

 现代化学专著系列·典藏版 30

能量色散X射线 荧光光谱

吉 昂 卓尚军 李国会 编著



科学出版社

现代化学专著系列·典藏版 30

能量色散 X 射线荧光光谱

吉 昂 卓尚军 李国会 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书系统介绍了能量色散 X 射线荧光光谱分析所涉及的基础知识、探测器和激发源、不同类型(包括微束全聚焦、全反射等)谱仪的结构、谱处理技术、基体效应及校正、定性、半定量和定量分析测试技术、薄试样分析、样品制备、不确定度评定和标准方法及应用等。对现代能量色散和波长色散谱仪的性能作了较系统的比较,并对不同类型能量色散 X 射线荧光光谱在地质分析、电子电气产品中限用物质分析、文物分析和水泥原材料分析等领域的实际应用作了详细介绍。

本书基本概念清晰、图文并茂,通过实例阐述基本知识,又以基本原理解释实验现象,力求使能量色散 X 射线荧光光谱工作者知其所以然。本书可作为高等院校有关专业的教学用书,是从事 X 射线荧光光谱分析研究与应用人员和相关专业的研究者的一本有价值的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

现代化学专著系列:典藏版/江明,李静海,沈家骢,等编著. —北京:科学出版社, 2017.1

ISBN 978-7-03-051504-9

I. ①现… II. ①江… ②李… ③沈… III. ①化学 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 013428 号

责任编辑:杨 震 黄 海 张小娟 / 责任校对:林青梅

责任印制:张 伟 / 封面设计:铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销



*

2017 年 1 月第 一 版 开本: 720 × 1000 B5

2017 年 1 月第一次印刷 印张: 30 3/4

字数: 620 000

定价: 7980.00 元 (全 45 册)

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

近年来随着硅漂移探测器性能不断改进、基本参数法日益完善和谱处理电子学线路由模拟电路改为数字电路,能量色散 X 射线荧光光谱仪在小型化、智能化、专业化制造和应用方面有了质的飞跃,现已成为生产质量控制、生态环境监测、地质普查、医药食品检测和文物分析等诸多领域的首选分析仪器之一,被普遍应用于实验室分析、现场和原位分析。由于硅漂移探测器在 300kcps 情况下仍有 130eV 的分辨率,除超轻元素的分析外,能量色散谱仪在分析的精密度和准确度方面已基本达到波长色散谱仪的水平。

经过几代人的努力,我国国产的能量色散 X 射线荧光光谱仪已在国内市场中占有重要份额,甚至还销往多个国家,其中微束毛细管聚焦透镜的研制与生产,在国际 X 射线荧光学界受到普遍认可。

为适应 X 射线荧光光谱分析日益发展的需要,近十多年我国学者相继出版了一些专著,其中曹利国主编的《能量色散 X 射线荧光方法》于 1998 年出版,该书较系统地介绍方法的原理、低分辨率谱仪测试技术以及在矿山现场分析中的应用。吉昂等编著的《X 射线荧光光谱分析》一书作为中国科学院研究生教学丛书之一于 2003 年出版,至 2009 年已印刷三次, *X-Ray . Spectrom.* 杂志副主编、日本京都大学教授河合润在 *Adv. X-Ray . Chem. Anal. , Japan* 年刊(2009, 40:243)上对该书作了介绍,他称该书“是一本水平很高的书,也是 X 射线荧光分析研究者所必备的书籍”。梁钰编著的《X 射线荧光光谱分析基础》(2007 年 9 月)与罗立强等编著的《X 射线荧光光谱仪》(2008 年 1 月)相继出版。卓尚军等著的《X 射线荧光光谱的基本参数法》亦于 2010 年 11 月出版。基于能量色散和波长色散 X 射线荧光光谱在基本原理、基体校正、定量分析和样品制备等方面有许多共性,这些书虽未对能量色散 X 射线荧光光谱作系统论述,但从事能量色散 X 射线荧光光谱的工作者依然可从上述著作中获得许多有益的知识。不过在许多方面如偏振、全反射、X 光透镜、谱的接收和处理等基础知识以及在现场和原位分析中所涉及的问题等,上述专著涉及甚少或未予介绍,但这些问题对从事能量色散 X 射线荧光光谱工作者而言却是必不可少的。

作者于 1974 年开始从事 X 射线荧光光谱分析工作,主要从事基体校正和化学态等方面的应用性基础研究。1989 年起在开展应用性基础研究的同时,自筹资金着手研制能量色散 X 射线荧光光谱仪,谱仪先后使用正比计数管、Si(Li)和 Si-PIN 探测器。并与中南大学赵新娜教授、满瑞林博士一起首次将偏最小二乘法用于低分辨率能量色散 X 射线荧光(EDXRF)光谱仪的谱处理和基体校正。经不断

完善,这些仪器在 20 世纪 90 年代成功地应用于镀 Zn 层和 ZnFe 合金层生产质量控制、大洋锰结核和铜矿现场分析、不锈钢中多元素分析等。1998 年 12 月我由中国科学院上海硅酸盐研究所退休,至 2010 年 5 月在帕纳科公司任顾问。在这期间虽以较多精力解决不同用户的实际问题与教学培训工作,但也积累了许多经验,接触了该公司最新产品信息和应用报告,这些均有助于对基础知识的理解和对实践中出现的问题的思考。与此同时这几年国内外学者在 EDXRF 谱仪的基础研究和应用研究取得了不少进展。基于上述诸点,我于 2009 年 5 月着手组织撰写本书,欲将多年的积累奉献给读者,希望对从事 X 射线荧光光谱研究与实际工作的科研技术人员能有所帮助。

在多年教学或培训过程中,一些初学者反映在阅读《X 射线荧光光谱分析》一书时有困难,认为实例较少。为此本书增加了一些应用的实例,即使在论述基础知识时也尽可能引用一些实例,以利于读者对基础的理解。本书在相关应用章节中对实验现象与结果从理论上予以阐述,其目的是使读者从中学习工作方法,在解决实际问题时能起到触类旁通之效果。此外本书对过去已成定论的问题提出一些新的看法,如矿物效应过去仅从质量吸收系数差异或 2θ 角度微小变化影响分析结果,而本书中的观点则认为矿物效应在本质上是由于元素的化学态变化而导致荧光产额、谱线分数、吸收限等基本参数改变所致。类似这样的观点在书中尚有一些,由于本人和其他作者工作的局限性和水平所限,书中所提及的一些观点正确与否只能请读者鉴别与指正。

本书共分二十章,其中第十六章由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所教授级高级工程师李国会编写,第十三至第十五章由中国科学院上海硅酸盐研究所研究员卓尚军博士编写,我则执笔其余各章并负责全书总编。

作者们在写作过程中得到众多专家、学者和同事的帮助。陶光仪研究员审阅第六章后提出了有益的见解。在帕纳科公司任顾问期间得到许多同事及用户的帮助,本书所引用的一些实例就取之于这期间的工作,而其中制样工作主要是侯莹莹高级工程师完成的。国家地质实验中心詹秀春研究员提供了他的有关论文并为我翻译了有关日文文献。Bruker 公司和天瑞公司分别提供了各自有关 EDXRF 谱仪最新产品信息和应用报告,Bruker 公司高级应用专家应晓浒先生多次向我详细介绍手持式 EDXRF 谱仪、 μ -XRF 和 TXRF 产品和应用情况,并回答我所提出的问题。中国科学院上海硅酸盐研究所和该所 XRF 课题组为本书出版提供资助,这对已退休十多年的我来说,无疑是很大的安慰。XRF 课题组盛成和申如香两位女士多次为我下载文献资料。在此一并表示深切的谢意。并衷心感谢科学出版社杨震、张小娟、黄海编辑为本书出版所付出的艰辛劳动。

目 录

前言

绪论 能量色散和波长色散 X 射线荧光光谱的比较	1
§ 0.1 概述	1
§ 0.2 WDXRF 和 EDXRF 谱仪色散方法	2
§ 0.3 用于 WDXRF 和 EDXRF 比较的谱仪	4
§ 0.3.1 通用 EDXRF 谱仪	5
§ 0.3.2 偏振和高能偏振 EDXRF 谱仪	5
§ 0.4 WDXRF 和 EDXRF 谱仪本身引起的谱线干扰	6
§ 0.5 检出限	8
§ 0.6 分辨率	11
§ 0.7 准确度和精密度	15
§ 0.8 分析时间	17
§ 0.9 EDXRF 和 WDXRF 谱仪比较小结	18
§ 0.10 EDXRF 和 WDXRF 谱仪合为一体的谱仪	19
参考文献	22
第一章 X 射线荧光光谱物理学基础	24
§ 1.1 X 射线的本质和定义	24
§ 1.2 X 射线与物质的相互作用	25
§ 1.2.1 光电效应和特征 X 射线荧光辐射的产生	26
§ 1.2.2 X 射线在物质中的吸收	33
§ 1.2.3 X 射线在物质中的散射	36
§ 1.2.4 X 射线在物质中的衍射	42
§ 1.2.5 偏振	44
§ 1.2.6 反射和折射	45
§ 1.3 莫塞莱(Moseley)定律	46
§ 1.4 荧光产额	47
§ 1.5 谱线分数	49
参考文献	50
第二章 激发和激发源	52
§ 2.1 X 射线管	52
§ 2.1.1 X 射线管的基本结构	52

§ 2.1.2 X 射线管靶材的选择	55
§ 2.2 原级谱激发	56
§ 2.2.1 连续谱	56
§ 2.2.2 特征 X 射线	59
§ 2.3 二次靶激发	61
§ 2.3.1 X 射线荧光靶	63
§ 2.3.2 巴克拉 (Barkla) 靶	64
§ 2.3.3 布拉格靶	66
§ 2.4 放射性核素激发源	67
§ 2.5 同步辐射光源	68
§ 2.6 质子激发	72
参考文献	72
第三章 探测器	74
§ 3.1 概述	74
§ 3.2 X 射线探测器的主要技术指标	74
§ 3.2.1 探测效率	74
§ 3.2.2 能量分辨率	76
§ 3.2.3 探测器的峰背比和峰尾比	78
§ 3.3 能量探测器组成	80
§ 3.4 常用的探测器简介	80
§ 3.4.1 正比计数器	80
§ 3.4.2 闪烁计数器	84
§ 3.4.3 半导体探测器	84
参考文献	91
第四章 能量色散 X 射线荧光光谱仪结构	92
§ 4.1 概述	92
§ 4.2 通用型和手持式 EDXRF 谱仪测量单元	93
§ 4.3 微束 EDXRF 谱仪测量单元	95
§ 4.3.1 X 射线透镜及其性能	96
§ 4.3.2 微束 EDXRF 谱仪结构	97
§ 4.4 偏振 EDXRF 谱仪测量单元	100
§ 4.5 全反射 EDXRF 谱仪测量单元	101
§ 4.5.1 全反射 EDXRF 谱仪理论基础	102
§ 4.5.2 全反射 EDXRF 谱仪结构	102
§ 4.6 测量单元中激发系统	105

§ 4.6.1 靶材的选择	105
§ 4.6.2 滤光片	107
§ 4.7 探测器	111
§ 4.7.1 探测器的选用	111
§ 4.7.2 探测器冷却系统	113
§ 4.8 记录单元	113
§ 4.8.1 前置放大器	114
§ 4.8.2 主放大器	114
§ 4.8.3 堆积脉冲排除器和基线恢复器	114
§ 4.8.4 模数转换器(ADC)和多道分析器(MCA)	115
参考文献	117
第五章 谱处理	119
§ 5.1 引言	119
§ 5.2 感兴趣区的设置和 $\frac{K_{\alpha}}{K_{\beta}}$ 强度比的应用	120
§ 5.3 基准谱在谱处理中的应用	122
§ 5.3.1 重叠谱的干扰因子	122
§ 5.3.2 最小二乘法拟合	125
§ 5.4 分析函数在谱处理中的应用	126
§ 5.4.1 谱拟合的基本概念	126
§ 5.4.2 背景谱处理	127
§ 5.4.3 X 射线荧光特征谱的拟合	128
§ 5.5 偏最小二乘法	132
§ 5.5.1 算法	133
§ 5.5.2 偏最小二乘法的应用	135
参考文献	136
第六章 基体效应	138
§ 6.1 引言	138
§ 6.2 元素间吸收增强效应	139
§ 6.3 物理化学效应	142
§ 6.3.1 不均匀性效应	142
§ 6.3.2 不均匀性效应对分析结果的影响	145
§ 6.3.3 材料加工工艺的不同对分析结果产生的影响	148
§ 6.3.4 化学形态差异影响特征 X 射线强度变化的机理初探	151
参考文献	155

第七章 元素间吸收增强效应的校正	156
§ 7.1 引言	156
§ 7.2 基本参数法	157
§ 7.2.1 基本参数法的理论公式	157
§ 7.2.2 基本参数法的计算方法	159
§ 7.2.3 改善基本参数法分析结果准确度的途径	160
§ 7.3 理论影响系数法	162
§ 7.3.1 理论影响系数方程和理论影响系数的计算	162
§ 7.3.2 校准曲线和未知样的分析	164
§ 7.3.3 不同理论影响系数校正方程结果的比较	165
§ 7.4 经验影响系数法	166
§ 7.4.1 浓度校正模式	166
§ 7.4.2 强度校正模式	168
§ 7.4.3 经验系数的测定	168
§ 7.4.4 不同经验系数法分析结果的比较	170
§ 7.5 基本参数法和影响系数法的比较	172
§ 7.5.1 基本参数法和影响系数法分析合金钢	172
§ 7.5.2 结论	174
参考文献	175
第八章 散射线在校正基体效应中的应用	177
§ 8.1 引言	177
§ 8.2 散射线校正吸收效应的基本原理	177
§ 8.3 散射线在基体校正中的应用	182
§ 8.3.1 使用巴克拉靶时如何选择二次靶的康普顿线作内标	184
§ 8.3.2 使用散射线背景作内标校正样品中吸收效应和密度	187
§ 8.3.3 散射线在原位快速分析中的应用	189
参考文献	190
第九章 定性和半定量分析	192
§ 9.1 概述	192
§ 9.2 定性和半定量分析条件的设定	193
§ 9.3 定性分析步骤	195
§ 9.4 半定量分析的基本原理	197
§ 9.4.1 谱仪灵敏度因子	198
§ 9.4.2 RhK _α 康普顿散射线的理论强度与测量强度的比较	200
§ 9.4.3 应用康普顿散射线分析谱仪不能测定的超轻元素	202

§ 9.5 RhK _α 康普顿散射线的定量分析实例	204
§ 9.6 改善半定量分析结果准确度的方法	205
§ 9.6.1 校正楔子效应	206
§ 9.6.2 相似标样法	209
§ 9.6.3 相似标样法和康普顿散射线基本参数法联用	210
§ 9.6.4 熔融法	211
§ 9.6.5 归一化	211
§ 9.7 结论	213
参考文献	213
第十章 定量分析方法(1)——分析条件的设置	215
§ 10.1 概述	215
§ 10.2 取样和制样	217
§ 10.2.1 取样	217
§ 10.2.2 制样	218
§ 10.3 分析条件的选择	218
§ 10.3.1 通用型谱仪管电压的选择	219
§ 10.3.2 偏振型 EDXRF 谱仪二次靶和管电压的选择	219
§ 10.3.3 滤光片的选择	225
§ 10.3.4 待测元素特征谱的选择	226
参考文献	230
第十一章 定量分析方法(2)——校准曲线的制定	231
§ 11.1 概述	231
§ 11.2 校准曲线模式	232
§ 11.2.1 线性校准曲线	232
§ 11.2.2 理论影响系数法	232
§ 11.2.3 经验影响系数法	232
§ 11.2.4 基本参数法	233
§ 11.2.5 散射线内标法	234
§ 11.3 净强度	235
§ 11.4 校准曲线的制定	236
§ 11.4.1 一元线性回归分析在校准曲线中的应用	237
§ 11.4.2 主量、微量元素校准曲线的制定	240
§ 11.4.3 痕量元素校准曲线的制定	250
§ 11.5 定量分析方法的评价	260
§ 11.6 谱仪漂移校正	262

参考文献	264
第十二章 定量分析(3)——镀层和薄膜材料分析	266
§ 12.1 概述	266
§ 12.2 常规定量分析方法在单层样分析中的应用	268
§ 12.2.1 钢产品锌镀层的测量	268
§ 12.2.2 锌铁合金镀层分析	272
§ 12.3 基本参数法应用于多层镀膜分析	273
§ 12.4 三维共聚焦 XRF 谱仪用多层膜厚度分析	275
参考文献	278
第十三章 XRF 定量分析中不确定度评定	280
§ 13.1 引言	280
§ 13.2 名词术语	281
§ 13.3 测量结果的分布	284
§ 13.4 测量不确定度	288
§ 13.4.1 测量不确定度的定义	288
§ 13.4.2 标准不确定度的 A 类评定	289
§ 13.4.3 标准不确定度的 B 类评定	290
§ 13.4.4 合成标准不确定度和有效自由度	292
§ 13.4.5 扩展不确定度	292
§ 13.5 测量不确定度的报告	293
§ 13.6 计数统计误差和光子计数的不确定度	293
§ 13.6.1 计数统计误差和光子计数的不确定度的计算	293
§ 13.6.2 XRF 测定结果的不确定度评定	297
§ 13.7 异常数据的剔除	302
参考文献	304
第十四章 XRF 标准方法	305
§ 14.1 概述	305
§ 14.2 标准的分类	305
§ 14.2.1 标准的分类方法	305
§ 14.2.2 我国标准和国际标准的关系	308
§ 14.3 我国标准的编号	309
§ 14.3.1 国家标准的编号	309
§ 14.3.2 行业标准的编号	309
§ 14.3.3 地方标准和企业标准的编号	311
§ 14.4 我国的 XRF 标准	312

§ 14.5 XRF 国际标准	318
§ 14.6 标准物质	323
§ 14.6.1 标准物质的定义	323
§ 14.6.2 我国标准物质的分级、分类和编号	323
§ 14.6.3 我国的实物标准样品	325
参考文献	325
第十五章 样品制备	326
§ 15.1 概述	326
§ 15.2 固体块样的制备	327
§ 15.3 粉末和粉末压片的制备	328
§ 15.3.1 粉末对荧光强度的影响	328
§ 15.3.2 粉末的制备	329
§ 15.3.3 粉末试样的制备	331
§ 15.3.4 粉末压片的制备	333
§ 15.4 玻璃熔片的制备	335
§ 15.4.1 熔剂	336
§ 15.4.2 氧化物的酸度	338
§ 15.4.3 熔片中氧化物的溶解度	338
§ 15.4.4 坩埚和模具	341
§ 15.4.5 熔片的结晶	343
§ 15.4.6 熔片的爆裂	346
§ 15.4.7 脱模剂	347
§ 15.4.8 预氧化	348
§ 15.4.9 熔融	349
§ 15.5 其他样品制备方法	350
参考文献	352
第十六章 地质样品分析	354
§ 16.1 引言	354
§ 16.2 EDXRF 谱仪在地质样品现场分析中的应用	356
§ 16.2.1 EDXRF 谱仪在车载实验室中的应用	357
§ 16.2.2 EDXRF 谱仪在原位分析中的应用	363
§ 16.3 EDXRF 谱仪在实验室分析中的应用	371
§ 16.3.1 地质样品制备	371
§ 16.3.2 熔融法分析地质样品中主量、次量和痕量元素	373
§ 16.4 μ -EDXRF 谱仪在地质分析中的应用	380

参考文献	381
第十七章 电子电气产品中限用物质分析	383
§ 17.1 概述	383
§ 17.2 样品制备	385
§ 17.3 RoHS 筛选的方法	388
§ 17.3.1 半定量分析法	388
§ 17.3.2 黄铜试样中 Cd 和 Pb 的分析	390
§ 17.3.3 聚合物材料中 Cr、Br、Hg、Cd 和 Pb 的分析	394
参考文献	403
第十八章 文物分析	404
§ 18.1 引言	404
§ 18.2 EDXRF 谱仪在文物分析中的应用	405
§ 18.2.1 μ -EDXRF 谱仪在文物分析中的应用	406
§ 18.2.2 三维共聚焦 μ -EDXRF 谱仪在文物分析中的应用	408
§ 18.2.3 手持式 EDXRF 谱仪在文物分析中的应用	411
§ 18.2.4 高能偏振 EDXRF 谱仪在古陶瓷分析中应用	417
§ 18.3 EDXRF 谱仪应用于古陶瓷断源、断代的必要条件	429
§ 18.4 小结	429
参考文献	430
第十九章 水泥原材料分析	432
§ 19.1 引言	432
§ 19.2 分析对象	433
§ 19.3 基体效应	434
§ 19.3.1 元素间吸收增强效应	434
§ 19.3.2 矿物结构效应	435
§ 19.3.3 颗粒度效应	438
§ 19.4 样品制备	438
§ 19.4.1 粉末压片法	439
§ 19.4.2 熔融片法	439
§ 19.4.3 标样的制备	440
§ 19.5 测定条件	443
§ 19.6 校准曲线的制定	446
§ 19.6.1 校准模式	446
§ 19.6.2 生料校准曲线	446
§ 19.6.3 石灰石校准曲线	447

§ 19.7 精密度.....	447
§ 19.8 准确度.....	448
参考文献.....	448
附录.....	450

绪 论

能量色散和波长色散 X 射线荧光光谱的比较

§ 0.1 概 述

波长色散 X 射线荧光(WDXRF)光谱仪和能量色散 X 射线荧光(EDXRF)光谱仪分别于 20 世纪 50 年代初和 70 年代初商品化。我国于 20 世纪 50 年代末和 70 年代末引进和研制这两类仪器,建立了 X 射线荧光光谱分析;我国学者虽起步较晚,但在 20 世纪 X 射线荧光理论强度计算、原级谱强度分布的测定、基本参数法和理论影响系数法校正元素间吸收增强效应的程序编制等方面均有所建树;为适应生产和科研工作的需要,我国 XRF 分析工作者无论是在分析方法的制定还是样品制备技术方面均做了非常出色的工作。现在国内生产的 EDXRF 谱仪和用于水泥行业的 WDXRF 谱仪均已占有相当高的市场份额。

为使初学者对 WDXRF 和 EDXRF 谱仪的各自特点有较全面的认识,依据这两类谱仪的色散方法、分辨率、检出限和分析时间、准确度和精度诸方面予以比较。虽然这类比较国外早在 20 世纪 80 年代就有报道,1999 年张学华等^[1]曾对低分辨率(探测器为封闭式正比计数管)同位素 EDXRF 谱仪对太平洋多金属结核中 Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu 等元素的现场分析结果与实验室用 WDXRF 谱仪(Rigaku 3080 E3)分析结果进行了比较。作者认为低分辨率 EDXRF 谱仪可以满足太平洋多金属结核现场分析中矿物品位的测定。詹秀春^[2]曾以地质样品为例,使用日本 Rigaku RIX2100 型 WDXRF 谱仪和德国 Spectro-LAB2000 型偏振 EDXRF 谱仪,用相同的标样,分析了 100 个未知样。在此基础上比较两类仪器的准确度和精密度,得出如下结论:WDXRF 在精度和准确度方面较优于 EDXRF 谱仪,但对大多数元素而言,两者相似;检出限方面 EDXRF 对 Mo~Ba 则优于 WDXRF 谱仪,而对轻元素和钴则是 WDXRF 谱仪优于 EDXRF 谱仪。两个方法均可分析 30 个以上元素,可满足地球化学分析的要求。Brouwer^[3]曾将 EDXRF 谱仪和 WDXRF 谱仪的基本性能和特点比较列于表 0-1。

表 0-1 EDXRF 谱仪和 WDXRF 谱仪性能和特点比较^[3]

	EDXRF 谱仪	WDXRF 谱仪
测定元素范围	Na-U *	Be-U
检出限	轻元素不理想,重元素较好	对轻、重元素均较好
灵敏度	轻元素不理想,重元素较好	轻元素尚可,重元素较好
分辨率	轻元素不理想,重元素较好	轻元素较好,重元素不理想
功率消耗	9~600W	200~4000W
测量方式	同时收集全谱	顺序/同时收集多个元素谱
读取特征谱强度方式	谱峰面积	谱峰位强度
因仪器引起的谱线干扰	和峰	高次线,晶体荧光
扣背景方法	拟合	依据特征谱线一侧或两侧选择适当角度

* 使用超薄窗半导体探测器,轻元素可测至 7 号原子序数氮。

基于 EDXRF 谱仪和 WDXRF 谱仪的激发源、探测器和谱仪的整体性能均有质的飞跃,如以实验室常用的谱仪为例,EDXRF 谱仪有功率仅为 9W 或 50W 的常规谱仪和功率为 50W、400W 或 600W 的偏振 EDXRF 谱仪,除此之外,还有手持式和可移动式 XRF 谱仪、微束和共聚焦 XRF 谱仪以及全反射 XRF 谱仪等。这些谱仪均以谱峰面积读取特征谱强度并收集全谱,故可将之归于 EDXRF 谱仪。WDXRF 谱仪也有多种:除常见的扫描道、固定道和两者相结合的谱仪外,以功率为例,就有 200W、1kW、2.4kW、3kW 和 4kW 的 WDXRF 谱仪。因此将两类谱仪予以全面比较虽是必要的,但确是困难的。因此在比较过程中,遵循表 0-1 中所列各项内容,对实验室中常用的谱仪,在使用基本相似的标样和对所用仪器测试条件予以优化的情况下,对谱仪的检出限、分辨率、方法的精密度和准确度等予以比较。

§ 0.2 WDXRF 和 EDXRF 谱仪色散方法

WDXRF 谱仪色散方法是建立在 X 射线波动性基础上,依据布拉格定律对样品发射出的特征 X 射线及原级谱的散射线进行分光,再将待测元素的特征 X 射线与基体中某些元素的高次线射入探测器并将光信号转换为电信号,经放大后,再通过模数转换(ADC)将电信号转换为数字信号,然后由脉冲高度分析器[以 PANalytical 公司生产的 Axios 仪器为例,用双多道分析器(MCA)]剔除高次线、晶体荧光等,通过数据处理将特征 X 射线强度转换为浓度。谱仪光路示意于图 0-1。

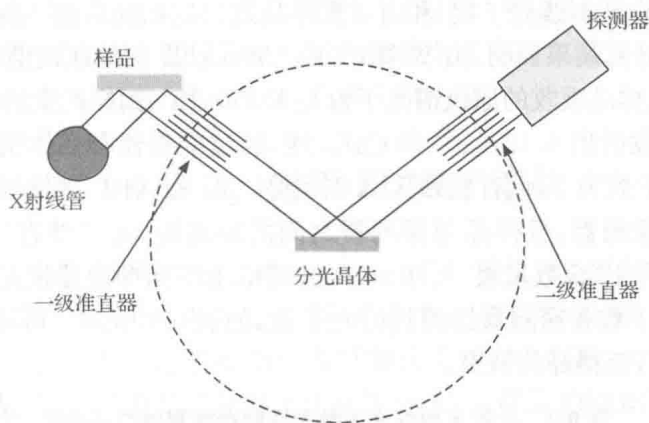


图 0-1 WDXRF 谱仪光路结构示意图

EDXRF 谱仪是建立在粒子性基础上,由光源(如 X 射线管)激发样品所产生的特征 X 射线及原级谱的散射线直接进入探测器,探测器将光信号转换为电信号,由主放大器输出的脉冲传送到 ADC,脉冲幅度的模拟信号在这里转换成数字信号,产生的数字作为与多道分析器(MCA)连接的地址,然后根据这些地址分检不同的脉冲即 X 射线的能量,并记录相应脉冲的数目。数据存储在类似传统计算机存储器的 MCA 存储器中。从本质上讲,WDXRF 谱仪和 EDXRF 谱仪基本原理是一样的,均是建立在莫塞莱定律基础之上;其最大差异是因色散方法的不同导致 WDXRF 谱仪记录单个特征谱的峰位强度,而 EDXRF 谱仪是记录试样发射出的 X 射线全谱,对特征谱而言是记录谱峰的面积。EDXRF 谱仪光路图参见图 0-2。

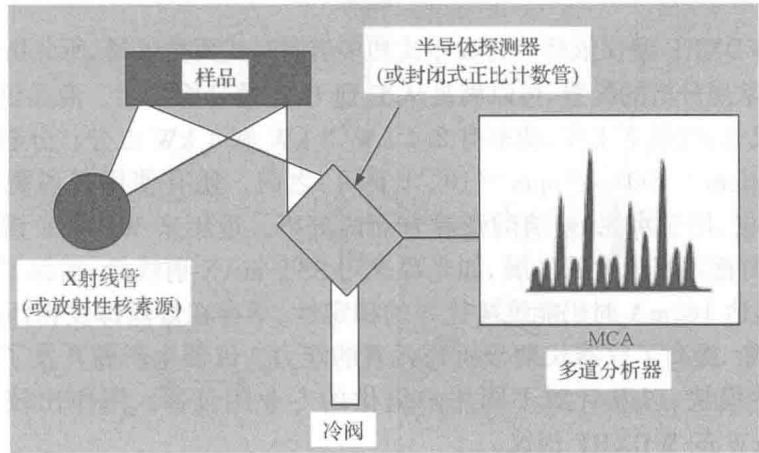


图 0-2 EDXRF 谱仪光路结构示意图

Bertin^[4]以计算平晶波长色散 X 射线光谱仪为例,计算 X 射线管靶发出的并