

# 中华人民共和国国家计量技术规范

JJF 2067—2023

## X 射线能谱仪校准规范

Calibration Specification for Energy-Dispersive X-ray Spectrometers

2023-10-12 发布

2024-04-12 实施

国家市场监督管理总局 发布



# X 射线能谱仪校准规范

Calibration Specification for  
Energy-Dispersive X-ray Spectrometers

JJF 2067—2023

归口单位：全国新材料与纳米计量技术委员会

主要起草单位：山东省计量科学研究院

中国计量科学研究院

苏州市计量测试院

参加起草单位：上海市计量测试技术研究院

本规范主要起草人：

曹 丛（山东省计量科学研究院）

李 适（中国计量科学研究院）

王云祥（苏州市计量测试院）

参加起草人：

李 旭（中国计量科学研究院）

赵东升（山东省计量科学研究院）

施玉书（中国计量科学研究院）

周 莹（上海市计量测试技术研究院）

## 目 录

引言 .....	( II )
1 范围 .....	( 1 )
2 引用文件 .....	( 1 )
3 术语和计量单位 .....	( 1 )
3.1 X 射线能谱仪 .....	( 1 )
3.2 谱峰半高宽 .....	( 1 )
3.3 定量分析 .....	( 1 )
3.4 标准物质 .....	( 1 )
3.5 过压比 .....	( 1 )
3.6 死时间 .....	( 2 )
4 概述 .....	( 2 )
5 计量特性 .....	( 2 )
5.1 能量分辨率 .....	( 2 )
5.2 元素含量测量的相对示值误差 .....	( 3 )
5.3 元素含量测量的重复性 .....	( 3 )
6 校准条件 .....	( 3 )
6.1 环境条件 .....	( 3 )
6.2 测量标准及其他设备 .....	( 3 )
7 校准项目和校准方法 .....	( 4 )
7.1 校准前准备 .....	( 4 )
7.2 能量分辨率 .....	( 4 )
7.3 元素含量测量的相对示值误差 .....	( 4 )
7.4 元素含量测量的重复性 .....	( 5 )
8 校准结果表达 .....	( 5 )
9 复校时间间隔 .....	( 5 )
附录 A X 射线能谱仪元素含量测量的相对示值误差测量不确定度评定示例 .....	( 6 )
附录 B X 射线能谱仪校准记录格式 .....	( 8 )
附录 C X 射线能谱仪校准证书 (内页) 格式 .....	( 10 )

## 引 言

JJF 1001《通用计量术语及定义》、JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》和 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文件。本规范主要参考了 GB/T 17359—2012《微束分析 能谱法定量分析》、GB/T 20726—2015《微束分析 电子探针显微分析 X 射线能谱仪主要性能参数及核查方法》、GB/T 21636—2021《微束分析 电子探针显微分析 (EPMA) 术语》、GB/T 25189—2010《微束分析 扫描电镜能谱仪定量分析参数的测定方法》等相关国家标准内容。

本规范为首次发布。



## X 射线能谱仪校准规范

### 1 范围

本规范适用于基于扫描电子显微镜或者电子探针的 X 射线能谱仪的校准。

### 2 引用文件

本规范引用下列文件：

JJF 1071 国家计量校准规范编写规则

GB/T 20726—2015 微束分析 电子探针显微分析 X 射线能谱仪主要性能参数及核查方法

GB/T 21636—2021 微束分析 电子探针显微分析 (EPMA) 术语

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

### 3 术语和计量单位

GB/T 20726—2015 和 GB/T 21636—2021 界定的及下列术语和定义适用于本规范。

#### 3.1 X 射线能谱仪 energy-dispersive X-ray spectrometer; EDS

同时记录整个 X 射线谱，来测定 X 射线强度作为辐射能量函数的装置。

注：X 射线能谱仪包括固态探测器、前置放大器和脉冲处理器。探测器将 X 射线光子能转换为电脉冲，并经前置放大器进行信号放大。脉冲处理器根据波幅将脉冲分类并形成 X 射线强度对能量的直方图分布。

[来源：GB/T 20726—2015，3.1，有修改]

#### 3.2 谱峰半高宽 full peak width at half maximum; FWHM

谱峰扣除背底后强度最高值之半处的峰宽度，单位为电子伏特 (eV)。

注：最大峰强度是通过拟合相应的谱峰所有通道来测定，峰宽是在峰高一半处测量。

[来源：GB/T 21636—2021，5.6.7]

#### 3.3 定量分析 quantitative analysis

运用电子激发 X 射线谱的方法在微米尺度分析体积中测定元素含量。

[来源：GB/T 21636—2021，6.4，有修改]

#### 3.4 标准物质 reference material; RM

具有足够均匀和稳定的特定性质的物质，其特性被证实适用于测量中或标称特性检查中的预期用途。

[来源：JJF 1001—2011，8.14]

#### 3.5 过压比 overvoltage ratio

入射束电子能量与一特定原子壳层的临界激发能量的比。

注：过压比必须大于 1 才能从该原子壳层产生特征 X 射线。

[来源：GB/T 21636—2021，6.1.3]

### 3.6 死时间 dead time

计数测量系统在处理前一个光子信号时，系统无法进行光子测量的时间。死时间通常用总时间的百分数表示。

[来源：GB/T 21636—2021，5.5.6]

## 4 概述

X射线能谱仪（简称能谱仪，EDS）是一种常见的用于分析试样化学组成以及对该组成进行定量分析的仪器，一般与扫描电子显微镜（简称扫描电镜，SEM）或者电子探针（简称EPMA）组合使用，其中SEM/EDS组合最广泛。其工作原理如下：SEM或者EPMA发射具有一定能量的聚焦电子束轰击试样表面，会产生相应被激发元素的特征X射线。这些射线被X射线探测器检测，经过信号转换、放大等一系列处理和分析后，可以得到试样中所含各元素的特征X射线强度值。通过与相应元素标准样品的X射线能谱的对比测定和修正计算处理，可以获得被测试样化学组成的定量分析结果。能谱仪的结构示意图见图1。

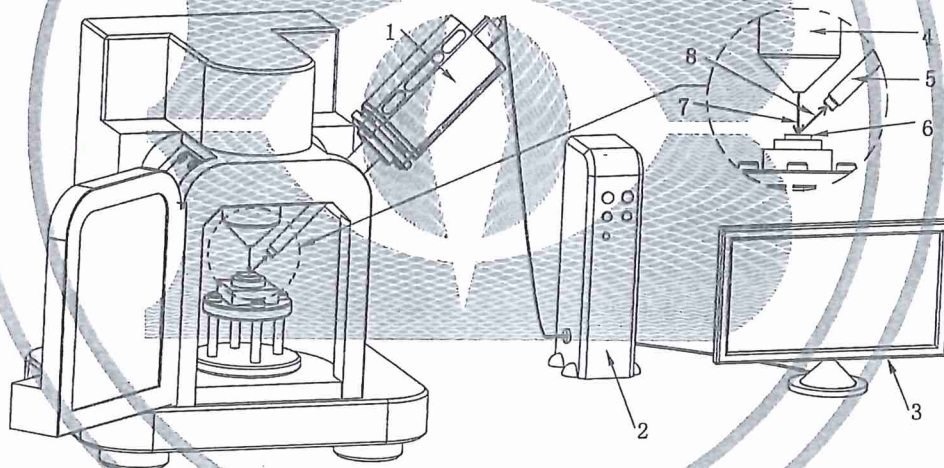


图1 能谱仪结构示意图

1—EDS；2—处理器；3—计算机；4—极靴；5—X射线探测器；6—试样；

7—电子束；8—特征X射线

能谱仪的窗口类型可分为Be窗口、超薄窗口和无窗，制冷模式可分为液氮制冷和电制冷，探测器类型可分为Si-Li探测器和硅漂移探测器（SDD）。

## 5 计量特性

### 5.1 能量分辨率

能谱仪的能量分辨率应通过测量Mn-K $\alpha$ 谱峰半高宽来表示，Mn-K $\alpha$ 谱峰半高宽 $\leq 140$  eV。

对可以检测低于1 keV能量X射线的能谱仪，除测定Mn-K $\alpha$ 谱峰半高宽外，还应测定碳和氟的K $\alpha$ 谱峰半高宽。C-K $\alpha$ 谱峰半高宽 $\leq 70$  eV，F-K $\alpha$ 谱峰半高宽 $\leq 80$  eV。

## 5.2 元素含量测量的相对示值误差

在按照本规范所规定的测量条件和测量步骤下，对于标准物质中包含原子序数 $>11$ 的元素，其含量相对示值误差要求见表1。

表1 元素含量测量的相对示值误差要求

元素含量	允许的相对示值误差
质量分数 $>20\%$	$\pm 10\%$
$3\% < \text{质量分数} \leq 20\%$	$\pm 20\%$
$1\% < \text{质量分数} \leq 3\%$	$\pm 30\%$

## 5.3 元素含量测量的重复性

元素含量测量的重复性要求见表2。

表2 元素含量测量的重复性要求

元素含量	重复性
质量分数 $>20\%$	3%
$3\% < \text{质量分数} \leq 20\%$	6%
$1\% < \text{质量分数} \leq 3\%$	10%

注：以上指标不作为合格性判断标准，仅提供参考。

## 6 校准条件

### 6.1 环境条件

6.1.1 环境温度： $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ ，温度波动 $\leq 1^\circ\text{C/h}$ 。

6.1.2 相对湿度： $\leq 75\%$ 。

### 6.2 测量标准及其他设备

能谱仪校准项目及校准用标准器见表3。

表3 能谱仪校准项目及校准用标准器

序号	校准项目	校准用标准器	技术要求	
1	能量分辨率	金属锰单质；聚四氟乙烯片（或玻璃碳和含氟矿物）	纯度 $\geq 99\%$	
2	元素含量测量的相对示值误差	含有原子序数 $>11$ 的元素及其定值的微束分析用国家有证标准物质	标准物质中元素含量	相对扩展不确定度， $k=2$
			质量分数 $>20\%$	$U_{\text{rel}} \leq 2\%$
$3\% < \text{质量分数} \leq 20\%$	$U_{\text{rel}} \leq 4\%$			
$1\% < \text{质量分数} \leq 3\%$	$U_{\text{rel}} \leq 6\%$			
3	元素含量测量的重复性			

## 7 校准项目和校准方法

### 7.1 校准前准备

7.1.1 校准前，需确保仪器处于正常的工作状态且环境中无振动、磁场等影响校准计量性能的因素。

7.1.2 SEM、EPMA 及 EDS 应预热 30 min 以上，确保束流达到稳定。

7.1.3 聚四氟乙烯试样应蒸镀或溅射一层约 20 nm 厚的碳膜以使其表面导电。

7.1.4 将标准器放入仪器样品室内抽真空，当样品室真空度达到 SEM、EPMA 厂家说明书规定的工作状态后，进行电子束合轴及束流调节。

7.1.5 校准与 EPMA 联用的能谱仪时，标准物质表面应定位在光学显微镜的焦面上，并且垂直于入射电子束。

7.1.6 校准与 SEM 联用的能谱仪时，标准物质表面应定位在 EDS 厂家给定的工作距离，样品台倾斜设置为  $0^\circ$ ，调整图像直至清晰。

7.1.7 在校准过程中，根据所测元素设置加速电压，过压比应不小于 1.8，最佳过压比为 2~3。

7.1.8 通过调节束流或者光阑获得较高计数率，通常能谱的总计数约为 250 000；Si-Li EDS 死时间一般为 30%~35%，SDD EDS 死时间一般为 40%~50%。

### 7.2 能量分辨率

7.2.1 选取金属锰单质以及聚四氟乙烯片等标准器作为试样，采集试样的 X 射线能谱。利用能谱仪提供的计算分辨率的程序计算 Mn-K $\alpha$  以及 C-K $\alpha$  和 F-K $\alpha$  的谱峰半高宽，或按照 GB/T 20726—2015 附录 A 利用谱图直接测量，得出能谱仪能量分辨率。

7.2.2 测量锰-K 谱图时，设定加速电压为 15 kV；测量碳-K 和氟-K 谱图时，设定加速电压为 10 kV。调整束流以使测量中计数率不超过规定的计数率极限，峰计数强度应高于 10 000。

7.2.3 按 7.2.1、7.2.2 重复测量 6 次，取测量值的算术平均值作为能谱仪能量分辨率，计算公式如下：

$$R = \overline{E}_{\text{FWHM}} \quad (1)$$

式中：

$R$  ——能量分辨率，eV；

$\overline{E}_{\text{FWHM}}$  ——谱峰半高宽的算术平均值，eV。

### 7.3 元素含量测量的相对示值误差

选取标准物质中所有元素进行测量，选取原子序数  $>11$  且覆盖表 1 中 3 种元素含量范围的元素，重复测量 6 次。若一种标准物质中元素无法覆盖表 1 中全部范围，则选取多种标准物质分别进行测量。分别计算每个元素 6 次测量结果的算术平均值  $\overline{w}$ 。

元素含量测量的相对示值误差  $K_r$  按式 (2) 计算：

$$K_r = \frac{\overline{w} - w}{w} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

$K_r$  ——相对示值误差；

$w$  ——标准物质中元素的已知质量分数；

$\bar{w}$  ——该元素测量值的算术平均值。

#### 7.4 元素含量测量的重复性

对标准物质中所有元素进行测量，选取原子序数 $>11$ 且覆盖表2中元素含量包含3种范围的元素，重复测量6次。若一种标准物质中元素无法覆盖表2中全部范围，则选取多种标准物质分别进行测量。分别按式(3)计算每个元素测量结果的测量重复性：

$$s = \frac{1}{w} \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (w_i - \bar{w})^2} \quad (3)$$

式中：

$w_i$  ——第*i*次测量的元素的质量分数；

$\bar{w}$  ——*n*次测量的算术平均值；

*n* ——测量次数， $n=6$ 。

#### 8 校准结果表达

经校准的能谱仪出具校准证书。校准证书包括的信息应符合JJF 1071的要求。

#### 9 复校时间间隔

复校时间间隔由能谱仪的使用状况、使用者、仪器本身质量等诸因素决定，使用单位可根据仪器实际使用情况自主决定复校时间间隔。建议复校时间间隔为1年。

## 附录 A

X 射线能谱仪元素含量测量的相对示值误差  
测量不确定度评定示例

## A.1 测量方法

对标准物质中所有元素进行测量，选取原子序数大于 11 且覆盖表 1 中 3 种范围的元素，重复测量 6 次，分别计算每个元素 6 次测量结果的算术平均值。以质量分数标称为 18.45% 的含 Cr 元素标准物质为例，评定能谱仪元素含量测量的相对示值误差。

## A.2 测量模型

用标准物质对 X 射线能谱仪元素含量测量的相对示值误差进行校准时，可建立如下测量模型：

$$K_r = \frac{\bar{w} - w}{w} \times 100\% \quad (\text{A.1})$$

式中：

$K_r$  —— 相对示值误差；

$w$  —— 标准物质中元素的已知质量分数；

$\bar{w}$  —— 该元素测量值的算术平均值。

## A.3 灵敏系数

灵敏系数计算如下：

$$c_1 = \partial K_r / \partial \bar{w} = w^{-1} \quad (\text{A.2})$$

$$c_2 = \partial K_r / \partial w = -\bar{w} \cdot w^{-2} \quad (\text{A.3})$$

## A.4 合成标准不确定度计算公式

用  $u_1$ 、 $u_2$  分别表示  $\bar{w}$  和  $w$  的标准不确定度，因  $u_1$  和  $u_2$  不相关，则  $K_r$  的合成标准不确定度  $u_c$  为：

$$u_c^2 = c_1^2 u_1^2 + c_2^2 u_2^2 = (w^{-1})^2 u_1^2 + (-\bar{w} \cdot w^{-2})^2 u_2^2 \quad (\text{A.4})$$

式中：

$u_1$  —— 测量重复性引入的不确定度分量；

$u_2$  —— 标准物质引入的不确定度分量。

## A.5 标准不确定度评定

A.5.1 测量重复性引入的标准不确定度  $u_1$ 

以标称为 18.45% 的含 Cr 元素标准物质为例，重复测量 6 次，测量结果如表 A.1。

表 A.1 Cr 元素测量结果

标准物质中 元素的已知 质量分数/ %	测量值/ %						平均值/ %	标准差/ %
	1	2	3	4	5	6		
18.45	18.62	18.98	18.86	18.36	18.63	18.33	18.63	0.26

由于 Cr 元素测量结果实验标准差为 0.26%，因此测量重复性引入的标准不确定度为：

$$u_1 = 0.26\% / \sqrt{6} \approx 0.11\%$$

#### A.5.2 标准物质引入的不确定度分量 $u_2$

标准物质块引入的不确定度主要来源于标准物质的元素定量分析结果不确定度，可根据标准物质证书给出的扩展不确定度来计算。

由标准物质的标准物质证书测量结果的扩展不确定度  $U=0.10\%$  ( $k=2$ )，则：

$$u_2 = 0.10\% / 2 = 0.05\%$$

#### A.6 标准不确定度一览表

不确定度分量一览表见表 A.2。

表 A.2 不确定度分量一览表

标准不确定度 $u_i$	不确定度来源	标准不确定度值	灵敏系数 $c_i$
$u_1$	测量重复性	0.11%	$\frac{1}{18.45\%}$
$u_2$	标准物质	0.05%	$\frac{18.63\%}{(18.45\%)^2}$

#### A.7 合成标准不确定度

合成标准不确定度计算如下：

$$u_c = \sqrt{c_1^2 u_1^2 + c_2^2 u_2^2} = \sqrt{0.0060^2 + 0.0027^2} \approx 0.66\%$$

#### A.8 扩展不确定度

取  $k=2$ ，扩展不确定度为：

$$U = k \times u_c = 2 \times 0.66\% \approx 1.3\%$$

#### A.9 报告结果

X 射线能谱仪元素含量测量相对示值误差的扩展不确定度为  $U=1.3\%$  ( $k=2$ )。

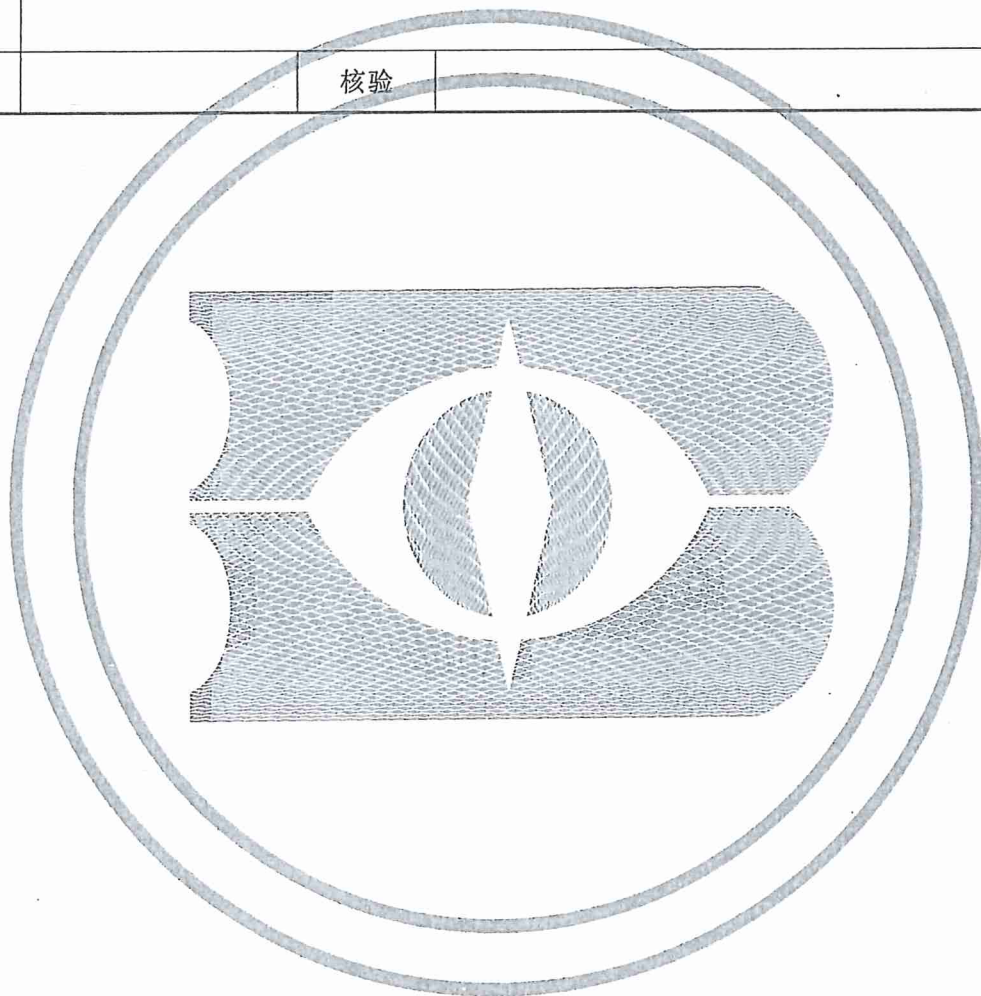
## 附录 B

## X 射线能谱仪校准记录格式

委托方名称							
委托方地址							
制造厂							
型号规格		仪器编号					
环境温度	℃	相对湿度		%			
技术依据							
标准器							
校准日期		证书编号					
1. 能量分辨率							
Mn-K $\alpha$ 谱峰半高宽测量值/eV					平均值/eV		
C-K $\alpha$ 谱峰半高宽测量值/eV					平均值/eV		
F-K $\alpha$ 谱峰半高宽测量值/eV					平均值/eV		
2. 元素含量测量的相对示值误差与重复性							
分析元素	标称值/%	测量值/%			测量平均值/%	相对示值误差/%	重复性/%

(续)

分析元素	标称值/%	测量值/%			测量平 均值/%	相对示值 误差/%	重复性/%
元素含量测量的相对示值误差的扩展不确定度 ( $k=2$ )							
备注							
校准			核验				



## 附录 C

## X 射线能谱仪校准证书（内页）格式

C.1 能量分辨率：

C.2 元素含量测量的相对示值误差与重复性：

分析元素					
元素含量标称值/%					
元素含量测量平均值/%					
相对示值误差/%					
重复性/%					

C.3 元素含量测量的相对示值误差的扩展不确定度：

---



中华人民共和国  
国家计量技术规范  
X射线能谱仪校准规范  
JJF 2067—2023  
国家市场监督管理总局发布

\*

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.net.cn](http://www.spc.net.cn)

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷  
各地新华书店经销

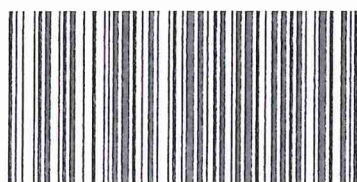
\*

开本 880×1230 1/16 印张 1.25 字数 22 千字  
2023年10月第一版 2023年10月第一次印刷

\*

书号: 155066·J-4261 定价 31.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换  
版权专有 侵权必究  
举报电话:(010)68510107



JJF 2067-2023

