代替 JJG（石油）52-2000代替 JJG（石油）5

国家市场监督管理总局 发 布

XXXX - XX – XX实施

XXXX - XX - XX发布

X射线荧光录井仪校准规范

Calibration Specification of X-ray Fluorescence Logging Instruments

（征求意见稿）

JJF XXXX—XXXX

中华人民共和国国家计量技术规范

X射线荧光录井仪

校准规范

**Calibration Specification of X-ray Fluorescence Logging Instruments**

**JJF××××—××××**

归口单位： 全国石油专用计量测试技术委员会

主要起草单位： 中国石化胜利油田分公司

参加起草单位： 中国石油集团长城钻探工程有限公司

辽宁省计量科学研究院

中国计量科学研究院

中国石化经纬有限公司

本规范委托全国石油专用计量测试技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

郭宏亮（中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司）

李凯凯（中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司）

王 伟（中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司）

参加起草人：

段志勇（中国石油天然气股份有限公司长城钻探工程公司）

王 舵（辽宁省计量科学研究院）

王 强（中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司技术检测中心）

张正东（中国计量科学研究院）

2. 目录

[引言 Ⅱ](#_Toc403486133)

[1 范围 1](#_Toc403486135)

[2 引用文件 1](#_Toc403486136)

[3 术语和计量单位 1](#_Toc403486137)

[4 概述 1](#_Toc403486138)

[5 计量特性 2](#_Toc403486139)

[6 校准条件 2](#_Toc403486140)

[7 校准项目和校准方法 2](#_Toc403486141)

[7.1 校准项目 3](#_Toc403486142)

[7.2 校准方法 3](#_Toc403486142)

[8 校准结果表达 4](#_Toc403486143)

[9 复校时间间隔 5](#_Toc403486144)

[附录A 自然伽马量值传递仪器核查 6](#_Toc403486147)

[附录B 自然伽马量值传递仪器刻度系数的确定](#_Toc403486152) **[8](#_Toc403486152)**

[附录C 刻度器API校准值的不确定度评定示例 1](#_Toc403486153)0

[附录D 校准证书格式 13](#_Toc403486159)

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》共同构成本规范制定的基础性系列文件。

X射线荧光录井仪校准规范

1. 1 范围

本规范规定了X射线荧光录井仪的技术要求、校准条件、校准项目和校准方法、校准结果处理和复校时间间隔。

本规范所用的元素特征X射线能量值均为Kα能量跃迁层能量数值。

1. 2 引用文件

本文件没有规范性引用文件。

1. 3 术语和计量单位

下列术语和计量单位适用于本规范。

3.1 X射线荧光录井 X-ray fluorescence logging

采用X射线荧光录井仪，根据X射线的能量和强度对被测样品中元素进行定性和定量分析，从而进行岩性识别的录井技术。

3.2　单元素标准样 single element standard sample

用来校准单一元素在荧光谱图上的位置与波形的样品，一般由该元素的游离态、氧化物或其他化合物组成。。

1. 4 概述

4.1 工作原理

X射线荧光录井仪是通过对岩石样品进行元素定性和定量分析的仪器，其工作原理是当高能X射线轰击样品时，原子核外电子释放出来，出现电子空位。这时处于高能态电子会跃迁到低能态来填补电子空位，并释放出特征X射线（X射线荧光）。不同的元素产生的X射线荧光具有不同能量与波长，对这些X射线荧光的能量或波长进行分析就可知道被分析物质的元素种类，从而对所测样品进行定性的元素含量分析。

4.2 仪器结构

X射线荧光录井仪结构图见图1

图示

描述已自动生成

图1　能量色散型X射线荧光录井仪

1. 5 计量特性

计量特性如下：

测量范围：Na～U之间（Kα能量：1.04keV～42.76keV）的元素的荧光光谱谱峰。

荧光光谱标准谱峰：调试银片测量值与银元素荧光光谱谱峰标准值22.1 keV误差应在±0.05 keV以内。

荧光光谱谱峰误差：不超过±0.1 keV。

重复性：≤5%。

1. 6 校准条件

6.1 环境条件

6.1.1 环境温度：（10～30）℃。

6.1.2 相对湿度：35%~85%。

6.1.3 供电电源：交流电压（220±22）V，（50±2）Hz，电磁干扰不大于1T。

6.1.4 仪器工作台牢固平整，无振动。

6.2 测量标准及其他设备

X射线录井仪的标准物质与辅助设备技术指标见表1、表2。

1. 标准样品技术指标

| 序号 | 校准设备名称 | 元素Kα特征  X射线能量标准值 | 样品要求 |
| --- | --- | --- | --- |
| 1 | 99.9%银片 | 22.1 keV | 银含量99.9% |
| 2 | Si元素标准物质 | 1.74 keV | SiO2分析纯（含量≥99.9%） |
| 3 | K元素标准物质 | 3.31 keV | K2CO3分析纯（含量≥99.9%） |
| 4 | Ca元素标准物质 | 3.69 keV | CaCO3分析纯（含量≥99.9%） |
| 5 | Mg元素标准物质 | 1.25 keV | MgCO3分析纯（含量≥99.9%） |
| 6 | Fe元素标准物质 | 6.4 keV | Fe(OH)3分析纯（含量≥99.9%） |
| 7 | Al元素标准物质 | 1.49 keV | Al(OH)3分析纯（含量≥99.9%） |

1. 辅助设备技术要求

| 序号 | 校准设备名称 | 技术要求 |
| --- | --- | --- |
| 1 | 粉碎机 | 应满足样品粉碎颗粒直径应不大于0.1mm的要求 |
| 2 | 压片机 | 应满足应满足加压不小于10 MPa的要求 |
| 3 | 真空泵 | 应满足真空度应不小于90% 的要求 |

6.3 单元素标准样制作

6.3.1 使用SiO2、K2CO3、CaCO3、MgCO3、Fe(OH)3、Al(OH)3分析纯粉末，用目筛分别筛选。

6.3.2 将压样环、压样头、压样座、药勺擦拭干净，放于平整桌面上。

6.3.3 用药勺取标准物质8 g～10 g填入压样环中，固定压样环与压样座的接触面，将压样头水平压在压样环中的标准物质上，转动一周，放在压片机的平台上。

6.3.4 保持样环与压样座的接触面不动的情况下，向下旋转压样机的丝杆，使丝杆压在压样头上表面。

6.3.5 关闭压样机油阀，用压样杆加压10 MPa。

6.3.6 打开油阀，上旋丝杆，取出压样环、压样头、压样座，旋转压样头，取出样品。

6.3.7 标样表面应平整光滑，无裂缝。

6.3.8 标样应使用专用密封膜包裹，有效期半年。

1. 7 校准项目和校准方法

7.1 校准前检查

7.2.1.1 外观

① 应有仪器名称、规格型号、制造厂名、出厂日期和出厂编号。

② 应有明显的电离辐射标识。

③ 外观各部件完好，装配应牢固。

7.2.1.2 X射线荧光录井仪配套设备

X射线荧光录井仪由X射线荧光录井仪主机和配套设备组成，其中配套设备包括：

——采集计算机

——真空泵

——粉碎机

——压样机

——其它；不小于120目筛子、药勺。

7.2.2 绝缘电阻

用兆欧表测量X射线荧光录井仪外界插座与外壳间的绝缘电阻满足 5 的要求。

7.2.3 荧光光谱谱峰调试

7.2.3.1 连接真空泵、X射线荧光录井仪、采集计算机。并依次打开真空泵、X射线荧光录井仪、采集计算机的电源开关，仪器预热时间不少于20 min。

7.2.3.2 启动采集计算机的X射线录井仪分析程序，测试X射线荧光录井仪的密封盖应能上下启动。

7.2.3.3 在X射线荧光录井仪测量托盘上放入银片，启动X射线荧光录井仪分析程序中的银片校正，将仪器检测的银元素荧光光谱谱峰位置校正至22.1 keV。

7.2.3.4 进入X射线荧光录井仪分析程序中的测量，测量银片的荧光光谱谱峰，连续测量3次，记录测量值，测量值与银片荧光光谱谱峰标准值22.1 keV进行比较，绝对误差控制0.05 keV以内。否则，重复7.2.3.3和7.2.3.4继续进行调试。

7.2.4 荧光光谱谱峰校准

7.2.4.1 按7.2.3.1的规定执行。

7.2.4.2 按7.2.3.2的规定执行。

7.2.4.3 将制作的Si元素的标样置入X射线荧光录井仪测量托盘上，启动X射线荧光录井仪分析程序中的测量，连续3次测量Si元素荧光光谱谱峰，按公式（1）计算Si元素3次测量的平均值，按公式（2）计算Si元素荧光光谱谱峰测量误差。

()

式中：

——Si元素荧光光谱谱峰测量的误差；

——Si元素荧光光谱谱峰平均值；

——Si元素谱峰标准值。

7.2.4.4 采用7.2.4.3的方法依次校准K、Ca、Mg、Fe、Al这5个元素的荧光光谱谱峰，其结果应满足表3的要求。

1. 元素荧光光谱谱峰误差表

| 序号 | 项目 | 元素荧光光谱谱峰标准值，keV | 误差，keV |
| --- | --- | --- | --- |
| 1 | Si元素标样 | 1.74 | ±0.1 |
| 2 | K元素标样 | 3.31 | ±0.1 |
| 3 | Ca元素标样 | 3.69 | ±0.1 |
| 4 | Mg元素标样 | 1.25 | ±0.1 |
| 5 | Fe元素标样 | 6.4 | ±0.1 |
| 6 | Al元素标样 | 1.49 | ±0.1 |

7.2.5 荧光光谱谱峰和脉冲值测量重复性

选择用Si元素标准物质制作的标准样品，按照7.2.3.1和7.2.3.2连续测量分析6次，分别记录这6次测量Si元素的荧光光谱谱峰和脉冲值，分别计算这6次Si元素荧光光谱谱峰测量平均值和脉冲值，按公式（3）、公式（4）分别计算这6次Si元素荧光光谱谱峰相对误差和脉冲值相对误差，相对误差应符合 5 的要求。

(3)

式中：

——Si元素荧光光谱谱峰测量平均值；

——第次测量的Si元素荧光光谱谱峰测量（=1，2，3，4，5）；

——Si元素脉冲值测量平均值；

——第次测量的Si元素脉冲值（ =1，2，3，4，5，6）；

(4)

式中：

——Si元素荧光光谱谱峰的重复性（=1，2，3，4，5）；

——Si元素脉冲值的重复性（=1，2，3，4，5）；

——Si元素荧光光谱谱峰平均值；

——第次测量的Si元素荧光光谱谱峰测量（=1，2，3，4，5）；

——Si元素脉冲值测量平均值；

——第次测量的Si元素脉冲值（ =1，2，3，4，5）；

按照Si元素重复性测量校准方法依次进行K，Ca，Fe，Mg，Al这5各元素标样的荧光光谱谱峰和脉冲值重复性校准，其结果应满足 5 的要求。

1. 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：

a) 标题：“校准证书”；

b) 实验室名称和地址；

c) 进行校准的地点（如果与实验室的地址不同）；

d) 证书的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；

e) 客户名称和地址；

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和应用有关时，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) 对校准规范的偏离的说明（如有）；

n) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识；

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，不得部分复制证书的声明。

1. 9复校时间间隔

X射线荧光录井仪复校时间间隔建议为1年。由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定的，因此送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。

a)



附录A

X射线荧光录井仪校准记录格式

送校单位： 出厂编号： 规格型号：

制造厂名： 环境温度： 相对湿度：

外观检查： 绝缘电阻：

* 1. 荧光光谱谱峰调试

| 次数 | 标样 | 标准值，keV | 测量值，keV | 绝对误差 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 银片 | 22.1 |  |  |
| 2 | 银片 | 22.1 |  |  |
| 3 | 银片 | 22.1 |  |  |
| 4 | 银片 | 22.1 |  |  |
| 5 | 银片 | 22.1 |  |  |
| 6 | 银片 | 22.1 |  |  |
|  | | | | |

* 1. 荧光光谱谱峰校准

| 脉冲值 | Si元素，keV | K元素，keV | Ca元素，keV | Mg元素，keV | Fe元素，keV | Al元素，keV |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准测量值 | 1.74 | 3.31 | 3.69 | 1.25 | 6.4 | 1.49 |
| 仪器测量值1 |  |  |  |  |  |  |
| 仪器测量值2 |  |  |  |  |  |  |
| 仪器测量值3 |  |  |  |  |  |  |
| 平均值 |  |  |  |  |  |  |
| 误差 |  |  |  |  |  |  |
|  | | | | | | |

* 1. 荧光光谱谱峰重复性记录表

| 测量次数 | Si元素，keV | K元素，keV | Ca元素，keV | Mg元素，keV | Fe元素，keV | Al元素，keV |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 |  |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |  |
| 平均值 |  |  |  |  |  |  |
| 重复性 |  |  |  |  |  |  |
|  | | | | | | |
|  | | | | | | |

* 1. 荧光光谱脉冲值重复性记录表

| 测量次数 | Si元素 | K元素 | Ca元素 | Mg元素 | Fe元素 | Al元素 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 |  |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |  |
| 平均值 |  |  |  |  |  |  |
| 重复性 |  |  |  |  |  |  |
|  | | | | | | |
|  | | | | | | |

校准日期： 校准人： 审核人：



附录 B

X射线荧光录井仪校准证书内页格式

校准结果

校准依据： 校准地点：

被校准仪器出厂编号： 校准环境温度：

校准环境湿度：

外观：

绝缘电阻：

荧光光谱谱峰示值误差：

荧光光谱谱峰重复性：

荧光光谱脉冲值重复性：

校准结果：

校准日期： 校准人：

附录 C

X射线荧光录井仪校准值的不确定度评定示例

1.方法概要

用适当方法制备好不同材料的样品放入X射线荧光仪样品室内，按所选定的测试模式对试样进行X射线分析。根据不同样品不同元素的含量计算样品测试结果不确定度。

2.数学模型

采用 XRF 法测量粉末样品中各被测元素含量，元素的含量直接在光谱仪上通过工作曲线由计算机读出，ω=c 式中ω为元素的质量分数，c 为从工作曲线上计算得的样品中该元素的含量。本方法测量时X射线荧光强度与样品中被测元素含量呈线性关系，用方程I=a + bc 表示。

式中：I - X 射线荧光强度；

a - 工作曲线截距；

b - 工作曲线斜率；

c - 样品中元素（成分）的浓度。

3.不确定度来源

该方法测量结果的不确定度分量主要来源包括样品测量引入的不确定度，测量结果的重复性引入的不确定度、标准曲线拟合引入的不确定度、标准样品标准值的不确定度。由仪器波动和压片引起的不确定度已包括在工作曲线的变动性和测量重复性中，不再评定，仪器灵敏度相对于被测组分影响较小，可忽略不计。

4.样品制样取样引入的不确定度u(M)

试样在取样及制样过程中可能因为均匀性、颗粒度效应及称重误差等引入不确定度。试样的取制样过程完全遵照标准进行操作, 可以近似认为所取样品是均匀的, 有代表性,颗粒度够细，故取制样过程引起的不确定度可以忽略不记, 即u(l)= 0, 相对标准不确定度ur(1) = 0。

电子天平的检定证书给出的最大允许误差为±0．01 g，按均匀分布计算，则标准不确定度u(M)=0.01/ =0.0058 g，样品以10 g 计，相对标准不确定度为ur(M)=0.0058/10=0.00058（举例计算）。

5.重复性引入的不确定度u(R)

对某一试样压制8 个样片，进行测量得到8 个检测结果，计算平均值c，贝塞尔公式计算标准偏差s。实际测量以单次测定报出结果，则测定待测元素含量时总重复性引入的标准不确定度：u(R)=s，相对标准不确定度为：

urel(s)=s/c

6.标准曲线拟合引入的不确定度u(S)

选用7 种标准物质拟合工作曲线，每个标准物质测定3 次，测量结果见表1（举例）。

表1　标准物质测量结果

Table 2 Determination results of standard material

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **标准物质** | **标准值(mg/kg)** | **测量谱线强**  **度（I／kcps）** | **校正谱线强**  **度（I0／kcps）** |  |
| **GBW(E)100350** | 0.32 | 1.2764 | 1.3240 | 0.0023 |
| **GBW(E)100351** | 0.42 | 1.7371 | 1.7021 | 0.0012 |
| **GBW(E)100355** | 0.99 | 3.8892 | 3.8575 | 0.0010 |
| **GBW(E)100358** | 0.62 | 2.4051 | 2.4584 | 0.0028 |
| **GBW(E)100359** | 0.03 | 0.2765 | 0.2274 | 0.0024 |
| **GBW(E)100360** | 0.22 | 0.9674 | 0.9459 | 0.0005 |
| **GBW(E)100361** | 0.11 | 0.4937 | 0.5299 | 0.0013 |

X射线荧光强度I与被测元素含量C呈线性关系:I= a+bC。根据标准样品的测量参数回归得工作曲线线性方程:I=0.1140+3.7813C。

由工作曲线引入的标准不确定度：





式中：——工作曲线的标准偏差；

——为工作曲线引入的标准不确定度；

*b*——标准工作曲线斜率；

*p*——样品重复测量次数，p=3 ；

*n*——标准物质浓度点数，n=7 ；

*C*——测试样品中元素含量测定结果，mg/kg ；

—— 7 个标准样品中元素含量平均值，mg/kg ；

——每个标准样品中元素含量，mg/kg。

代入数据计算得：=0.0480 ；u(S)= 0.0088; ur(S)= 0.0088／0.268 ＝ 0.0328 （举例计算）。

7.标准物质定值引入的不确定度u(B)

校准曲线是通过测量有证标准物质得到的，而所选取的标准物质本身也存在着一定的不确定度，所以它们是测量结果不确定度的来源之一。

制作校准曲线所使用各标准物质为标准物质，属于国家有证标准物质，其不确定度可由标准证书查得。同时，这些标准物质本身可信度高，故以置信概率95%、T=0.05，设定自由度 f=，查t分布表k95=1.96。因此，每个标样的标准不确定度为：

式中：为标准不确定度；为标物扩展不确定度；

8.合成标准不确定度

各不确定度分量不相关,用各相对标准不确定度分量平方和的开方计算相对合成标准不确定度,因此元素含量测定结果的合成相对不确定度如下：



|  |
| --- |
|  |