

T/CSBM

团 体 标 准

T/CSBM 0012—2021

生物医用材料元素测定 波长色散型 X 射线 荧光光谱法

Determination of elemental composition of biomedical materials with wavelength
dispersion x-ray fluorescence spectrometry

2021 - 04 - 26 发布

2021 - 10 - 01 实施

中国生物材料学会 发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 样品	2
6 干扰	3
7 仪器	4
8 试剂和材料	5
9 标准物质和样品的制备	5
10 测试	6
11 报告	7
附录 A（资料性） 各种靶材适合用的分析元素范围	8
附录 B（资料性） 常用分光晶体及其适用范围	9

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由中国生物材料学会提出。

本文件由中国生物材料学会团体标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：中国食品药品检定研究院、深圳市药品检验研究院（深圳市医疗器械检测中心）、北京航空航天大学、北京大学深圳研究院、四川大学、华南理工大学。

本文件主要起草人：王健、王书晗、李岩、盛立远、袁曦、徐欣荣。

本文件首次发布。

生物医用材料元素测定 波长色散型 X 射线荧光光谱法

1 范围

本文件规定了对生物医用材料元素测定 波长色散型X射线荧光光谱法的术语和定义、方法原理、样品、干扰、仪器、试剂和材料、标准物质和样品的制备、测试、报告。本方法可用于除H、He、Li外，元素周期表中从4Be到92U之间所有元素的常量、微量的定性和定量分析，分析的元素质量分数范围在0.0001%~99.99%。

本文件适用于采用波长色散X射线分光光谱法对生物医用材料中生物医用金属材料、生物医用无机非金属材料（生物陶瓷）及其制备的医疗器械的元素主成分定性、半定量测试、定量测试；还适用于生物医用高分子材料、生物衍生材料中部分元素的定性、半定量、定量测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 6379.1 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第1部分：总则与定义

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

GB/T 16597—2019 冶金产品分析方法 X射线荧光光谱法通则

JB/T 11145 X射线荧光光谱仪

3 术语和定义

GB/T 16597—2019、JB/T 11145界定的术语和定义适用于本文件。

4 方法原理

4.1 一种元素的特征 X 射线，是由该元素原子内层电子跃迁而产生的。当某元素的原子内层轨道电子被逐出，而较外层轨道电子落入这一空位时，便产生该元素的特征 X 射线。该特征 X 射线是由一系列表示发射元素特征的、不连续的独立谱线波所组成。因此，其波长是该种元素的属性，是定性分析的基础。特征谱线的强度与该元素的含量有关，是定量分析的基础。

4.2 X 射线荧光光谱法，即 X 射线发射光谱法，是一种非破坏性的仪器分析方法。利用 X 射线管（激发源）发射的一次（初级）X 射线照射分析样品，激发其中每一个化学元素，使它们各自辐射出二次谱线（特征 X 射线）。这种二次射线，又称荧光 X 射线。这些射线被准直器准直后，到达分光晶体的表面，按照布拉格定律($n\lambda=2d\sin\theta$)而发生衍射，使二次线束色散成按波长顺序排列的光谱。不同波长的谱线由探测器在不同的衍射角度(2θ)上接收，并由计数器等部件读出和记录。因此，根据各待测元素的特征 X 射线波长，可进行定性分析。基于谱线的强度，可对各待测元素进行定量分析。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。

5 样品

5.1 样品状态

为保证在 X 射线光谱测定的对样品的测试要求，试样可以通过研磨、抛光（如用 240#~600# 水磨砂纸逐级打磨至粗糙度为 0.8 左右）或用车床加工金属材料及其器械的表面，或者通过玻璃体熔融法（如生物玻璃类材料）或粉末压片法（如：增材制造用医用低模量钛合金粉末、粉末状的骨科修复材料等）来制备。

5.2 样品制备要求

5.2.1 一般要求

固体制样法、粉末压块法、玻璃体熔融法、液体制样法、薄膜制样法的基本操作应符合 GB/T 16597—2019 中 7 试样的要求，本文件主要针对上述方法如何选择做出指导性建议。

5.2.2 对金属材料

样品为金属板材和棒材时应做相应切割（对较小的成品器械可采用沿对角线切割的方式，以获得尽量大的测试面），打磨表面和抛光（具体流程根据材料特点进行调整，最终一步使用的砂纸应选择足够细的粒度）处理后进行测试，或 directly 对切割面进行样品的成分测试，以尽量减小 X 射线被试样表面凹凸不平造成的阴影效应；为丝材或较小的不规则材料推荐经过酸洗表面后，采用熔融法将样品熔融制备成光滑的样品片或块，再进行主要成分的测试。

5.2.3 对金属器械成品制样原则

5.2.3.1 样品为器械成品时，宜参考 5.2.1 的规定进行样品制备。对于极不规则、体积重量较小的样品可采用熔融法将样品熔融制备成光滑的样品薄片，以尽量降低样品供应方对于成品器械的耗用量。宜先选取同批原材料进行熔融条件摸索，方法确认后再实施样品的熔融处理。根据实验室设备条件，提前确定适宜的样品-助溶剂组合，并进行熔融条件摸索，以保证根据材料成分及熔炼工艺选择的助溶剂和熔融参数符合制样要求，重复 3 次以上均可将样品完全融化，无明显气泡，在熔融模具中成型良好，适于分离。

注1：原则上应尽量保证测试面有足够覆盖进样杯有效测试面积的大小。如：对于横截面较小的样品可采用沿对角线切割的方式，已获得尽量大的切割面。

注2：熔融法制备的样片或样块不宜二次用于非 XRF 测试范围内的其他元素的测试样品，如：金属材料中 O、N、H、C、S 等元素的测定。

注3：样品量以能满足覆盖相应进样杯有效测试面积为宜，未经熔融处理的样品可以用于其他元素的测定。需要切割、粉碎、研磨的情况

5.2.3.2 如样品为生物医用无机非金属材料及其器械成品为颗粒状或其他固形物状态，可考虑采用切割及研磨设备对样品实施细化，均匀化处理之后，使样品颗粒度小于 $75\ \mu\text{m}$ ，按需可加入一定量稀释剂、助磨剂或黏合剂混匀后，转移至压片磨具内，在设定好的压片条件下压制成片或采用玻璃体熔融法进行样品制备。

5.2.4 液体样品

某些样品本身呈现为液态，如需进行定量测定，应要求标准溶液与样品成分构成与pH等方面应尽量接近；在实验前应进行液体样品对进样承载薄膜的耐受性实验，通常观察时间应为30 min以上，承载薄膜应无腐蚀、破损、泄露、变脆等现象，方可进行试验。

5.2.5 粉末、颗粒及天然及人工合成材料的前处理及制备

5.2.5.1 样品均匀化处理

对生物玻璃、骨填充材料等粉末状、颗粒状态的天然及人工合成材料应实施样品均匀化处理，考虑到某些成分在研磨粉碎过程中可能由于温度升高导致的理化性能变化（如：蛋白变性、高分子材料软化吸附在筛网和刀头上等），建议使用带有液氮冷却功能的研磨仪和粉碎设备，设备使用前应彻底清洗筛网等直接参与研磨的组件，宜建立本实验室专门的研磨设备的清洗及清洗效果验证SOP以确保上述过程的可靠性。

5.2.5.2 制备

应根据样品温度耐受性选择压片或熔片法，通常耐高温煅烧的生物玻璃类样品宜采用熔片法并建立相应的标准控制样品，建立对应的测试用标准曲线，玻璃化后的样品可获得最佳的元素成分测试结果，可作为长期稳定的测试及质控手段；某些样品量极少的样品建议实施均匀化后采用红外压片方式后制备小型样片，再采用5 mm~8 mm进样杯实施测试，对于粉末压片样品应确认其坚固程度和粉末散落难易程度，易碎、易掉落粉末的样品，不应进行XRF测试，应改进制样方法或变更测试模式（如：放入附膜进样杯，避免样品粉末掉落对设备的污染）。

5.3 固体金属试样制备设备

5.3.1 磨床、抛光机

带有砂带或圆盘或车床的平面磨床或抛光机，能够在标样和样品上制得均匀表面。应选择在样品制备过程中不会对相关元素产生重大污染的研磨材料；应定期更换研磨带或研磨盘，避免因研磨物质失效和污染。

5.3.2 切割设备

通过砂轮表面提供流动水可冷却试样并清除碎屑。除特殊用途外，不应使用化学冷却液，如机器车间使用的冷却液；对于质地较软的样品，建议使用车床或同类设备进行样品前处理，以避免材料在研磨盘进行表面处理时可能导致的污染。切削设备的给进量，应根据材质情况在参数恒定条件下维持平稳的推进，以获得切割面一致的光洁度。

5.3.3 粉末压片机

应提供高达550 MPa（80 000 psi）的压力；其模制备的样片应符合X射线样品进样器的基本尺寸。

5.3.4 熔融设备

应带计时器，能够将样品和焊剂加热至熔融状态，如对于低模量钛合金，应能加热钛合金至到熔融程度。其他相关耗材及坩埚的选择应按照样品的成分而定。

6 干扰

6.1 谱线重叠

某些元素可能出现全部或部分谱线重叠。如果存在足够的灵敏度，可以通过在从样品到分散元件或探测器的二次X射线路径中选择分辨率更高的准直器来减少或消除重叠。

6.2 算法影响

基本参数 (f_p) 方程要求在进行 f_p 计算之前进行带线重叠和背景减法的净强度。一些经验方案在其方程中包含了线重叠校正，一些软件允许由元素或其他分析物选择的经验和 f_p 计算的组合。

6.3 靶材干扰

此外，X射线管的靶材产生的特征线可能会产生线重叠干扰，这些特征线从样品中以非弹性（称为康普顿散射）或弹性（称为瑞利散射）散射。这些可以通过使用初级光束滤波器来减少或消除，从而提高分析的灵敏度。

6.4 元素效应

元素效应（有时称为矩阵效应）对某些元素可能很重要。补偿这些影响的一种经验方法是制备一系列涵盖待测元素指定浓度范围的校准曲线。除待分析元素外，基质中可能受其他元素影响的每个元素的情况应尽可能体现。故此，测试时必须完整保留（或录入）材料中所有元素信息，确保设备计算得到每个元素的ZAF因子和元素结果的准确。若设备不能自动算出，宜使用公认的数学方法补偿元素效应或矩阵效应。故凡是采用本文件进行定量测定，宜购买相应的光谱标样或建立内部参考光谱标样，用来建立相应的标准曲线用于定量测定。例如采用本文件进行定量测定医用低模量钛合金成分，应购买相应的光谱标样或建立内部参考光谱标样，用来建立相应的标准曲线用于定量测定，可以获得更准确结果。

注：元素间效应不是光谱意义上的干扰，但如果处理不当，将导致分析中的错误。元素间效应是样品中原子根据质量吸收系数不同程度吸收X射线的结果。应结合相关元素的测试经验与数学模型结合使用，以确保提供足够的数据来充分补偿这些影响。

7 仪器

7.1 X射线激发源

7.1.1 X射线管，靶材为各种高纯度元素，能够在激发待测元素的电位和电流下连续工作。附录A中表A.1列出了各种靶材适合用的分析元素范围。

7.1.2 X射线管电源，提供足够能量的稳定电压，以从规定元件的样品产生二次辐射。

7.1.3 仪表可配备外部线路电压调节器或瞬态电压抑制器。

7.2 光谱仪

设计用于X射线发射分析，配备样品架和样品室。试验室可能包含一个样品旋转器，必须配备真空或氦冲洗操作，以测定原子序数20（钙）或更低的元素。

7.3 分光晶体

分析具有最佳衍射相关波长能力的晶体、平面或弯曲晶体。这也可能包括低原子序数元素的合成多层。不同的分光晶体适用的分析范围不同，具体参阅附录B表B.2。

7.4 准直器

用于在仪器中使用平面晶体时，将特征X射线限制为平行束。对于弯曲晶体光学，不需要准直器，而是用入口和出口狭缝代替。

7.5 掩膜

用于限制和调整照射在试样上的入射光束。

7.6 计数器

探测器密封或气体流量比例计数器和闪烁计数器。

7.7 真空系统

用于测定辐射被空气吸收的元素。该系统应包括真空泵、压力计和电气控制装置，以提供光路的自动泵送，并保持受控压力，通常为13 Pa（0.1 mm汞柱）或以下。

7.8 测量系统

由能够放大和整形从探测器接收到的脉冲的电子电路组成。系统应配备适当的数据输出装置。

7.9 脉冲高度分析器

用于区分来自高阶X射线和背景的脉冲。

8 试剂和材料

8.1 一般要求

主要针对粉末、颗粒类材料、增材制造粉的材质成分检查等情况。

8.2 试剂纯度

必须对X射线荧光试验方法中使用的试剂进行适当的纯度评估，以达到规定的目的和预期的试验性能。

8.3 粘合剂

在压片操作中提供颗粒粘聚力的各种化合物或材料，如：聚乙二醇、纤维素、光谱级石墨、硼酸盐化合物和其他化学品。

8.4 检测器气体

典型的检测器气体由90%氩和10%甲烷的混合物组成（P10气），用于气体流量比例计数器，其他气体用于提高选定波长范围内的灵敏度。

8.5 其他试剂

四硼酸酯（ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ）、偏硼酸锂（ LiBO_2 ）、四硼酸和偏硼酸混合物、无水硼酸硼（ B_2O_3 ）和四硼酸钠（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ）。硼酸盐助熔剂的预使用版本有高纯度版本，其中一些与卤化物化合物、非湿润剂、流化剂和重吸收剂（例如氧化镧）混合。可能有适合样品溶解的额外助熔剂成分。

9 标准物质和样品的制备

9.1 通则

根据5.2中的规定合理选择适宜的样品制备方法,要求在整个测试方法的建立过程中,标准物质(对照品)和试样的处理方法应尽量保持一致,以确保结果的准确性和可重复性。标准物质和样品制备的一致性对于确保结果的可重复性至关重要。当针对某一固定成分(金属牌号)样品建立检测方法后,必须严格执行。任何样品制备参数技术上的变化,如:研磨时间、磨料粒度或材料、粒度、粘合剂材料、样品压片粘合剂比例、压片压力或保压时间,都可能导致不可靠的结果;含水分固体样品应尽量选择适宜的干燥方法除去其中水分,再实施后续的样品处理流程,以保证称量稳定性和样品均匀化处理时的效果;测试液体样品时,配置的液体标准样品的基质应与样品基质尽量保持一致,并可加入标准物质(质控样)进行验证。

9.2 制备

标准物质和样品制备参考材料和试样,应参照5.2要求进行。

10 测试

10.1 参数设定

根据仪器使用说明的要求和所测试样品的大致组成成分以及样品状态,设定该测试方法足够且必要的参数,以确保后续测试结果的准确。提前开启光谱仪至稳定状态(通常X射线荧光光谱仪应为连续开启状态,可获得稳定的测试结果)。

10.2 重要测试信息和硬件参数确认

包括样品基本元素构成或合金牌号信息、分析谱线、分光晶体种类、探测器、准直、背景位置和测角仪位置、检测气体种类、脉冲高度分析器条件。

10.3 标准曲线的建立(定量测试法)

10.3.1 建立标准曲线

依照设备特定的标准曲线定量测定法的建立规程,取与待测样品元素构成一致的系列光谱标样或参考光谱标样(如医用低模量钛合金,取相应合金系列光谱标样或参考光谱标样),建立相关的测试用标准曲线,详细建立流程应根据设备生产商提供的标准流程而定。

10.3.2 标准曲线的选择

为所确定的每个元素准备一条适宜的标准曲线。根据计数、每秒计数或相对强度绘制分析物强度(相对强度是样品中分析物强度与纯元素获得强度之比)与相应浓度。或绘制口径强度与其中一个口径、内部标准线或测量背景强度之比,作为浓度函数。

10.3.3 背景校正

如需要时,线重叠和元素间效应必须正确纳入校准方案,并在最终结果的计算中引入校准或偏差的选择。

10.3.4 标准值验证

对量值准确的标准物质或质控样品进行测试，将结果与标准值进行比较，以验证当前标准曲线是否符合测试所需的准确度要求。当使用非线性（如单点法）校准方案时，应使用元素成分接近待测样品的标准物质进行验证。

10.3.5 飘移校正

设备安装、更换气体、增加配件或超过1个月未开机时，宜采用设备供应商推荐的方式，通常为随机配备的标准样片，实施漂移校正对设备实施适当的调整，漂移校正后可再选取适宜的标准物质进行准确度验证。

10.4 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； 2θ 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。

10.5 无标样定量分析

目前各设备生产商均会提供特定的方法或专用软件包，作为无标样定量分析法进行成分检测，仅能作为参考。如想采用该方法作为定量测试结果的依据，需要进行相关的验证工作。如：具备一块儿对应牌号的光谱标样时，应将无标样定量分析的结果值与标准物质证书所标明的各元素含量做对比，结果应符合GB/T 6379.1和GB/T 6379.2的要求，方可作为该牌号样品化学成分定量（仅在该标样与样品化学构成或牌号完全一致时成立）或半定量测定方法使用。

注：其他定量测试方法可参考GB/T 16597—2019的10.2定量分析方法。

11 报告

11.1 报告应具备以下内容：

- a) 测定日期；
- b) 仪器名称、型号、设备编号；
- c) 仪器工作条件：方法及设备参数；
- d) 样品制备方法；
- e) 定性分析结果；
- f) 定量分析和半定量分析结果。

11.2 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 2θ 角度扫描图。

11.3 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，其单位符号为 $\mu\text{g/g}$ ， mg/g ，%等。

附录 A

(资料性)

各种靶材适合用的分析元素范围

A.1 各种靶材适合用的分析元素范围

各种靶材适合用的分析元素范围见表A.1。

表A.1 各种靶材适合用的分析元素范围

项目	要求		
	靶材	分析元素范围	使用谱线
单一靶材 分析轻元素：铑靶 分析重元素：钨靶 分析轻元素：铬靶 靶材的原子序数越大，X光管压越高，连续谱强度越大。	W	<32-Ge	K
		<77-Ir	L
	Mo*	32-Ge~41-Nb	K
		76-Os~92-U	L
	Pt	同W靶	
	Au*	72-Hf~77-Zr	L
	Cr*	<23-V或22-Ti	K
		<58-Ce	L
	Rh*, Ag	<17-Cl或16-S	K
	W~Cr	W>22-Ti或23-V	-
Cr轻元素		-	
复合靶材	Cr-Mo	低压情况下，主要由Cr靶产生特征X射线光谱，激发轻元素	-
		低压情况下，主要由Mo靶产生连续谱，激发重元素	-
常用靶材	重金属	轻金属	附注
Rh Z=45	良	优	适用于轻、重元素，Rh K线对Ag, Cd, Pd有干扰
Au Z=79	优	差	通常用于重金属的痕量分析，但不包括Au, As, Se
Mo Z=42	良	差	用于贵金属分析，Mo K线激发Pt族元素L谱，不干扰Rh-Ag的K系谱线
Cr Z=24	差	优	用于轻金属的常规分析，Cr谱线干扰Cr和Mn的测定，对激发Ti和Ca很有效
双阳极侧窗靶Sc/Mo; Cr/Au; Sc/W	优	优	现使用很少

附录 B

(资料性)

常用分光晶体及其适用范围

B.1 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B.1。

表B.1 常用分光晶体及其适用范围

晶体名称	衍射面 (hkl)	2d (nm)	适用元素范围	
			K系线	L系线
LiF	220	0.285	Cr (24) 以上	Nd (60) 以上
LiF	200	0.403	K (19) 以上	In (49) 以上
NaCl	200	0.564	S (16) 以上	Ru (44) 以上
Ge	111	0.653	P (15) 以上	Zr (40) 以上
石英(SiO ₂)	1 011	0.667	P (15) 以上	Zr (40) 以上
石墨	002	0.671	P (15) 以上	Zr (40) 以上
InSb	111	0.748	Si (14) 以上	Rb (37) 以上
PET (PE)	002	0.874	Al (13) 以上	Rb (37) 以上
EDDT	020	0.881	AJ (13) 以上	Br (35) 以上
ADP	101	1.065	Mg (12) 以上	As (33) 以上
TIAP (TAP)	011	2.575	O (8) 以上	V (23) 以上

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