

微区能量色散 X 射线荧光光谱方法通则的建立

董鑫

中山大学分析测试中心, 广东广州 510275

标准分析方法是分析技术发展的总结, 是保证测试准确度的必要的技术文件, 一般有国际标准、国家标准、行业标准、地方标准等, 至今为止发布了将近 26 个 EDS 分析的主要国家标准, 但是目前没有任何关于 μ -EDXRF 的分析标准, 一般 μ -EDXRF 都参照 EDS 或 WDXRF 的标准。结合实验室 μ -EDXRF 的实际情况, 拟定了关于微区能量色散 X 射线荧光光谱方法通则。

能量色散型 X 射线荧光光谱方法通则

General rules for energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry

1 范围

本标准适用于能量色散型 X 射线荧光光谱仪测量各种材料中元素成分和元素含量的一般方法。可分析 11Na—92U 之间的所有元素, 分析元素的质量分数范围为 mg/g—100%。

2 定义

2.1 X 射线管 X-ray tube

又称 X 光管。一般用钨丝作为阴极, 可用铯、钼、铬、铂、金、钨等金属作为阳极靶。在靶附近的管壁上或管的端部开一孔, 用铍层封口, 称为铍窗。铍窗厚度为 1、0.5、0.125mm 三种。X 光管可有端窗型和侧窗型两类。当 X 射线管的两极间加上高电压时, 从灯丝发射的热电子得到加速, 轰击阳极靶, 便发射 X 射线, 称为初级 X 射线。这种射线是由连续波谱和靶的特征波谱组成的。它们从铍窗射出, 到达分析试样。在 X 射线荧光光谱仪中, X 射线管是激发源, 用于发射初级 X 射线。

2.2 初级滤光片 primary filter

初级滤光片是将滤光片置于 X 射线管和样品之间, 其目的是为了得到单色性更高的辐射和降低待分析元素谱感兴趣区内的由原级谱线散射引起的背景。

2.3 能量分辨率 energy resolution

用探测器测量某一能量的射线能峰, 所得到的能峰最大峰值二分之一高度处的宽度 (或称半高宽) 作为探测器分辨本领的标识, 用 FWHM 表示。对于 Si (Li) 探测器的能量分辨率的测定, 习惯上用 Si(Li) 探测器测量 Mn $K\alpha$ 5.9 keV 线或 ^{55}Fe 放射的 5.9 keV X 射线的 FWHM 来度量。

2.4 计数时间 counting time

(1) 死时间 dead time

表示脉冲信号处理器处理脉冲信号时，它停止其他任何脉冲计数，直到进入多道分析器的那个脉冲被内存记录为止所需的时间。

(2) 活时间 living time

表示多道分析器进行能谱计数时，容许脉冲信号进入脉冲处理器的时间。

2.5 基体效应 matrix effect

在 X 射线荧光光谱分析中，用厚样片进行测量，除分析元素以外，试样中的其它所有元素，称为基体 M。因此，在一个多元素试样中，对于同一试样中的每一个分析元素，其基体是不同的。基体对分析线强度的影响有两类，其一，起因于基体中的化学元素组成（吸收—增强效应）的影响。其二，起因于样品的表面结构、颗粒度和不均匀性（物理特征效应）影响。这两类影响也就是基体效应，它引起分析线强度的增加或减弱。

吸收—增强效应的影响，主要通过选择分析方法和基体效应的影响校正的办法来降低或消除。物理特征效应的影响则通过制样技术来降低或消除。

3 方法原理

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原子被逐出，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，其能量（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。

能量色散 X 射线荧光光谱法，是一种非破坏的仪器分析方法。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。此荧光 X 射线被探测器记录，形成脉冲信号，经脉冲放大器放大后，由多道脉冲分析器将幅度不等的输入脉冲分别计入不同的道址、形成能谱，再经计算机进行数据处理、输出或打印测试结果。

4 仪器

4.1 仪器组成

能量色散 X 射线荧光光谱仪一般由三部分组成：X 射线发生系统、X 射线探测系统和数据处理系统。

4.1.1 X射线发生系统由X射线管及其控制部分、高压油箱、高压电缆和X射线管冷却单元组成。这些组成部分保证了激发源（X射线管）发射出稳定的、有一定强度的一次X射线。

4.1.2 X射线探测系统通常是靠Si(Li)半导体探测器实现的。Si(Li)半导体探测器还有一套提供低温的装置，这套装置包括低温容器（杜瓦瓶）、冷指、真空室和探测器支架。探测器和前置放大器的场效应管装在冷指上，整个支架要保证良好的导热性能。冷指是一根纯铜棒，作为探测器和液氮之间的导热装置。真空室的作用是保持探测器部分的低温和探测器表面的清洁。

4.1.3 数据记录与处理部分包括脉冲放大器、多道脉冲分析器、计算机、记录显示器和打印机。此部分的功能是将探测器测量脉冲信号进行数据处理和输出，完成定性或定量分析。

4.2 制样设备

压片机

4.3 仪器性能

仪器各部分接触良好，无松动现象，面板上的仪表、指示灯和安全保护装置均正常工作。

4.4 环境条件

环境温度：恒温。室温可设定在 20°C — 25°C 范围内的任一温度上，温度变化率小于 $1^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 。机内温度比室温高 10°C ，可以使仪器处在最佳状态。

相对湿度： $\leq 60\%$

电源电压：单相电源 $220\text{V} \pm 22\text{V}$ ， $50\text{Hz} \pm 0.5\text{Hz}$

三相电源 $380\text{V} \pm 38\text{V}$ ， $50\text{Hz} \pm 0.5\text{Hz}$

5 样品

对于能量色散X射线荧光光谱的定性分析，只要能将样品放入样品分析室即可，无需进行其他设备处理（如打磨、抛光、粉碎等）。

粉末压片法

用压片机将粉末压成圆片用于测量。粉末压片法的优点是制样迅速方便，可获得均与而光滑的试样表面。

6 分析步骤

6.1 开机

按照仪器操作说明书规定的开机程序进行。

仪器在维护、检修等特殊情况下才进行整机停机，平时应处在分析等待状态。但为了延长 X 射线管、真空泵及 X 射线管冷却单元的使用寿命，在分析结束后，应关闭这三部分的电源。下次分析样品时，再接通这些部件的电源，待预热 30min—60min 后才能进行分析测量。

6.2 测量前的准备

6.2.1 检查液氮是否充足

6.2.2 检查机内温度、室内温度和湿度

6.2.3 检查仪器面板上各种指示灯是否处于正常状态

6.3 定性分析和半定量分析

6.3.1 定性分析

按照分析要求，首先确定测量条件（X 射线管管压和电流，测定时间等）。接着对试样进行测量，根据谱线峰值处的能量值，判断出试样中所含元素，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。

6.3.2 半定量分析

利用仪器配置的半定量分析软件，对样品进行无标定量分析。

半定量分析步骤：

6.3.2.1 样品

样品的大小只要可放入谱仪的分析室即可，其形状可以是圆形、多边形、不规则等，状态可以是固态、液态和粉末。无需进行样品制备，但对于粉末或液体样品，必须进行包装或装于特制的样品杯内。

6.3.2.2 测量条件的设定

所用管压比待测元素的激发电位高 3—5keV，谱线有 $K\alpha$ 、 $K\beta$ 、 $L\alpha$ 、 $L\beta$ 和 $M\alpha$ 可供选择，通常原子序数小于 42 的元素用 K 系线，大于 42 的元素用 L 系线，有时也可以选择 M 系线。

6.3.2.3 试样分析

将制备好的分析试样，送入样品室内，在所选工作条件下进行激发、测量。测量完毕，计算机进行数据处理，并打印出分析结果。

7 分析结果的表述

7.1 定性分析结果

将样品中检出的各元素分别列在报告中，并附上 μ -EDXRF 的 X 射线谱线强度和对应的特征 X 射线能量值以及能谱图。

7.2 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。

分析试样为液体时，分析结果以质量浓度 (ρ) 表示，其单位符号为 mg/L 、 g/L 等。

8 安全注意事项

在操作微区能量色散 X 射线荧光光谱仪时，涉及人员安全的潜在危险及其防止方法，分述如下：

(1) 来自 X 射线管的辐射。在仪器测量过程中，必须先关闭 X 射线管，才能打开样品室舱门，要定期检查 X 射线管的控制开关是否失灵。

(2) 真空泵从样品室内抽出的废气。这些废气要及时排除到室外。

(3) X 射线高压发生器的电击。要防止电击，仪器的接地电阻必须小于 10 欧姆，还要定期检查仪器内各主要接触点是否松动、生锈等。