

能量色散型 X 荧光分析问答

1.什么是 X 射线荧光分析?

答: (1)X 射线是一种电磁波, 波长比紫外线还要短, 为 0.001- 10nm 左右。X 射线照射到物质上面以后, 从物质上主要可以观测到以下三种 X 射线。荧光 X 射线、散射 X 射线、透过 X 射线, SIINT 产品使用的是通过对第一种荧光 X 射线的测定, 从物质中获取元素信息(成分和膜厚)的荧光 X 射线法原理。物质受到 X 射线的照射时, 发生元素所固有的 X 射线(固有 X 射线或者特征 X 射线)。荧光 X 射线装置就是通过对该 X 射线的检测而获取元素信息。

(2)原理: 高能粒子(电子或连续 X 射线等)与靶材料碰撞时, 将靶原子内层电子(如 K, L, M 等层)逐出成为光电子, 原子便出现一个空穴, 此时原子处于激发态, 随即较外层电子立即跃迁到能量较低的内层空轨道上, 填补空穴位。若此时以 X 射线的形式辐射多余能量, 便是特征 X 射线。当 K 层电子被逐出后, 所有外层电子都可能跳回到 K 层空穴便形成 K 系特征 X 射线。由 L, M, N...层跃迁到 K 层的 X 光分别为 $K\alpha$, $K\beta$, $K\gamma$...辐射。同样地, 逐出 L 或 M 层电子后将有相应的 L 系或 M 系特征 X 射线: $L\alpha$, $L\beta$...; $M\alpha$, $M\beta$...。 $K\alpha$, $K\beta$ 辐射的波长 λ 是特征的, 它取决于 K, L, M 电子能层的能量: 可以看出, 不同元素由于原子结构不同, 各电子层的能量不同, 所以它们的特征 X 射线波长也就各不相同。通常人们将 X 光管所产生的 X 射线称为初级 X 射线。以初级 X 射线为激发光源照射试样, 激发态试样所释放的能量不为原子内部吸收而以辐射形式发出次级 X 射线, 这便是 X 射线荧光由于各种元素发射具有特定波长(或能量)的标识 X 射线, 可利用锂漂移、硅半导体等不同探测器及能谱分析仪来确定元素的种类。而标识谱线强度可用来确定元素含量。

2.X 射线荧光分析仪的优缺点?

答: X 射线荧光分析仪的优点:

(1)采样方式灵敏, 如 SII SEA 系列配有较大检测室, 多数试样可直接进行检测。可以减少取样带来的损耗, 对于已压铸好的机械零件可以做到无损检测, 而不毁坏样品。

(2)测试速率高, 可以在较少时间内进行大量样品测试, 分析结果可以通过计算机直接连网输出。

(3)分析速度较快。

(4)对于纯金属可采用无标样分析, 精度能达分析要求。

(5)不需要专业实验室与操作人员, 不引入其它对环境有害的物质。

X 射线荧光分析仪的缺点:

(1)关于非金属和介于金属和非金属之间的元素很难做到精确检测。在用基本参数法测试时, 如果测试样品里含有 C、H、O 等元素, 会出现误差。

(2)不能作为仲裁分析方法, 检测结果不能作为国家认证根据, 不能区分元素价态。

(3)对于钢铁等含有非金属元素的合金, 需要代表性样品进行标准曲线绘制, 分析结果的精确性是建立在标样化学分析的基础上。

(4)标准曲线模型需求不时更新, 在仪器发生变化或标准样品发生变化时, 标准曲线模型也要变化。

3.请问波长散射型荧光光谱仪和能量散射型荧光光谱仪的区别?

答: (1) 能散和波散的区别应该先从 X 射线性质说起: X 射线作为电磁波的一种具有明显的

波、粒二项性。波具有波长、频率，还有反射、折射、衍射、干涉等性质，粒子具有质量、速度、动能、势能等性质。以此两个不同物理性质研发的研究波长的 X 荧光光谱仪叫波长散射型荧光光谱仪，研究能量的 X 荧光光谱仪叫能量散射型荧光光谱仪。

(2)波长色散 X 射线荧光光谱像原子的发射\吸收光谱仪一样,是需要单独的色散光学系统分辨不同的特征 X 射线激发的二次荧光光谱,然后才由辐射检测器(比如正比计数器\半导体检测器等)检出;而能量色散型 X 射线荧光光谱仪不象前者需要单独色散系统,它的二次荧光光谱色散及检出都是由辐射检测器根据其不同的能量值将其检出并放在计算机或者单片机内。

(3)波长散射型荧光光谱技术较为成熟，但因为结构复杂，价格较高，应用受限，能量散射型 X 荧光光谱仪结构比较简单，价格较低，而且由于近几年探测器技术的日趋成熟，能谱仪的性能也越来越接近波谱仪。无论如何，仪器没有完美的，最适合的就是最好的。

(4)检测的元素范围,波长型的是 Be~U,而能量型的一般是 Na~U (真空),或 Al~U

(5)波长型的软件种类更多，可用于各行各业。

4.用 EDXRF 测试样品中的镉铅汞溴铬时,哪些元素之间存在干扰?该如何去除?

答: (1)应明确理解，荧光分析存在干扰的元素有很多，每一种需要测试的元素都会受到其它某些元素的影响。如铅分析过程中常出现砷干扰，汞分析过程中常出现铬和铷干扰。

(2) 常见干扰[经验] Cd:Br/Pb/Sn/Sb Pb:Br/As Hg:Br/Pb/Fe/Ca Cr:Cl Br:/Fe/Pb

(3) 同时使用两条以上的特征线进行测试分析。例如 Pb，需要选取 PbLa 和 PbLb 这两条谱线进行测试和判断。一般情况下，如果 Pb 真达到了测试结果，那么依此两条特征线所得数值都应该接近，在谱线图上也同时会显示出波峰，如果这两条谱线其中有一个没有波峰或两个都没有波峰，那么显然测试结果是受到其它元素的干扰而引起的误判。如果 PbLa 和 PbLb 这两条谱线的测试结果相差太大，那么偏大的那条曲线就是受到了其它元素的干扰。选取测试结果时就以数值小的为准。其它元素也可以依据同样的方法进行判断。这个方法可以一定程度地去除元素之间的干扰。

(4)另外，关于共存元素的影响，在 SII 仪器软件内包含定性分析选单，如要确定测试的样品里面包含有哪些元素，那么就可以用以下方法作。用 Pb 来做例子，因为 PbLa 的特性是受 AsKa 峰干扰较大，对 Br、Bi 有少量的重叠，而 PbLb 的受 FeKa、SeKb 峰的干扰较大，与 Br、Bi 有重叠，那么如果你是测试塑料，样本中可能含有 Br(只是可能)，则我们就不能用 PbLb 的数据作为测试结果，而需要用 PbLa 的测试数据作为测试结果，因为 PbLa 受到 Br 的影响比较少，测试出来的数据比较准确。如果用 PbLb，那么这时候的数据就一般会偏大。其它元素也可依此处理。

5.我分析公司里的一条 A C 线插头。用块体 FP 法分析，发现里面：Cu 55.50%.Zn 33.73%.Ni 9.02%.Pb 0.85%.Mn 0.82%. Y 0.08%。测出了管控物质铅，还有少量 Y，请问是什么原因，不知道 R O H S 里面是怎么规定的。这种插头是不是可以含有铅的，可以占多少百分比。

答: (1) SII 仪器分析纯金属可以采用块体 FP 法，无需标样，全自动判别，快速准确。铜合金在 RoHS 规定里 Pb 的含量要求是 40000PPM 以下，插头可以达标。

(2) 黄铜插头含铅正常，加铅可以增加黄铜的可切割性，对于工艺来说比较常见，所以在 ROHS 里面有了 40000 的豁免上限。

(3) 电源线插头外层可能有电镀,基材是铜合金,若单独测试基体,数据应该有 3~4W 左右,

正好在铜合金豁免的数据范围内，而一起混测，所以数据会降低，用块体检量线法测试铜合金是正确的。

(4)Y（钇）是稀土元素，一般不会存在于普通的金属块中，可能是干扰。

6.金属镀层和 pcb 板用 xrf 怎么测试呢？

答：(1) 要分清楚关注的对象，荧光分析仪较常见的两类为膜厚仪与元素分析仪，其针对的目标不同。如测厚度一般可以采用薄膜 FP 法或薄膜检量线法，测元素则用块体 FP 法与块体检量线法。

(2) 测量镀层厚度，为求准确最好购买标片建档。如果需要管控 PCB 中有害物质，可以粉碎后混测，也可购买有面扫描功能的仪器，扫描后再确定哪个点可能有问题，最后再准确定量。

7.X 荧光分析皮革中 Cr 超标，化学分析 Cr6+达标，原因是什么，要如何应对？

答：皮革鞣制中经常会加入铬鞣剂，因铬盐能赋予成革柔软、丰满、高强度、耐储存、耐水洗、不易褪鞣、耐湿热稳定性好等优良性能。但 Cr6+对人体与自然环境有害，需要被管控。是否可以由 X 射线荧光分析得出 Cr6+含量呢，由荧光分析原理可知，X 射线荧光分析仪是基于不同元素的荧光射线能量不同，元素价态对其影响极小，普通的分析仪不可区分价态，其所测 Cr 为总铬，包含各个价态，因此，精确分析需要借助于化学方法。

8.X-RAY 能否穿透 5um 厚的 Ni 镀层？检测 Pb 含量时是否会测到基体(快削钢)内含的 Pb 。

答：(1)金属一般可以穿透 0.1mm，塑胶可以穿透 2mm，不同金属穿透能力不同，重金属穿透能力差，所以多用铅等重金属来做射线防护对，Ni5um 完全没有问题。

(2)电镀品外层即使多层电镀，厚度一般也不会超过 100um，X 射线仪器基本都能透过，所以会检测到基体中的铅，测试数据里面会包含有基体里的 Pb。

(3) 因为可以穿透，同时检测到基材里的 Pb，建议在建立程序的时候用基材代替 Fe 无限厚标准片进行修正，这样效果会好一点。

(4) X-RAY 测镀镍厚，大概到 30-40um 厚，可以正确测定。

9. ED-XRF 的标准曲线法是什么？

答：(1) 工作曲线法就是利用标准样品先建立一条标准的校正曲线，测试时再根据这个曲线计算测量结果。用已知浓度的几个标准样品测强度，得到一系列相应的强度信号，强度和浓度对应形成一系列的点，通过软件拟合成一条标准曲线，测试样品时，仪器测试到一个信号强度，对应这条曲线，可以知道对应的浓度。

(2)标准工作曲线法相对 FP 法来说精确度较高，但是由于仪器本身存在背景强度，导致低于背景强度的样品出现负值，标准品及强度漂移影响曲线的精确度、曲线的检出限及曲线上限问题。

10.请问准直器的作用主要是什么？另外它的结构是什么样子的？这是一个单独的部件吗？

答：(1)准直器的作用是将发散射线变成平行射线束，是由一系列间隔很小的金属片制成。

(2) 准直器由平行金属板组成，其片间距越小，分辨率越高，强度也越小。

(3) 光纤准直器是光纤通信系统的最基本光学器件，其作用是把光纤中发散的光束变成准直光，使其以非常小的损耗耦合到光纤中。

(4) 准直器有方型的,也有圆形的,是限制 X 射线对应于样品的测量作用范围.

11.最近我们用的荧光分析仪摄像头没法用，看不到检测样品的部位，就是打开之后什么也不显示，不知道是什么原因？

答：(1)可能是数据线接口松了，可以把接电脑的 U S B 线拔掉再接上，或者查看 C C D 视频卡线有无松动。

(2) 完成以上步骤后，可以重启电脑再检查。

(3) 还有一种可能，早期 USB 线传输速度慢，如传输数据包过大或过快有可能导致数据阻塞，此时可以升级或放好样品关闭视窗再检测样品。

12.EDXRF 测试的不确定度问题？

答：(1)荧光元素分析受限于标样难以制备或试样的均匀性，多数只能做为一种品质的管控方法，准确度相对化学分析较低。

(2)素分析中的检量线法就是以标准物质为基础进行标准曲线分析，如果实际样品和标准物质不一致，那么分析结果肯定也不会很准确，只能做参考。

(3)用基本参数法测试金属时，果测试样品里含有 C、H、O 等轻元素，会出现误差，因为仪器无法识别这些元素。

13.我们的仪器型号比较老,已经没有说明书了,仪器需要加液氮用来冷却,不知道是用来冷却检测器还是光管.

答：(1) 检测器。检测器种类很多，比较常见的有正比例计数管,常用于膜厚仪，特点是分辨率低，计数强度高。Si(Li)检测器,特点是分辨率高,但是需要液氮冷却。还有 Si(PIN)探测器,电子制冷,不需要液氮,但是分辨率比较低，除此外，我司高端机型还配有 SDD 检测器，可实现高计数率，高分辨率且无需液氮制冷。

(2) 液氮置于空气中会升华,一般是每天消耗 1 升,不开机都一样，会增加成本支出，且液氮温度为-196℃皮肤接触液氮可致冻伤，如在常压下汽化产生的氮气过量，可使空气中氧分压下降，引起缺氧窒息。

14.能帮忙解释一下 F P 定量分析方法 。

答：FP 法的英文全称为 fundamental parameter method，中文意思是基本参数法，是 XRF 上用的一种基体校正方法。基本参数法是应用荧光 X 射线强度理论计算公式及原级 X 射线的光谱强度分布、质量吸收系数、荧光产额、吸收限跃迁因子和谱线分数等基本物理常数，通过复杂的数学运算，把测量强度转换为元素含量的一种数学校正方法。基于少量标样的基本参数法，最终结果也可以达到很高的准确性；甚至不用标样也可以进行计算。FP 法的好坏是衡量一个仪器性能的重要依据。

15.荧光 X 射线的照射面积，跟分辨率有关系吗？照射面积增大会不会分辨率下降？

答：(1) 荧光的照射面积跟测量出来的强度有关系。分辨率与分光晶体、准直器、探测器等有关系。照射面积可以通过准直器来切换。

(2) 分辨率是检测器的问题.对于 SII 的仪器而言,照射面积增大,效果比较好一点,比如说可调光斑面积的 X 射线系统,1MM 光斑的测试效果比 5MM 的测试效果差很多。

(3) 照射面积的大小直接影响测试结果的准确性，在所有测试条件不变的情况下，测试面积越大，测试的强度越高，和分辨率没有关系，直接影响分辨率的只有狭缝（准直器）、晶体和探测器。

16.EDXRF 采用什么标样和方法测试重复性，稳定性，有没有相关标准？

答：(1) 取各种标准样品来测试（例如铜合金、铝合金、PVC、PE 样品等），每种样品用相对应的方法来测试（例如铜合金就用金属 FP 法来测试），计算与标准值之间差距。每个样品测试 3—5 次，取均值，然后对比所用的仪器的允许误差就可以知道是否合格。文件上的误差范围只是一个参考，可以自己选择一个对本公司最合适的误差范围作为仪器的标准误差允许范围。

(2) 针对 EDXRF 目前有《半导体探测器 X 射线能谱仪通则》《金属覆盖层覆盖层厚度测量 X 射线光谱方法》等相关国家标准，另每个公司和机构内部都有自己一套的标样测试重复性和稳定性要求。SII 仪器标准，PE 料 Cd,Pb,Hg,Cr 在 100ppm 时相对误差不得大于 15%，Br，Cl 在 1000ppm 时相对误差不得大于 30%。

17.如果仪器经常处于待机状态（经常开关机容易减短仪器使用寿命），那么这样会对仪器有伤害吗？影响仪器使用寿命有那些因素？

答：(1)待机状态对仪器性能影响比较小。

(2)影响仪器稳定性的因素有:温度变化,湿度变化,电压变化等. 一般情况下注意好温湿度就可以了。

18.用 XRF 测试线路板绿油样品中 ROHS 管控元素要如何检测？

答：采用块体检量线法，将样品置于聚脂薄膜杯中，注意样品量，最好不能少于样品杯的二分之一，其它液体样品相同。

19.靶材有哪些材质，要如何选配？

答：(1) 不同的 X 射线管所发生的 X 射线能量分布是不一样的。荧光 X 射线的激发效率取决于各元素吸收端的能量和照射的 X 射线能量。。

(2) 在阳极上，根据目的不同，有钨、钼、铈、铬、铜等种类。本公司在 SFT（荧光 X 射线膜厚仪）中使用的是钨、钼，在 SEA（荧光 X 射线分析仪）中使用的是铈、钼（SEA5000）。钨靶适用于 Sn 和 Ag 等的发生高能量荧光 X 射线的元素，是一种可以全面适用于原子序号 22（Ti）以上元素的灯。钼靶适用于 Au（特别是极薄）等的元素测定，因为 L 线可以用于激发，所以在 Al 等的轻元素测定中效率高。铈靶适用于进行元素分析时。从特性角度来讲，与钼靶类似，但是在进行 Zr 等的测定时，可以说双钼靶的元素分析所适应的范围更广。因为铈靶不能用于 Pd 的测定，所以在 SEA5000 中，钼靶为标配品。

20.使用 EDXRF 测量一款电镀样品中的 Pb 时，总 Pb 含量超标，可是拿去做化学分析时经常是检测不到，最多也就几十 PPM 而已，谁能告诉我这是什么原因？

答：(1)由于 XRF 是靠检测样品所发出的荧光 X 射线来判断测试样品里面的元素含量的，对于已电镀样品，X 射线检测结果多为表层信息，化学分析多为溶样后测定整体，由于基体影响，所以两个结果会有较大差距。

(3) 如果电镀层中引入了有害物质是地，要进行管控采取化学分析的方法会比较可靠。

21.在进行试样分析时，进行预抽真空，这段时间特别长，请问是什么原因？

答：(1) 不同样品的抽真空时间是不一样的，有的较短，有的较长，如氧化铝样品就需要较长的时间来抽真空，可能和样品表面吸附的水份有关。除了样品外，还应该检查一下系统是否漏气，真空泵的能力是否下降。

(2) 如果是烧结的样品，抽的时间也比较长.表明多孔的结构，比较容易吸附空气或水分.所以抽真空时间长。

22.请问 X 荧光光谱仪测量镀层厚度的原理,和测的效果怎样？

答：(1) 用荧光 X 射线法算出单位面积的质量（目标元素的附着量： g/m^2 ）非实际质量。不能检出镀层里空隙的存在。用附着量除以目标元素的密度（ g/cm^3 ）换算成厚度（ mm ）。实际镀层密度不同的话，会产生误差。

(2)测厚度可选用无标样的薄膜 FP 法，也可选用标准曲线法，标准曲线法需要样品，其标称值最好覆盖产品规格的上下限。

(3)测试厚度主要有两种方法：发射法和吸收法，前者测镀层元素的强度，后者测基体元素的强度。

23.仪器是否需要经常维护，要如何做？

答：(1)仪器本身并不需经常维护，可以间隔适当时间对过滤网进行清洁。

(2)如有仪器机械故障，应联系供应商维修，不可私自拆开装置，以免弄巧成拙。

如要更全面的了解荧光分析方面的信息，建议访问 SII 的网站：<http://www.siint.com.cn/>