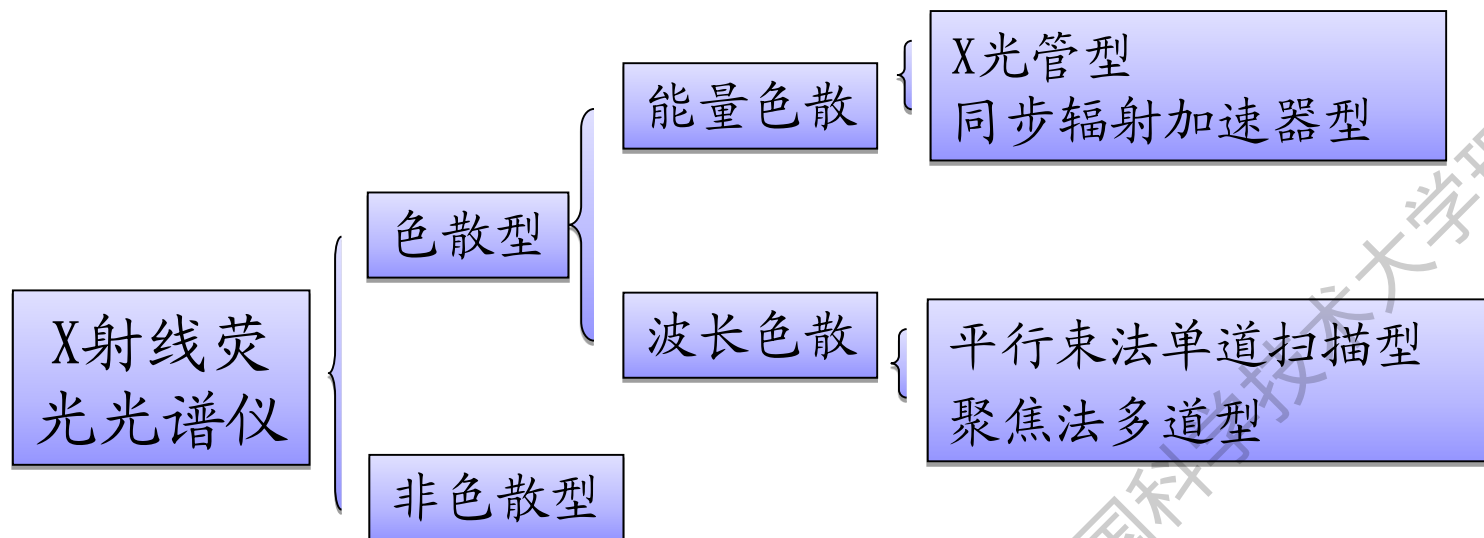


第二节 X射线荧光光谱仪的类型和构造

6.2.1 X射线荧光光谱仪的类型

X射线荧光光谱仪有两种基本类型：

波长色散
能量色散

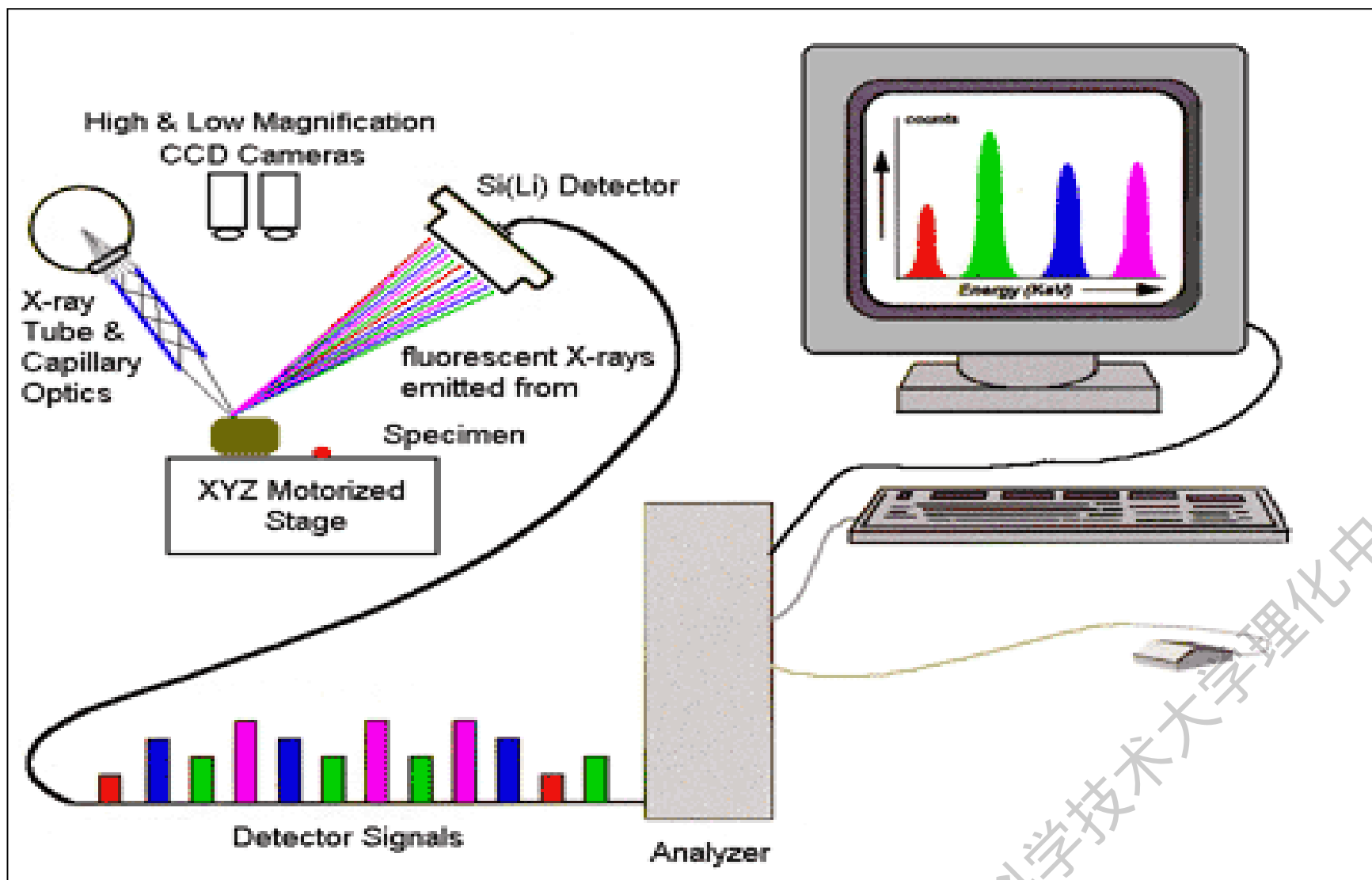


中国科学院大学理化中心

1. 能量色散型X射线荧光光谱

能量色散是根据特征X射线光子的能量来鉴别元素的。

能量色散样品受激产生的X射线荧光，经狭缝被Si(Li)探测器检测，通过前置放大器、放大线路将信号放大，再经过多道分析器色散，输入计算机获得样品的X射线荧光光谱；然后由定量分析程序计算出样品中各元素的含量。



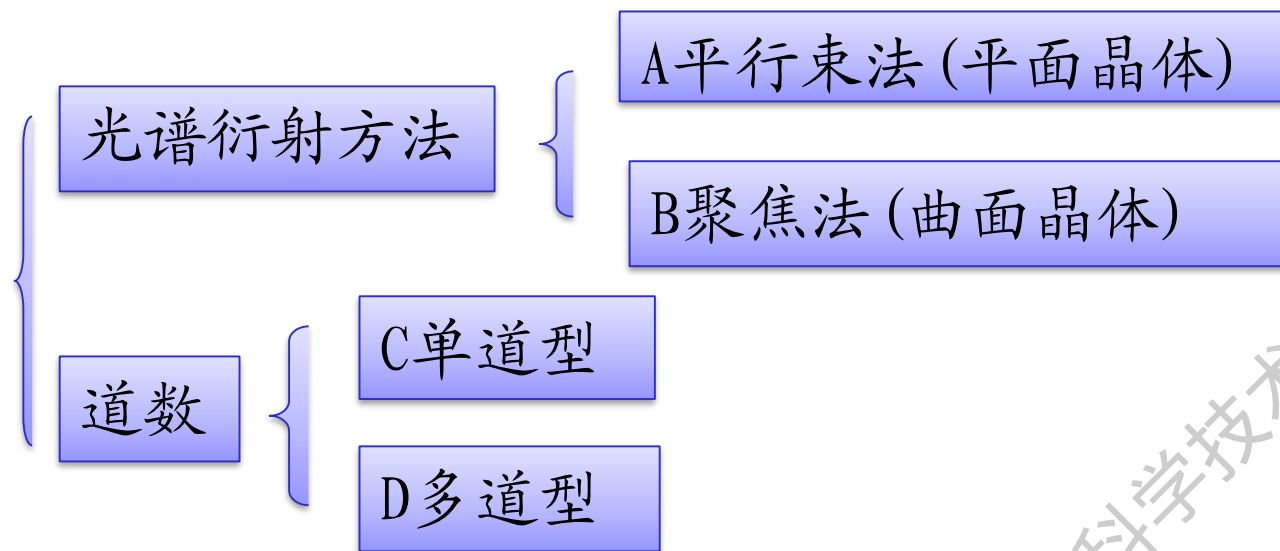
中国科学技术大学理化中心

- 能量色散型X射线荧光光谱仪结构、原理及使用上都比较简单，仪器分辨率较差。例如扫描电镜和透射电镜中用到的EDS，也可以认为是一种能量色散型X射线荧光光谱仪。本课程我们不做过多讲解能量色散型X射线荧光光谱仪，主要讲解波长色散型X射线荧光光谱仪。

2. 波长色散型X射线荧光光谱仪

其分析原理是根据当样品中元素的原子受到高能X射线照射时，发射出具有特征的X射线谱的波长和强度来分别鉴定元素种类及测定其含量，而与激发X射线的能量无关。

按二次X射线分光方法和光路道数分为：



中国科学技术大学理化中心

波长色散型的仪器有两类：

- i . 为平行束法单道扫描型X射线荧光光谱仪
- ii . 为聚焦型多道X射线荧光光谱仪。

1) 平行束法： 样品中发射出来的X射线通过狭缝成平行光束，经过平面分光晶体分离光谱。分光晶体和探测器在测角器上分别以 θ 和 2θ 的转速转动。这样每一条特征X射线的衍射角就被测出。

图6—6给出了平行束法分光系统图。

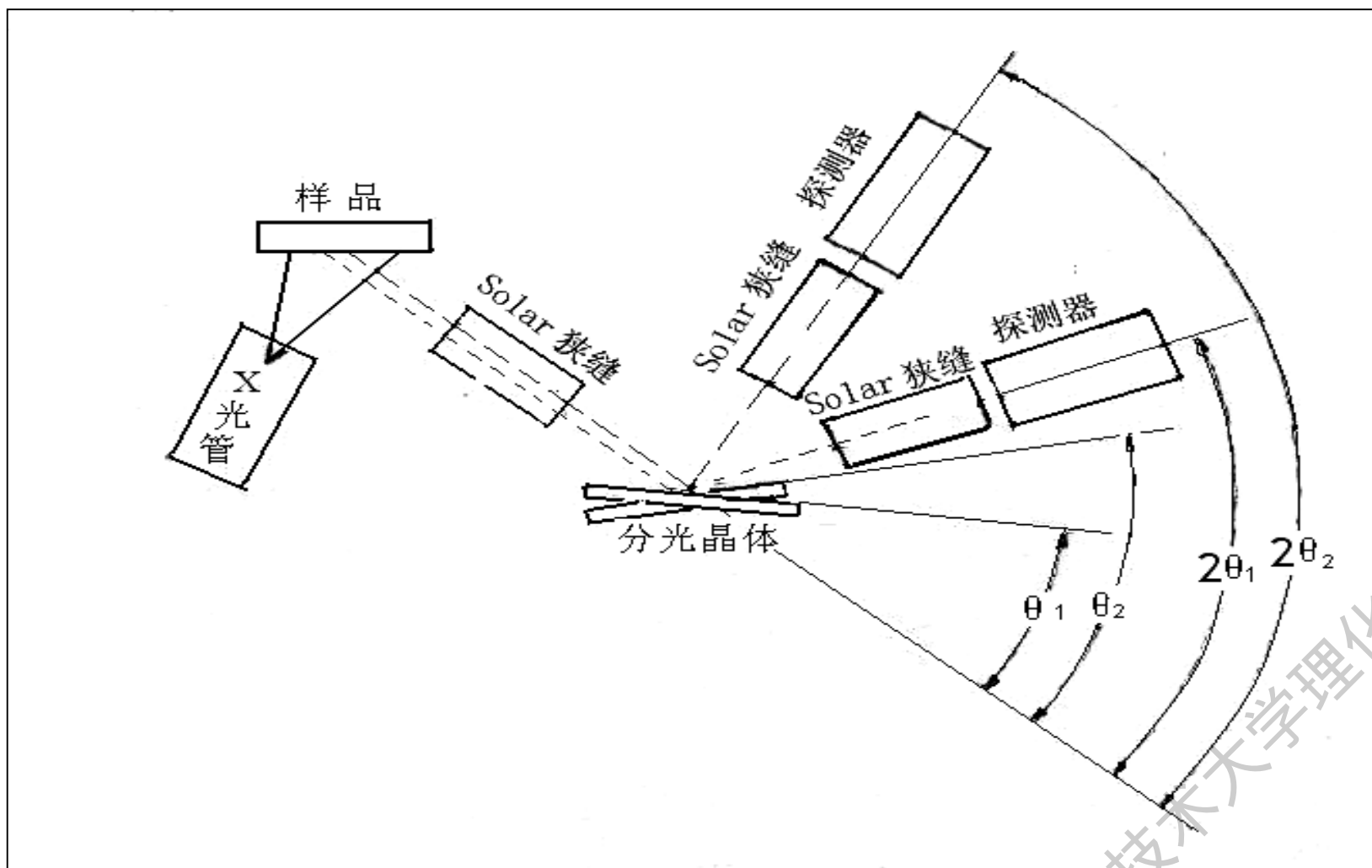


图6—6 平行束法分光系统

2) 聚焦法：在聚焦法中，从窄的第一狭缝出来的X射线，通过**弯曲晶体**分离光谱，被分离的X射线经过第二狭缝进入探测器。第一狭缝、分光晶体和第二狭缝（必须满足罗兰聚焦条件和布拉格衍射条件）安装在同一个罗兰聚焦圆上。这样可获得最大强度的X射线，并且分辨率高。图6-7给出了聚焦法分光系统图。

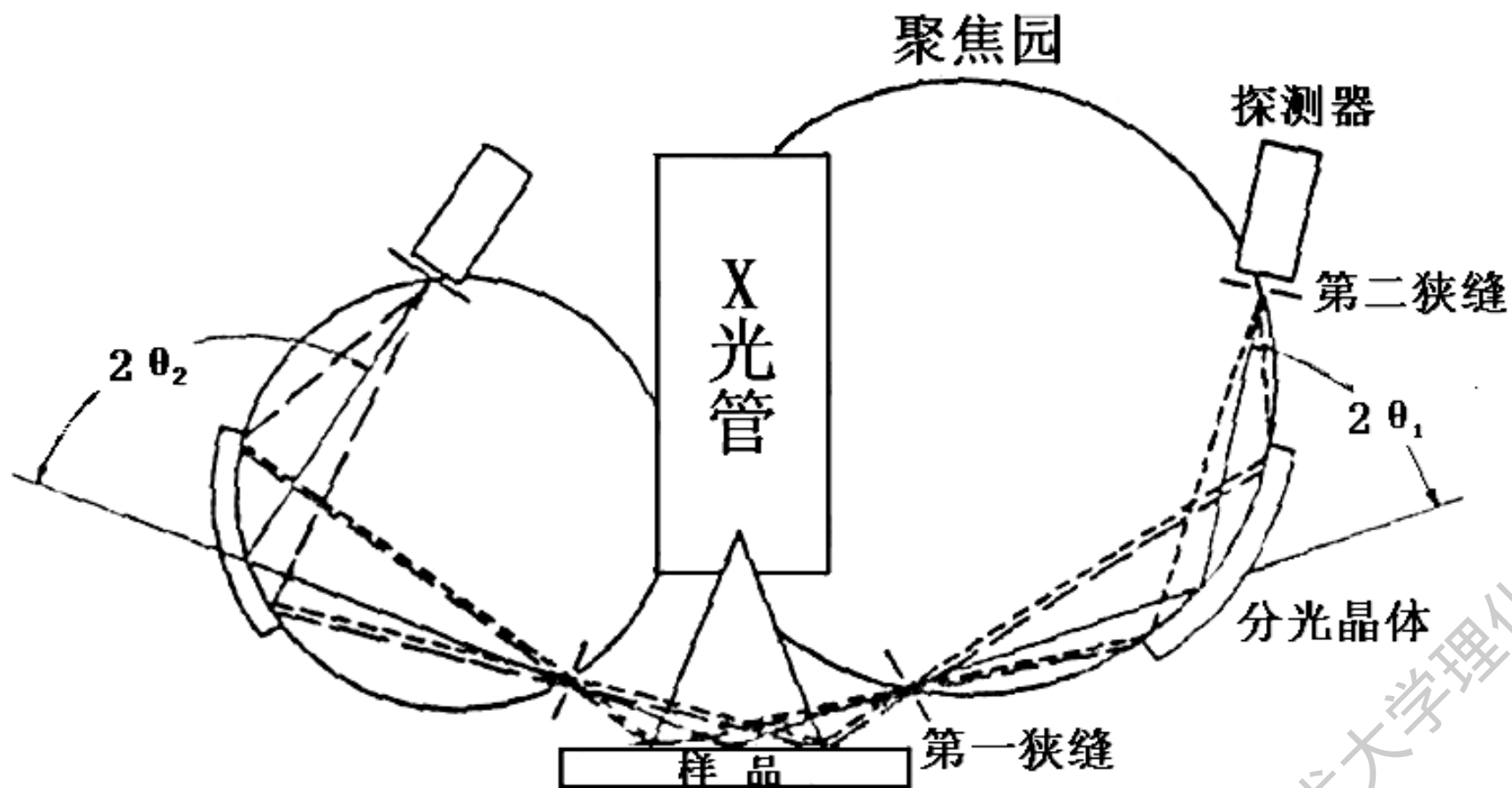
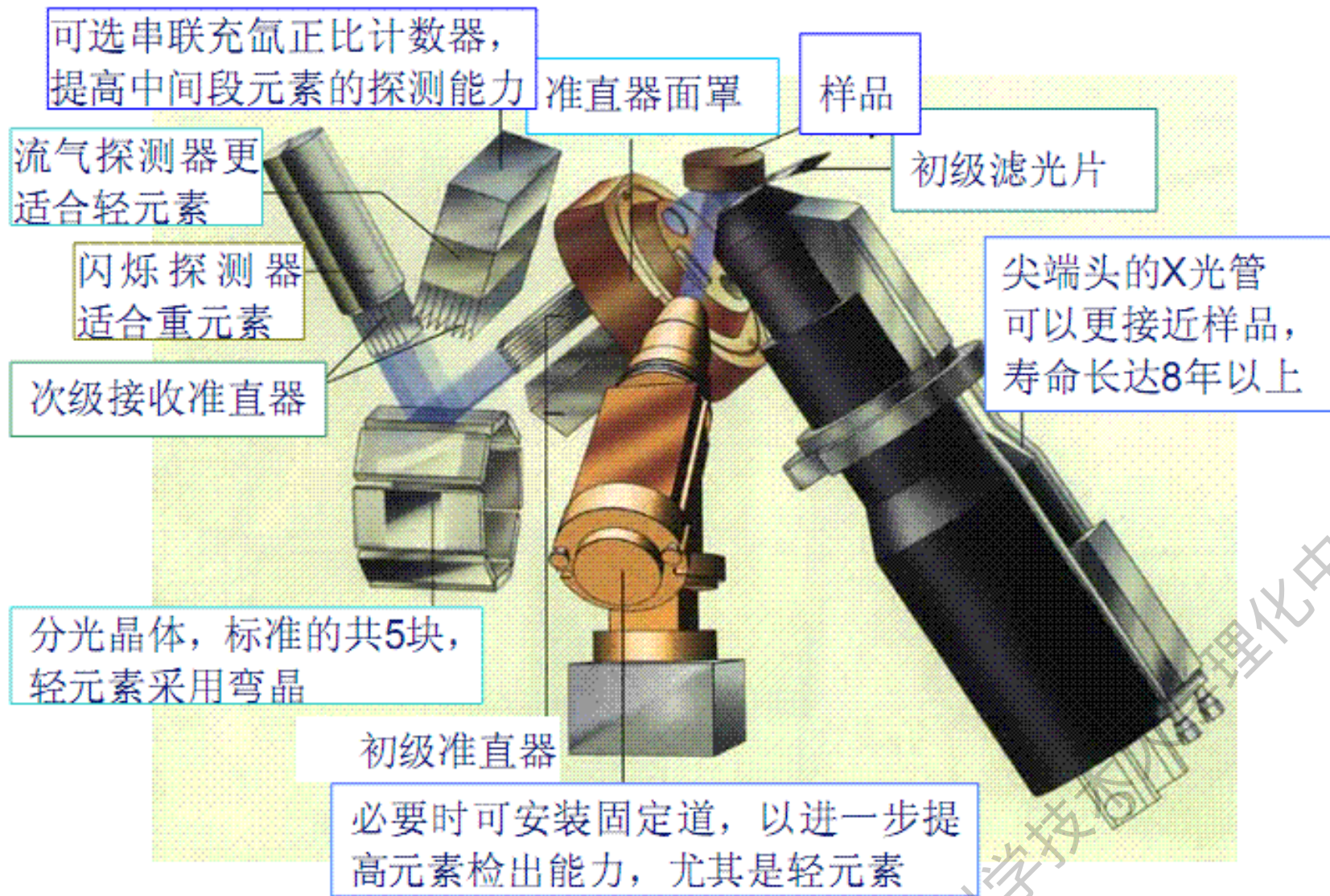


图6—7 聚焦法分光系统

中国科学技术大学理化中心



波长色散型X射线荧光光谱仪结构图

3) **单道型**：单道型X射线荧光光谱仪一般有二个探测器。分别用来测量重元素和轻元素；有4到10块分光晶体，根据被测元素选择其中一块晶体；只有一个测角器和一个计算记录器，每次只能测一个元素。单道型X射线荧光光谱仪已经趋于淘汰，目前所使用的基本都是多道型X射线荧光光谱仪。

图6—8是一个平行束法单道扫描型X射线荧光光谱仪的示意图。

中国科学技术大学理化中心

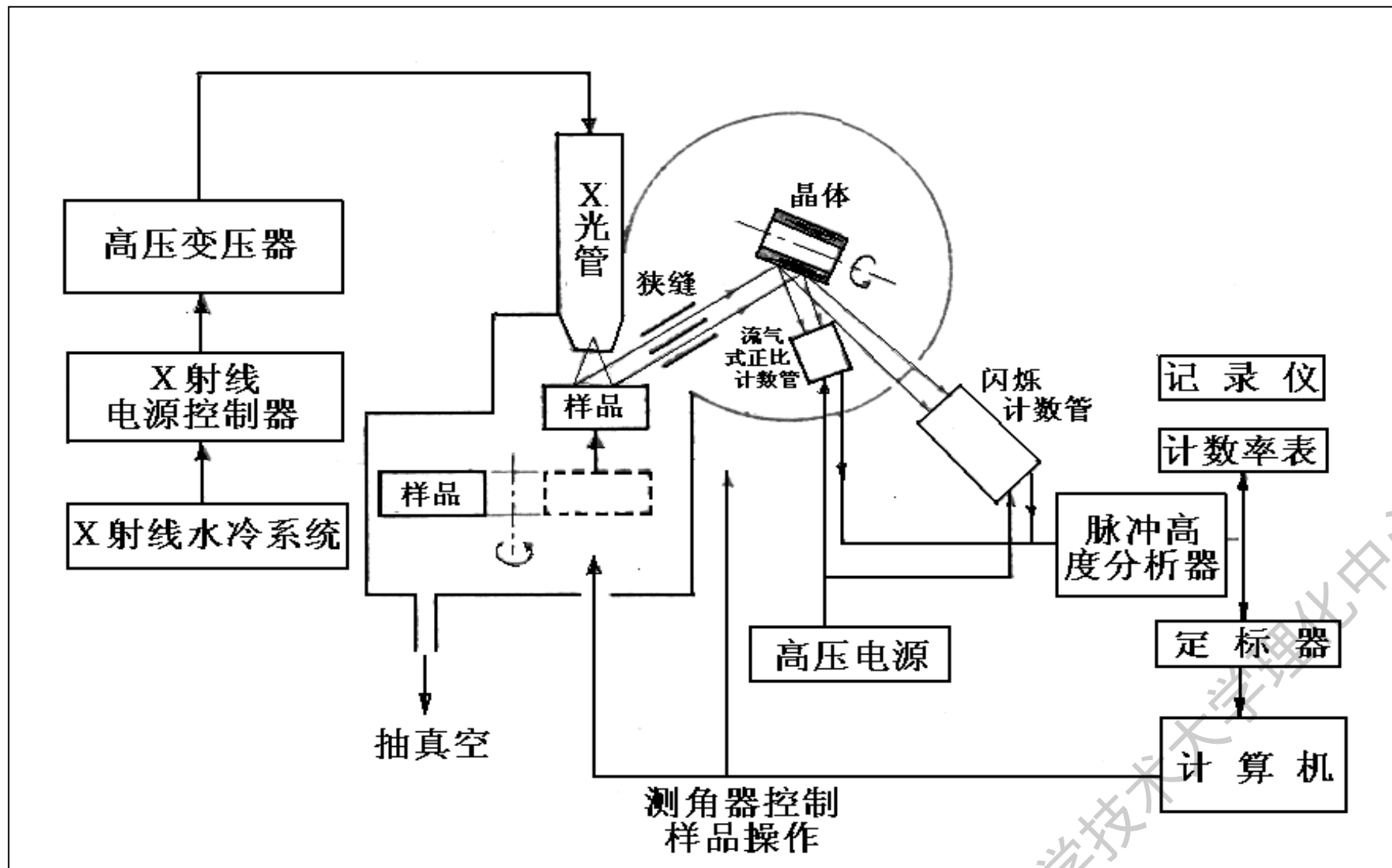


图6—8 平行束法单道扫描型X射线荧光光谱仪示意图

4) 多道型： 多道型X射线荧光光谱仪基本上相当于许多单道型的光谱仪构成的，每个通道都有自己的狭缝、晶体、探测器、计数记录器。定量测试时，每个通道都能测量一个元素。一般目前使用的多道型X射线荧光光谱仪都含有4-5个通道。

图6—9是一个聚焦法多道型X射线荧光光谱的示意图。

中国科学技术大学理化中心

仪器的X射线分光部分

仪器的输出控制部分

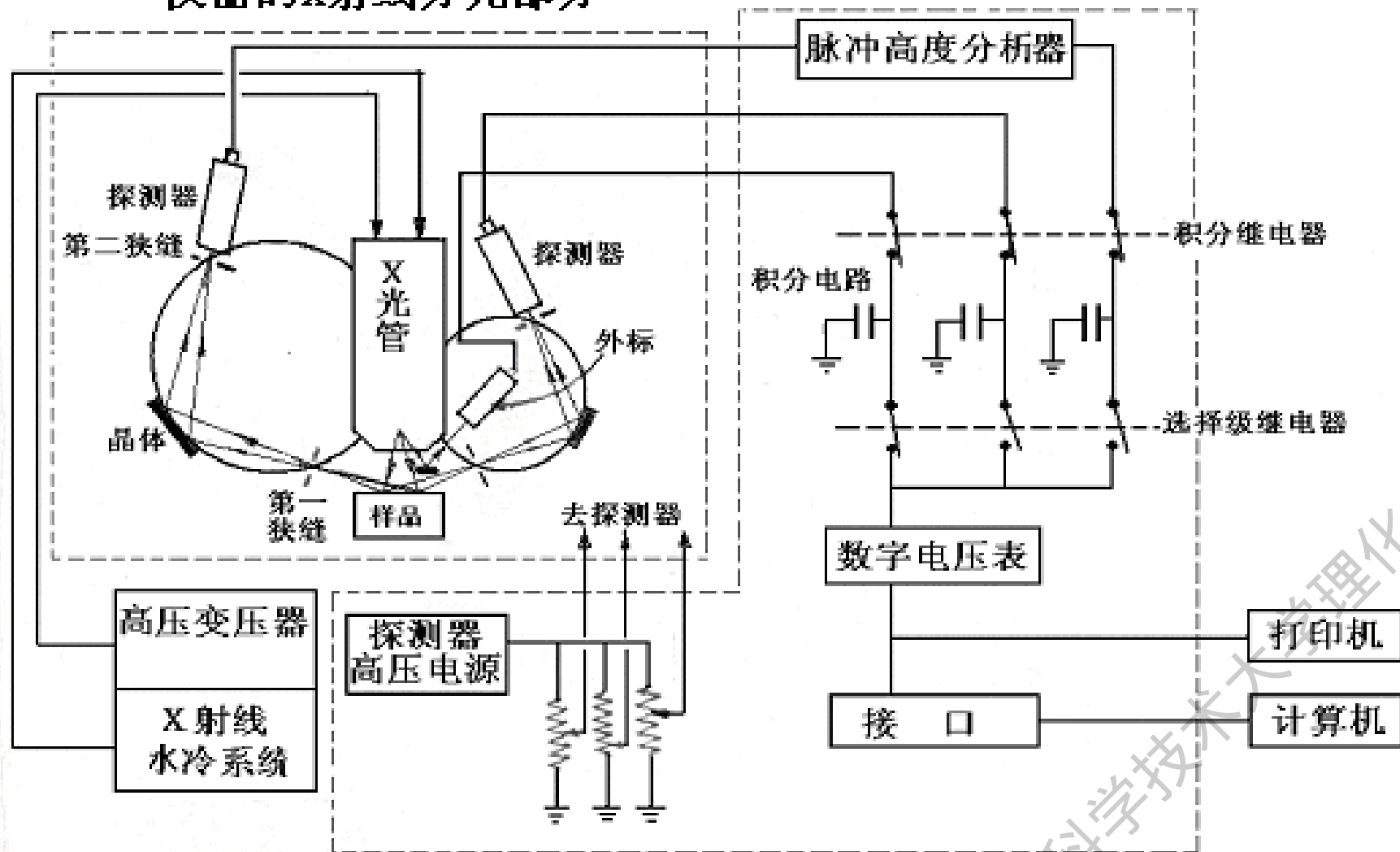
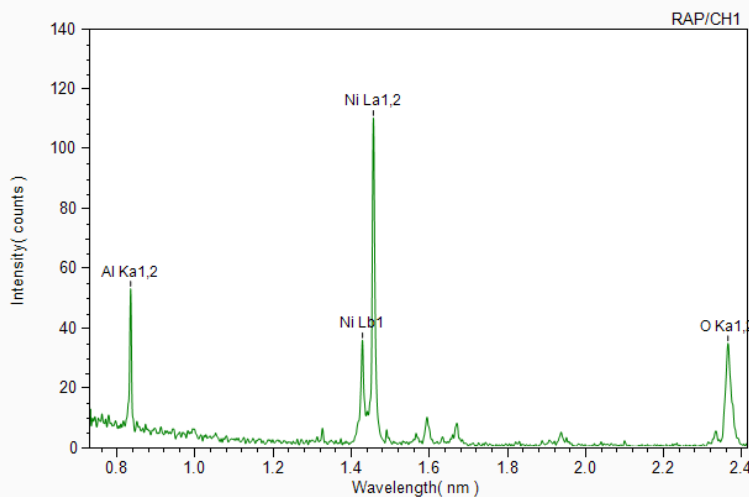
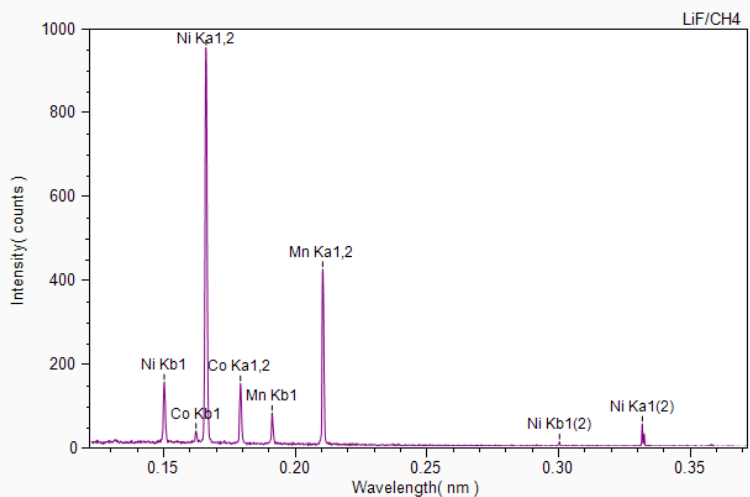


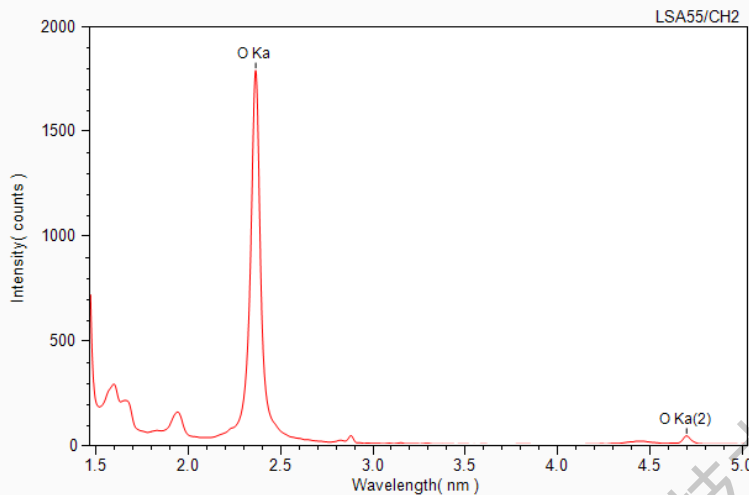
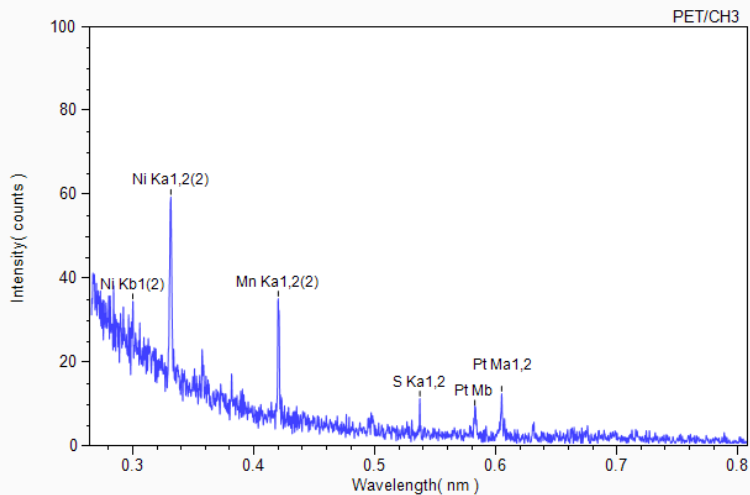
图6—9 聚焦法多道型X射线荧光光谱仪示意图



[Identification Result]
 Class1 : O, Mn, Co, Ni
 Class2 :
 Class3 : Al, S, Pt

Quantitative Correction Method : ZAF4

No.	Element	K-ratio	Mass%
1	O	0.34914	40.07
2	Al	0.00290	0.41
3	S	0.00161	0.16
4	Mn	0.15642	13.51
5	Co	0.05762	5.54
6	Ni	0.42168	39.11
7	Pt	0.01063	1.20
			100.00



上图就是典型的全聚焦型多道XRF定性谱图，4块分光晶体能进行全元素（Be~U）定性。然后根据元素的主峰净峰高，可以计算元素的含量。

6.2.2 波长色散型X-射线荧光光谱仪的构造

通常的波长色散型X射线荧光光谱仪是由三大部分组成：

- ①X射线发生器，
- ②分光系统
- ③测量记录系统。

但每一部分都另有一些部件构成（见表6-4）。
正确选择测量条件可以得到精确而可靠的分析结果。

中国科学技术大学理化中心

表6—4 波长色散型X射线荧光光谱仪的构造

X射线发生器	分 光 系 统	测量记录系统
A、X光管 B、X射线电源控制器 C、高压电源 D、X光管冷却装置	A、测角器 B、狭缝系统 C、分光晶体 D、探测器 E、样品室	A、脉冲高度分析器 B、定标/定时器 C、记录系统 D、计数管高压电源 E、数据处理机

中国科学技术大学理化中心

下面介绍一下仪器的一些重要部件。

1) X光管：X光管是一种应用最广泛的X射线源。X射线

荧光光谱仪上使用的是封闭式的X光管，它具有如下特点：

A、输出功率高，通过提高功率、减少靶到窗口距离、使用薄的铍窗来实现，通常XRF分析范围在0.7~40Kev，

电压就是1~50KV；

B、输出强度恒定，长期漂移保持在0.2%~0.05%

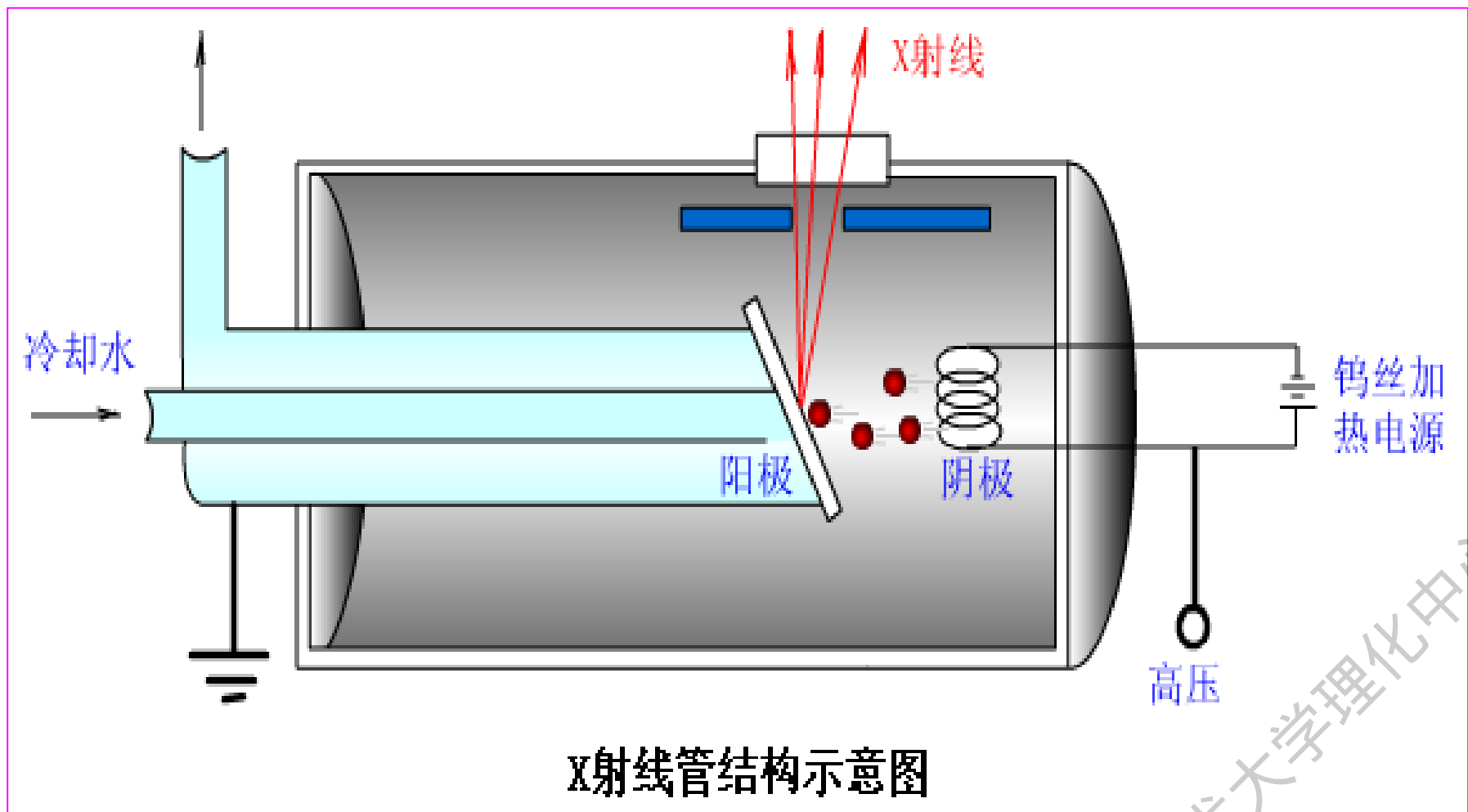
C、操作温度低；

D、靶材有较高的纯度，靶材的原子序数越低，以特征谱线激发为主；

E、使用寿命长。

封闭式的X光管有负高压工作的侧窗型和正高压工作的端窗型两种管。

(1) 侧窗型X射线管。它的窗口位于管头的侧面，结构比较简单，采用负高压工作，阳极与地同电位。它只需用一般自来水或空气直接冷却阳极靶就可以了。因此使用比较方便，安全可靠且价格低。缺点是管子的窗口由于吸收反向散射电子，所以铍窗厚度较大，通常达 $300\ \mu\text{m}$ ，对测定轻元素不利。



X射线管结构示意图

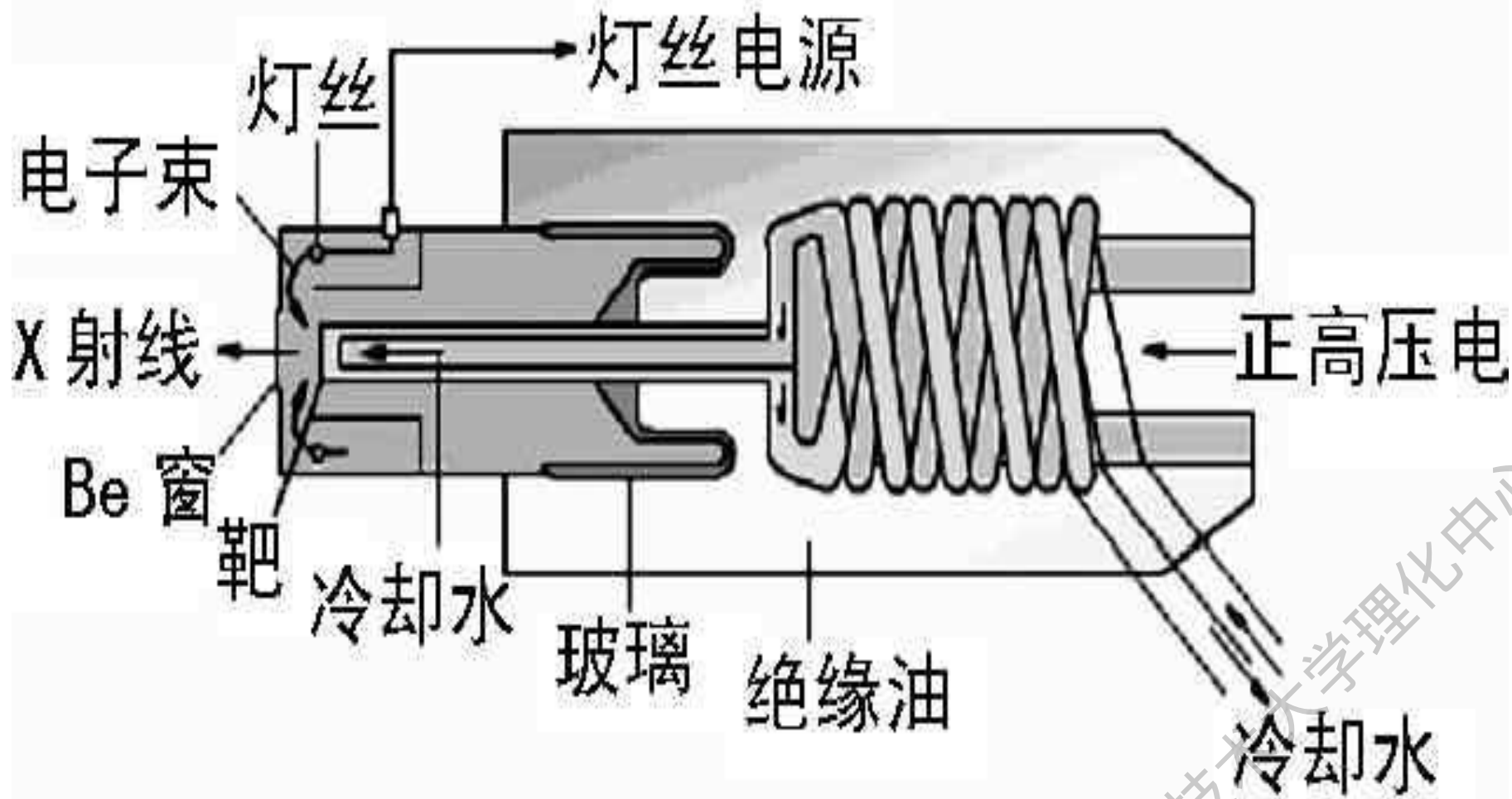
高速电子撞击使阳极元素的内层电子激发；产生X射线辐射。

侧窗型X 射线管结构示意图

中国科学院大学理化中心

(2) 端窗型X射线管。它的窗口位于管头的顶部，是应用比较广泛的一种。因为它可以有效地利用空间位置。能安装多达30个波道的光路。为了兼顾长短波长的激发效率，通常选用铯靶。由于窗口不吸收反向散射电子，铍窗厚度可薄到 $125\mu\text{m}$ ，这就大大提高了对长波辐射的透射率，非常有利于对轻元素的激发。这种管子由于采用正高压工作，阳极必须与地隔离。直接冷却阳极靶的水路必须采用去离子水（ $5\sim 10\times 10^5\mu\text{s}/\text{cm}$ ）循环冷却，因此，这类管子结构比较复杂，价格亦比较贵。

中国科学技术大学理学院



端窗型X射线管结构示意图

X光管发射出来的连续谱和靶材的特征谱都可用来激发二次X射线，在这些光谱中仅波长比样品中被测元素某谱系吸收边波长短的X射线才能激发该谱系的特征X射线。如果靶线靠近吸收限短波一侧并很强，则该靶线在激发过程中起主要作用。否则连续谱激发起主要作用。

从样品中产生的二次X射线光子数 (I_F) 与X光管发射出的初级X射线到达样品上的光子数 (I_P) 的比值叫做X射线荧光激发效率 $E_{\lambda Z}$ 。

$$E_{\lambda Z} = I_F / I_P \quad (6-34)$$

图6-10和6-11说明，波长比吸收限波长短，而且越接近吸收限的X射线进行激发最有效。

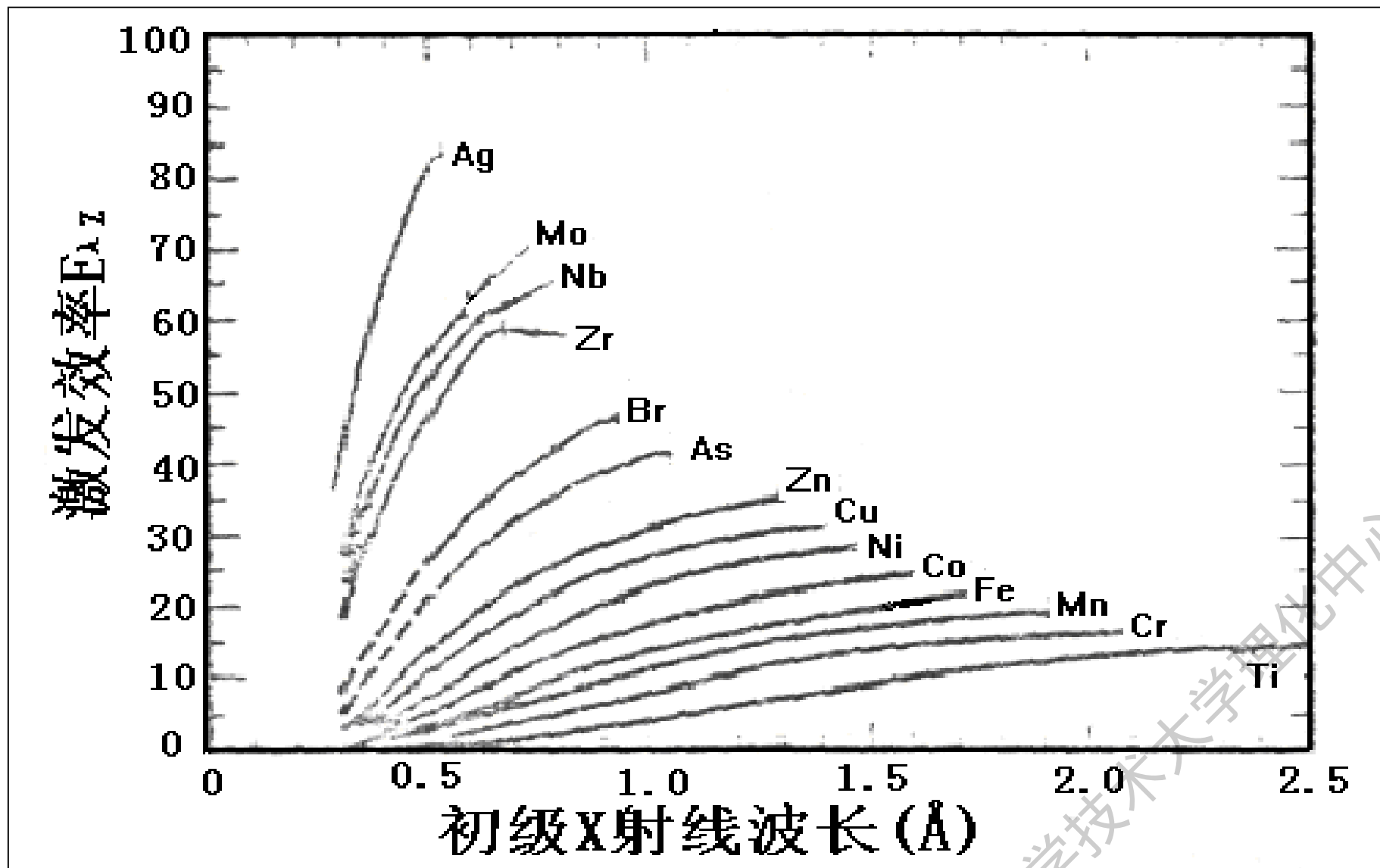


图6—10 重元素K系X射线荧光激发效

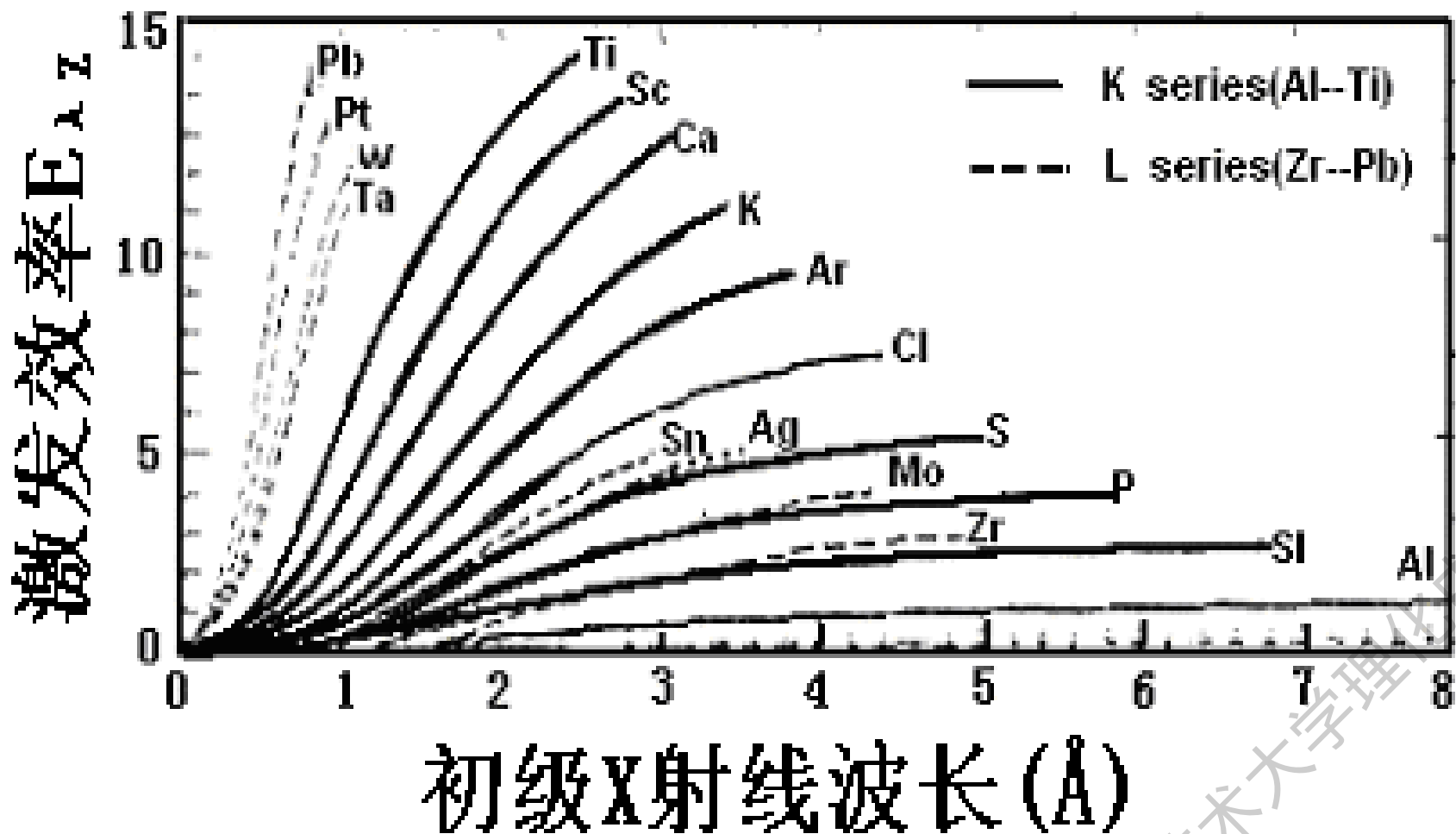


图6—11 轻元素K系X射线荧光激发效率

关于X光管发射出来的X射线强度分布，也有表可查，大部分表的数值是实际测量得到的。

靶材有Rh、W、Mo、Cr、Sc、Ag、Pt和Au等，常用的是Rh、W、Pt、Cr靶。表6—6给出了W、Pt、Cr和Rh靶的X光管用途和特征，表6—7是实际使用时强度比较。

表6—6 W、Pt、Cr和Rh靶的X光管用途和特征

靶	用途	特征
W	用于重元素	1.48Å的 $W L_{\alpha 1}$ 特征线和连续谱用来有效地激发重元素。
Pt	用于重元素	仅有少量的不纯杂质谱线，用于分析W、Cu的微量成分。
Cr	用于轻元素	2.29 Å的 $Cr K_{\alpha}$ 线提高了轻元素分析的灵敏度，与W靶相比，轻元素的谱线强度是2倍，而重元素的谱线强度是1/4。
Rh	用于重元素和轻元素	0.61Å的 $Rh K_{\alpha}$ 线用于激发重元素，而4.60Å的 $Rh L_{\alpha 1}$ 线用于激发轻元素。

表6—7 Cr、Rh和W靶的强度计数比较

	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Mo	Sn
Cr/W	2.50	2.39	2.40	2.70	2.10	2.16	1.80	--	--	0.23	--	0.41	--
Rh/Cr	--	--	1.16	--	1.11	--	--	0.18	2.16	--	2.00	4.22	1.73

中国科学技术大学理化中心

2) **分光晶体**：波长色散X射线荧光光谱分析是根据特征谱线的波长来鉴别元素的。从样品中发射出来的X射线荧光光谱中不同元素的K、L等谱系的谱线混在一起，必须分开才能鉴别。利用单晶的衍射性能，根据布拉格公式可以将X射线荧光按波长顺序分开来，这种利用晶体的衍射性进行X射线分光的方法叫做晶体色散法，所使用的晶体叫做分光晶体，也叫分析晶体。

中国科学技术大学

所用的分光晶体应具有四个特性：

A、适合于所需要测量的分析线的波长范围； $2d > \lambda$ ，并且衍射强度大，峰背比高；

B、分辨率高，即具有较高的色散率和窄的衍射峰宽度；

C、不产生异常反射线，不产生晶体荧光，不含干扰元素；

D、稳定性好，要求温度系数小，对水蒸气、空气、X射线中曝光时的稳定性要好；机械性能良好。

晶体的分辨率就是它分开或辨别波长几乎相等(接近)的两条谱线的能力, 分辨率同时受到两个因素的影响: **角色散** $\Delta\theta / \Delta\lambda$, 即两条波长差为 $\Delta\lambda$ 光谱线 2θ 角分开的程度, $\Delta\theta / \Delta\lambda$ 越大分辨率越高; 和**发散度**即衍射线的 2θ 宽度, 一般用衍射峰的半高宽**B**(即衍射峰半高处的宽度)来表示, **B**越小, 分辨率越高。

角色散可从布拉格衍射公式的微分形式得到:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (6-32)$$

两边微分 $2d\cos\theta \cdot d\theta = n \cdot d\lambda$

得:
$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{2d\cos\theta} = \frac{n}{\sqrt{4d^2 - n^2\lambda^2}} \quad (6-43)$$

$n=1$ 时
$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{1}{2d\cos\theta} = \frac{1}{\sqrt{4d^2 - \lambda^2}}$$

从式(6—43)可知, 随 d 减小或 θ 角增大分辨率提高, 晶体的 $2d$ 必须大于 λ , 当 $2d$ 稍大于 λ 时分辨率最好, 当 n 变大时, $d\theta / d\lambda$ 也变大, 故选用高次衍射线也能提高分辨率, 但高次线强度会较弱。

晶体的发散度B与准直器和晶体本身结构性质有关。如要使两条谱线分辨开，根据瑞利判别原理，这两条谱线峰处的 2θ 角之差大于或等于两个峰的半高宽之和时才能算分辨，即 $\Delta 2\theta = 2B$ 或 $\Delta\theta = B$ 。代入式(6-43)，得

$$\frac{B}{\Delta\lambda} = \frac{n}{2d\cos\theta}$$

$$\therefore \Delta\lambda = 2dB\cos\theta/n \quad (6-44)$$

式(6-44)的意思是晶体的发散度为B时，两条谱线的波长差 $\Delta\lambda$ 大于或等于 $2dB\cos\theta/n$ 时，此两条谱线才能分开，小于就不能分开。

在分析中，根据分析的要求来合适地选择晶体。表6-8给出了一些常用的分光晶体。

表6—8 常用的分光晶体

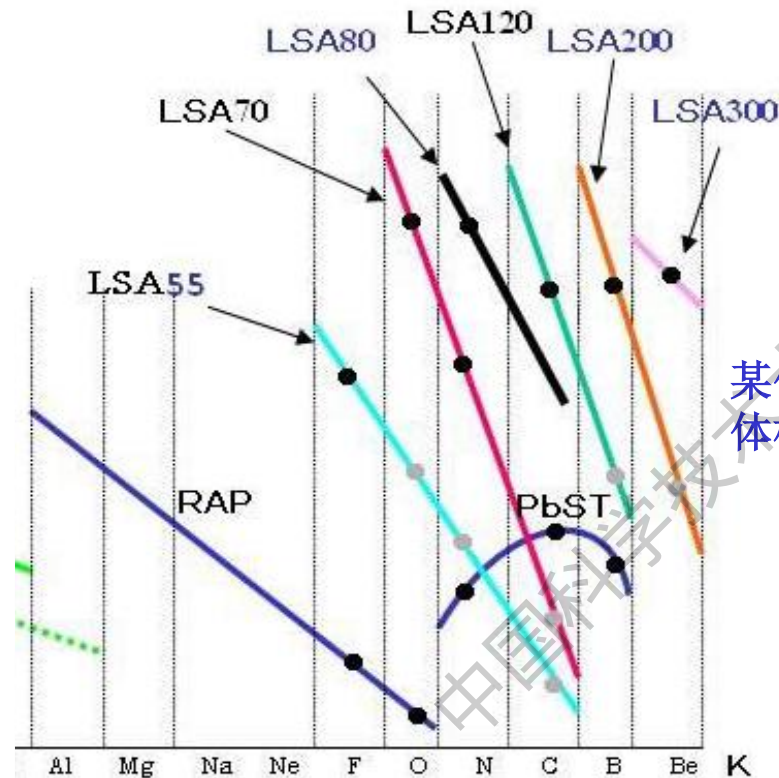
分光晶体	衍射面	2 d (Å)	测量范围 (原子序数)	特 点
黄 玉	(303)	2.712	大于23V	X射线反射比LiF低, 但峰的分 离较好。
LiF	(200)	4.0267	大于19K	X射线反射强, 用于重元素
NaCl	(200)	5.649	大于16S	X射线反射对S特别强
Ge	(111)	6.532	大于15P	晶体形状是菱形的, 对P、S 反射强, 可消除高次衍射线
PET(a)	(002)	8.742	大于13Al	对Al、Si反射强
EDDT(b)	(020)	8.808	大于13Al	一般用于轻元素, Al和Si
ADP(c)	(101)	10.64	大于12Mg	测Mg用
石 膏	(020)	15.16	大于11Na	测Na用
TAP(d)	(001)	25.75	大于8O	用于轻元素
人工晶体	(001)		Be、B、N、 C、O、F	造价昂贵, 一般一种人工晶体 专测1-2种元素

注: (a)PET 季戊四醇 $C(CH_2OH)_4$ (b)EDDT 酒石酸乙二铵 $C_6H_{14}N_2O_6$
(c)ADP 磷酸二氢铵 $NH_4H_2PO_4$ (d)TAP 邻苯二甲酸氢钾 $TlOOC.C_6H_4.COOH$

F及以下元素（Be、B、C、N、O）称为超轻元素，它们的Ka线的波长很长，根据 $d > \lambda/2$ ，自然界中难以找到能和它们匹配的晶体充当分光晶体。以往超轻元素的检测是个难点，现在随着技术的发展，可以通过人工晶体充当分光晶体，对超轻元素进行检测。

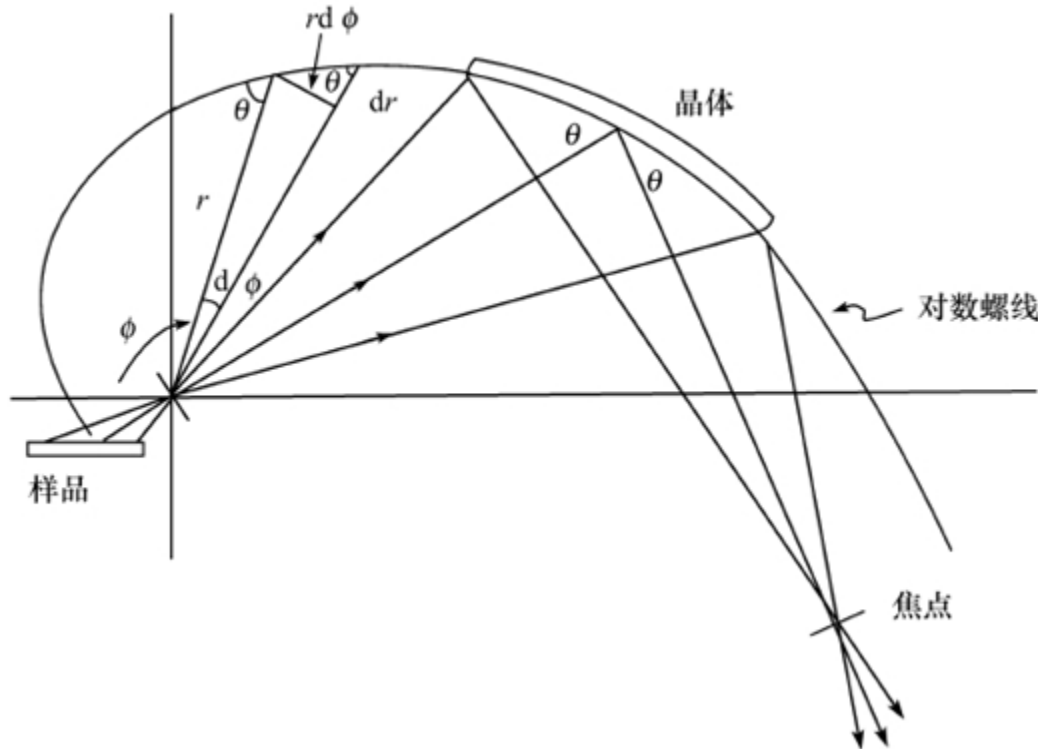
人工晶体全名叫人工多层薄膜晶体，这类晶体是由低原子序数和高原子序数的材料，以纳米级水平的厚度交替沉积在基片上。钨、钼、钛、铌和镍等金属可分别用作重元素层，碳或硅元素作为填充层。碳是非常理想的，因为能形成碳化物而大大降低扩散现象。

LSA55~LSA300都是人工晶体，不同的人工晶体适用范围不同。理化中心配备的人工晶体如下：
LSA55、LSA70、LSA80、LSA120、LSA200共5种。



某仪器6种人工晶体检测能力示意图

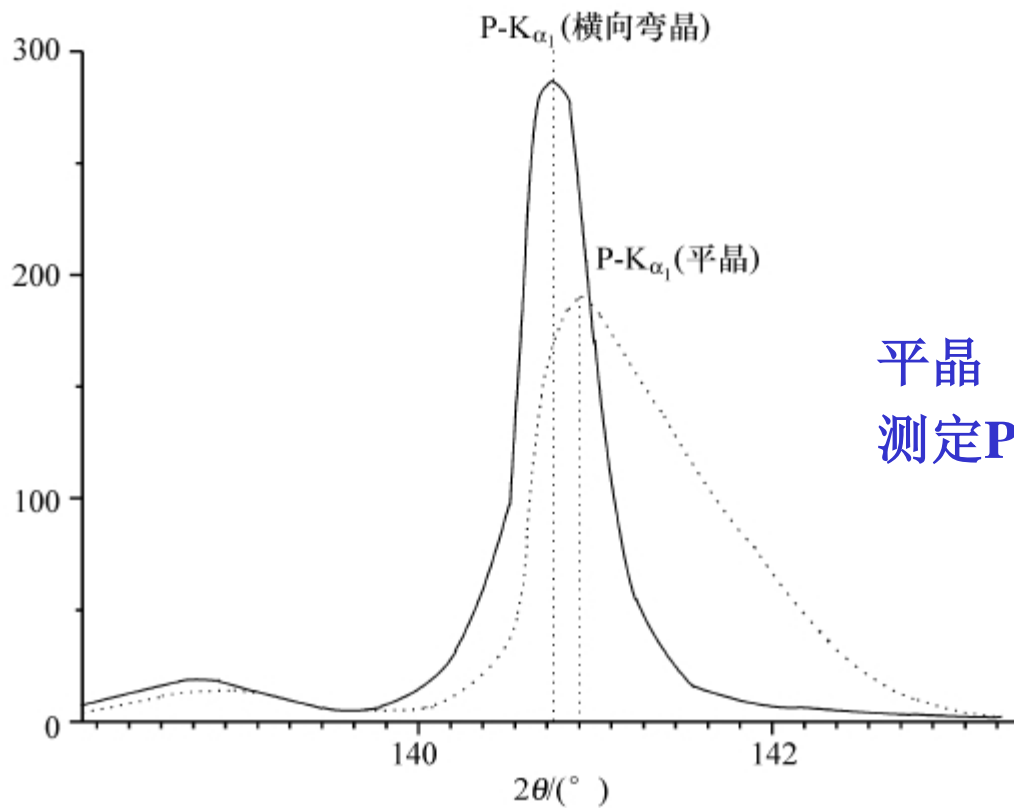
晶体有平面晶体和弯面晶体之分。弯面晶体的曲率允许侧向发散的同一波长谱线，以同样的布拉格角入射到晶面，这样就有更多的同一波长的谱线同时在晶体上受到衍射。而且，这种曲率还允许受衍射的谱线会聚到一条线或一个点上。其结果，由弯面晶体得到的衍射强度将比平面晶体大许多，起到一种“强聚焦”的作用。



对数螺线型弯晶分光原理

中国科学院大学理化中心

在平面晶体色散法中，由样品上每一点发射出来的各种波长的X射线，入射至给定的晶体，每一布拉格角都决定了它所能衍射的波长。由于样品上同一点发射出来，并从其他方向入射到晶面上的同一波长谱线，不符合布拉格定律而不被衍射。



平晶（虚线）和横向弯晶（实线）测定P元素K α 谱线

中国科学技术大学理化中心

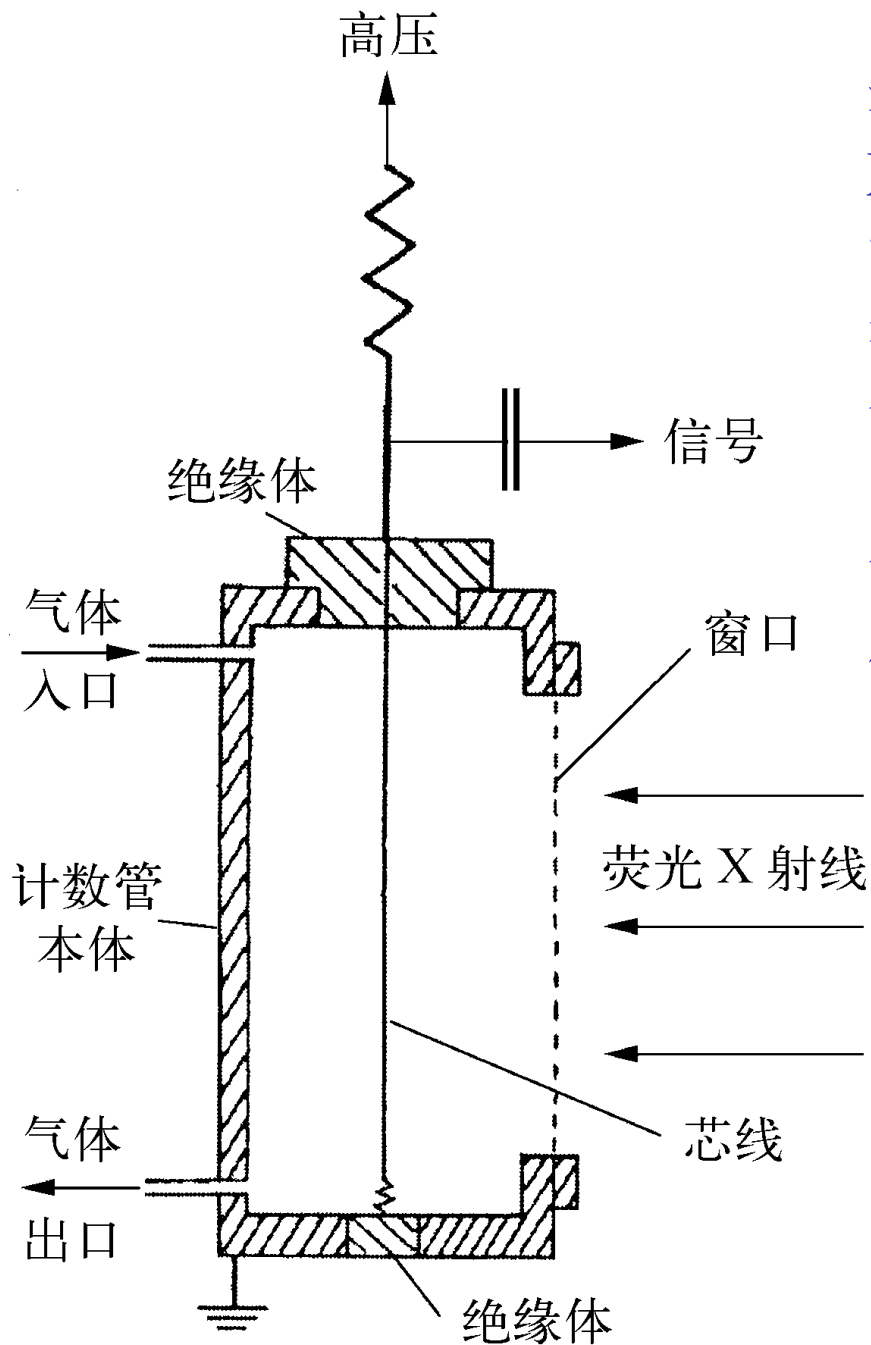
3) 探测器： 探测器实际上是一种能量转化装置，是用来接收X射线通过能量转化(光能转化为电能)变成可探测信号，然后通过电子测量装置进行测量。在入射X射线与探测器活性材料的相互作用下产生电子，由这些光电子形成的电流经电容和电阻产生脉冲电压。脉冲电压的大小与X射线光子的能量成正比。

在X射线荧光光谱仪上，一般波长色散型的仪器用闪烁计数管和流气式正比计数管，能量色散型的仪器用Si(Li)半导体探测器。

(1) 流气式正比计数器 (F-PC)。它主要用来探测波长在 $0.2\sim 1.5\text{nm}$ 的X射线，用于分析轻元素。通常用厚 $2\sim 6\mu\text{m}$ ，并喷镀铝的聚酯膜作窗口材料，充有90%氩+10%甲烷的混合气体。由于窗口如此薄，探测器很容易漏气，故需不断补充新鲜气体，气体的流量一般为 $1.6\sim 3.2\text{ L/min}$ 。

阳极丝（一般为直径为 $25\text{—}100\mu\text{m}$ 金属丝），也叫芯线。X射线光子入射时，跟氩原子作用，夺去其最外层电子，产生氩阳离子。这就是射线的电离作用。由此产生的电子和阳离子叫做离子对。

中国科学技术大学理化中心



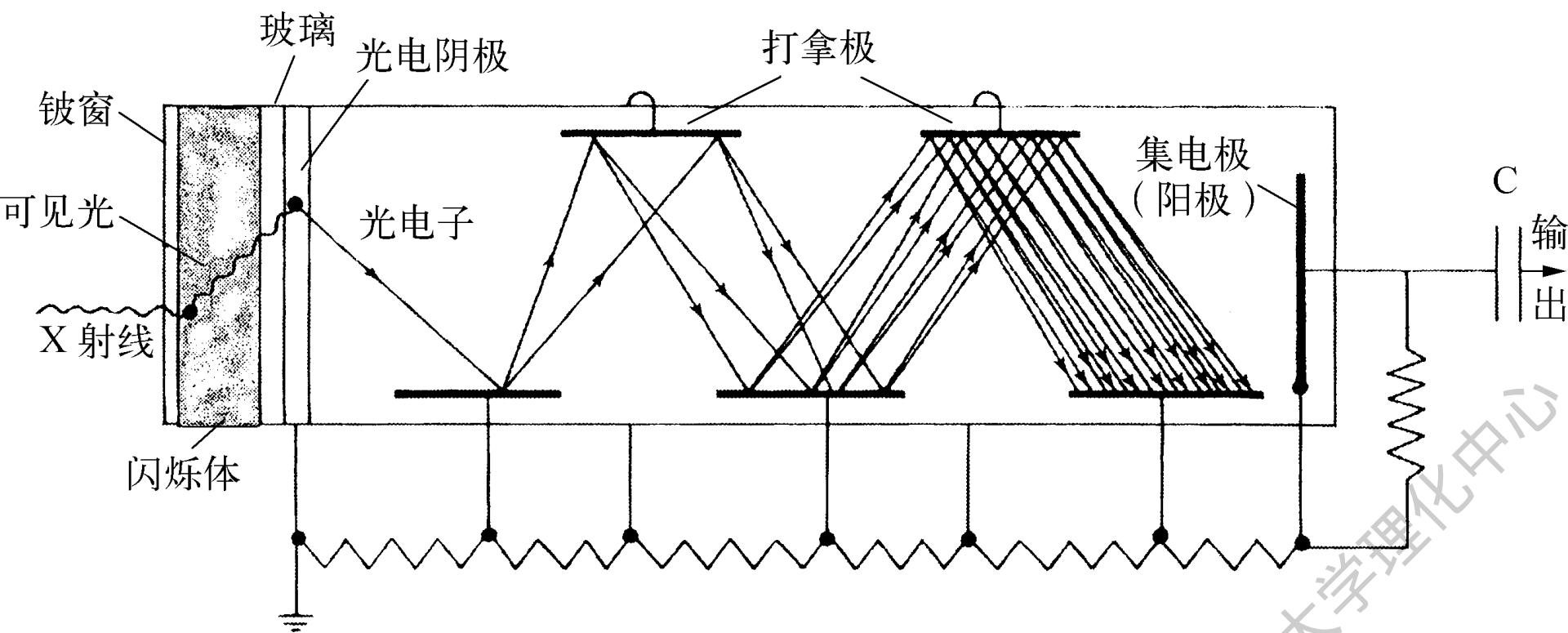
流气式正比计数器主要探测超软X射线（波长达 $1\sim 10\text{nm}$ ），窗口常采用 $1\mu\text{m}$ 的聚丙烯或聚碳酸酯薄膜。流气式正比计数器的能量分辨率仅次于半导体探测器，是闪烁计数器的 $2\sim 3$ 倍。它的计数分辨时间与闪烁计数器相仿，适用于高达 $10^5\sim 10^6\text{cps}$ （即脉冲 / s）的计数。

图A 流气式正比计数器（FPC）结构

(2) 闪烁计数器 (SC)。它主要用来探测波长在 $0.01 \sim 0.3 \text{ nm}$ 的X射线，用于重元素分析，可记录高达 $10^6 \sim 10^7 \text{ cps}$ 的计数。它是由一块用铊激活的密封于铍窗内的碘化钠 ($\text{NaI}(\text{Tl})$) 晶体和一个光电倍增管所组成。它对高能量的X射线具有比较完全的吸收能力，而对 6 keV 以下的低能量X射线探测效率较差。这正好同流气式正比计数器的探测效率形成互补。

闪烁计数器由闪烁体和光电倍增管组成。闪烁体一般采用微量铊激活的NaI单晶。入射X射线（光子）转变成闪烁光子（能量约 3eV （ 410nm ）的蓝光）而射到光电倍增管上。

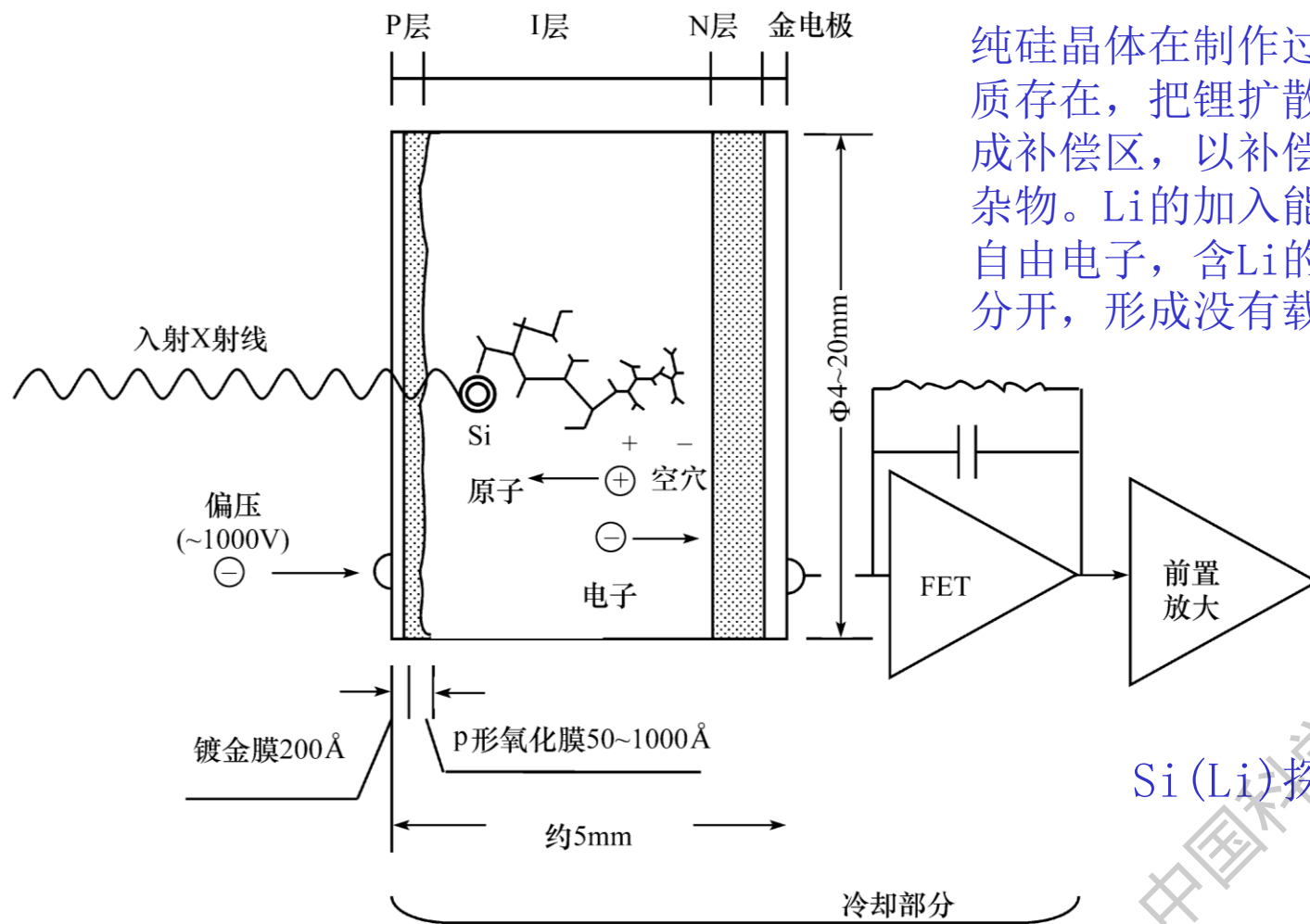
光电倍增管由光阴极和十级左右的打拿极（次阴极）以及阳极组成。位于与闪烁体相接的光电倍增管入射窗附近的光阴极也叫做光电面。蓝光射到光电面时，放射出光电子，这种光电子打到第一级次阴极上就产生出加倍的二次电子，通过以后各级次阴极，电子流约增加到16倍，最后在阳极上产生电脉冲。



图B 闪烁计数器结构 (SC)

(3) 半导体探测器 (SSD) [锂漂移硅和锂漂移锗探测器 (记作Si (Li) 和Ge (Li) 半导体探测器)] 。其优点是有极高的分辨率, 良好的线性响应, 寿命长和工作性能稳定等。它在常温下的噪声可达几十电子伏特以上。当用于X射线测量时, 它必须在低温保护下进行操作。

Si (Li) 探测器由单晶硅半导体圆片组成，在其正、负区 (p型和n型) 之间夹一层本征型 (i型) 补偿区，是一种p-i-n型二极管。



纯硅晶体在制作过程中仍会有少量杂质存在，把锂扩散到P-型硅中而形成补偿区，以补偿已存在的杂质和掺杂物。Li的加入能平衡和约束所有的自由电子，含Li的扩散区将P层和N层分开，形成没有载流子导电的I区。

Si (Li) 探测器示意图

在半导体[Si(Li)]片的两面，用真空镀膜法镀一层金，形成两个电极，与场效应晶体管前置放大器装在一起，然后设置一个厚度约为10微米的铍窗，并用胶密封其底面和边缘，形成一密封壳。

X射线光子射入后，在锂片飘移层中被吸收，被吸收的每个X射线光子，将其能量转移给一个光电子，这个光电子又在引起新的电子-空穴对的过程中耗尽其能量，每3.8eV的光子能量可产生一电子-空穴对，X射线光子的能量越大，产生的电子-空穴对就越多，这就为Si(Li)探测器的输出脉冲高度与X射线光子能量成正比提供了依据。

例如： $\text{MnK}\alpha$ 的能量为5.895keV，理论上应产生1550个电子-空穴对。这些空穴电子对在探测器两电极间电场作用下向二极移动，电荷被收集检测，从而得出入射光子的能量是5.895keV。

由于在高温条件下，Li极易扩散，因此Si(Li)探测器，应始终保持在真空低温条件下。以往多用保持在液氮温度(-196℃，77K)之下，即使闲置不用，也如此。目前大多采用帕尔贴(Peltier)电制冷技术制冷，使非常活泼的锂原子，在任何情况下都能保持最低的扩散速率

帕尔贴制冷的原理是基于热电效应，即在两种不同的金属或半导体材料之间，当它们两端温度不同时会产生电势差，这种现象也就是“塞贝克效应”。反之，当电流通过这一热电偶时，一端发热，另一端吸热(降温)。

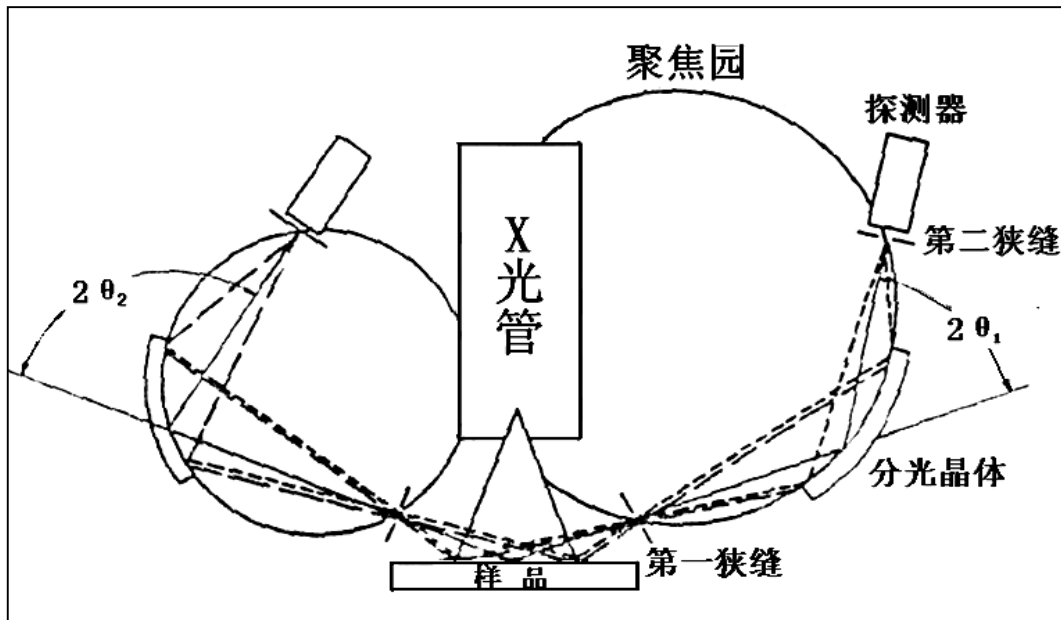
这三种探测器的性能见表6—9。

表6—9 各种探测器性能比较

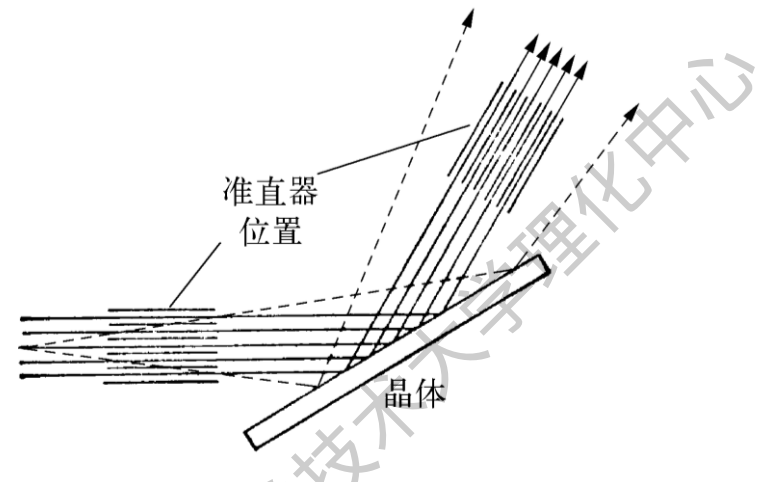
探测器	使用波长范围 (nm)	死时间 (μs)	允许最大计数率 (计数/秒)	能量分辨本领
闪烁计数管 (SC)	0.02~0.2	~0.1	~ 10^6	较差
流气式正比计数管 (FPC)	0.15~5	~0.2	~ 10^5	较好
Si (Li) 半导体计数管	0.05~1	<0.1	> 10^4	最佳

5) Solar狭缝：也叫准直器。Solar狭缝是由间隔平行的金属箔片组成的，作用在于截取一发散的X射线，使之成为平行光束，到达晶体和探测器窗口。

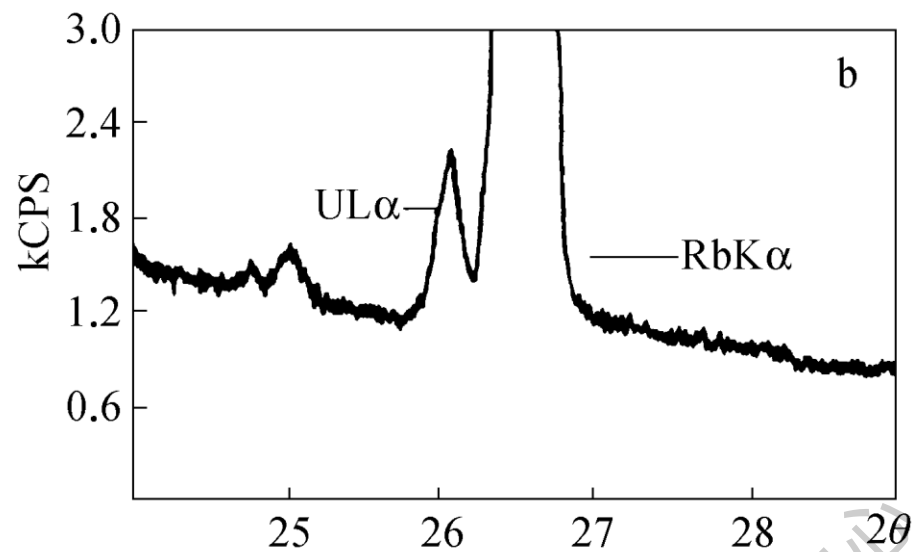
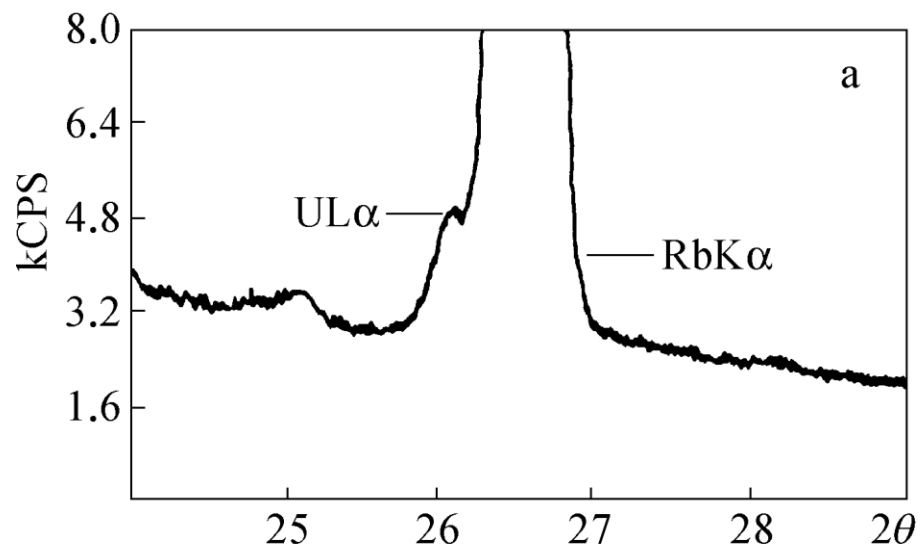
在晶体前面的狭缝称为第一狭缝；在晶体后面，探测器窗口前的狭缝称为第二狭缝。准直器的用途是对X射线起准直作用，它能滤掉发散的X射线，使来自样品的X射线成为基本平行的光束，还能剔除来自样品之外的无用的散射线。



弯晶准直器



平晶准直器



上图a和b是未使用和使用准直器效果对比图，表明使用准直器能提高元素分辨率改善谱线重叠

中国科学院大学理化中心

对于轻元素，各元素的谱线相隔较远，强度较弱，用粗狭缝，来提高X射线强度。一般仪器上，第一狭缝都有粗、细各一个，根据被测元素来选择其中一个。

狭缝的分辨率与狭缝的发散度（BC）有关，发散度小，分辨率高。如图6—13所示，狭缝的发散度 $BC = \alpha = \text{tg}^{-1}d/L$ ，狭缝的发散角为 2α 。如果箔间距 d 变短，分辨率就提高，X射线强度减弱，所以在重元素范围内，峰相互之间比较接近，用细狭缝（箔间距 d 小），牺牲X射线强度来提高分辨率；而轻元素则相反。

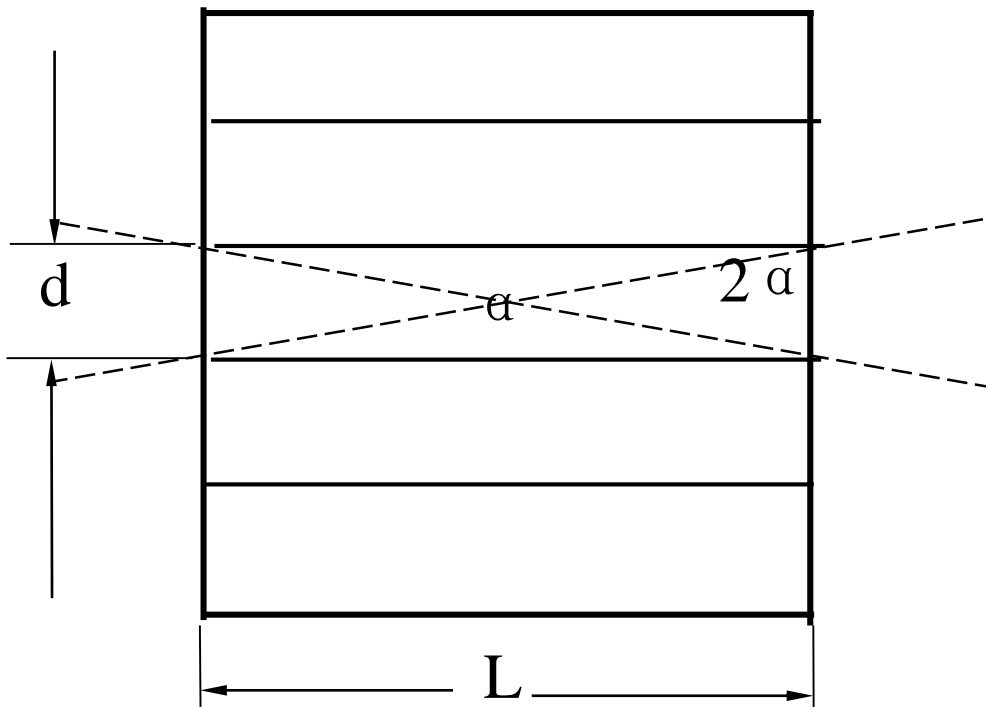


图6—13 Solar狭缝

中国科学技术大学理化中心

6.2.3 能量色散型X射线荧光光谱仪的构造

仪器主要由：

激发源（X光管）

样品室

Si(Li)探测器

多道分析器

记录和数据处理系统等组成。

X光管：由于能量色散型X射线荧光光谱仪使用的是Si(Li)探测器，它的最大计数率仅为 10^4 cps，所以用低功率的X光管。一般用30W或40W的侧窗铑(Rh)靶 X光管。由于侧窗管是负高压的，功率又低，不必用水冷却，用空气冷却就可。

样品室： 根据测试样品的要求，有不同大小的样品室，一般能谱仪的样品室与波谱仪的一样。美国EDAX International Inc.产的EAGLE-II μ 型和EAGLE-III μ 型能量色散型X射线探针使用的是大样品室，样品室的直径为33cm，深度为31cm，室中有三维移动的样品架，样品在样品架上可在上、下、左、右、前、后自由地移动。

多道分析器：

多道分析器有两类：

1. 是单道分析器演变而来的多阈式多道分析器，
2. 是模拟—数字变换(ADC)式多道分析器。

现代应用较多的ADC式的多道分析器。其电路由输入电路（ADC测量电路）、存储器和数据输出三部分组成。输入电路对输入脉冲信号进行编码，存储器按照编码结果进行分类记录，数据输出设备把记录的结果以数据形式或者曲线形式输出。道数有256、512、1024、4096、8192道等，一般能谱仪用几千道就可以了，如一个0~20keV的谱用2048道，道宽约为9.8eV。

记录仪记录下的是每道的光子数，通过光滑化程序，就可以得到一张强度I随能量E连续分布的光谱图。

第三节 样品的制备

在X射线荧光光谱分析中，对于定性分析仅要求样品固定以防样品在真空中扩散；而对于定量分析，因为X射线荧光光谱分析是一种相对分析法，所以被测样品必须与标样的条件准备得完全一样，制样的好坏直接影响测量结果。对于不同的样品，制备的方法也不同。

6.3.1 块状样品

1) 钢铁、铁合金：由于样品较硬，可用金刚砂纸或磨床来磨平或抛光样品表面，要求样品表面平滑。

2) 铝、铜及其合金：由于这类样品硬度较低，用车床或铣床来车平即可。

3) 其它样品：要求被测样品的表面和标样的表面一样，一般都要求表面尽量平整。

6.3.2 粉末样品

对于一些金属屑粒、化学药品、聚合物、植物、陶瓷、矿石、土壤、岩石和沉积物，还有一些氧化物的粉末样品。由于颗粒大小不同，对X射线荧光光谱分析影响较大，所以在测量以前都要进行粉碎、磨细，颗粒大小一般需要颗粒的直径小于0.053mm（200目），然后在压力机上将粉末样品压片成型。要注意，在压片时，被测样品和标样的颗粒大小一样，所使用的压力要一样，这样样品的密度一样。

最常用压片方法有：

(1) 粉末直接压片。这种方法要求试样量比较多，且具有一定的粘结性，试样可直接倒入钢模中加压成形。

(2) 金属环保护压片法。它是把粉末样品直接压入金属（铝）或塑料环中，对样片起保护作用。

(3) 嵌镶压片法。为了制成更为坚固的样片，采用粘结剂做成基底和边套，能更好地保护被测试样不受破损。嵌镶用的粘结剂通常有硼酸、甲基纤维素或低压聚乙烯粉末。

6.3.3 熔融法

熔融法是将样品熔解在一定的溶剂中，形成一种固溶体。它具有：

- ①能消除待测元素化学态效应；
- ②能消除样品的不均匀性和粒度效应；
- ③能降低或消除样品的吸收—增强效应，
- ④熔融片便于进行测量和保管等优点。是目前常用的样品制备方法。

熔融效果的好坏，取决于熔剂、熔剂用量、熔融温度和时间。最常用的熔剂是硼酸盐，用95%Pt加5%Au的合金坩埚。

6.3.4 液体样品

有些样品本身就是液体，如水、污水、油，电镀液等，有些固体样品，如不均匀样品，不规则的金属、合金和陶瓷等制件，或某些固体样品的标样难以制备时把固体样品通过化学处理成液体样品。对于液体样品可以用液体样品盒，在空气光路中直接测定，这种方法现在很少采用，一般把液体样品转化为固体样品再来测定。

方法主要有：

①滴40~100 μ l液体样品在滤纸片上，干燥后测量，图6—15给出了滤纸片的形状，图6—16是制样过程，此法叫做点滴滤纸法；

②用离子交换树脂吸收样品中的金属成分，离子交换树脂干燥后再测量其中的金属成分；

③用有机溶剂萃取溶液中的待测元素，萃取后吸收在滤纸片上，干燥后测量；

④在一个高度纯的金属上电解沉淀液体样品中的金属成分，然后测量；

⑤用化学的方法使液体中的金属成分沉淀，干燥后测量。

目前常用的是①点滴滤纸法，它是薄样法中的一种，具有许多优点。

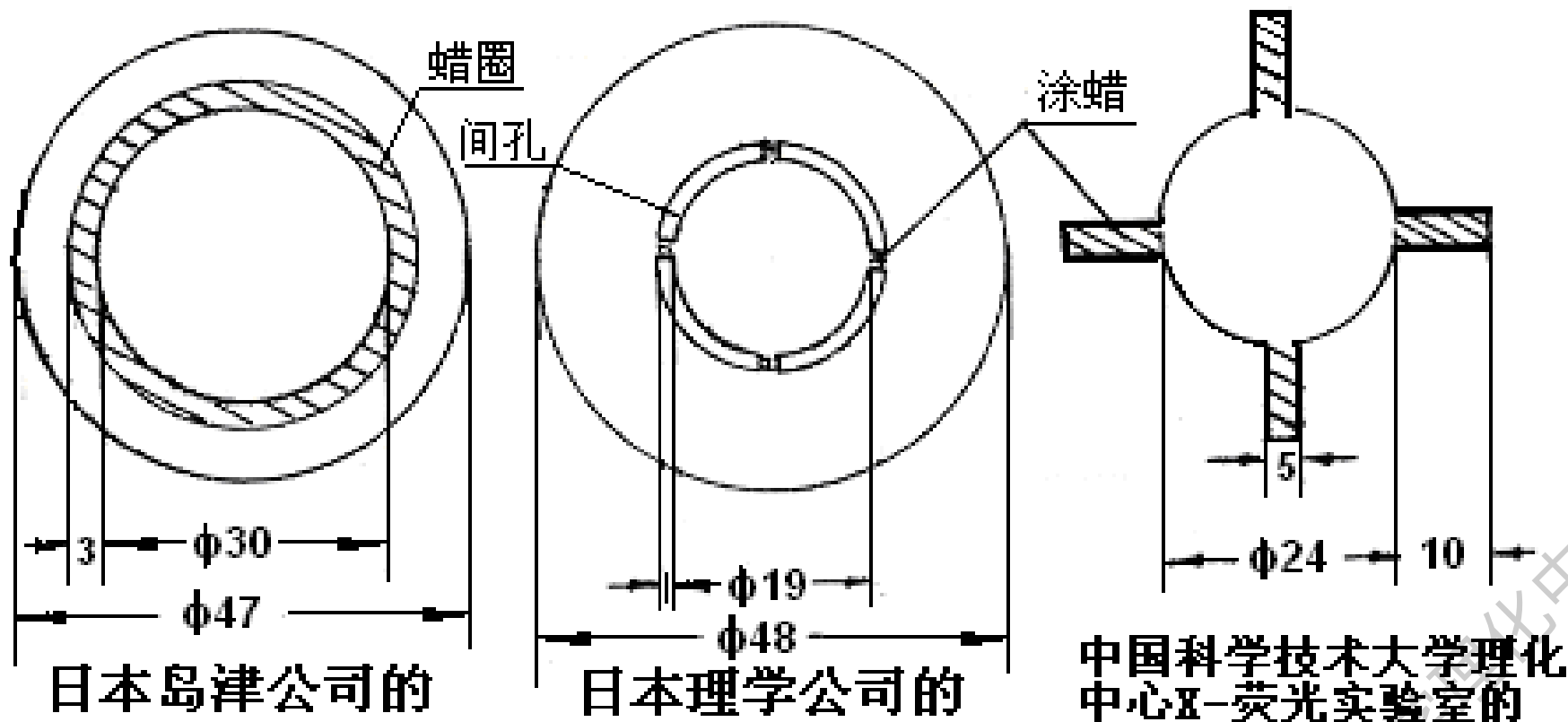


图6—15 滤纸片的形状

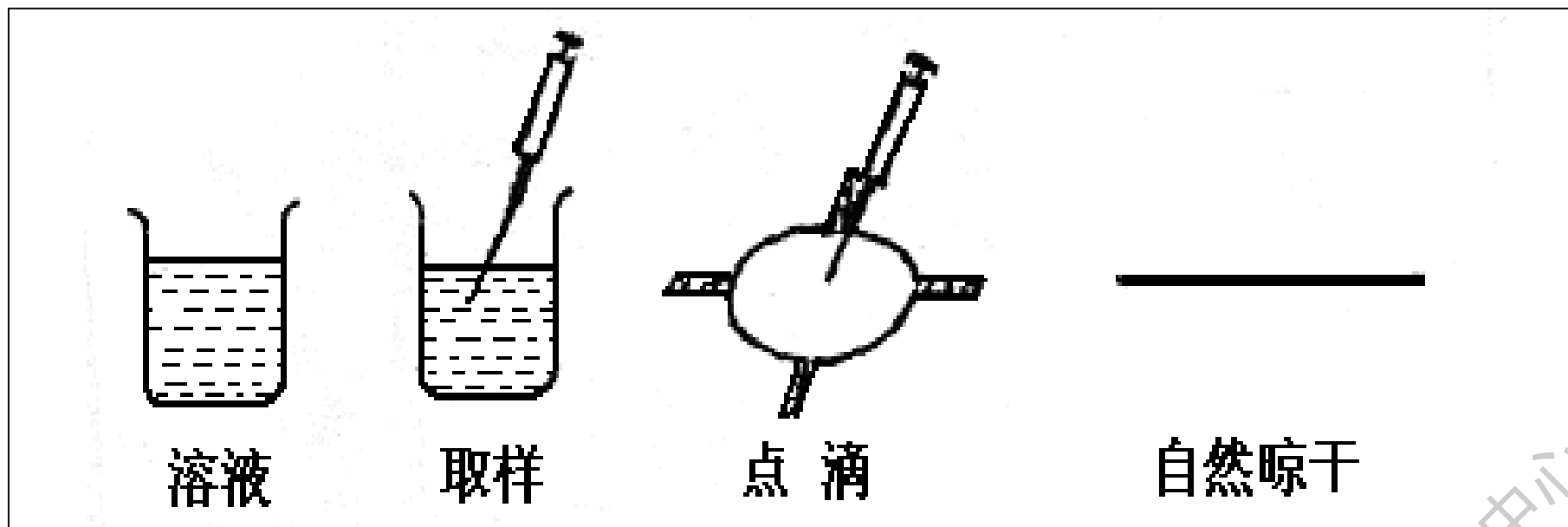
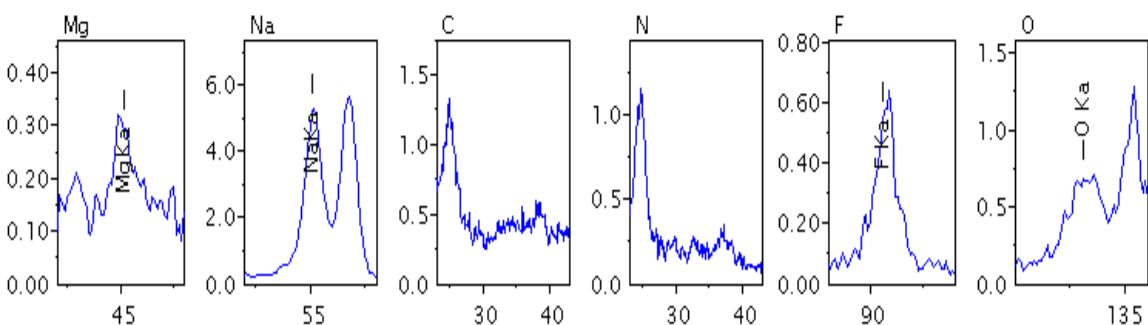
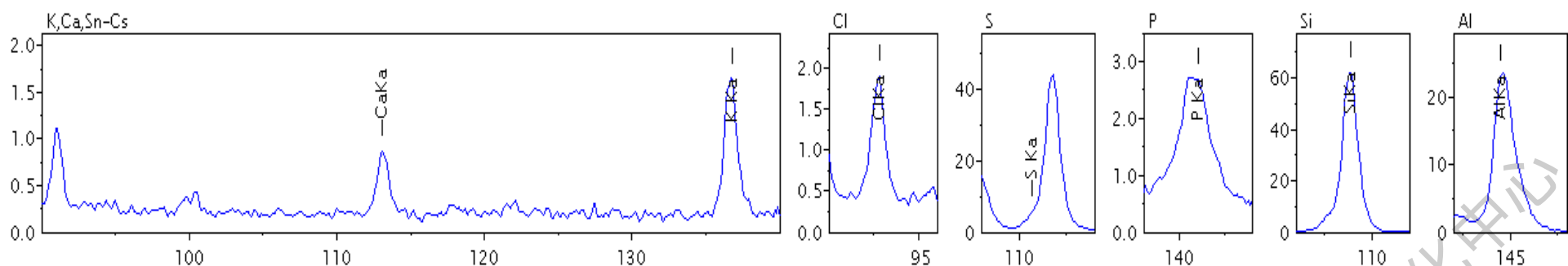
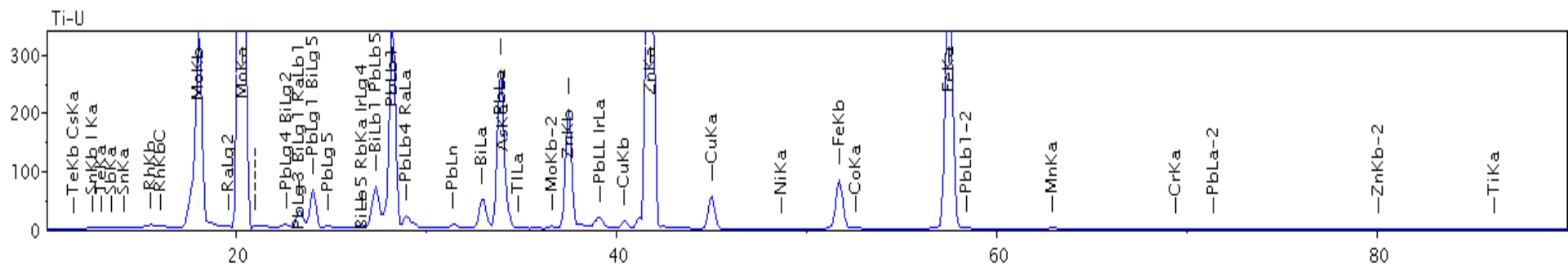


图6—16 点滴滤纸片法制样过程

中国科学技术大学理化中心

第四节 定性分析

X射线荧光光谱法特别适合于定性分析，它具有方便、快速和不破坏样品等优点。由于X射线荧光光谱简单，鉴定样品的组成元素是很容易的。定性分析是通过扫描分析，与测角器转动同步的记录系统进行记录，得到定性扫描图，根据定性扫描图上峰的位置来确定样品中所含的元素。图6-17为一个青铜器件的定性扫描图。



中国科学院大学理化中心

从Moseley定律分析元素产生的特征X射线的波长 λ ，与其原子序数 Z 具有一定的对应的关系，这就是XRF定性分析的基础。那么在波长色散XRF中，则是通过Bragg定律 $n\lambda=2d\sin\theta$ 将特征的波长与谱峰的 2θ 角联系起来。

1.如果检测样品中某个指定元素，只需选择合适的测量条件，并对该元素的主要谱线进行定性扫描，从所得的扫描谱图即可对该元素存在与否予以确定。

2.若需对未知样品中所有元素进行定性，则需要用不同的测量条件和扫描条件编制若干个扫描程序段，对元素周期表中 ${}^5\text{B} \sim {}^{92}\text{U}$ 的所有元素进行全程扫描。然后由XRF专业知识人员根据X射线特征谱线波长及对应的 2θ 角（见下表、图），对扫描图谱中的谱峰逐一定性判别。目前大多使用软件的自动识别功能，但也需要人工识别。

6.4.1 测量条件

仪器测量条件的选择，根据具体样品的分析要求来确定。对于全分析最好选用铑(Rh)靶X光管。

1. 测量条件

◆X光管 在额定功率下，尽量使用大的管电压和小的管电流，一般4kW的管为50kV—70mA或40kV—90mA；3kW的管为50kV—50mA或40kV—60mA。

◆滤光片、准直器、狭缝（宽、中、细）

◆分光晶体和探测器以及光路中介质条件。

2. 扫描条件

◆扫描的 2θ 角度范围

◆速度

◆步长

中国科学技术大学理化中心

6.4.2 谱峰的鉴别

X射线荧光光谱定性分析是根据特征X射线的波长或能量来鉴定元素的。对于波长色散型的仪器，通过晶体衍射进行色散，原理就是布拉格公式 $2 d \sin\theta = n\lambda$ 。

通过定性扫描分析得到被分析样品的X射线荧光光谱图，从图上读出峰的衍射角位置 (2θ 角)。在已经计算好的每个晶体的衍射角度表 (2θ -谱线表) 上，查出这个角度位置上的峰可能的元素谱线。

下面是一些识别谱峰的方法：

① 2θ 角：一个谱系的峰不能单独出现， K_α 和 K_β 、 $L_{\alpha 1}$ 和 $L_{\beta 1}$ 等，具有不变的相对强度比出现。

对于强的峰，有二次和三次衍射峰出现，衍射级和强度间有一定关系的。

n 相对强度

1: 2: 3: 4 \approx 100: 20: 7: 3

一个元素的 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 线一般来讲是重叠的，以“ K_α ”表示，然而由于二次和三次衍射，峰的角度增大， $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 会出现分开。

中国科学技术大学理化中心

表：X射线波长及 2θ 角表（部分）

晶体LiF200 $2d=0.402\text{nm}$						
$2\theta /$ ($^{\circ}$)	原子 序数	元素	谱线	级数	波长 /nm	能量 /kev
57.42	84	Po	$L\beta_6$	2	0.09672	12.76
57.46	60	Nd	$L\gamma_5$	1	0.19355	6.38
57.47	90	Th	$L\alpha_2$	2	0.09679	12.75
57.87	47	Ag	$K\beta_2$	4	0.04870	25.34
57.52	26	Fe	$K\alpha$	1	0.19372	6.37
57.55	82	Pb	$L\beta_3$	2	0.09691	12.73

中国科学技术大学物理中心

表6—11 特征X射线的相对强度

	K 系			L 系	
	轻元素	中间元素	重元素		
$K_{\alpha 1}$	100	100	100	$L_{\alpha 1}$	100
$K_{\alpha 2}$	50	50	50	$L_{\beta 1}$	50
$K_{\beta 1, 3}$	15	21	26	$L_{\beta 2}$	20
$K_{\beta 2}$	0.1	3	9	$L_{\alpha 2}$	11
				$L_{\gamma 1}$	10
				$L_{\beta 3}$	6
				$L_{\beta 4}$	4
				L_{ζ}	3
				$L_{\gamma 3}$	2
				$L_{\gamma 2}$	1

中国科学技术大学理化中心

②管电压：只有X光管的电子加速电压超过那个元素某谱系的激发电压时，那个元素某谱系的特征X射线才会激发出来。如管电压低于激发电压，不可能有该元素该谱系的特征线存在。

③初级X射线的散射：初级X射线可以被样品散射，出现在X射线荧光光谱中通常有X光管靶材的特征线，如Rh靶，有 $Rh_{K\alpha}$ 、 $Rh_{K\beta}$ 、……等线以及杂质的谐线，如 $Cu_{K\alpha}$ 、 $Fe_{K\alpha}$ 、……等线出现。

④凭经验：

中国科学技术大学理化中心

6.4.3 解谱的步骤

人工解谱的步骤：

①在定性扫描谱图上先确定强度最大的峰的 2θ 位置的角度，参照以上识别谱峰的方法，查“ 2θ —谱线表”，找出此强度最大的峰是那个元素的 $K\alpha$ 或 $L\alpha$ 线；

②在“谱线— 2θ 表”上查出此元素的其它谱线的 2θ 位置的角度，在定性扫描谱图上将它们找出来；

③在定性扫描谱图上再确定除已确认的谱线外的其余峰中强度最大的峰的 2θ 位置的角度，查“ 2θ —谱线表”，找出此强度最大的峰是那个元素的 $K\alpha$ 或 $L\alpha$ 线；

④重复步骤②、③，直到所有的峰确定为止。

下面以图6—17为例加以说明：

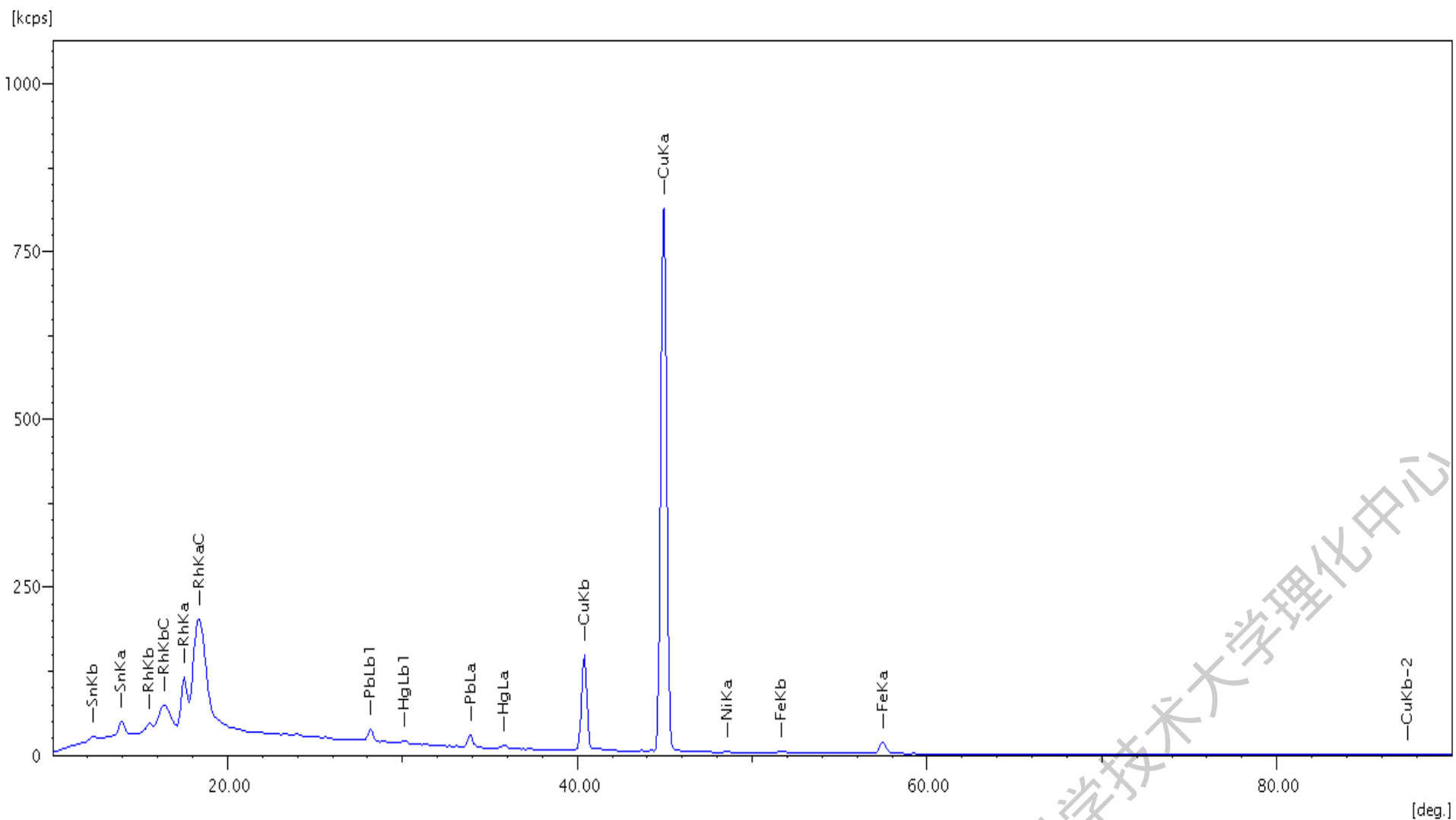


图6-17 (01) 一个青铜器件的定性扫描图[LiF(200)]

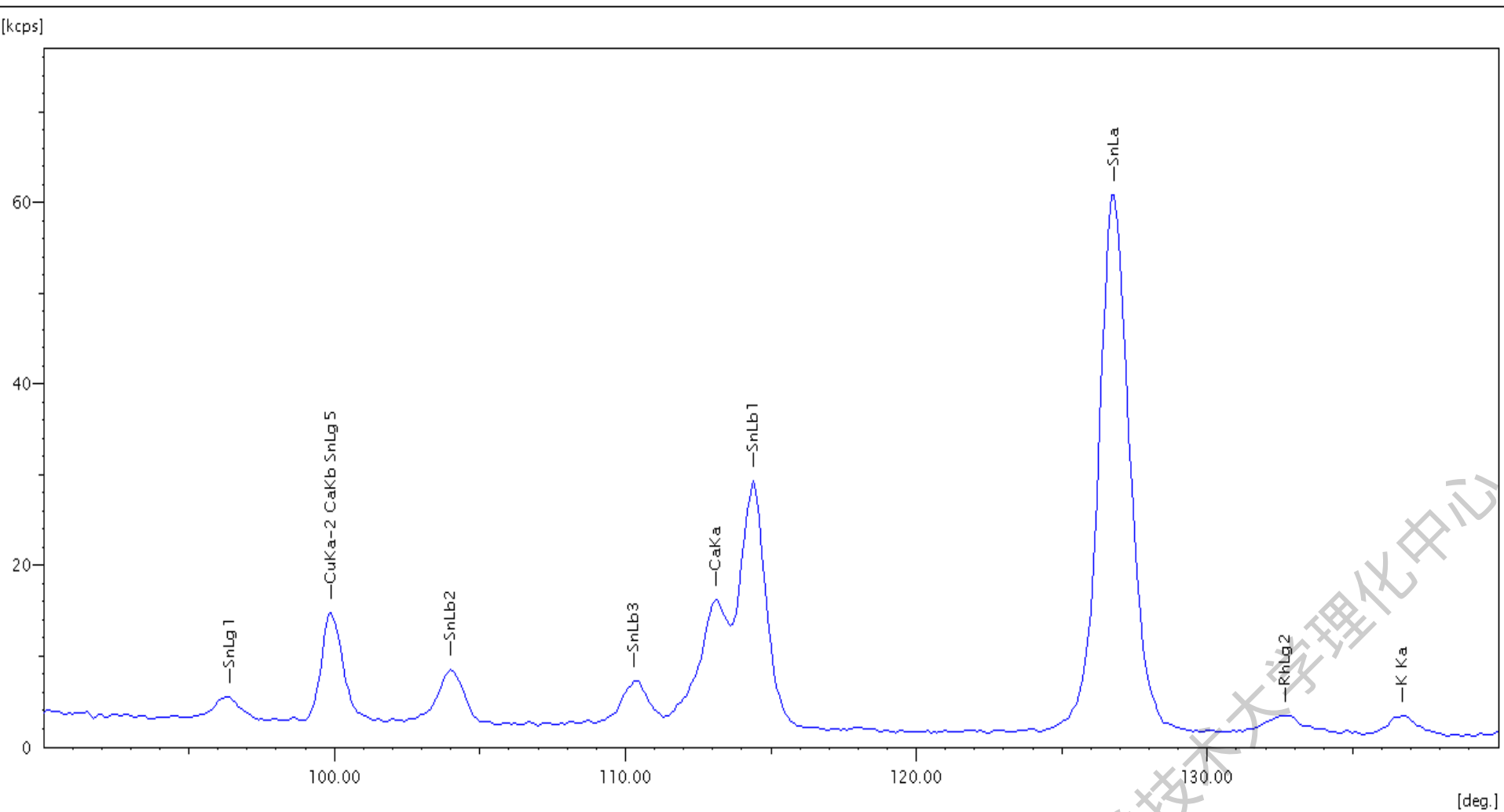


图6-17 (02) 一个青铜器件的定性扫描图[LiF(200)]

① 图6—17上，强度最大的峰的 2θ 位置的角度为 45.03° ，查“ 2θ —谱线表”，它是 $\text{CuK}\alpha$ 线；

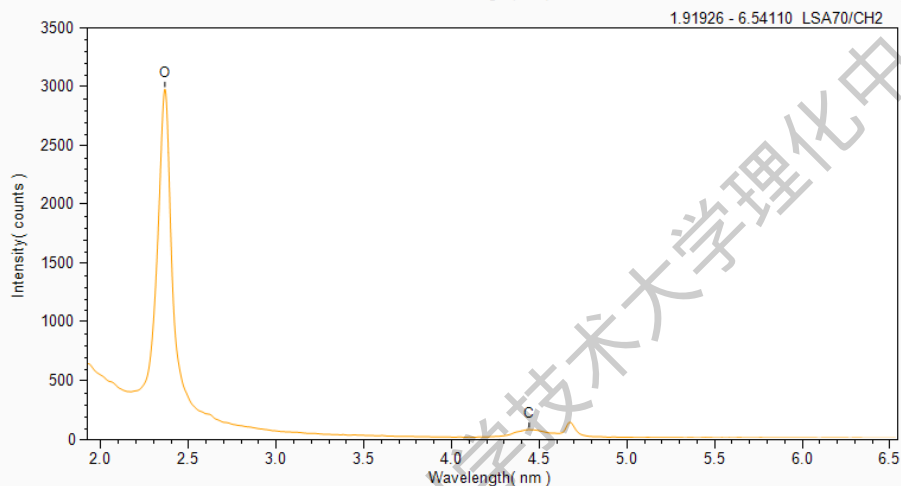
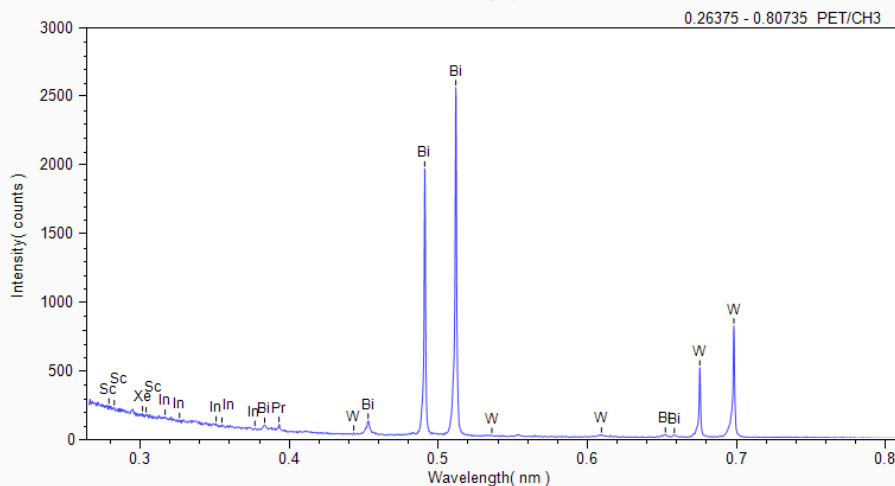
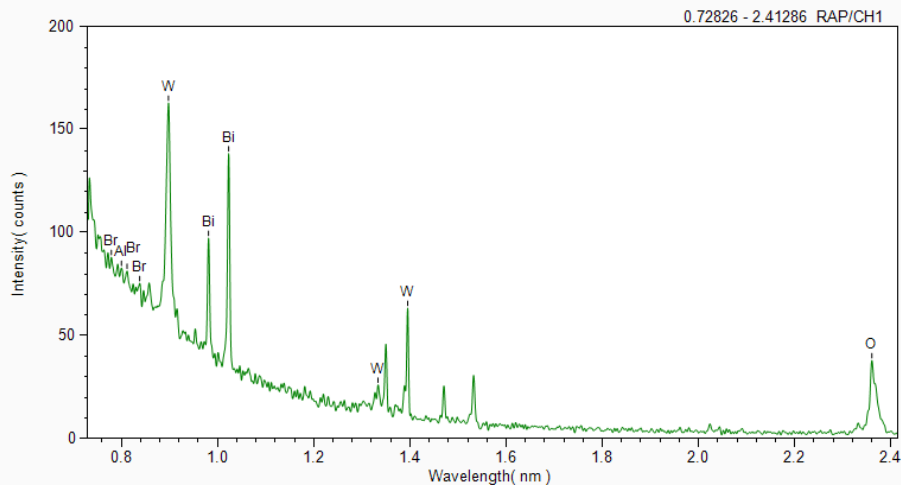
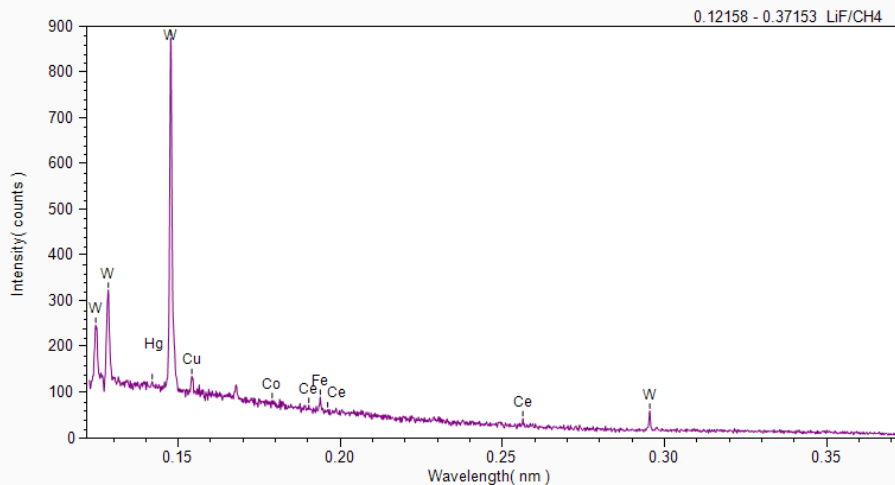
② 在“谱线— 2θ 表”上查出Cu的 $\text{CuK}\beta$ 线和 $\text{CuK}\beta$ 、 $\text{CuK}\alpha$ 的二次线的 2θ 角度分别为： 40.45° 、 87.50° 和 99.96° ，在扫描图(图6—17)上将它们找出来；

③ 图6—17上，剩下峰中强度最大的峰的 2θ 位置的角度为 14.04° ，查“ 2θ —谱线表”，它是 $\text{SnK}\alpha$ 线；

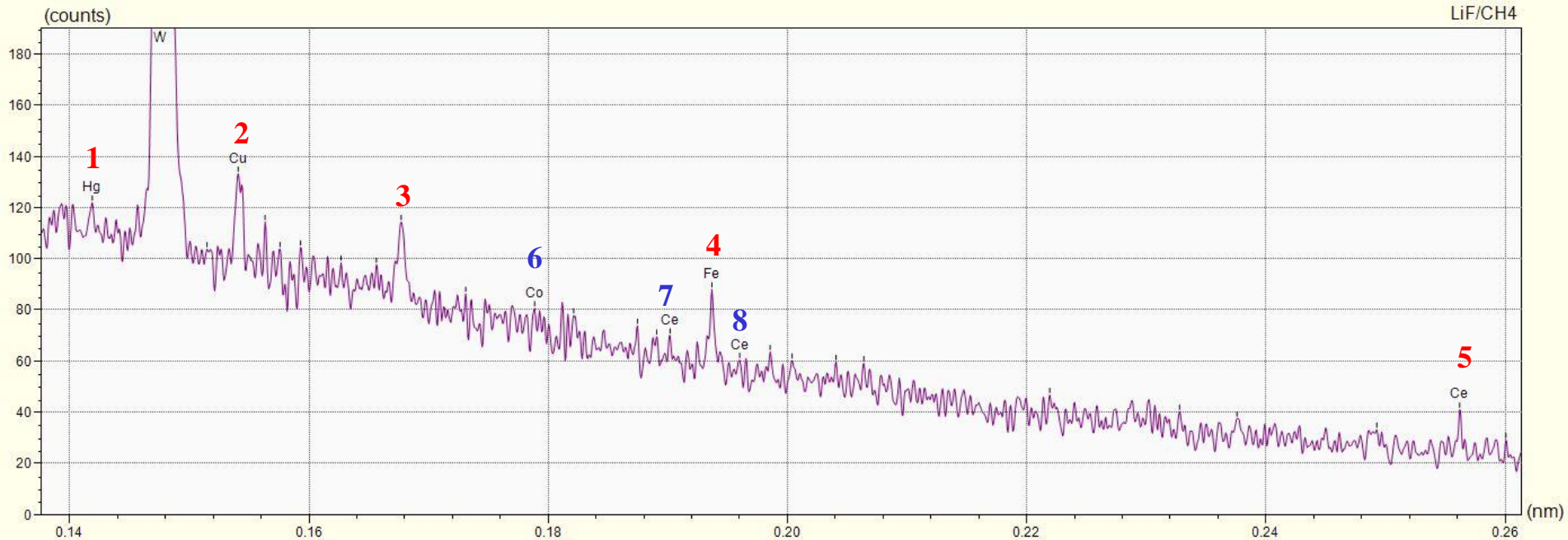
④在“谱线— 2θ 表”上查出Sn的 $\text{Sn}_{\text{K}\beta}$ 、 $\text{Sn}_{\text{L}\alpha}$ 、 $\text{Sn}_{\text{L}\beta 1}$ 、 $\text{Sn}_{\text{L}\beta 2}$ 、 $\text{Sn}_{\text{L}\beta 3}$ 和 $\text{Sn}_{\text{L}\gamma 1}$ 线的 2θ 角度分别为： 12.43° 、 126.77° 、 114.41° 、 104.09° 、 110.37° 和 96.37° ，在扫描图(图6—17)上将它们找出来；

.....

软件+人工解谱的步骤



某同学送检的样品，掺Cu钨酸铋以及钨酸铋。上图为掺Cu钨酸铋的软件自动识别峰。



Peak WL (nm)	Peak Name	Int. Ratio
0.14174	Ho Lg1	0.076
0.14164	Dy Lg3	0.025
0.14155	Yb Lb2	0.209
0.14211	W Le	0.010
0.14215	Hg L1	0.072
0.14236	Lu Lb1	0.394

Peak WL (nm)	Peak Name	Int. Ratio
0.15406	Cu Ka1,2	1.000
0.15409	Ir L1	0.045
0.15439	Eu Lg4	0.007
0.15448	Tm Lb4	0.029

Peak WL (nm)	Peak Name	Int. Ratio
0.16782	W L1	0.036
0.16719	Yb La1	1.000
0.16822	Dy Lb3	0.082

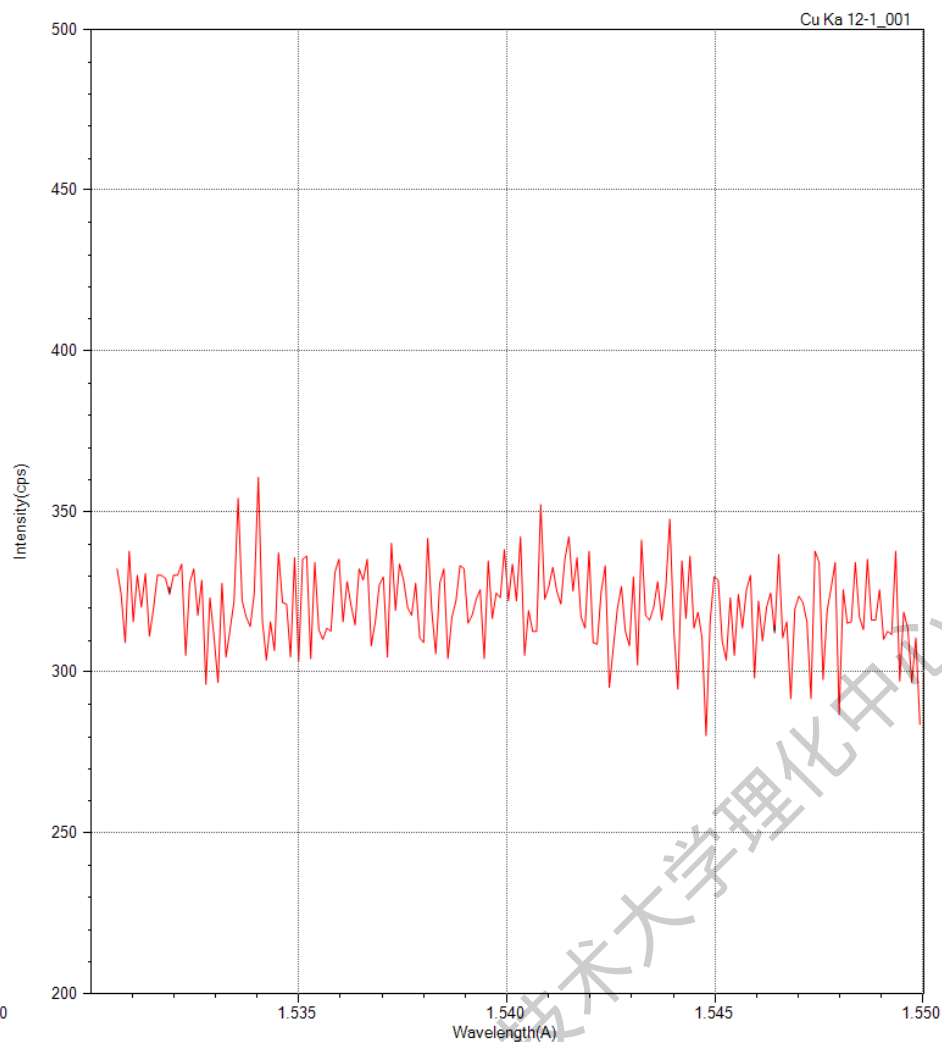
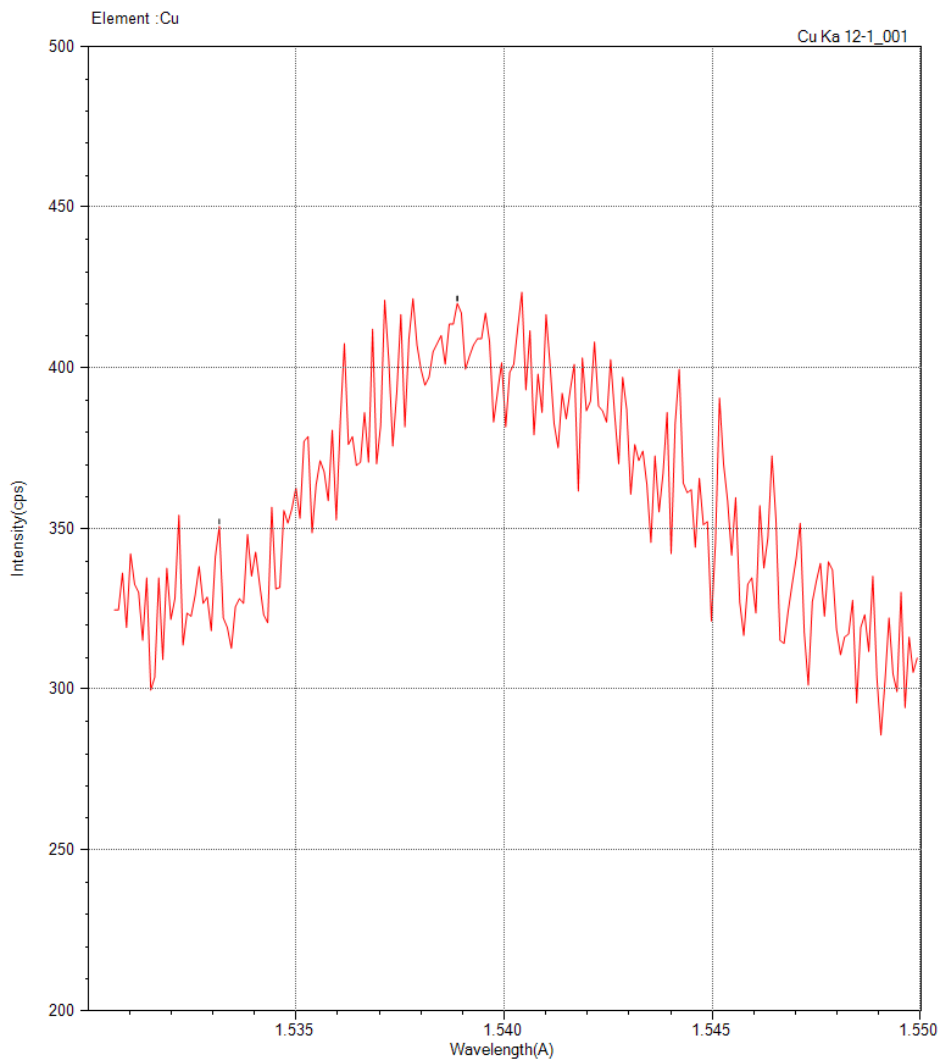
Peak WL (nm)	Peak Name	Int. Ratio
0.19360	Fe Ka1,2	1.000
0.19355	Nd Lg5	0.005

Peak WL (nm)	Peak Name	Int. Ratio
0.25615	Ce La1	1.000
0.25600	IsLg1	0.004
0.25636	W Lb1(2)	0.014
0.25548	Ba Lb4	0.038
0.25674	Te Lg2,3	0.018

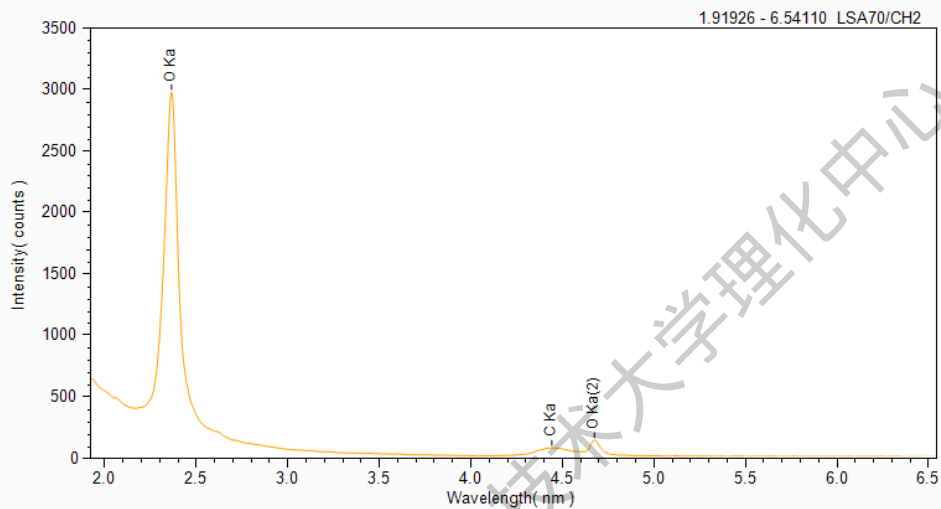
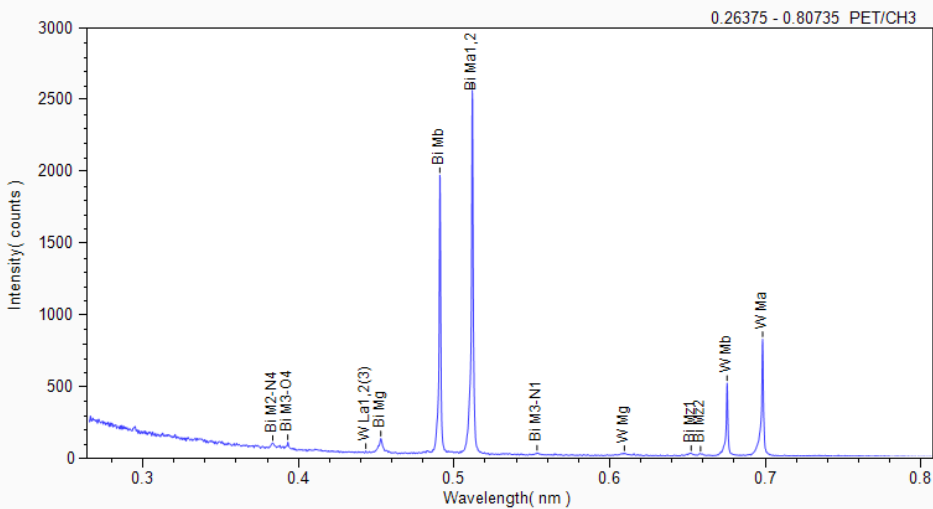
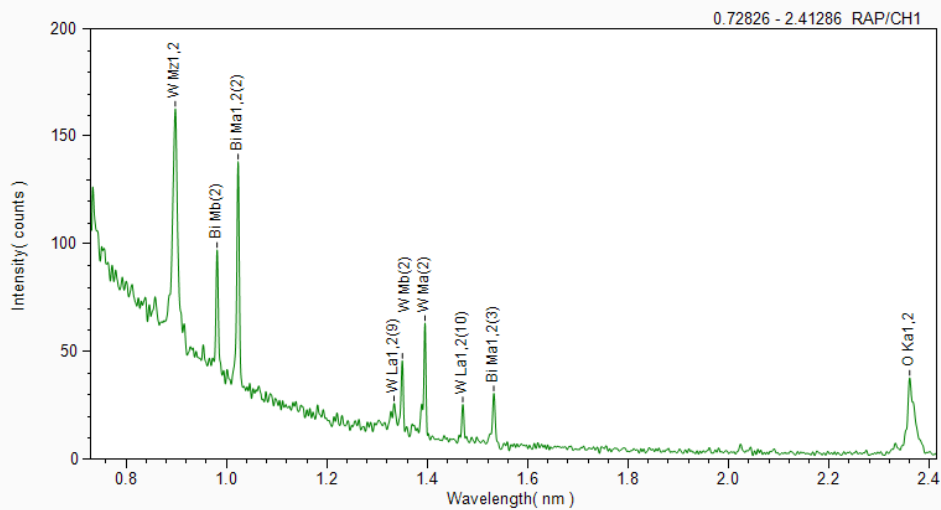
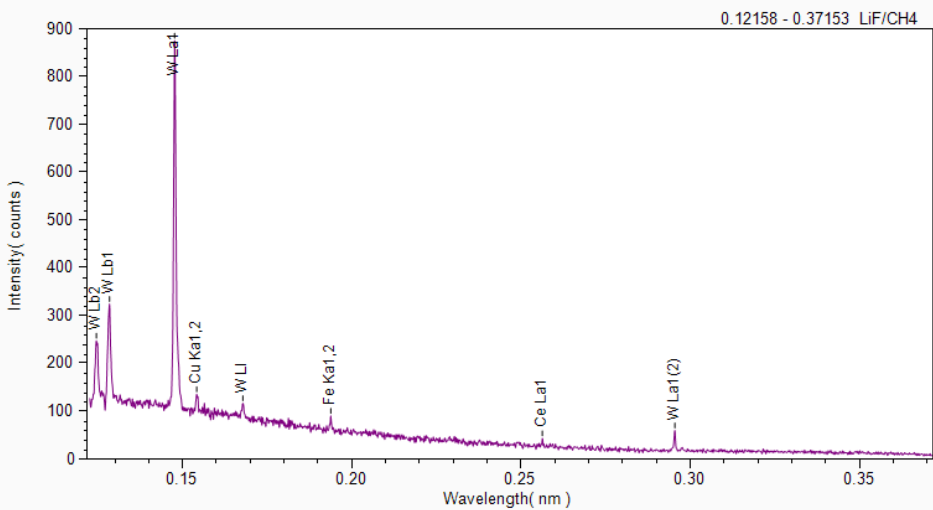
以LiF分光晶体为例，我们来解析软件自动识别峰的正确与否。

1: 首先，去除一些软件误标的峰，如上图蓝色6、7、8。

2: 然后，依次检查1-5的峰的可能情况。



对于重要的元素，也可以单独做定性测试，鉴别其是否存在。上图是掺Cu和不掺Cu的样品在Cu的Ka峰处的定性图，确定了掺Cu样品中Cu元素的存在。



软件+人工解谱之后最终的定性谱图