
- b) 降低电压至干扰元素激发电压以下;
- c) 适当选择分析晶体、计数管、准直器或调整脉冲高度分析器;
- d) 在分析晶体与探测器之间放置适宜的滤光片。

10.4 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。

10.5 定量分析的精密性

定量分析的精密性受许多因素的影响,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,按照 GB/T 6379.2 确定分析方法的精密性(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。

11 常用分析软件

分析软件应具备:能计算出理想的 α 系数,可减少校正所用的标准样品数量;可以采用无标样半定量和定量分析软件;可以用 100 多条谱线分析测定 78 种元素(包括 Be、B、C、N、O 及 La、Ce、Pr、Nd 等稀土元素)及其氧化物;可以分析固体及液体试样、小试样、特殊形状试样,以及基体上薄膜层的计算;试样不用特殊处理;可以用于分析未知试样(包括元素、氧化物、熔样)。

12 安全注意事项

12.1 防止 X 射线管的辐射。在仪器测量过程中,应先停止测定,随后才能打开样品室门,还要定期检查 X 射线管和样品室之间的光闸装置是否失灵。

12.2 防止 X 射线高压发生器的电击。仪器的接地电阻应小于 $10\ \Omega$,还要定期检查在仪器内各主要接触点是否松动、生锈等。

13 测定结果的记录和表述

13.1 定性分析结果

将样品中各检出元素用主量、次量和微量表示,分别列在分析报告中,并附上 X 射线谱线强度和

2 θ 角度扫描图。

13.2 定量分析和半定量分析结果

分析试样为固体时,分析结果以质量分数(w)表示,其单位为 $\mu\text{g/g}$ 、 mg/g 等,或用%表示。

分析试样为液体时,分析结果以质量浓度(ρ)表示,其单位为 mg/L 、 g/L 等。

13.3 测定结果记录

测定结果记录应包括以下内容:

- a) 测定日期。
 - b) 检测人员。
 - c) 仪器名称,型号。
 - d) 样品名称。
 - e) 分析元素的种类。
 - f) 样品的制备方法:
 - 1) 研磨剂,研磨方法;
 - 2) 材料试剂;
 - 3) 破碎方法,粒度;
 - 4) 成型压力值,加压时间。
 - g) 测定方法及测定条件:
 - 1) X 线管的种类;
 - 2) X 线管的条件;
 - 3) 样品的尺寸;
 - 4) 分析部位;
 - 5) 光学条件;
 - 6) 样品的照射角、入射角等;
 - 7) 计数时间、计数值;
 - 8) 定量方法的种类。
 - h) 测定结果。
-



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—2019

*

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)

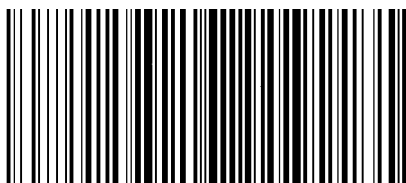
网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2019 年 6 月第一版

*

书号: 155066 • 1-62741



GB/T 16597-2019

版权专有 侵权必究