

# X 射线荧光背景散射内标法用于铁粉元素测量

李福生<sup>1,2</sup>, 徐磊<sup>2</sup>, 陈凯伟<sup>2</sup>, 张旗<sup>2</sup>, 赵中南<sup>2</sup>, 郝军<sup>3</sup>

(1. 电子科技大学 自动化工程学院 人工智能及高端装备研究中心, 四川 成都 611731; 2. 杭州率通电子科技有限公司, 浙江 杭州 311400; 3. 东华理工大学 核技术应用教育部工程研究中心, 江西 南昌 330013)

**摘要:** 铁粉中同时含有铁和硅元素, 这给 X 射线荧光分析快速测量造成问题。针对这一问题, 本文开发 X 射线荧光背景散射内标法用于铁粉元素测量的方案。通过低电压高电流、高电压低电流、不同采集板的增益, 选择合适的设备参数获取较优的特征 X 射线信号。采用 SiPIN 探测器的建模, Si-K $\alpha$ 峰加背景散射线内标的 Si 含量建模结果,  $R^2$  为 0.9070, RMSE 为 0.0007; Fe-K $\beta$ 峰加背景散射线内标法的 Fe 含量建模结果,  $R^2$  为 0.88, RMSE 为 0.0037。采用 SDD 探测器的建模, Si-K $\alpha$ 峰加背景散射线内标的 Si 含量建模结果,  $R^2$  为 0.9869, RMSE 为 0.0002; Fe-K $\beta$ 峰加背景散射线内标的 Fe 含量建模结果,  $R^2$  为 0.9099, RMSE 为 0.0033。研究可为冶金行业铁粉的测量奠定良好基础。

**关键词:** 背景散射内标法; X 射线荧光; 铁粉; 元素含量

## X-ray fluorescence background scattering internal standard for elemental measurements of iron powder

LI Fusheng<sup>1,2</sup>, XU Lei<sup>2</sup>, CHEN Kaiwei<sup>2</sup>, ZHANG Qi<sup>2</sup>, ZHAO Zhongnan<sup>2</sup>, HAO Jun<sup>3</sup>

(1 Research Center for Intelligent Equipment, School of Automation Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China; 2. Hangzhou Shuai Tong Electronic Technology Co. Ltd, Hangzhou, 311400, China; 3. Engineering Research Center of Nuclear Technology Application, Ministry of Education, East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

**Abstract:** Iron powder contains both Fe and Si elements, which causes difficulty for rapid measurement by X-ray fluorescence analysis. To address this problem, this paper develops a scheme of X-ray fluorescence background scattering internal standard method for elemental measurement of iron powder. By low voltage and high current, high voltage and low current, and different gain of the acquisition plate, suitable equipment parameters are selected to obtain a better characteristic X-ray signal. The modeling results of Si content with Si-K $\alpha$  peak with background

scattering internal standard using SiPIN detector were 0.9070 for  $R^2$  and 0.0007 for RMSE, while the modeling results of Fe-K $\beta$  peak with background scattering internal standard method were 0.88 for  $R^2$  and 0.0037 for RMSE for Fe. The results of the Si content modeling with the SDD detector are 0.9869  $R^2$  and 0.0002 RMSE for the Si content modeling and 0.9099  $R^2$  and 0.0033 RMSE for the Fe-K $\beta$  peak modeling with the background scattering internal standard for the Fe content modeling, which can provide a good foundation for the measurement of iron powder in the metallurgical industry.

**Keywords:** Background scattering internal standard method; X-ray fluorescence; Iron powder; Elemental content

## 1 引言

手持式 X 射线荧光分析技术是一种便携式、经济、无损的检测技术，在环境污染检测、金属回收、Rohs 检测、三元回收等领域应用广泛<sup>[1-5]</sup>。铁粉中同时含有 Fe 和 Si 元素，采用 X 射线荧光分析技术是一种较好的 X 射线荧光分析技术。然而，Si 属于轻元素，较合理的管电压和管电流设置与 Fe 元素的定量测量不同，并且探测器中也含有 Si 元素，X 射线对探测器中 Si 的激发会为 Si 元素的定量带来干扰<sup>[6-7]</sup>。因此，快速准确定量 Fe 粉中的 Fe、Si 元素含量成为 X 射线荧光分析技术在磁铁、冶金行业发展的研究热点之一<sup>[8-9]</sup>。

针对手持式 X 射线荧光分析技术在铁粉行业的应用，本文开展 X 射线荧光背景散射内标法用于铁粉元素测量的应用研究<sup>[10]</sup>。首先，通过通过低电压高电流、高电压低电流、不同采集板的增益，选择合适的设备参数获取较优的特征 X 射线信号。接着，分别采用 SiPIN、SDD 类型探测器的手持式 X 射线荧光分析仪建模，Si-K $\alpha$ 峰、Fe-K $\beta$ 峰加背景散射线内标对铁粉中的元素含量进行建模。最后，根据含量已知的铁粉样品对所建立模型的确定度系数  $R^2$  和均方根误差 RMSE 进行评估，选出不同场景情况下合适的应用模型。

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器与设备

案例开发采用的仪器是泰克光谱手持式 X 射线荧光分析仪。该款仪器集成先进智能算法、人体学设计外观结构、各型接口等，可在合金回收、土壤污染检测、Rohs 分析等众多领域应用。图 1 (a) 为手持式 X 射线荧光分析仪实物图；图 1 (b) 为案例开发所用的铁粉样品。针对本案例，采用两个型号的仪器开展研究：一是配备 DPX 的 Sipin 探测器，阳极

材料是银靶；另外一个配备 DPX 的 SDD 探测器，阳极材料是钨靶。8 个铁粉样品，6 个已知含量，2 个未知含量。本案例只利用其中元素含量已知的 Fe 粉样品。

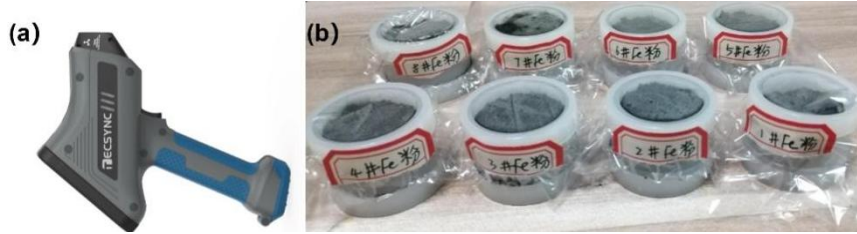


图 1 手持式 X 射线荧光分析仪与铁粉样品

a: 手持式 X 射线荧光分析仪；b: 案例开发所用铁粉样品

## 2.2 背景散射线内标法

测量的光谱背景有很大一部分是由一次 X 射线激发的样品的散射效应形成的，包括瑞利散射、康普顿散射<sup>[11]</sup>。元素矩阵校正使用康普顿归一化方法进行的。康普顿峰强度 $I_{\lambda_C}$ 与样品的总质量吸收系数 $\mu_s$ 成反比，即

$$I_{\lambda_C} \approx \frac{1}{\mu_s} \quad (1)$$

X 射线荧光强度和 $\mu_s$ 之间的关系是

$$I_i \propto \frac{C_i}{\mu_s} \quad (2)$$

其中 $C_i$ 是样品中 i 元素的浓度。根据以上两个方程式，可以得出

$$\frac{I_i}{I_{\lambda_C}} \propto C_i \quad (3)$$

按照上述步骤，有助于减少由基体效应、仪器本身和统计波动引起的不确定性的机制是用于数据处理的散射辐射归一化方法，其中使用适当的感兴趣的背景区域，特别是用于微量元素检测，以提高信噪比和降低检测下限。在选择背景区域时，任何元素的吸收带都不应该在背景区域和要作为定量分析的特征 X 射线谱线之间存在。

## 3 结果与讨论

### 3.1 定量用特征 X 射线峰的优化

(1) X 射线荧光分析仪电流和电压优化

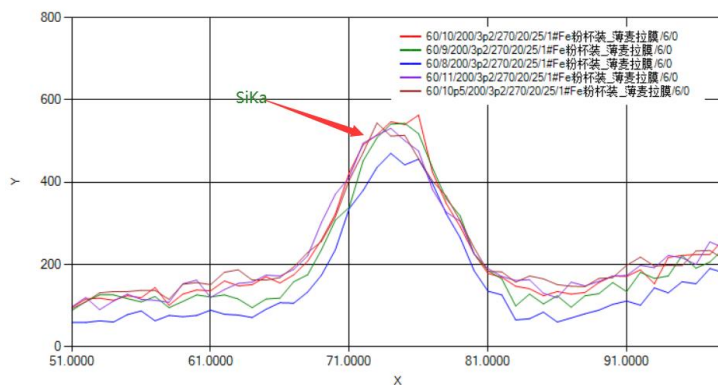


图 2 低电压高电流情况下改变电压值 Si 元素的特征 Si-K $\alpha$ 能谱

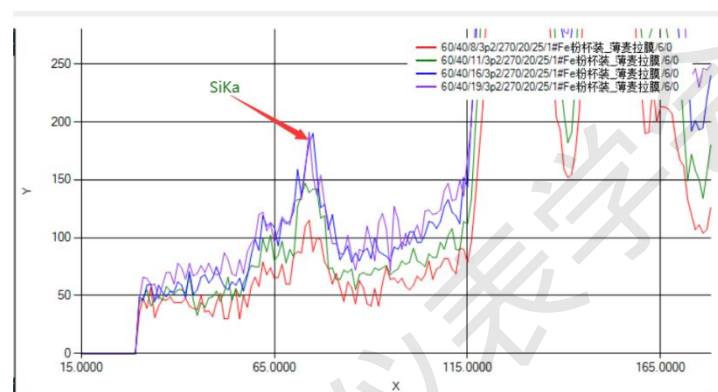


图 3 高电压低电流情况下改变电流值的 Si 元素的特征 Si-K $\alpha$ 能谱

图 2 所示为低电压高电流情况下改变电压值 Si 元素的特征 Si-K $\alpha$ 能谱。Fe 粉采用样品杯装。从图中所示的情况观察，X 射线管电压为 9  $\mu\text{A}$  时，Si-K $\alpha$ 能谱比较平滑，峰背比高；而在 X 射线管电压为 8  $\mu\text{A}$  时，Si-K $\alpha$ 能谱峰背比略差图 3 所示为高电压低电流情况下改变电流值的 Si 元素的特征 Si-K $\alpha$ 能谱。与图 2 的情况相比，光谱的统计性很差，电流增大到极限 19  $\mu\text{A}$  时，峰值最大值的计数也就不到 200。因此，采用低电压高电流有利于 Si 的测试。

如图 4 所示为低电压高电流情况下的 Fe-K $\alpha$ 峰随电压变化。随着电压的增加 Fe-K $\alpha$ 峰值一直增加。由于 Fe 峰的信号比较强，主要考虑 Si 信号的强度最优化。调整仪器参数为 Si 最优时的电压，此时 Fe 的峰值计数最高点为 51096，这个信号定量 Fe 是没问题的。但是 Fe-K $\alpha$ 和 Fe-K $\beta$ 峰比较近，可考虑调整增益，把两个峰距离拉开一些，减少对定量可能存在的相互干扰。

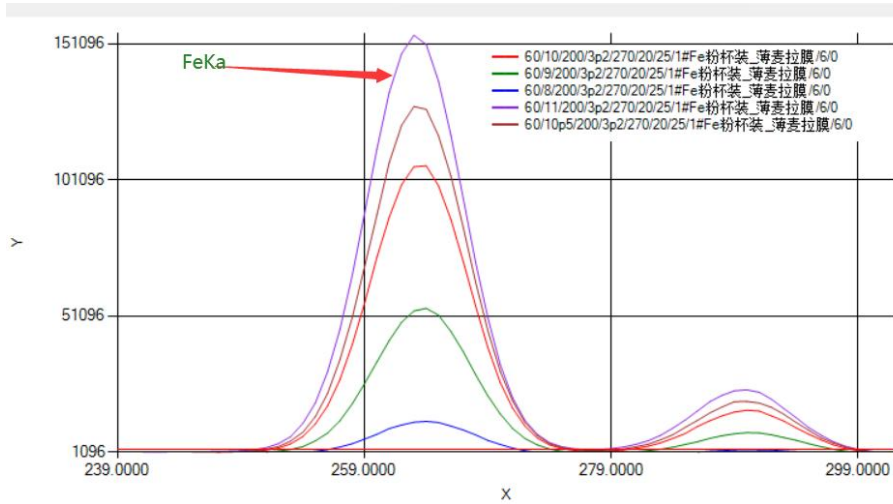


图 4 低电压高电流情况下的 Fe-K $\alpha$ 峰随电压变化

(2) 不同增益下 XRF 信号

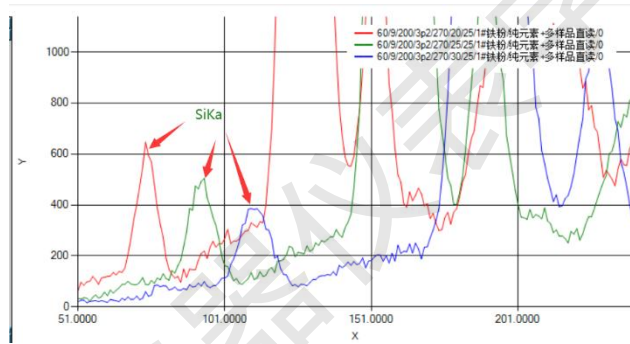


图 5 不同增益所带来的 Si-K $\alpha$ 峰的变化

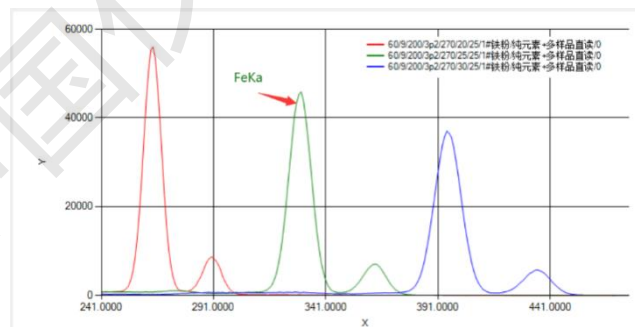


图 6 不同增益所带来的 Fe-K $\alpha$ 峰和 Fe-K $\beta$ 的变化

图 5 为不同增益所带来的 Si-K $\alpha$ 峰的变化。图 6 为不同增益所带来的 Fe-K $\alpha$ 峰和 Fe-K $\beta$ 的变化。通过增大增益，峰就会变胖，峰值最高点变低，峰位右移，峰与峰之间的距离也会变大。因此根据实际应用在峰高与峰距离之间，确定一个最优增益参数。

### 3.2 建模结果与验证

如表 1 和表 2 所示，为采用 SiPIN 探测器的建模结果。Si-K $\alpha$ 峰加背景散射线内标的结果， $R^2$  为 0.9070，RMSE 为 0.0007；Fe-K $\beta$ 峰加背景散射线内标法的结果， $R^2$  为 0.88，RMSE

为 0.0037。如表 3 和表 4 所示，为采用 SDD 探测器的建模结果。Si-K $\alpha$ 峰加背景散射线内标的结果， $R^2$  为 0.9869，RMSE 为 0.0002； Fe-K $\beta$ 峰加背景散射线内标的结果，SDD 探测器 Fe 建模结果， $R^2$  为 0.9099，RMSE 为 0.0033。采用 SDD 探测器定量结果验证结果更好，这与 SDD 探测器性能良好有关。

**表 1 SiPIN 探测器时铁粉中 Fe 元素预测结果**

Fe 元素	1#	2#	3#	4#	5#	6#
参考值	0.6505	0.6221	0.6617	0.6539	0.6628	0.6623
预测值	0.6581	0.6223	0.6618	0.6520	0.6613	0.6578

**表 2 SiPIN 探测器时铁粉中 Si 元素预测结果**

Si 元素	1#	2#	3#	4#	5#	6#
参考值	0.0377	0.0377	0.0317	0.0354	0.0322	0.0311
预测值	0.0368	0.0376	0.0319	0.0364	0.0314	0.0316

**表 3 SDD 探测器时 Fe 元素预测结果**

Fe 元素	1#铁粉	2#铁粉	3#铁粉	4#铁粉	5#铁粉	6#铁粉
参考值	0.6505	0.6221	0.6617	0.6539	0.6628	0.6623
预测值	0.6553	0.6219	0.6559	0.6561	0.6609	0.6631

**表 4 SDD 探测器时 Si 元素预测结果**

Si 元素	1#铁粉	2#铁粉	3#铁粉	4#铁粉	5#铁粉	6#铁粉
参考值	0.0377	0.0377	0.0317	0.0354	0.0322	0.0311
预测值	0.0374	0.0377	0.0313	0.0357	0.0323	0.0312

## 4 结论

本案例研究了背景散射线内标法在铁粉中定量 Fe 和 Si 元素。通过低电压高电流情况下和高电压低电流情况下，优化合适的 X 射线荧光分析仪合适的管电流和管电压；通过优化采集板的增益，选择合适的增益参数获取较优的特征 X 射线信号。采用 SiPIN 探测器的建模，Si-K $\alpha$ 峰加背景散射线内标的 Si 元素定量结果， $R^2$  为 0.9070，RMSE 为 0.0007； Fe-K $\beta$ 峰加背景散射线内标法的 Fe 元素定量结果， $R^2$  为 0.88，RMSE 为 0.0037。采用 SDD 探测器的建模，Si-K $\alpha$ 峰加背景散射线内标的 Si 元素定量结果， $R^2$  为 0.9869，RMSE 为 0.0002； Fe-K $\beta$ 峰加背景散射线内标的 Fe 元素定量结果， $R^2$  为 0.9099，RMSE 为 0.0033。通过本案例研究为铁粉中 Fe、Si 元素的定量奠定结果。

## 参考文献:

- [1] 胡学强,岳元博,廖学亮,等. EDXRF 对土壤中痕量铬,镍,铜和锌的快速检测方法研究[J]. 安徽农学通报, 2021, 27 (18) :3.
- [2] 刘崇华, 欧阳雨, 陈冠潜,等. EDXRF 法快速测定玩具塑料中 8 种有害元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2021.
- [3] 宋海声, 陈召, 徐大诚,等. GA-BP 神经网络结合 EDXRF 技术实现对中低合金钢中 Cr,Mn 和 Ni 元素含量的预测[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59 (12) :7.
- [4] Carvalho M L, Magalhães T, Becker M, et al. Trace elements in human cancerous and healthy tissues: A comparative study by EDXRF, TXRF, synchrotron radiation and PIXE[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007, 62 (9) : 1004-1011.
- [5] Yeung Z L L, Kwok R C W, Yu K N. Determination of multi-element profiles of street dust using energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) [J]. Applied Radiation and Isotopes, 2003, 58 (3) : 339-346.
- [6] 卓尚军, 陶光仪, 韩小元. X 射线荧光光谱的基本参数法[M]. 上海科学技术出版社, 2010.
- [7] 吉昂,卓尚军,李国会.能量色散 x 射线荧光光谱仪[M].北京:科学出版社,2011.
- [8] 邓波, 邱杰, 赵顺林. 建立磁化率快速预测白马钒钛磁铁矿含量模型[J]. 四川地质学报, 2013, 33 (3) :4.
- [9] 周建仁. 粉末冶金 Fe-C-Cu-Cr-Mn 材料组织与性能研究[D]. 华南理工大学, 2014.
- [10] 詹秀春, 陈永君, 郑妙子,等. 地质样品中痕量氯溴和硫的 X 射线荧光光谱法测定[J]. 岩矿测试, 2002.
- [11] Hao J, Li F, Wang Q, et al. Quantitative analysis of trace elements of silver disturbed by pulse pile up based on energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) technique[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2021, 1013: 165672.