# XRF 基本知识

# 怡星有限公司

# 原理

(XRF) 儀器由激發源(X射線管)和探測系統構成。X射線管產生入射X射線(一次射線),激勵被測樣品。樣品中的每一種元素會放射出的二次X射線,並且不同的元素所放出的二次射線具有特定的能量特性。探測系統測量這些放射出來的二次射線的能量及數量。然後,儀器軟體將控測系統所收集的資訊轉換成樣品中的各種元素的種類及含量。利用X射線螢光原理,理論上可以測量元素週期表中的每一種元素。在實際應用中,有效的元素測量範圍為11號元素(鈉Na)到92號元素(鈾U)。

# XRF 的篩選

X 射線螢光光譜儀是公認的 RoHS 篩選檢測首選儀器,由於其檢測速度快、解析度高、實施無損檢測,所以被廣泛採用。X 線螢光光譜儀品牌繁多,以至於分不出誰好誰差了。在《電子資訊產品有毒有害物質的檢測方法》IEC62321 標準文本裏提到: "用能量散射 X 射線螢光光譜法(ED—XRF)或波長散射 X 射線螢光光譜法(WD—XRF)對試樣中目標物進行測試,可以是直接測量樣品(不破壞樣品),也可以是破壞樣品使其達到"均勻材料"(機械破壞試樣)後測試。"能真正準確無誤地將試樣篩選出合格、不合格、不確定三種類型,而且能最大限度地縮小"不確定"部分就是好儀器。在保證既定準確度的情況下盡可能快速檢測。尤其是企業選購,光譜儀是做日常 RoHS 監督檢測用,非常看重這一點。所以,能夠準確無誤地將試樣篩選出合格、不合格、不確定三種類型,又能最大限度地縮小"不確定"部分,而且全部過程是在極短的時間內完成的 X 射線螢光光譜儀是滿足使用要求的光譜儀。

# 性能

性能無疑是評估光譜儀非常重要的指標性能優異的光譜儀做篩選檢測能準確無誤地排查合格和不合格, 並將不確定的灰色部分壓縮到最小:

有的光譜儀鉛砷不分、鎘的特徵譜線與 X 光管銠電極的特徵譜線重疊等。經常誤判;

有的光譜儀檢測鎘的靈敏度不夠高,不能準確判定鍋;

大部分光譜儀的檢測穩定性受到 X 光管老化、環境溫度、電源波動等影響,使數值不准。

由於性能不足,可能發生錯判、誤判、無法判定等事件頻發,不確定的灰色部分比例大增。其後果必然 是成本顯著提高、風險增加。

# 關鍵性能參數

## 1) X 光管的電極材料

目前 X 線螢光光譜儀基本上採用銠靶 X 光管,有鎢靶 X 光管的。

- A. 銠(Rh) 靶: 銠的特徵譜線與鎘的特徵譜線重疊: 測試需要專用濾波器。
- B. 鎢(W) 靶: 鎢的特徵譜線與鉛, 汞的特徵光譜重疊, 但發射強度高。

## 2)檢測器

A. SDD: 新型的 SDD 檢測器屬高純矽檢測器,解析度可跟 Si-Li 檢測器差不多,並且不需要液氮製冷,但穩定性不夠好。是在高純 n 型矽片的射線入射面製備一大面積均匀的 pn 突變結,在另外一面的中央

製備一個點狀的 n 型陽極,在陽極的周圍是許多同心的 p 型漂移電極。在工作時,器件兩面的 pn 結加上反向電壓,從而在器件體內產生一個勢阱(對電子)。在漂移電極上加一個電位差會在器件內產生一橫向電場,它將使勢阱彎曲從而迫使入射輻射產生的信號電子在電場作用下先向陽極漂移,到達陽極(讀出電極)附近才產生信號。矽漂移探測器的陽極很小因而電容很小,同時它的漏電流也很小,所以用電荷靈敏前置放大器可低雜訊、快速地讀出電子信號。是 Si-PIN 檢測器的換代產品。

B. SSD. SSD 檢測器屬矽鋰檢測器 解析度及檢測靈敏度高。穩定性好,但是需要液氮冷卻。矽(鋰)[Si(Li)]探測器,也叫矽鋰漂移探測器。是在 P 型矽表面蒸發一層金屬鋰並擴散形成 PN 結,然後在反向電壓和適當溫度下使鋰離子在矽原子之間漂移入矽中,由於鋰離子很容易吸引一個自由電子而成名,從而與矽中的 P 型(受主)雜質實現補償而形成高阻的本征層(探測器的靈敏區)。矽(鋰)探測器的特點是靈敏層厚度可以做得相當大(3-10毫米),因而探測器電容也比較小,探測效率高,但是必須在液氮冷卻下保存(因為在室溫下鋰離子的遷移能力已經不能忽略了,而鋰離子的遷移會破壞在製備矽(鋰)探測器時達到的精密補償。這是矽(鋰)探測器保存時候也需要在液氮溫度的根本原因。當然還有其他原因)和工作。 C. Si-PIN: 老的 PIN 探測器解析度差,穩定性差,並且對測試重金屬的靈敏度不夠高。PIN 探測器是具有 PIN 結構的(其中間層實際上是高阻的全耗盡層,其載流子很少,與本征層和絕緣體層有類似之處)用於探測光和射線的探測器件。矽 PIN 探測器室溫下的漏電流在納安(nA)數量級,比其上一代的矽面壘探測器要小差不多 3 個數量級,是矽面壘探測器的換代產品,但是 PIN 探測器的電容仍然和麵壘探測器一樣,隨探測器面積的增大而正比增大,這導致探測器雜訊還是偏大,同時成形時間常數不能太小因而計數率不能高。這就是 PIN 探測器不僅在技術上而且在性能上也要比矽漂移探測器差整整一代的原因

## 3)檢測方法和軟體

- A. FP 法、部分檢量線法:穩定性差,不適合微量元素的測試管控。
- B. 帶補正的相對檢量線法: 可以自動補償環境條件變化、X光管老化、供電變化等對檢測資料的影響。

## 4) X 線東光斑直徑

- A. 光斑直徑大小在使用中會體現出一些差別。目前光斑直徑從 0.1mm 到 15mm 不等。光斑小不受試樣面積限制,光斑大受材料不均勻性影響小。
- B. 光斑大小間接反映 X 光束的能效。大光斑 (幾 mm 到十幾 mm) 准直器光束,能量損失小,測試信號強。1mm 小光斑光束,能量損失較多。測試信號差。但測試面積小。
- C. 光斑大小根據實際測量需要選擇, 光束能量損失通常製造商在軟體、濾光片等方面做適當補償。

#### 5) 校準

絕大多數的螢光光譜儀在工作中經常需要校準,以保證每次檢測的準確性。如不能校正的儀器或只有維修人員才能校正儀器,必然日後耗費資源和時間增加維護成本。

## 6) 售後服務

找一個具有自己技術的代理商非常重要。一個擁有自己技術的代理商,售後服務相對原廠的服務,更具有彈性,可減少一些維修養護成本。售後服務的及時和完備性是保證設備高效運轉,發揮最大潛能的保障。

#### 7) 資料安全

測試結果及報告的保存資料是檢測的最終成果,資料保存、保真始終處於第一位。

#### 8) 儀器品質

如果儀器本身配件品質差,經常出現故障,不僅增加日後維修費用,還導致維修期間無法使用。