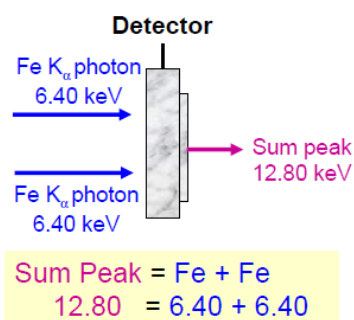


## 有关 XRF 的常见术语和问答 (3)

### 和峰

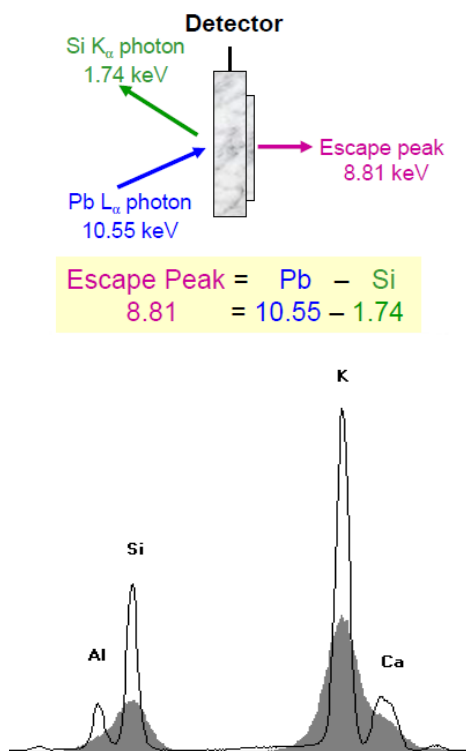
和峰 (Sum Peak) 是由于 2 个光子正好同时撞击探测器而产生的伪峰。这 2 个光子被探测器捕获, 被识别为 1 个光子, 如果 2 个光子能量相同, 则和峰是正常能量的二倍。在具有高元素浓度的 XRF 光谱中更突出, 可以通过降低计数率来降低和峰。



### 逃逸峰

由于探测器中物质 (如 Si) 吸收光子的一些能量而引起的伪峰 ( $E_{\text{观察到}} = E_{\text{入射}} - E_{\text{Si}}$ ,  $E_{\text{Si}} = 1.74$  keV)。当进入探测器的 X 射线光子能量高于探测器物质的吸收限能量时, 因该物质对本身被激发的特征 X 射线呈现出高度的透明, 而导致这部分能量的逃逸, 结果在能谱上除了入射 X 射线的主峰外, 还会在较低能量位置出现一个逃逸峰 (Escape peak), 在具有高浓度元素和低 Z 元素的 XRF 光谱中更突出。

逃逸峰高度约为主峰的 1/1000 到 2/100, 通常仅在强度取对数坐标的谱图中明显可见, 而且原子序数大于 30 的元素已基本不存在逃



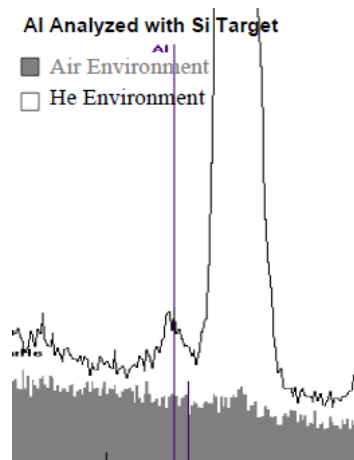
## 光谱干扰

光谱干扰是在光谱中与待分析的元素谱峰（感兴趣区域）重叠的峰。如：K 线和 L 线重叠：S 的 K 线和 Mo 的 L 线，Cl 的 K 和 Rh 的 L 线，As 的 K 和 Pb 的 L 线等；相邻元素重叠：Al 和 Si，S 和 Cl，K 和 Ca 等。探测器的分辨率决定重叠程度。

## 环境干扰

轻元素 (Na-Cl) 发射弱 X 射线，易被空气衰减。解决方案：用氦气吹扫仪器（空气密度较低）或-通过真空泵从分析室抽出空气。

这些解决方案中的任何一个也消除了来自 Ar 的干扰（频谱重叠到 CL）。氩 (Ar) 是空气的组成部分。



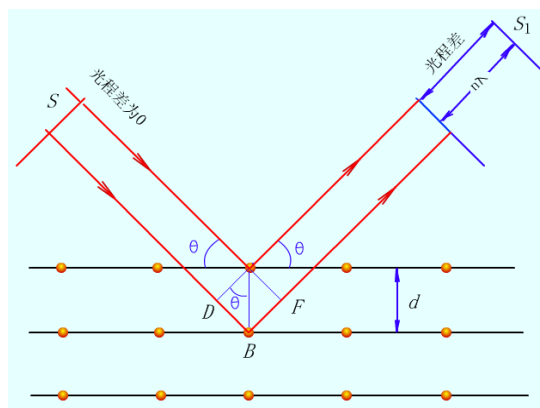
## X 射线衍射及布拉格定律

当 X 射线入射到物质中时，其中一部分会被物质原子散射到各个方向。当被照射的物质为晶体或多层膜（人工晶体）时，且原子层或多层膜的间距与照射 X 射线波长有相同数量级，在某种条件下，散射的 X 射线会得到加强，显示衍射（Diffraction）现象。该条件即为 Bragg 定律。

Bragg 定律为：

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (7)$$

式中， $\lambda$  为 X 射线荧光的波长； $n$  为自然数； $d$  为晶格距离或多层膜间距； $\theta$  为入射角。



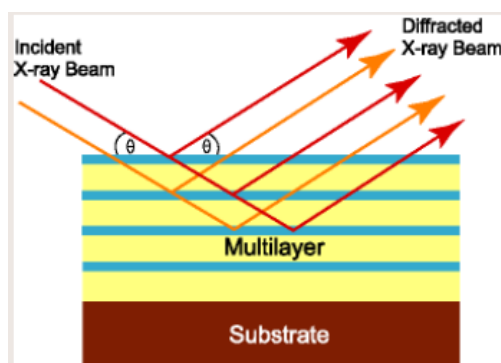
X 射线荧光的衍射

## 有关 XRF 的常见术语和问答 (3)

满足 Bragg 定律  $n\lambda=2d\sin\theta$  时, 衍射线在出射角 $\theta$ 方向产生衍射, 从而达到分光的目的。高级次谱线( $n \geq 2$ ) 和一级次谱线 ( $n = 1$ ) 在相同的角度被检测。只有当入射 X 射线的波长 $\lambda \leq 2$  原子层或多层膜的间距时, 才能产生衍射

### 多层膜

天然晶体间距是基于在给定取向的自然原子间距, 而多层膜 (Multilayer) 使用一系列不同元素的薄膜层来做同样的事情。现代多层膜比晶体更有效, 可以对特定元素进行优化。常用于低 Z 元素。



### 能量分辨率

能量分辨率 (Energy resolution) 是指, 针对两种不同能量的入射粒子, 探测器所能够测定最小的能量间隔。能量分辨率定义为 FWHM(全能峰高度一半处的峰宽度)与峰位能量的比值, 或直接用 FWHM 表示, 但需指明峰为能量。它表征了探测器对不同能量射线的辨能力, 因此是谱仪探测器最重要的性能指标。

能量分辨率与产生一个电子-空穴对所需的能量、入射粒子的能量等有关, 还受探测器材料的反向漏电流、结电容、温度、电子学噪声和反向偏压等因素的影响。实际测得的能量分辨率与探测器输出信号的产生、传递、转换、放大与收集等过程有关。若有用信号越强, 干扰因素越弱, 则能量分辨率越好。

### 基体效应

基体 (Matrix) 是样品中不包括分析元素本身的其他组成。

基体效应 (Matrix Effects) 就是样品的基本化学组成和物理化学状态差异对分析线强度的综合影响。

基体效应通常分为二类, 吸收增强效应和物理化学效应。

### 吸收增强效应

在 XRF 中, 吸收增强效应 (Absorption-Enhancement Effects) 产生于以下现象:

1. 基体吸收初级 X 射线 (初级吸收效应); 它可能具有比分析元素对初级 X 射线更大或更小的吸收系数。

2. 基体吸收次级分析线 (二次吸收效应); 它对分析线辐射具有更大或更小的吸收系数。

3. 基体元素发射它们自己的特征线, 其可以位于被分析物吸收边缘的短波侧, 从而激发分析元素发射额外的辐射, 而不是仅有由初级 X 射线源激发的辐射 (增强)。

吸收增强效应可以是正或负的, 基于它们对分析元素强度的影响。

在正吸收效应中，基体具有比分析物对初级和分析线辐射更小的吸收系数，并且分析物线辐射高于预测值。

在负吸收效应中，基体具有比分析元素更大的吸收系数，分析线强度低于预期。

在增强效应中，基体元素的一条或多条谱线激发分析元素发射。这种增强可以采取两种形式：直接增强 ( $\lambda_B$  和  $\lambda_C$  都激发  $\lambda_A$ ) 和第三元素增强 ( $\lambda_C$  激发  $\lambda_B$ ，而  $\lambda_B$  又激发  $\lambda_A$ )。

## 物理化学效应

分析线强度受样品的均匀性、颗粒性、密度、表面状态及化学态差异产生的影响，称为物理化学效应。

### 矿物效应

在矿石分析中，由于同一元素会以不同的价态、不同的结构、不同的晶体存在。这种微观上的差别无法用机械方法除去，这称为矿物效应。属于物理化学效应。熔融法是解决此类影响的最佳方法。

### 粒度效应

当样品中的颗粒达到一定细度是，X 射线的强度达到恒定。颗粒度增加 X 射线强度下降。波长越长该现象越严重。金属的表面处理也有类似的情况，我们称其为粒度效应和表面效应。亦属于物理化学效应。

## 谱峰的认识和定性分析

谱峰的认识过程包括谱峰的平滑、检索、拟合配对及元素的指认标注等 4 个处理步骤。对采集的原始谱图进行平滑处理以使谱峰清晰、易于识别；在采集的谱图中寻找和确认谱峰位置，拟合背景及计算谱峰净强度的过程称为谱峰的检索；用谱线库中标准谱线与确定峰位的谱峰比对称称为谱峰匹配或配对；通过谱峰的配对，确定谱线的名称、所属线系及可能元素。这种配对确认过程称为定性分析 (Qualitative analysis)。

## 半定量分析

半定量分析 (Semi-quantitative analysis) 是用样品中分析线的测量强度与纯元素谱线强度的比值确定比较准确的元素浓度。

## 定量分析

定量分析 (Quantitative analysis) 是将样品元素分析线的测量强度转换成元素浓度的过程。是对样品中指定元素进行准确定量测定。

定量分析方法可分为实验校正法和数学校正法这二类方法。

### 实验校正法

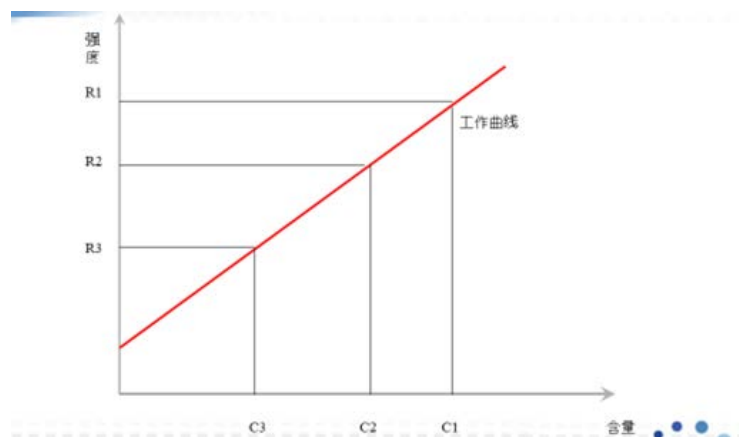
常用的实验校正法 (Experimental calibration method) 有：

#### 标准校准法

以一组参考标准，通过最小二乘法拟合，建立各组成元素分析线的测量强度与相应浓度的校准曲线，实现定量分析。这种方法通常称为标准校准法 (Standards calibration method) 或外标法。是一种以标准为参考的相对方法。

## 有关 XRF 的常见术语和问答 (3)

所用参考标准样品的基本要求：①组成标准样品的元素种类与未知样相似（最好相同）；②未知样中所有被测元素的浓度包含在标准样品中被测元素的含量范围中；③标准样品中所有组分的含量应该已知并比分析所需的精确度和准确度更佳；④标准样品的状态（如粉末样品的颗粒度、固体样品的表面光洁度以及被测元素的化学态等）应和未知样一致，或能够经适当的方法处理成一致。



当校准曲线的浓度范围较窄时，校准曲线通常为一条直线。一般需要 5 个以上的标准样品才能建立较可靠的工作曲线。

标准校准法或外标法是一种基本的定量分析方法。用这种方法，通常可获得准确的分析结果。

### 加入内标校准法

该校准法通过将具有与特定基体中的分析元素类似的激发、吸收和增强特性的内标元素定量添加到所有样品中来实现改进。

加入内标法用标准样品的分析线和内标线的净强度比对分析元素的浓度作图，建立标准曲线实现定量分析。

### 散射内标法

散射内标法是用样品散射的初级辐射（散射背景或散射靶线）作为内标，以分析元素的谱线强度或净强度与散射靶线或背景的强度或净强度比与分析元素浓度拟合建立校准曲线，补偿基体的吸收效应、颗粒度、密度、样品表面状态等差异的影响。

### 增量法

没有标样时也可利用增量法。即在未知样品中添加一定量的分析元素或含分析元素的物质，根据含量与 X 射线荧光强度变化求得分析值。

### 基体稀释法

基体稀释法。所有样品的基体被稀释成一种组合物，使得基体的作用是由稀释剂而不是基体决定的。如通过酸碱溶解或熔剂熔融，使试样和标样都成为一种理想的均匀体。

### 薄膜法

薄膜方法。样品制造得很薄，吸收增强效应基本消失。

### 数学校正法

以数学解析方法校正基体的吸收增强效应，实现分析线强度与元素浓度准确换算的方法称为数

学校正法。其中包括影响系数校正法和基本参数法。

影响系数校正法为：吸收增强效应在数学上通过使用存在的每个元素的影响系数来校正。基于的理论是，特定波长的 XRF 强度在某种程度上受样品中的每个元素的影响。其又可分为经验系数法和理论影响系数法。

### 经验系数法

经验系数法无需数学证明，即可确定分析线强度受样品基体的影响。经验系数法使用的影响系数是依据一组标准样品的分析线强度和已知的浓度数据，通过多元线性回归的统计方法计算获得。其校正效果依赖于标准样品的数量、质量及其代表性。常用的模型有：

- ①Lachance-Trail 模型 (LT)，② Rasberry-Heinrich 模型 (RH)，③Claisse-Quintin 模型 (CQ)，④Lachance 模型 (COLA)，⑤Rousseau 模型，⑥de Jongh 模型 (DJ)，⑦Broll & Tertian 模型 (BT)。

### 理论影响系数法

理论系数校正方法是通过理论参数方程获得校正系数（理论影响系数）并辅之以少量标样进行仪器校准的方法。这种方法兼有经验系数法和基本参数法的优点。计算的理论影响系数具有明确的物理意义。可以在不同仪器间转移使用。

### 基本参数法

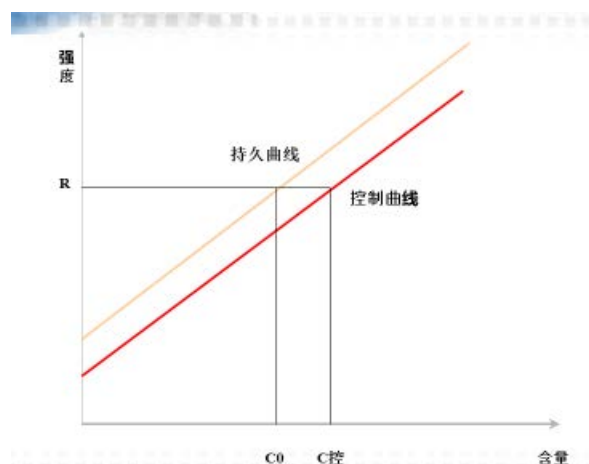
基本参数法 (FP 法) 是依据样品组分的近似假设，用初级辐射光谱分布、质量衰减系数、荧光产额、吸收陡变比及仪器几何因子等基本物理常数组成的基本参数方程计算荧光理论强度，通过数学运算，使分析线的理论强度与测量强度达到一致，最终获得样品的真实成分。

### 标准化 (漂移校正)

分析仪器因时间变化、计数器老化、X 光管老化等引起工作曲线的偏离称为漂移。

用高低标样或高号标样的测定强度与标准强度比较，再利用数学方法将测定的强度修正到标准强度的过程叫做标准化。

- ①用接近上限和下限的两个标准试样标准化叫做两点标准化。
- ②用接近上限的一个标准试样标准化称做一点标准化
- ③标准化样品必须均匀并能得到稳定的谱线强度比



## 控制试样法

在实际工作中，由于分析试样和标准试样的差异，常使分析结果出现系统偏差，往往使用一个与分析试样的状态一致的控制试样来确保分析结果。

控样实际是一个标样，应满足：

- ①控样的含量与分析试样的尽可能一致；
- ②控样与试样的冶金物理过程一致；
- ③控制试样含量准确、成分均匀、无缺陷。

在日常分析时，将控制样与试样在相同的条件下进行分析，通过点(R 控,C 控)作原曲线的平行线，这就是控样法的校准曲线。

## 样品的制备及样品

### 样品的制备及样品与标样的一致性

荧光分析中标样与分析样品的一致性是影响分析结果的重要因素。有时甚至将一致性放在最重要的地位。最好使两者具有：相似的组成、相似的状态、相同的加工方式、相似的大小。

### 理想待测试样应满足的条件：

- ①有足够的代表性（因为荧光分析样品的有效厚度一般只有 10 ~ 100 $\mu$ m）；
- ②试样均匀；
- ③表面平整、光洁、无裂纹；
- ④试样在 X 射线照射及真空条件下应该稳定、不变型、不引起化学变化；
- ⑤组织结构一致。

### 样品的基本展示形态：

- ①固体：铸块类；板、陶瓷、玻璃类；橡皮、木材、纸类；
- ②小零件类；
- ③粉末及压块；
- ④液体和溶液；
- ⑤支撑式样品：薄膜和镀层；
- ⑥熔融产物。

### 常用的制样方法

- ①金属块状样品和其它块状材料：

浇铸---切割---磨光或抛光或车制。

要求：a 块状大小合适，b 有合适的平面且平整、光洁、无裂纹、无气孔，c 表面干净无污染

- ②粉末样品压片法：

一些脆性材料, 如矿石、水泥、陶瓷、耐火材料、渣、部分合金可以制成粉末样品。一般是以粒度 200 目以上为平均指标。研磨可以减少由于颗粒尺寸而引起的散射影响, 还可确保测量更具代表性。一般疏松样品不易成块, 压片成型时可以加入 10-15% 的粘结剂, 如甲基或乙基纤维素, 淀粉, 硼酸等。压片将更多的样品压入分析区域, 并确保均匀的密度和更好的再现性。

③粉末样品熔融法:

一些基体复杂, 矿物效应严重不能采用压片法的可考虑熔融。

熔融一般使用 5% 黄金 95% 铂金的坩埚, 溶剂与粉体质量比一般为 10: 1, 常用溶剂为  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (熔点  $930^\circ\text{C}$ )、 $\text{LiBO}_2$  (熔点  $850^\circ\text{C}$ ), 常用的脱模剂为  $\text{NaBr}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{NH}_4\text{I}$ 、 $\text{NH}_4\text{Br}$ 。

样品类型	制备方法	1	2	3	4	5	6	7	8
块状样品	砂轮机 and 皮带抛光机								
	车床 and 铣床								
粉末样品	粉末法								
	熔融法								
液体样品	液体法								
	滤纸法								
	点滴法								
	沉淀分离法								
	离子交换法								
钢铁工业									
有色金属工业									
炉渣、烧结物等									
铁合金									
贵金属									
玻璃									
水泥									
陶瓷									
催化剂									
橡胶, 有机材料									
油料, 石油等									
环境样品 (粉尘、水、土壤)									
矿石、岩石、沙石等									
组织									
植物									
涂料									
食品、医药等									

# 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