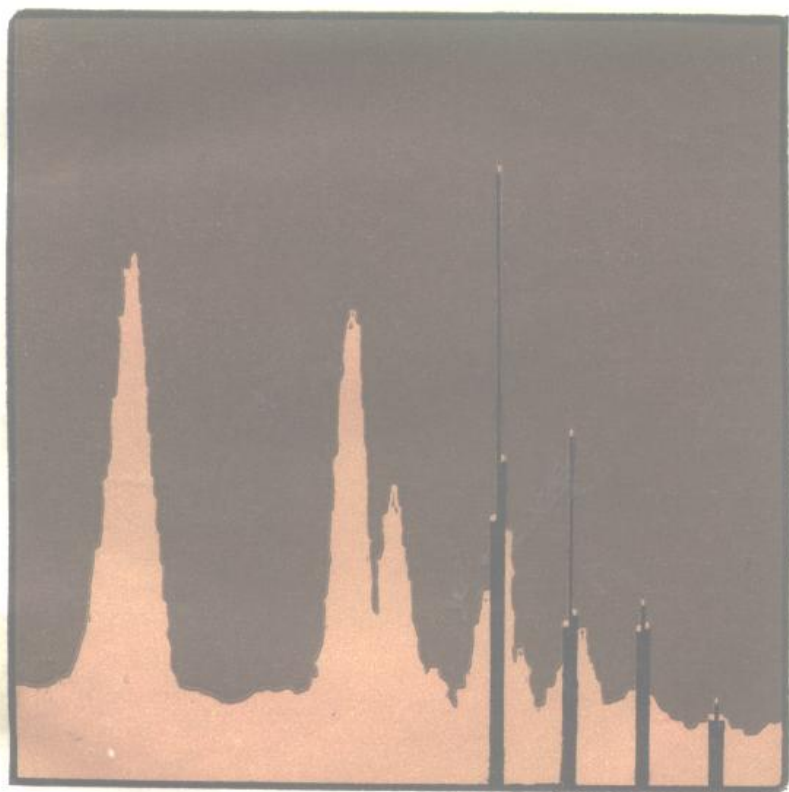


物质元素的 X射线分析

——能谱测试技术及其应用

冶金工业部钢铁研究总院物理室扫描电镜组



科学普及出版社

53.715
246

物质元素的X射线分析

——能谱测试技术及其应用——

冶金工业部钢铁研究总院物理室扫描电镜组 编

科学普及出版社

1111461

内 容 提 要

能量色散 X 射线荧光测量术是最近几年才发展起来的新兴技术。它附有电子计算机和完善的显示系统, 应用范围极其广泛, 遍及金属材料、半导体、塑料、医学用品、医疗技术以及原子能工业等领域, 甚至法庭也可以应用它来判断案情。总之这种技术在国外已用得很普遍, 国内在各行各业亦有引进、推广。

编者深入浅出地阐述这种测量术的物理基础, 讨论分析过程中的各种参数, 并举例说明了这种技术在各个方面的应用。

本书可供物理、化学、矿物、金属物理等各行各业的科技工作者和大专院校师生, 以及从事原料加工检验人员使用并参考。

物质元素的 X 射线分析

——能谱测试技术及其应用——

冶金工业部钢铁研究总院物理室扫描电镜组 编

责任编辑: 方佩刚

封面设计: 赵兴隆

*

科学普及出版社出版(北京海淀区白石桥路32号)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
北京怀柔孙史山印刷厂印刷

*

开本: 787×1092毫米 1/32 印张: 4 字数: 84 千字

1984年2月第1版 1984年2月第1次印刷

印数: 1—4,000册 定价: 0.40元

统一书号: 15051·1081 本社书号: 0680

出版前言

能量色散X射线荧光测量术是最近几年才发展起来的新技术。它附有电子计算机和完善的显示系统。它的应用范围极其广泛，可以测量分析原材料（如各种矿石）成品和半成品，以及化学药品、金属构件及其他各类物质。甚至法庭也可以应用它来判断案情。这种技术对样品的要求不严，既可以用块状样品，也可以用粉末和液体样品，既可以用它对样品进行物质化学组成的定性分析，也可以用它准确而迅速地进行定量分析。

这种技术在国外用得很普遍，国内已有引进。随着四个现代化的进行，会更多的引进，并且它将更加广泛地应用于各行各业，这种趋向是非常明显的。

本书是根据John C. Russ等所著“EXAM: Principle and Experiments”翻译而成，对其中一些章节做了一些必要的内容补充。作者在原著中深入浅出地阐述了这种测量术的物理基础，讨论了分析过程中的各种参数，并举例说明了这种技术在各个方面的应用。本书可供物理化学、矿物学、金属学和金属物理各专业的科学工作者阅读。同时也适合于从事原材料加工、产品检验的科技人员和检验人员之用。

参加编译工作的有李敏之、蔡淑卿、宋玉珩、吴秀英、叶常云和刘末生等同志。许光汉同志为BASIC语言部分做了说明。此外，译稿完成后，又先后请一机部机械科学院陈玉民、清华大学申成等同志审校，在此一并表示

感谢。

由于我们的水平有限，本书若有不妥之处，欢迎批评指正。

编 者

1982年9月

目 录

第一章 谱仪的原理和样品激发

第一节 X - 射线荧光光谱仪	1
第二节 能量色散 (EDAX) 技术	4
第三节 样品激发	9
一、韧致激发和散射	11
二、单能激发	16
1. 滤波器方式	17
2. 二次激发方式	20
三、激发条件的选择	23

第二章 仪器和参数

25

第一节 样品类型	25
一、块状样品	25
二、压实的粉末样品	25
三、松散的粉末样品	26
四、液体样品	26
五、过滤纸样品	26
六、其它样品	27
第二节 对样品室的要求	27
第三节 系统的参数	28
一、分辨率	29
二、探测器的尺寸	31
三、探测器的窗口	32
四、计数率性能	33

五、脉冲 X-射线管	35
六、多道分析器	36
第三章 定性分析	37
第四章 定量分析	38
第一节 线性模型	39
第二节 精确度	41
第三节 谱线处理	43
一、谱线的光滑处理	43
二、谱线的剥离	44
三、扣除背景	45
四、积分	46
第四节 数学模型	47
第五章 典型分析的应用	50
第一节 产品分类	50
第二节 “在线”检验	52
第三节 法庭应用	53
第四节 过滤纸样品分析	56
第五节 应用中各种参数的确定	60
一、标定曲线	60
二、相加法	61
三、样品制备的影响	62
四、非线性模型	63
五、预示曲线	65
六、元素间的相互影响	67
七、探测极限	72
八、自动化	73
第六章 最佳实验条件的精确确定	76

实验 1 系统校正和电压、电流及分析时间的选择	76
实验 2 峰的鉴别	83
实验 3 合金分类和 BASIC 程序引入	87
实验 4 用标样做简单的定量分析	103
实验 5 用标样做多元素的定量分析	104
实验 6 测量光谱的强度	108
实验 7 无标样的半定量分析	112
实验 8 激发滤波器的选择	114
附录 元素的主要发射和吸收能量表	118

第一章 谱仪的原理和样品激发

第一节 X-射线荧光光谱仪

高能光子 (X-射线或 γ -射线) 或高速带电粒子 (电子或各种离子) 轰击样品中的原子时, 会将自己的一部分能量交给原子, 激发原子中某些能级上的电子。

原子中所产生的空位, 立即可以由外层轨道上的电子填满 (不到 10^{-15}sec), 而多余的能量以 X-射线光子的形式释放出来, 所发射光子的能量等于跃迁电子的能级差, 各种元素所发出的 X 射线光子具有不同的特征能量, 由此可以利用各个 X-射线的能量来鉴别样品中的原子。图 1 是这种情况的示意图, 通过测量样品中所发射的 X-射线特征谱, 就可以进行样品的元素分析。

测量 X-射线能量的一个经典的方法是利用 X-射线的衍射现象。当某些特征能量的 X-射线对面间距为 d 的晶面成 θ 角入射时, 如果满足 $n\lambda = 2d\sin\theta$, 将发生 X-射线衍射, 公式 $n\lambda = d\sin\theta$ 称为布拉格方程, 其中 n 为衍射级, λ 为特征能量的 X-射线的波长。这可以用图 2 来说明。

根据布拉格方程制造出一种谱仪。用于这种谱仪的装置是由 d 值合适的晶体 (通常为了扩大分析元素的范围, 而采

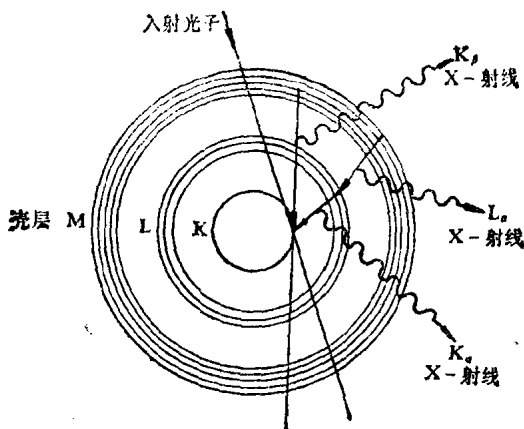


图 1 入射电子和原子交互作用产生X-射线的示意图

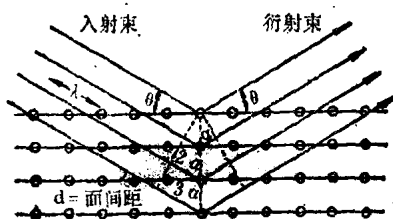
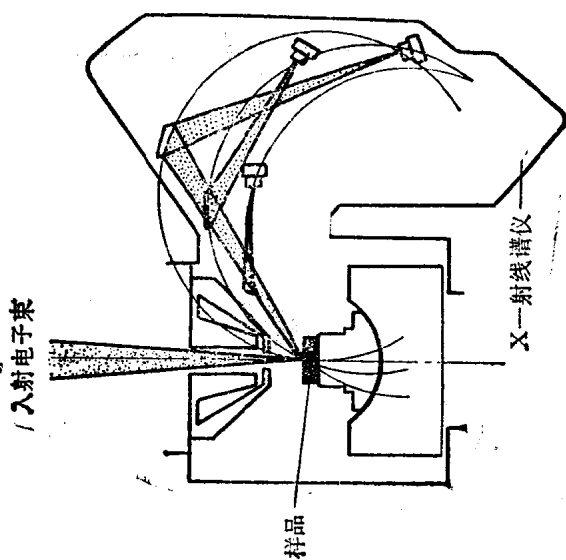


图 2 表示满足布拉格方程
 $2d\sin\theta = n\lambda$ 的衍射条件

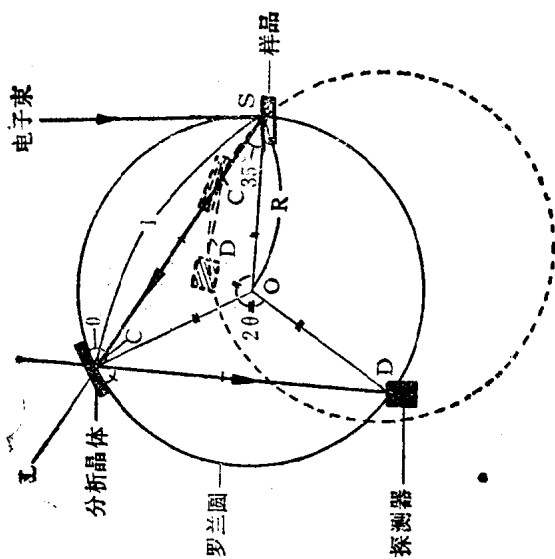
用不同 d 值的几块晶体) 和 X-射线探测器 (通常是一个充气的正比计数器, 或内标体和光电倍增管) 所组成, 并安装在可以使晶体和探测器在一定的角度范围内运动的机构上。如

图 3 所示, 被高速电子轰击的样品的原子产生特征 X-射线, 通过晶体分光, 探测器接受衍射束, 形成微弱的电压脉冲, 经前置放大器和线性放大器, 进入记录系统。根据 X-射线光谱仪的衍射几何可知, 峰值的探测位置为 $l = 2R\sin\theta$, 式中 R : 罗兰 (RowLand) 圆半径, θ : 衍射角。将

$\sin\theta = \frac{l}{2}R$ 代入布拉格方程, 得 $l = \frac{R}{d}n\lambda$, 可见, 测得



a



b

图3 X-射线波谱仪及其几何
a 谱仪 b 谱仪几何

峰值的探测位置 l ，再根据供元素分析用的许多完整的表格便可以查出元素来。这种利用 X-射线衍射现象，测量 X-射线的波长，进行元素分析的方法，称为波长色散分析法。

第二节 能量色散 (EDAX) 技术

X-射线能量和波长的关系是 $E = h \cdot c / \lambda$ ，式中 h 是普朗克常数， c 为光速，将常数 h 和 c 的数值代入关系式，则有 $E(\text{keV}) = 12.398 / \lambda(\text{\AA})$ 。

最近几年迅速发展了一种测量 X-射线能量的新方法和新设备，利用这种直接测量 X-射线的能量进行元素分析的方法，称为 X-射线的能量色散分析法。图4表示了 EDAX 谱仪探测器的工作原理，从样品激发出来的 X-射线进入硅片，这硅片是经过锂特殊处理的，以便在晶体结构内捕获电子时不会存在着杂质和缺陷，这就是所谓漂移硅(锂)的固体探测器，当 X-射线进入探测器的时候，能量的传递过程是比较复杂的。人们对光电效应和散射的相互作用过程，做过很多研究。概括说来，一部分能量产生电子空穴对，使硅的原子电离，而另一部分能量用于其它类型的激发过程(包括热的产生)。硅的带隙能近似等于 1.1eV (电子伏特)，但由于其它过程都需要能量，因此在操作温度为 77°K 的情况下，每产生一个电子空穴对所消耗的能量大约是 3.8eV ，结果就有硅原子离子化的数目(和等价的自由电子数)等于 X-射线的能量除以 3.8 (因此正比于 X-射线的能量)。在硅探测器上加负偏压收集电子，其时间不超过一微秒(下一个 X-射线进入探测器之前)。探测器末端的讯息是电荷脉冲。这信号通过场效应晶体管前置放大器进行积分，并将其转换成电压信号。该放

大器的输出是一系列阶梯形波，每个阶梯波的高度和相应的X-射线的能量成正比。这一级的特性对整个性能影响相当复杂。首先应该考虑的是保持低的电子噪音，因此硅片和场效应晶体管都需要冷却到液氮温度，以便提高信号噪音比。用于前置放大器的反馈有两种：电阻反馈和脉冲光反馈。如图5所示。电阻 R_f 的引入会增加电路中附加电容，从而增加了噪音的来源。如果增加阻值，固然可以降低噪音，但这又会影 响高计数率的性能。脉冲光反馈由于取消了电阻 R_f 而解决了这些问题，它使系统能够得到低的噪音特性和高的分辨率。主放大器的基本作用是进一步放大从前置放大器来的信号。对这种放大器必须考虑脉冲幅度的线性度，脉冲成形，基线的稳定度，脉冲堆集和过载恢复等问题，这些特性对系统的能量分辨率有着直接的影响。信号通过放大器进一步放大和微分后产生一系列脉冲，每一个脉冲和入射的X-射线相对应，其高度和它的能量成正比。

测量脉冲的计数是通过专用计算机(称之为多道分析器)来完成的。多道分析器的作用是，每一个脉冲给一个小电容

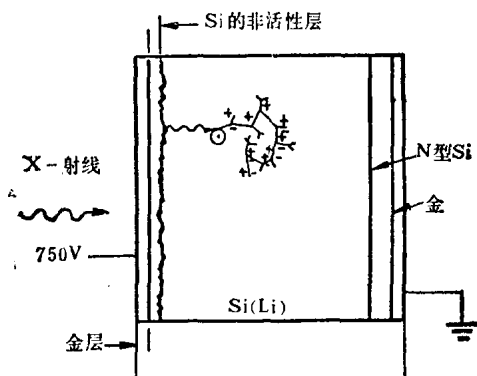


图4 硅(锂)固体探测器工作原理示意图

充电，并测量恒流放电需要的时间，这时间在记录系统中用做存贮器的地址，将谱线的脉冲计数按地址存贮。因为时间正比于脉冲高度，即正比于X-射线的能量，所以就建立了和X-射线能量相应的计数谱线。这谱线通过视频显示器显示，以便观察，如图6所示。谱线上峰位置的能量和产生X-

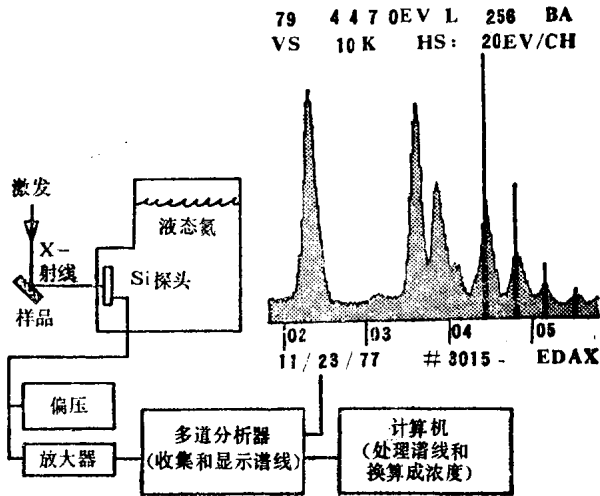


图 5 能量色散X-射线分析系统方块图

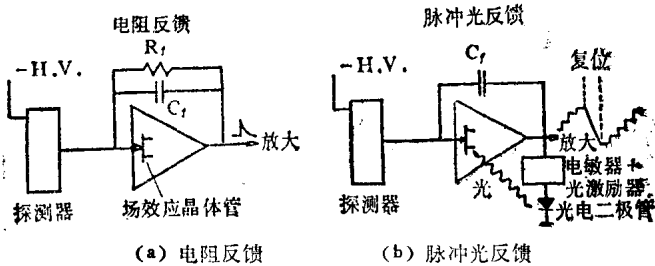


图 6 前置放大器中的反馈

射线的元素相对应，因而给出了样品的元素分析。峰的大小也可以用来定量地确定各种元素的多少，这称之为定量分析，将在下文中进行讨论。

波长色散谱仪和能量色散谱仪各有其优缺点。简单地来说，波长色散系统在低的能量范围内，具有较高的分辨率；波长色散系统不受计数率的限制，这是因为在某一给定的波长位置，所测量的大多数光子都是由确定的被测元素产生的。在能量色散系统中，进入探测器的光子流包括各种元素所产生的全部特征光子和由样品散射的光子。样品中所有元素的各种特征光子都同时被测量和计数，因此可以同时进行分析（包括不希望进行分析的元素）。波长色散谱仪同时进行多元素分析也是可以的，但十分麻烦，而且探测到的仅仅是预先确定的元素。再者硅（锂）探测器所占空间小，容易和一些分析仪器如电子显微镜相连。这些技术虽然不在本书的范围之内，但这里涉及到的一些技术对于这些系统的组合还是适用的。

这里只谈作为一种分析系统的能量色散谱仪。EXAM（材料中元素的X-射线分析）型谱仪是这类谱仪的代表。EXAM谱仪是一种结构紧凑、快速、多用途的仪器，它具有多元素分析的波长色散谱仪的许多优点，而它的某些优点则是波长色散谱仪所不具备的。例如：在计数过程中能够获得所有的谱线，所以未知元素的存在是容易鉴别的（毋须对多道能量色散系统进行调整），能量色散谱仪在多数情况下也可以得到足够的灵敏度。

多数EDAX系统在很宽的能量范围内都具有很好的灵敏度，主要是由于硅（锂）探测器有很好的接收效率曲线（见图7）。对一定范围的元素而言，相应的特征光子输出，主要取

决于样品元素的特性和被激发元素的荧光产额；而高效率的探测器也是十分重要的。图8表明高效率区，利用一条或几

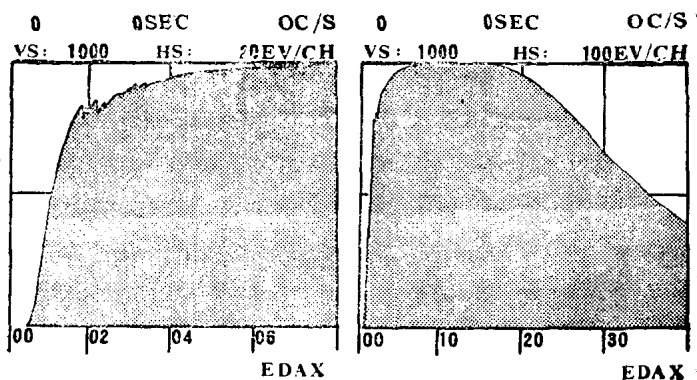


图7 能量色散谱仪的效率在多数能量范围内达到100%，低能截止是由于入射X-射线在铍窗内被吸收，而高能降落是由于X-射线穿透探测器

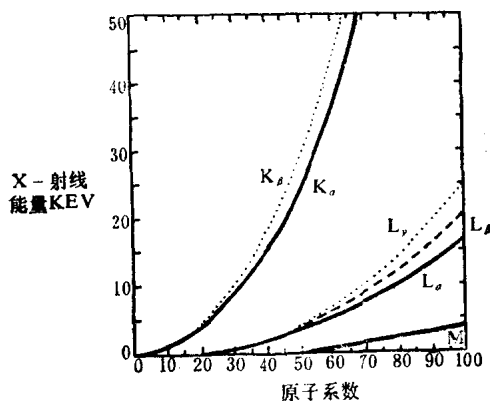


图8 主要X-射线的能量是原子序数的函数
Z = 11以上的所有元素，在1~20keV范围内都有一条或几条特征谱线

条主要的谱线(K, L, M), 就可以分析 $Z = 11$ (钠)以上的所有元素。

第三节 样品激发

要考虑的第一个重要问题是激发样品的方法。激发样品有许多方法, 这些方法都可以用来产生X-射线。激发方式和激发能量的选择取决于具体的分析问题的性质。在分析样品成分时, 需要考虑许多因素(包括最佳的激发系数, 峰的干扰和重叠, 基体的增强和吸收等), 在分析单个元素的时候, 用干扰最小, 荧光效率和产额最佳的发射线。而在多元素分析的情况下, 要交替使用各种激发方式。方法包括: 离子, γ -射线, 电子或X-射线本身。一般来说, 用带电粒子的优点(以电子探针或电子显微镜为例)是: 入射线能聚集成很小的点, 所以能够分析很小的多相区。缺点是穿透深度小, 对大块样品难于得到有价值的平均的成分分析; 同时还需要好的真空条件, 设备的价格也很高。利用电子通常会使得分析灵敏度受到限制, 因为存在着韧致辐射。这种辐射是样品中原子核周围的静电场使带电粒子减速而产生的。这种减速会产生连续谱, 使得探测小的峰有困难, 因而降低了探测灵敏度。在这种情况下, 灵敏度是指最小的探测极限。在用聚焦的电子束进行分析时, 质量灵敏度(即能够探测到的元素最小质量的灵敏度)是很高的。在某些情况下接近 10^{-20} 克, 但对大块样品进行平均分析时, 感兴趣的是相对灵敏度(相对灵敏度要求得到大块样品的平均成分)。

光子(γ -射线或X-射线)激发不会产生韧致辐射背景, 谱线上唯一的背景就是进入探测器的辐射源的散射辐射, 这