

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, 可用铈、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。