



# 中华人民共和国国家计量技术规范

JJF 2024—2023

## 能量色散 X 射线荧光光谱仪校准规范

Calibration Specification for  
Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometers

2023-03-15 发布

2023-09-15 实施

国家市场监督管理总局 发布

qejc.cn, jcvba.cn, 微信qejc21

# 能量色散 X 射线荧光

## 光谱仪校准规范

Calibration Specification for

Energy Dispersive X-Ray

Fluorescence Spectrometers

JJF 2024—2023

归口单位：全国环境化学计量技术委员会

主要起草单位：上海市计量测试技术研究院

纳优科技（北京）有限公司

参加起草单位：鸿富锦精密工业（深圳）有限公司

**本规范主要起草人：**

黄 薇（上海市计量测试技术研究院）

龚飞雁（上海市计量测试技术研究院）

王霁亮（上海市计量测试技术研究院）

杨李锋 [纳优科技（北京）有限公司]

**参加起草人：**

曹富俭 [鸿富锦精密工业（深圳）有限公司]

鲁 皖 [纳优科技（北京）有限公司]

丁昭峰 [鸿富锦精密工业（深圳）有限公司]

## 目 录

引言 .....	(II)
1 范围 .....	(1)
2 引用文件 .....	(1)
3 术语 .....	(1)
4 概述 .....	(1)
5 计量特性 .....	(1)
6 校准条件 .....	(1)
7 校准项目和校准方法 .....	(2)
8 校准结果表达 .....	(3)
9 复校时间间隔 .....	(4)
附录 A 能量色散 X 射线荧光光谱仪校准记录 .....	(5)
附录 B 校准证书 (内页) 参考格式 .....	(8)
附录 C 能量色散 X 射线荧光光谱仪示值误差的测量不确定度评定示例 .....	(9)

## 引 言

JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001—2011《通用计量术语及定义》、JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本规范制定工作的基础性系列文件。本规范参考了GB/T 31364—2015《能量色散X射线荧光光谱仪主要性能测试方法》和OIML R123:1997《危险污染物元素现场检测用便携式和移动式X射线荧光光谱仪》(Portable and transportable X-ray fluorescence spectrometers for field measurement of hazardous elemental pollutants)的部分内容。

本规范为首次发布。

# 能量色散 X 射线荧光光谱仪校准规范

## 1 范围

本规范适用于聚合物和金属中元素分析用能量色散 X 射线荧光光谱仪的校准，其他领域的仪器可参照本规范执行。

## 2 引用文件

本规范没有引用文件。

## 3 术语

### 3.1 能量分辨率 energy resolution

光谱仪区分相近能量的能力，用特定元素特征能峰的半高宽（FWHM）表示。

## 4 概述

能量色散 X 射线荧光光谱仪（以下简称光谱仪）是将待测样品用激发源激发，发出特征 X 射线，使用具有一定能量分辨力的探测器同时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。对探测器输出信号的能量大小进行能谱分析，从而对样品进行定量和定性分析。

光谱仪主要由激发源、样品分析室、探测器和信号分析系统四部分组成。

## 5 计量特性

光谱仪的计量特性见表 1。

表 1 计量特性技术要求

项目	技术要求
能量分辨率/eV	$\leq 280$
示值误差/%	$\pm 30$
重复性/%	$\leq 8$
检出限/(mg/kg)	聚合物基体：Cd： $\leq 5$ ；其他元素： $\leq 50$ 其他基体： $\leq 100$
稳定性/%	$\leq 10$

注：以上计量特性要求仅供参考，不作为判定依据。

## 6 校准条件

### 6.1 环境条件

6.1.1 仪器室内不得有强烈的机械振动和电磁干扰，不得存放与实验无关的易燃、易

爆和强腐蚀性气体或试剂。

6.1.2 环境温度：(5~30)℃；相对湿度：不大于 85%。

6.1.3 电源：(220±22) V；频率：(50±0.5) Hz。

6.2 测量标准及其他设备

6.2.1 聚合物基体有证标准物质，相对扩展不确定度不大于 10% ( $k=2$ )。

6.2.2 其他基体有证标准物质，相对扩展不确定度不大于 10% ( $k=2$ )。

6.2.3 二氧化锰，质量分数在 98%以上。

6.2.4 空白有证标准物质。

## 7 校准项目和校准方法

### 7.1 校准前的准备工作

将光谱仪调整至正常工作状态，使用标准物质建立工作曲线，并确认其线性相关系数不小于 0.95。

### 7.2 能量分辨力

将二氧化锰置于样品分析室，根据仪器使用说明书测量二氧化锰特征谱，读取 MnK<sub>α</sub> 峰的前半峰高能量  $E_1$  和后半峰高能量  $E_2$ ，按式 (1) 获得光谱仪对 MnK<sub>α</sub> 峰的能峰半高宽 (FWHM)，即为能量分辨力：

$$\text{FWHM} = E_2 - E_1 \quad (1)$$

式中：

FWHM——能峰半高宽，eV；

$E_2$ ——MnK<sub>α</sub> 峰的后半峰高能量，eV；

$E_1$ ——MnK<sub>α</sub> 峰的前半峰高能量，eV。

### 7.3 示值误差

按照光谱仪常用使用范围，选用 6.2 中高、中、低含量的 3 种标准物质，对每种标准物质重复测定 3 次，求平均值，按式 (2) 分别计算各点示值误差，取  $\Delta C_i$  绝对值最大者为光谱仪的示值误差。

$$\Delta C_i = \frac{\bar{C}_i - C_s}{C_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

$\Delta C_i$ ——各点示值误差；

$\bar{C}_i$ ——各点实测平均值 (质量分数)，% 或 mg/kg；

$C_s$ ——各点标准值 (质量分数)，% 或 mg/kg。

### 7.4 重复性

在 7.3 相同条件下，选用 7.3 中间含量的标准物质，重复测定 7 次，按式 (3) 计算相对标准偏差 ( $s_r$ )，即为光谱仪的重复性。

$$s_r = \frac{1}{\bar{C}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (3)$$



式中：

$n$ ——测量次数；

$\bar{C}$ —— $n$ 次测量的平均值（质量分数），%或 mg/kg；

$C_i$ ——第  $i$  次测量的测得值（质量分数），%或 mg/kg。

### 7.5 检出限

选用 6.2.1 或 6.2.2 中的标准物质，将其置于样品分析室，在 7.3 相同条件下，重复测量 3 次，分别读取待测元素特征峰强度  $I_P$ ，求其平均值  $\bar{I}_P$ 。再选用 6.2.4 中的标准物质，在同一工作条件下测量 3 次，分别读取待测元素特征峰位的背景强度  $I_B$ ，求其平均值  $\bar{I}_B$ ，按式（4）、式（5）计算检出限（LOD）。

$$\text{LOD} = \frac{3\sqrt{\bar{I}_B}}{m\sqrt{t}} \quad (4)$$

$$m = \frac{(\bar{I}_P - \bar{I}_B)}{w_i} \quad (5)$$

式中：

LOD——检出限（质量分数），%或 mg/kg；

$m$ ——分析元素的灵敏度；

$t$ ——测试时间，s；

$\bar{I}_P$ ——标准样品中待测元素特征峰强度平均值， $s^{-1}$ ；

$\bar{I}_B$ ——空白样品中待测元素特征峰位背景强度平均值， $s^{-1}$ ；

$w_i$ ——待测元素的浓度（质量分数），%或 mg/kg。

### 7.6 稳定性

在 7.3 相同条件下，选用 7.4 相同的标准物质，每 20 min 测量 1 次，连续 4 h，按式（6）计算最大相对偏差，即为光谱仪的稳定性。

$$\delta_c = \frac{C_{\max} - C_{\min}}{\bar{C}} \times 100\% \quad (6)$$

式中：

$\delta_c$ ——稳定性；

$C_{\max}$ ——最大浓度值（质量分数），%或 mg/kg；

$C_{\min}$ ——最小浓度值（质量分数），%或 mg/kg；

$\bar{C}$ ——测量平均值（质量分数），%或 mg/kg。

## 8 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映。校准证书应至少包括以下信息：

- 标题：“校准证书”；
- 实验室名称和地址；
- 进行校准的地点（如果与实验室的地址不同）；
- 证书或报告的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；

- e) 客户的名称和地址；
- f) 被校对象的描述和明确标识；
- g) 进行校准的日期，如果与校准结果的有效性或应用有关时，应说明被校对象的接收日期；
- h) 如果与校准结果的有效性或应用有关时，应对被校样品的抽样程序进行说明；
- i) 校准所依据的技术规范的标识，包括名称及代号；
- j) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；
- k) 校准环境的描述；
- l) 校准结果及其测量不确定度的说明；
- m) 对校准规范偏离的说明；
- n) 校准证书签发人的签名、职务或等效标识，以及签发日期；
- o) 校准结果仅对被校对象有效的声明；
- p) 未经实验室书面批准，不得部分复制证书或报告的声明。

## 9 复校时间间隔

光谱仪的复校时间间隔建议为1年。如果对光谱仪的检测数据有怀疑或光谱仪更换主要部件及修理后，应对光谱仪重新校准。

由于复校时间间隔的长短是由光谱仪的使用情况、使用者、光谱仪本身质量等诸因素所决定的，因此送校单位也可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。



元素	实测值 ( )				平均值 ( )	重复性/%
				—		
				—		
				—		
				—		
4. 检出限:						
标准物质编号:						
元素	标准物质含量	项目	测量值		平均值	检出限 ( )
		空白背景强度 ( )				
		标准样品强度 ( )				
		测试时间 (t)				
		空白背景强度 ( )				
		标准样品强度 ( )				
		测试时间 (t)				
		空白背景强度 ( )				
		标准样品强度 ( )				
		测试时间 (t)				
5. 稳定性:						

元素	测量值 ( )				稳定性/%
调用工作曲线线性相关系数					
校准人员			核验人员		

## 附录 B

## 校准证书（内页）参考格式

1. 能量分辨力：					
2. 校准结果：					
测量元素	示值误差/%	重复性/%	检出限	稳定性/%	扩展不确定度
3. 调用工作曲线线性相关系数：					

## 附录 C

## 能量色散 X 射线荧光光谱仪示值误差的测量不确定度评定示例

## C.1 概述

C.1.1 测量依据：JJF 2024—2023《能量色散 X 射线荧光光谱仪校准规范》。

C.1.2 环境条件：温度（5~30）℃；相对湿度≤85%。

C.1.3 测量标准：塑料基体 RoHS 检测 X 荧光分析用标准物质 4 种，其不确定度  $U_{\text{rel}} \leq 10\%$ （ $k=2$ ）。

C.1.4 测量对象：能量色散 X 射线荧光光谱仪。

C.1.5 测量过程：仪器调至正常工作状态并校准后，根据规范中的规定，分别选用适用的光谱分析标准物质，连续测量 3 次。

## C.2 测量模型

$$\Delta C_i = \bar{C}_i - C_s \quad (\text{C.1})$$

式中：

$\Delta C_i$ ——示值误差（质量分数），%；

$\bar{C}_i$ ——平均值（质量分数），%；

$C_s$ ——标准值（质量分数），%。

灵敏系数：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta C_i}{\partial \bar{C}_i} = 1, \quad c_2 = \frac{\partial \Delta C_i}{\partial C_s} = -1$$

## C.3 标准不确定度的计算

根据测量模型，示值误差的标准不确定度将取决于所有随机因素引起被校示值  $C$  的标准不确定度  $u(C)$  和标准物质定值不准引入的标准不确定度  $u(C_s)$ 。

C.3.1 所有随机因素引入的标准不确定度  $u(C)$  的计算

采用 A 类评定方法，选择一台常规的能量色散 X 射线荧光光谱仪和 RoHS 检测 X 荧光分析用标准物质 GBW (E) 081636 (Cr;  $C_s = 380 \text{ mg/kg}$ )，用标准物质对能量色散 X 射线荧光光谱仪连续重复测量 10 次，具体测量数据见表 C.1。

表 C.1 重复测量数据汇总

次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$C/(mg/kg)$	388	403	429	417	416	408	415	394	407	399

10 次测量数据分散性的标准偏差  $s$  可用贝塞尔公式计算：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (C_i - \bar{C})^2}{10 - 1}} = 12.05 \text{ mg/kg}$$

实际校准时，重复测量 3 次，取 3 次平均值为校准结果，所以：

$$u(C) = s / \sqrt{3} = 6.96 \text{ mg/kg}$$

对于校准所用到的其他几个质量分数标准物质，同样采用 A 类评定方法，分别得到其标准不确定度，见表 C. 2。

表 C. 2 标准物质 A 类不确定度

标准物质定值/(mg/kg)	$u(C)/(mg/kg)$
Cd: 36.3	1.12
Hg: 373	4.45
Pb: 378	5.12

### C. 3.2 标准物质定值不准引入的标准不确定度 $u(C_s)$ 的计算

标准物质定值的不确定度，可以通过相应标准物质证书获得。

本规范规定标准物质的扩展不确定度  $U_{rel} \leq 10\%$  ( $k=2$ )，所以：

$$u(C_s) = (C_s \times U_{rel})/k = (C_s \times 10\%)/2$$

对于校准所用到的几个质量分数标准物质，可分别计算其  $u(C_s)$ ，见表 C. 3。

表 C. 3 标准物质 B 类不确定度

标准物质定值/(mg/kg)	$u(C_s)/(mg/kg)$
Cd: 36.3	1.82
Cr: 380	19
Hg: 373	18.65
Pb: 378	18.9

### C. 4 合成标准不确定度

#### C. 4.1 标准不确定度汇总

标准不确定度汇总见表 C. 4。

表 C. 4 标准不确定度汇总

元素	不确定度来源	标准不确定/(mg/kg)
Cd	所有随机因素引入 $u(C)$	1.12
Cr		6.96
Hg		4.45
Pb		5.12
Cd	标准物质定值不准引入 $u(C_s)$	1.82
Cr		19
Hg		18.65
Pb		18.9

#### C. 4.2 合成标准不确定度计算

由于不确定度分量  $c_1u(C)$  与不确定度分量  $c_2u(C_s)$  不相关，所以：

$$u_c(\Delta C) = \sqrt{[c_1u(C)]^2 + [c_2u(C_s)]^2} = \sqrt{u^2(C) + u^2(C_s)}$$



对于校准所用到的几个质量分数标准物质，可分别计算其  $u_c(\Delta C)$ ，见表 C.5。

表 C.5 标准不确定度合成

元素	$u_c(\Delta C)/(\text{mg/kg})$
Cd	2.14
Cr	20.23
Hg	19.17
Pb	19.58

### C.5 扩展不确定度的计算

取  $k=2$ ，则得扩展不确定度为  $U(\Delta C) = u_c(\Delta C) \times k = u_c(\Delta C) \times 2$ 。

对于校准所用到的几个质量分数标准物质，可分别计算其  $U(\Delta C)$ ，见表 C.6。

表 C.6 扩展不确定度汇总

标准物质定值/ $(\text{mg/kg})$	$U(\Delta C)/(\text{mg/kg}), (k=2)$	$\frac{U(\Delta C)}{C_s} \times 100\%$
Cd: 36.3	4.3	11.8
Cr: 380	40.5	10.7
Hg: 373	38.4	10.3
Pb: 378	39.2	10.4