

有关 XRF 的常见术语和问答 (1)

X 射线

X 射线 (X ray) 是电磁波谱中的某特定波长范围内的电磁波, 由德国物理学家 W.K.伦琴于 1895 年发现, 故又称伦琴射线。其特性通常用能量 (keV) 或波长 (nm) 描述。

$$\lambda(\text{nm}) = \frac{1.24}{E(\text{keV})}$$

X 射线是原子内层电子在高速运动电子的冲击下产生跃迁而发射的光辐射, 其波长很短约介于 0.001~25 nm 之间。由于 X 射线属于电磁波, 所以能产生反射、折射、散射、干涉、衍射、偏振和吸收等现象。X 射线光谱法常用波长在 0.01—22.8nm (LiK α)。

韧致辐射

韧致辐射 (Brehmstrahlung Radiation) 或称连续辐射 (Continuum Radiation), 是由于电子撞击在 X 射线管的阳极上被减速而在光谱中出现的噪声。由于来自样品到探测器的 X 射线的后向散射而产生的非常宽的峰, 可能出现在所有 XRF 光谱中。峰值处的能量为 X 射线管所加电压的 2/3。在较低密度样品散射的 XRF 谱中更突出, 因为更多的 X 射线源光子回到探测器。

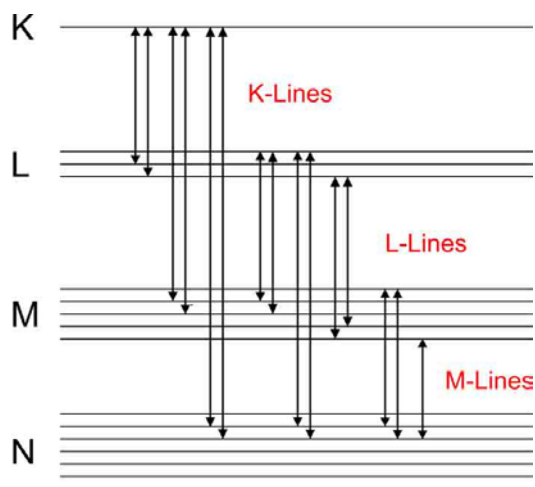
X 射线荧光 XRF

X 射线荧光 (X ray fluorescence) 是 X 射线照射在物质上而产生的次级 X 射线。所以 X 射线荧光仍是 X 射线。

特征 X 射线

高能粒子与原子碰撞, 将内层电子逐出, 产生空穴, 此空穴由外层电子填补, 同时释放出能量, 辐射 x 射线, 其波长只与原子处于不同能级时发生电子跃迁的能级差有关, 而原子的能级是由原子结构决定的, 因此, 我们称之为特征 X 射线 (characteristic X ray)。

特征 X 射线光谱依据跃迁到不同的内层轨道 K 层、L 层、M 层分别称为 K 系、L 系、M 系特征 X 射线。特征 X 射线光谱中, 特征线光子的能量等于跃迁的始态与终态能级间的能量差。



莫斯莱定律

莫斯莱(Moseley)确立了不同元素的特征 X 射线波长 λ 与原子序数 Z 之间的关系, 这就是莫斯莱定律:

$$\lambda = K(Z - S)^{-2}$$

式中 K 和 S 是常数。

特征 X 射线能量 E 与原子序数 Z 之间的关系为:

$$E = \frac{1.24(Z - S)^2}{K}$$

俄歇效应: 伴线

由原子内层电子跃迁产生的特征 X 射线光子在离开原子前被吸收并释放电子的过程称为俄歇电子发射或俄歇效应 (Auger effect)。俄歇效应释放能量一定的电子叫做俄歇电子, 在谱图上形成的图形称为伴线或卫星线。在 X 射线光谱学中属于非图标线。

俄歇电子发射和荧光发射是两种竞争性效应。元素越轻, 越容易产生俄歇效应。这就是轻元素荧光产额低的主要原因。

荧光效应: 荧光产额

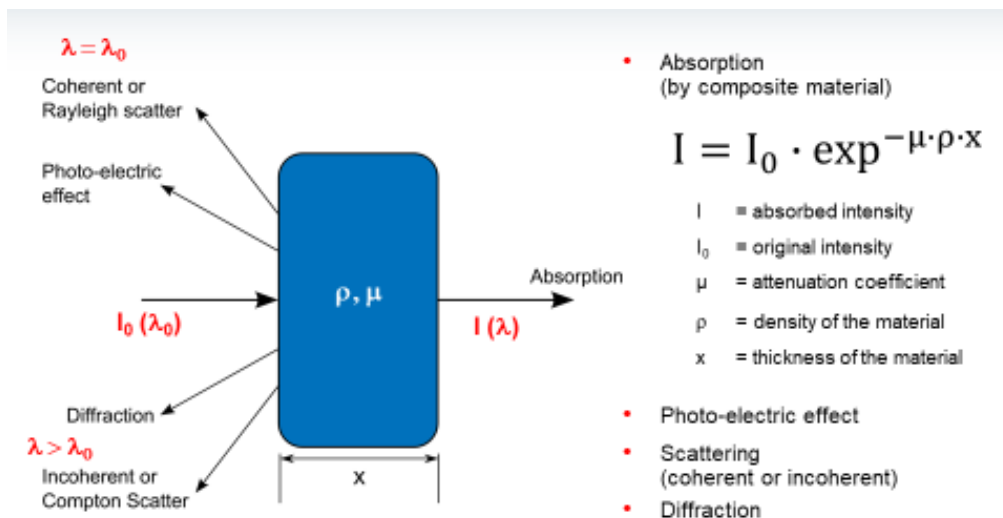
当原子内层发生电离产生空位时, 较高能级的电子填补低层空位, 并以光子形式释放跃迁能量, 这一过程称为荧光发射过程或荧光效应。所产生的 X 射线称为荧光 X 射线。

原子内层产生荧光发射的概率称为荧光产额 ω 。它取决于发射的光子数与原子内层空位数的比值。

X 射线与物质的相互作用

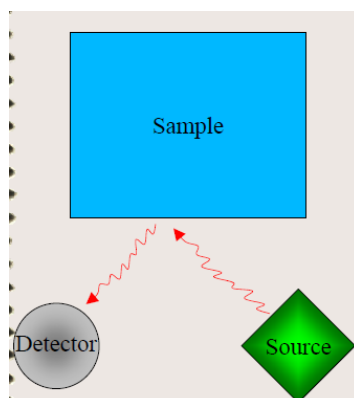
具有穿透作用, 电离作用, 荧光作用, 热作用和干涉、衍射、反射、折射作用。

一束 X 射线通过物质时, 就能量转换而言, 它的能量分为三部分: 散射 (改变前进方向: 相干散射、非相干散射), 吸收 (产生光电效应: 荧光 X 射线、俄歇电子) 和热效应。



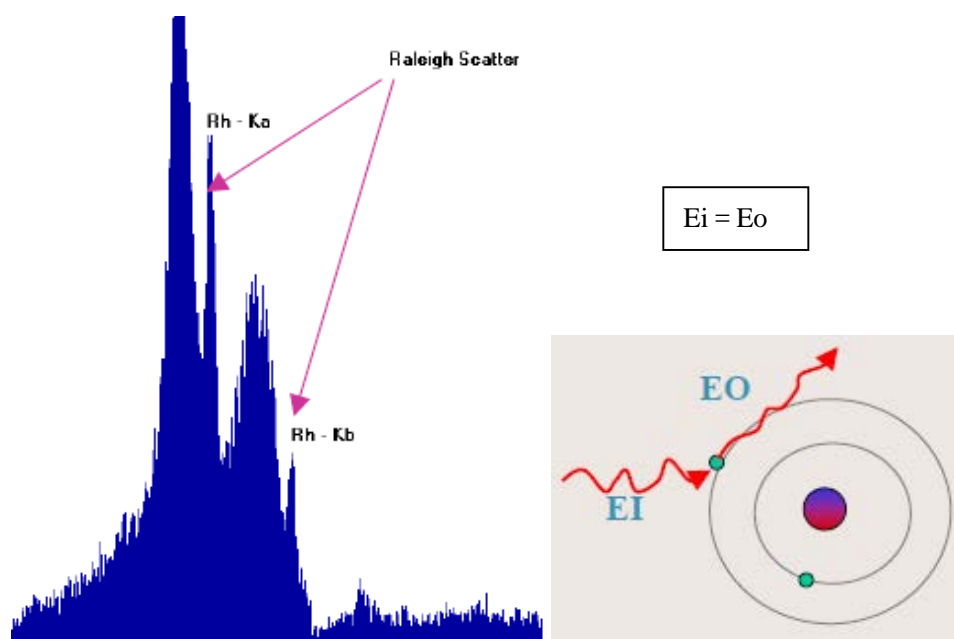
散射

散射(Scatter)是指光源的一些 X 射线撞击样品并被散射回检测器。有时称为背散射(Backscatter)



瑞利散射

瑞利散射 (Rayleigh Scatter) 是指 X 射线管或靶的 X 射线撞击原子而不促进荧光，且在碰撞中能量不丢失，即 $E_i = E_o$ (E_i 为入射光子能量， E_o 为散射光子能量)。X 射线管源中的阳极靶产生的峰可能出现在仪器获得的所有 XRF 光谱中。典型地在致密样品的光谱中观察到弱峰（由于样品对 X 射线源光子的吸收增加）。亦称**弹性散射** (Elastic Scatter) 或**相干散射** (Coherent Scatter)。



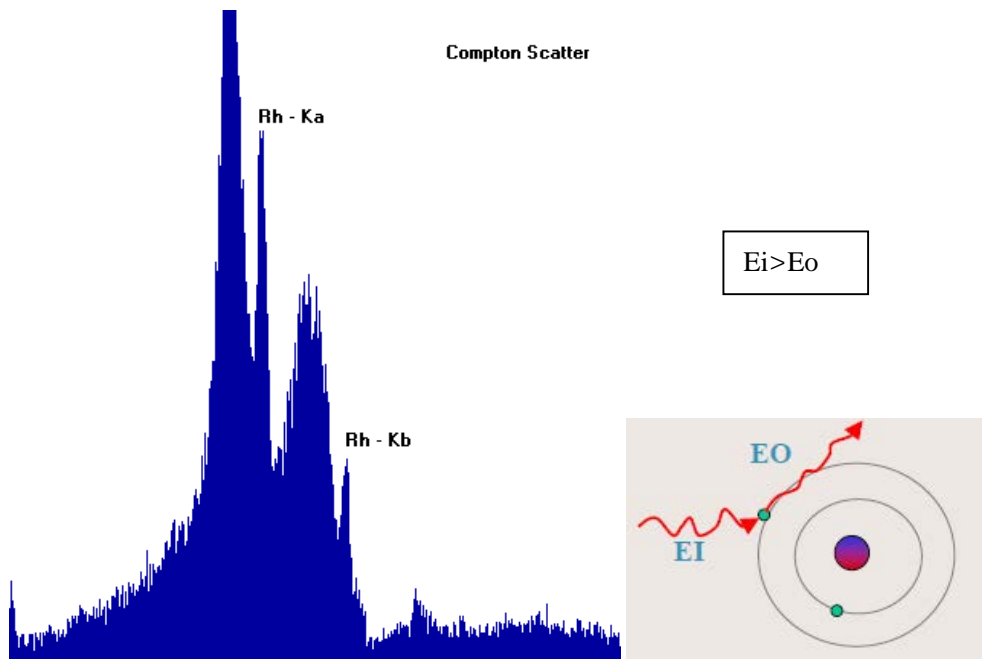
康普顿散射

康普顿散射 (Compton Scatter) 是指 X 射线管或靶的 X 射线撞击原子而不促进荧光，但在碰撞中能量丢失，即 $E_i > E_o$ (E_i 为入射光子能量， E_o 为散射光子能量)。亦称**非弹性散射** (Inelastic Scatter) 或**非相干散射** (Incoherent Scatter)。

以能量表示的康普顿散射方程为：

$$E_o = \frac{E_i}{1 + 0.001957E_i(1 - \cos \varphi)}$$

式中： φ 为入射线与散射线间的夹角。



X 射线管源中的阳极靶产生的峰可能出现在仪器获得的所有 XRF 光谱中，但峰值出现在比特征 X 射线管靶能量稍低的能量上。典型地在低密度样品的光谱中观察到相当强的峰（注意这些峰比瑞利峰宽）。

X 射线的吸收

一束强度为 I_0 的单色 X 射线照射厚度为 d 的均匀吸收体时，其强度的衰减遵循朗伯-比尔 (Lambert-Berr) 定律：

$$I = I_0 e^{-\mu \rho d}$$

式中： μ 为质量吸收或衰减系数， cm^2/g ； ρ 为物质密度， g/cm^3 ； d 为吸收体的厚度， cm 。

X 射线的吸收限

物质对电磁辐射的吸收随辐射频率的增大而增加至某一限度即骤然减小，这限度就是吸收限 (Absorption edge)。吸收限为 X 射线性状的特殊标识量，并且与原子中电子占有的确定能级有关。

能从给定元素原子的特定能级逐出一个轨道电子所需的最低能量或最长波长称为该元素特定能级的吸收限。

样品中元素的特征辐射的激发

X 射线管的阳极材料的韧制辐射和特征辐射被用来激发样品材料中元素的特征辐射。非常重要是我们知道，样品中的化学元素只能当入射 X 射线光子的能量高于元素内层电子的结合能（吸收限）时才发射 X 射线。如果样品用例如 20 kV 的管高电压照射，则从管发射的光子的最大能量为 20 keV，因此不可能激发具有原子序数 $z > 43$ 的元素的 K 辐射，因为它们的 K 结合能大于 20 keV。

临界厚度及无限厚

X 射线穿透物质的最大深度称为样品的临界厚度。超过临界值的厚度称为无限厚。

X 射线荧光光谱法

X 射线荧光光谱法 (X-ray fluorescence spectrum) 或称 X 射线荧光分析法 (X-ray fluorescence analysis) 是利用原级 X 射线光子或其他微观粒子激发待测物质中的原子, 使之产生特征 X 射线荧光而进行物质成分分析、化学态研究和表面涂层厚度测量的方法。在成分分析方面, X 射线荧光光谱法是现代常规分析中的一种最为有效的方法。

根据莫斯莱定律, 只要测出特征 X 射线荧光的波长或者能量, 就可以知道元素的种类, 这就是 X 射线荧光定性分析的依据。而特征 X 射线荧光的强度与相应元素的含量有一定的关系, 这就是 X 射线荧光定量分析的依据。

X 射线荧光光谱法常用能量范围为: $E = 0.1 - 60.0 \text{ keV}$, 相应地波长范围为: $\lambda = 11.30 - 0.02 \text{ nm}$ 。

X 射线荧光光谱仪

X 射线荧光光谱仪 (X-ray fluorescence spectrometer) 或称 X 射线荧光分析仪 (X-ray fluorescence analyzer) 是利用 X 射线荧光光谱法或称分析法设计制造的仪器。

X 射线荧光光谱仪能分析范围包括原子序数 $Z \geq 3$ (锂) 的所有元素, 常规分析一般用于 $Z \geq 9$ (氟) 的元素。分析灵敏度随仪器条件、分析对象和待测元素而异, 新型仪器的检出限一般可达 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 克/克; 在比较有利的条件下, 对许多元素也可以测到 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ 克/克。至于常量元素的测定, X 射线荧光光谱仪的迅速和准确, 是许多其他仪器难以相比的。

X 射线荧光光谱仪具有结构简单、不破坏样品、基体的吸收和增强效应较易克服、精密度高、测定迅速、不用或仅需简单制样等优点。已经广泛应用于地质、冶金、采矿、有色、海洋、生化、环境、石化、商检、电子、公安、考古、难融化和建材工业等领域。分析技术已从主、次量、微量元素分析, 扩展到痕量元素分析、元素成分微区分布分析等。随着新分析仪器的普及, X 射线荧光光谱仪已经成为各实验室的常规仪器。

一台典型的 X 射线荧光光谱仪由激发、色散 (波长和能量色散)、探测、记录及数据处理等部分组成。典型的激发源是 X 射线管。X 射线管产生入射 X 射线 (一次 X 射线), 激发被测样品。受激发的样品中的每一种元素会放射出二次 X 射线, 并且不同的元素所放射出的二次 X 射线具有特定的能量特性或波长特性, 即特征 X 射线荧光。分光系统按波长区分和探测系统测量这些放射出来的特征 X 射线荧光, 或探测系统测量和与电子线路一起区分这些放射出来的特征 X 射线荧光。然后, 仪器软件将探测系统所收集到的信息记录并处理, 转换成样品中各种元素的种类及含量。

X 射线荧光分析和其它光谱分析一样, 也是一种相对分析。这就是说, 要有一套参考标样, 这些参考标样能够在可能感兴趣的范围内覆盖所测元素。首先对这些标样进行测量, 记录欲分析元素的强度, 建立浓度 (含量)、强度 (cps) 校准曲线, 存入处理数据的计算机, 供以后分析同一类型未知样品时使用。最简单的校准线是直线, 强度与浓度的依赖关系反映仪器的灵敏度。

另外由于校准线要在很长一段时间内使用, 所以应对仪器的漂移作出调整, 尽管这种漂移不大, 但它确实存在。这可以通过对每个分析元素选用高、低两个参考点来实现。制备若干被称作 SUS (调整样) 的特殊样品, 它们含有适量的分析元素, 有很好的长期稳定性。利用它们可以求出高、低强度值。

X 射线荧光光谱仪的分类

不同元素发出的特征 X 射线能量和波长各不相同, 因此通过对 X 射线的能量或者波长的测量即可知道它是哪种元素发出的, 进行元素的定性分析。同时样品受激发后发射某一元素的特征 X 射线强度跟这元素在样品中的含量有关, 因此测出它的强度就能进行元素的定量分析。

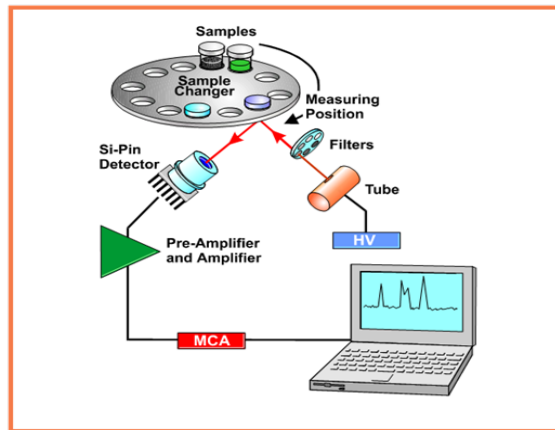
根据色散方式不同，X 射线荧光光谱仪分为两种基本类型：波长色散 X 射线荧光光谱仪 (wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer) (WDXRF) 和能量色散 X 射线荧光光谱仪 (energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer) (EDXRF)。

还有就是非色散的 X 射线荧光光谱仪。非色散谱仪不是采用将不同能量的谱线分辨开来，而是通过选择激发、选择滤波和选择探测等方法使测量分析线而排除其他能量谱线的干扰，所以一般只适用于测量一些简单和组成基本固定的样品。

根据激发的不同又可分为多类，分别是同步辐射、质子、同位素、X 射线管等激发的 X 射线荧光光谱仪。同步辐射和质子激发一般用于大型实验室，而同位素则由于环保等原因而很少使用，所以我们平时常规分析所用的 X 射线荧光光谱仪都是 X 射线管所激发的。

因此，对 X 射线荧光光谱仪，我们主要考虑的是 X 射线管所激发的 WDXRF 和 EDXRF 这两种基本类型。

能量色散 X 射线荧光光谱仪 (EDXRF)



能量色散型 X 射线荧光光谱仪的原理图

能量色散 X 射线荧光光谱仪 (energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer) 或称分析仪采用脉冲高度分析器将不同能量的脉冲分开并测量。其没有复杂的分光系统，结构简单。这种仪器只须采用小型 X 射线管，其所产生的一次 X 射线在通过滤光片后、或通过二次靶后、或直接照射到样品上产生 X 射线荧光。X 射线荧光直接进入探测器，探测器把 X 射线能量转换成电荷脉冲，每个 X 射线光子在探测器中生成的电荷与该光子的能量成正比，该电荷被转换成电压脉冲，经放大后，被送入脉冲处理器，脉冲处理器把这些代表着各个元素的模拟信号再转换为数字信号，由计算机进行分类，分别存入多道分析器 (MCA) 的相应通道内，这些通道覆盖了分析的整个能量范围，所以能对 X 射线谱同时进行能量分辨(定性分析)和定量测定。

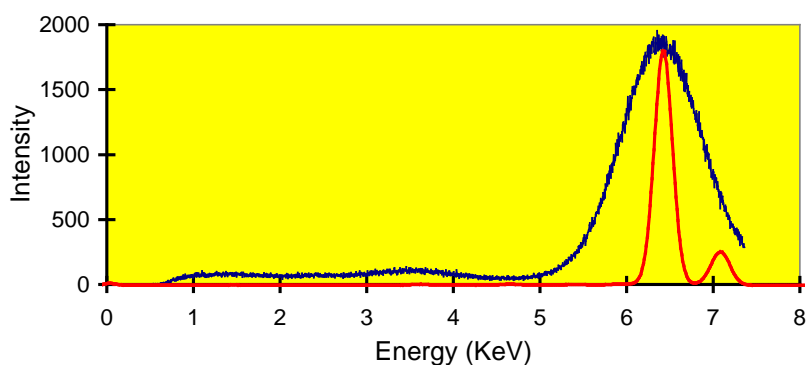
同步辐射光激发 X 射线荧光光谱、质子激发 X 射线荧光光谱、放射性同位素激发 X 射线荧光光谱、全反射 X 射线荧光光谱、微区 X 射线荧光光谱等较多采用的是能量色散方式。

能量色散 X 射线荧光光谱仪可分为采用正比计数器作探测器的低分辨率能量色散型 X 射线荧光光谱仪和采用半导体探测器作探测器的较高分辨率能量色散 X 射线荧光光谱仪二种类型。

用正比计数器作探测器的能量色散 X 射线荧光光谱仪

下图中蓝色的谱线为采用正比计数器作探测器的低分辨率能量色散型 X 射线荧光光谱仪所测得的能谱线。

有关 XRF 的常见术语和问答 (1)



能量色散 X 射线荧光光谱仪的能谱图

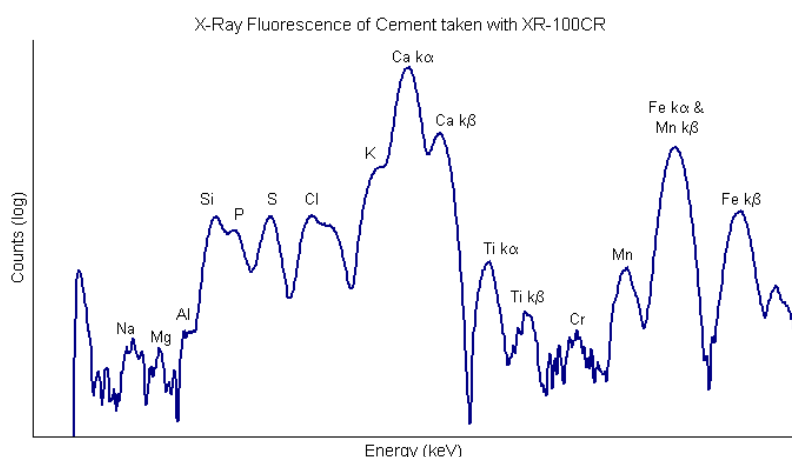
用正比计数器作探测器的低分辨率能量色散 X 射线荧光光谱仪其能量分辨率为半高宽 800 ~ 1000eV (对 ^{55}Fe 的 5.96keV)。所以这类仪器只能测量一些简单和组成基本固定的样品, 并且不能测量有相邻原子序数元素的样品, 只能测量有一定间隔的原子序数元素的样品。典型的有上海爱斯特电子有限公司研制的 DM1240 型 X 荧光硫钙铁分析仪, 它能测量元素的原子序数为 16、20、26 号。

也有能测量铝硅硫钙铁 5 种元素的用正比计数器作探测器的能量色散 X 射线荧光光谱仪, 如上海爱斯特电子有限公司研制的 DM2100 型 X 荧光多元素分析仪。但铝硅为相邻元素, 用正比计数器作探测器的能量色散型 X 射线荧光光谱仪是不可能将它们区分开的。所以该仪器采用了选择激发、选择滤波和选择探测等非色散谱仪的方法, 使测量分析线先排除其他能量谱线的干扰, 再进行测量。

用半导体探测器作探测器的能量色散 X 射线荧光光谱仪

能量色散型 X 射线荧光光谱仪的能谱图中红色的谱线为采用半导体探测器作探测器的较高分辨率能量色散型 X 射线荧光光谱仪所测得的能谱线。

用半导体探测器作探测器的较高分辨率能量色散型 X 射线荧光光谱仪其能量分辨率为半高宽 140 ~ 180eV (对 ^{55}Fe 的 5.96keV)。所以这类仪器基本上能测量原子序数 $Z \geq 11$ (钠) 的所有元素。但相邻轻元素的谱线还是有一定的重叠, 必须通过一定的数学运算来解决, 如下图 Si-PIN 半导体探测器测得的水泥样品的能谱图。



用美国 Amptek 公司的 XR-100CR 型 Si-PIN 半导体探测器测得的水泥样品的能谱图

现在最先进的 SDD 半导体探测器其能量分辨率为半高宽 125eV (对 ^{55}Fe 的 5.96keV) 左右, 能测量原子序数 $Z \geq 3$ (锂) 的所有元素。相邻轻元素的谱线已基本没有重叠。

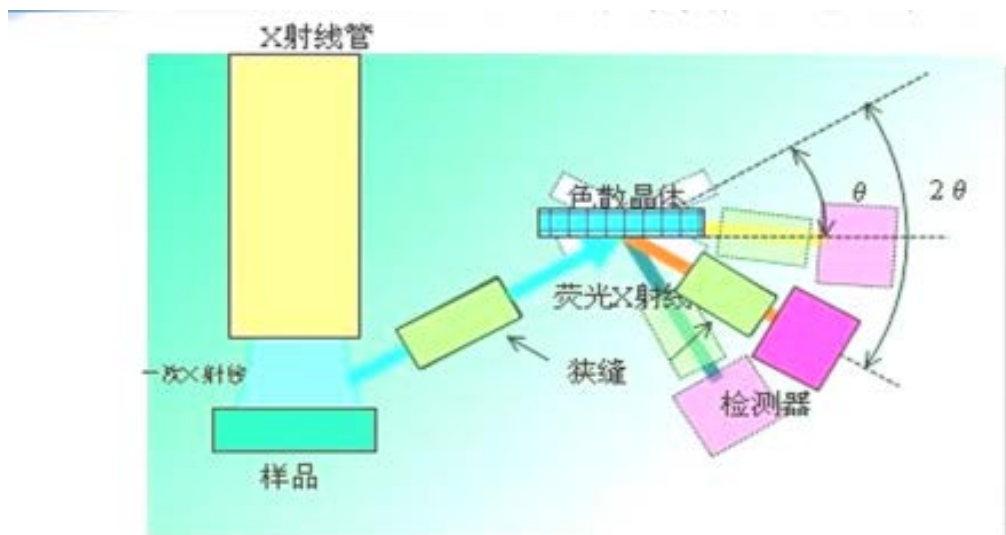
波长色散 X 射线荧光光谱仪 (WDXRF)

波长色散 X 射线荧光光谱仪 (wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer) 或称分析仪采用多个衍射晶体分开待测样品中各元素的波长, 由此对元素进行测量。其具有复杂的分光系统, 结构较复杂。主要由激发、色散、探测、记录及数据处理等单元组成。激发单元的作用是产生初级 X 射线。它由高压发生器和 X 光管组成。一般功率较大, 大部分需用水和油同时冷却。色散单元的作用是分出想要波长的 X 射线。它由样品室、狭缝、测角仪 (顺序式)、分光晶体等部分组成。顺序式通过测角器以 1 : 2 速度转动分析晶体和探测器, 可在不同的布拉格角位置上测得不同波长的 X 射线而作元素的定性分析。探测器的作用是将 X 射线光子能量转化为电能, 常用的有正比计数管、闪烁计数管等。记录单元由放大器、脉冲幅度分析器、显示部分组成。脉冲分析信号可以直接输入计算机, 进行联机处理而得到被测元素的含量。

波长色散 X 射线荧光光谱仪可分为同时式(或称多道式)谱仪、顺序式(或称单道式或扫描式)谱仪、和顺序式与同时式相结合的谱仪三种类型。

波长色散型 X 射线荧光光谱仪其波长分辨率换算成能量分辨率为半高宽 15 ~ 30eV。所以它能够将绝大部分元素完完全全区分开来。

顺序式波长色散 X 射线荧光光谱仪

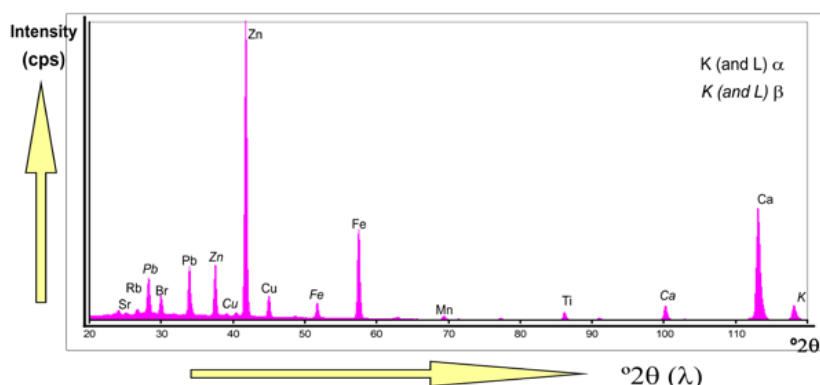


顺序式波长色散 X 射线荧光光谱仪的原理图

顺序式(或称单道式或扫描式)波长色散 X 射线荧光光谱仪通过测角器以 1 : 2 速度转动分析晶体和探测器, 以扫描方法逐个测量元素。一般配备 4-6 块晶体、两个计数器、衰减器等。因此一般来说测量速度比同时式慢, 但它能测量原子序数 $Z \geq 3$ (锂) 的所有元素, 适用于科研及多用途的工作。现在由于高功率 X 射线管的应用, 分光系统又设计得极其紧凑, 再结合少量的固定道, 测量速度已远高于能量色散型 X 射线荧光光谱仪, 也高于部分同时式波长色散型 X 射线荧光光谱仪。

下图是波长色散型 X 射线荧光光谱仪的波谱图。如分光晶体在分析过程中是回转的, 即 θ 是连续变化的, 根据 Bragg 定律, θ 的变化会使衍射光的波长随之变化, 这种变化波长的衍射线投射到与分光晶体联动的检测器上, 检测器便输出一个与平面分光晶体反射线强度成比例的信号。记录 2θ 与检测器信号强度的关系曲线就得到 X 射线荧光的波谱图, 其横坐标是波长, 纵坐标是光强。

WDXRF spectrum using LiF(200)



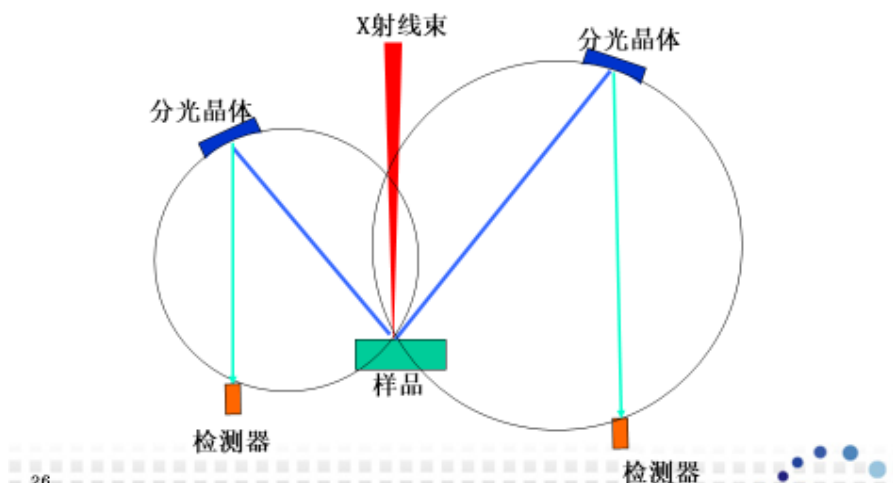
波长色散型 X 射线荧光光谱仪的波谱图

同时式波长色散 X 射线荧光光谱仪

同时式(或称多道式)波长色散 X 射线荧光光谱仪由多个不进行扫描的固定道组成, 1 个道只能测量 1 个元素, 要测哪几个元素就要安装哪几个元素的道。由于是固定的, 结构相对简单、真空室很小, 故障率低。所有元素是同时测量的, 分析速度快。同时式适用于相对固定组成, 对测量速度要求高和批量试样分析。

顺序式与同时式相结合的波长色散 X 射线荧光光谱仪

在顺序式上加 2-4 个固定道, 或在同时式上加 1 个扫描道就成为顺序式与同时式相结合的波长色散 X 射线荧光光谱仪, 它结合了两者的优点。



同时式波长色散型 X 射线荧光光谱仪的原理图

波长色散 X 射线荧光光谱仪和能量色散 X 射线荧光光谱仪的比较

虽然 WDXRF 和 EDXRF 同属于 X 射线荧光分析仪, 它产生信号的方法相同, 最后得到的波谱也极为相似, 但由于采集数据的方式不同, WDXRF 和 EDXRF 在原理和仪器结构上有所不同, 功能也有区别。

下面我们在对 WDXRF 与 EDXRF 进行比较时, 所比较的 EDXRF 是指 EDXRF 中最新最高档的用 SDD 半导体探测器作探测器的 EDXRF。

表 1 WDXRF 与 EDXRF 的简明比较

项目	波长色散型	能量色散性
原理	X 荧光经晶体分光, 在不同衍射角测量不同元素的特征线	X 荧光直接进入半导体探测器, 经电子学系统处理将不同能量的脉冲分开并测量
结构	未满足全波段需要, 配置多块晶体, 根据单道扫描和多道同时测定的需要, 设置扫描机构和若干固定通道。复杂	无扫描机构, 只用一个检查器和多道脉冲分析器, 结构简单得多, 无转动件, 可靠性高。简单
X 光管	高功率, 一般需要大容量冷却系统	低功率, 不需冷却水
检测器	正比计数器, 闪烁计数器	SI(LI), SDD
能量分辨率	15eV-30eV	>120eV
探测限	$\mu\text{g} / \text{g}$ 级	重元素 $\mu\text{g/g}$ 级, 其他 $10\text{-}10^2\mu\text{g/g}$ 级
准确度	很好	好
精密度	很好	好
系统稳定性	好	好
方便性	一般	好
分析速度	单道一般, 多道快	较快
人员要求	较高	一般
价格	\$ 18-45 万/台 (其中单道扫描 \$ 18-25 万/台)	\$ 4-11 万/台 (其中娇小型的 \$ 4-7 万/台)

WDXRF 和 EDXRF 各有优缺点。前者分辨率高, 对轻、重元素测定的适应性广。对高低含量的元素测定灵敏度均能满足要求。后者的 X 射线探测的几何效率高, 灵敏度较高, 可以对能量范围很宽的 X 射线同时进行能量分辨(定性分析)和定量测定, 对于能量小于 2 万电子伏特左右的能谱的分辨率差。

上海爱斯特电子有限公司

地址: 上海市金山区朱泾工业区中发路169号
 邮编: 201500
 电话(总机): 021-64851191
 电话(直线): 021-54500549
 021-64850549
 电话(手机): 13501637167
 eastsc@163.com
 www.eastcc.com.cn