

能量色散 X 射线荧光光谱仪的现状

张林艳 戴挺

(东南大学材料科学与工程系 南京 211189)

摘要 能量色散 X 射线荧光光谱分析以其快速、对试样无损、可以同时测定多种元素等优点,在许多领域中发挥巨大的作用。本文介绍能量色散 X 射线荧光光谱仪的原理和构造,并就目前仪器的研究现状和应用现状做介绍,指出 X 射线荧光分析技术的良好前景及进一步研究该仪器的必要性。

关键词 光谱分析 能量色散 X 射线荧光光谱仪 X 射线荧光 分析技术

引言

自 1969 年研制成功第一台能量色散 X 射线荧光 (EDXRF) 光谱仪以来,随着电子技术和计算机的飞速发展, X 射线荧光分析技术及其计算机软件的不开发,使得 EDXRF 光谱仪发展逐步完善,无论是硬件还是软件的开发与波长色散 X 射线荧光 (WDXRF) 光谱仪基本同步。

由于能量色散 X 射线荧光分析法的最大优点是可以同时测定样品中几乎所有的元素,并具有分析速度快、准确度高、重现性好、对试样无损坏、不污染环境及低耗等优点,广泛用于地质、冶金、化工、材料、石油、医疗、考古等诸多领域,特别是在现场或在线分析中能实时获取多种数据的特点,能量色散 X 射线荧光光谱仪已成为一种强有力的定性和精确定量的分析测试技术。

1 原理及构造

1.1 原理

1.1.1 X 射线荧光的产生 当能量高于原子内层电子结合能的高能 X 射线光子与原子发生碰撞时,驱逐一个内层电子而出现一个空位,使整个原子体系处于不稳定的激发态。激发态原子寿命约为 $10^{-12} \sim 10^{-14}$ s,将自发地由能量高的状态跃迁到低的状态,这个过程称为弛豫过程(见图 1)。

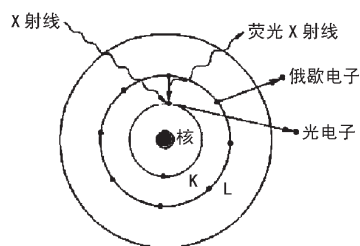


图 1 X 射线荧光及俄歇电子产生过程示意图
弛豫过程既可以是非辐射跃迁,也可以是辐射

跃迁。当较外层电子跃入空位时,所释放的能量随即在原子内部被吸收而逐出较外层的另一个次级光电子(即俄歇电子),发生非辐射跃迁。当较外层电子跃入内层空位所释放的能量不在原子内被吸收,而以辐射形式放出,便产生 X 射线荧光,其能量等于两能级之间的能量差。电子跃迁遵守选择定则,角量子数相差 ± 1 的电子跃迁都是允许的。由其它激发态跃入 K 层空位的辐射产生 K 系辐射,同理依次可得出 L 系辐射(见图 2)。

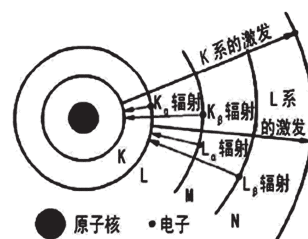


图 2 产生 K 系和 L 系辐射示意图

根据 Moseley 定律,荧光 X 射线的波长 λ 与元素的原子序数 Z 有关,关系式为

$$\lambda = K(Z-S)^{-2} \quad (1)$$

其中, K 和 S 是常数。并结合光子能量计算公式

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (2)$$

其中, E 为 X 射线光子的能量, h 为普朗克常数, λ 为光波的频率, C 为光速。可知,只要测出荧光 X 射线的波长或能量,就可以知道元素的种类,并且荧光 X 射线的强度与元素的含量有一定的关系,从而可以用来对元素进行定性和定量分析。

1.1.2 EDXRF 分析原理 能量色散 X 射线荧光光谱仪利用 X 射线荧光具有不同能量的特点,不使用分光晶体,而是依靠半导体探测器来实现。当一次 X 射线的波长大于受激元素的吸收线时,其能量不能使受激元素激发,因而,只有当一次 X 射线的波长短于受激元素的吸收线时,才能有效激发 X 射线荧光。能量色散 X 射线荧光光谱仪的工

作原理^[1]：用 X 射线管产生的原级 X 射线照射到样品上，所产生的特征 X 射线（荧光）直接进入探测器，便可以据此进行定性和定量分析。可以通过探测元素特征 X 射线并识别其能量（每种元素的特征 X 射线都具有特定的能量），来识别出被测样品中含有哪些元素；而具有某种能量的 X 射线强度的大小，是与被测样品中能发射该能量的荧光 X 射线的元素含量多少有直接联系，测量这些谱线的强度，并进行相应的数据处理和计算，就可以得出被测样品中各种元素的含量。

1.2 构造

能量色散 X 射线荧光光谱仪主要由激发源、探测器、放大器、多道脉冲幅度分析器（MCA）等构成。

1.2.1 激发源 能量色散 X 射线荧光光谱仪所用激发源除 X 射线管外，还有放射性核素源，同步辐射光源和质子也是常用的光源。在 1955 年，Leveque^[2]用 β 射线激发试样，测定金镀层的厚度，开创采用放射性核素源作为激发源的能量色散 X 荧光分析之先河。尽管放射性核素源具有良好的物理和化学稳定性，射线能量单一、稳定，不受其他电磁辐射影响等优点，但是其缺点也是不容忽视的，如：射线能量固定、无法根据现场工作的特点和要求调节其照射强度，从而直接制约着系统的检出限。放射性核素源主要用于现场或在线分析，而经常用的仍是 X 射线管，可以通过调节 X 射线管的电压和电流，结合使用滤光片的技术，能有效地选择激发更多的元素，提高分析灵敏度和准确性。能量色散 X 射线荧光光谱仪由于去掉色散系统，探测器离样品很近，接受辐射的立体角增大，因此使用小功率的 X 射线管。

随着能量色散 X 射线荧光光谱仪的小型化，因而刺激小型 X 射线管的发展。同时，也使放射性核素源得到广泛应用，使 EDXRF 在现场分析时轻便、灵活。

1.2.2 探测器 探测器是能量色散 X 射线荧光光谱仪的核心器件，X 射线荧光光子通过探测器转变为一定形状和数量的电脉冲，表征 X 射线荧光的能量和强度。常见的探测器有正比计数器、闪烁计数器和半导体计数器，实验室用能量色散谱仪主要使用以 Si(Li) 半导体探测器为代表的固体半导体探测器；台式能量色散谱仪使用 Si-PIN 和 HgI₂ 探测器，通过电致冷方法，在常温下工作；而便携式则主要使用封闭式正比计数器和 Si-PIN 探测器^[3]，

Si-PIN 探测器给从事 X 射线分析研究的工作者带来极大的兴趣^[4]。探测器的高分辨率是提高能量色散 X 射线荧光光谱仪的性能的根本保证。

目前，探测器的研究不断发展，对于高分辨率探测器，不仅限于 Si (Li) 探测器，现在还开发出 Ge 探测器^[5]，工作时采用液态氮或电致冷。美国 Amptek 公司生产的 XR-100 型 Si-PIN 电致冷半导体探测器，电致冷功耗仅 1W^[2]。超导探测器也是近几年的热门研究领域。

1.2.3 放大器 在测量中，需要通过放大器进行线性放大再测量，前置放大器是制约探测器性能的一个主要因素。前置放大器将信号放大和成型为模-数转换数字电路可接受的形式，根据探测器输出信号成形方式的特点分类，前置放大器可分为电压灵敏前置放大器、电流灵敏前置放大器和电荷灵敏前置放大器。由于电荷灵敏前置放大器输出信号的幅度基本上不受探测器极间电容、放大器开环时输入电容和电压增益等参数稳定性的影响，目前高分辨率能谱测量系统中一般都使用电荷灵敏前置放大器。

而主放大器功能是将脉冲信号幅度放大，要求输出端得到的信号幅度严格与输入端信号幅度成正比。Amptek 公司生产与 XR-100 型 Si-PIN 电致冷半导体探测器相匹配的脉冲信号放大器 -PX2CR 型主放大器^[6]，为 EDXRF 谱仪优化起很大的作用。

1.2.4 多道脉冲幅度分析器 能量色散 X 射线荧光光谱仪使用的多道脉冲幅度分析器是一种基于模数转换和计算机存储原理而工作的装置，它将模拟脉冲信号按脉冲幅度进行数字量化后转变为数字信号，是 EDXRF 重要的组成部分，近年来，也有学者对其进行研究，并取得一定的成就。

2 仪器研究现状

能量色散 X 射线荧光光谱仪可分为具有高分辨率的光谱仪、分辨率较低的便携式谱仪和介于两者之间的台式光谱仪。随着能量色散 X 射线荧光光谱仪功能的逐渐完善，应用领域不断拓宽，其优越性已被越来越多的人所认识，因此，EDXRF 仪器的研制取得重大的发展。

国外 EDXRF 仪器的研制在飞速发展，岛津公司^[7]在成功推出能量色散型 EDX（测定区域为毫米级）系列仪器后，又开发微区能量色散型 μ EDX（测定区域为微米级）系列仪器，采用集束毛细管技术，代替传统用准直器的方式控制 X 射线的照射面，提高照射面的 X 射线强度、分析

的灵敏度、在大气氛围下进行轻元素分析的实用性以及空间分辨率和微区分析能力；并采用移动探测器和自动聚焦的调整方式，可以将探测器移动到距检测部位 1.5mm 的位置进行检测，在大气的氛围下进行轻元素的分析，方便快捷，免除抽真空带来的不便，降低荧光 X 射线在空气中的吸收率；在分析时加入液氮降温进行分析，不进行分析时探测器可以在常温下保存。德国布鲁克 AXS 有限公司^[8]研制的 S2-RANGER 能量色散 X 射线荧光光谱仪，不需要氮冷却，可进行 Na-U 之间的全元素分析。德国斯派克分析仪器公司的 SPECTRO PHOENIX II 分析仪，便于对液体、固体、粉料、糊状物、浆料、薄膜、涂层以及许多其他材料等进行非破坏性的、定量和定性分析。每个校正模型可同时全自动地测量近 6 种元素。帕纳科公司生产的 MiniPal 能量色散 X 射线光谱仪 (EDXRF) 是一种小型台式元素分析仪，它以 X 光管为激发源，采用电冷式硅针或硅漂移固体探测器，其中尤以第 4 代的 MiniPal 4 型的性能更为突出，其最高能量分辨率达到 145eV，是目前世界上无需使用液氮的最高分辨率的能谱仪器，它使用方便、结构精巧，可以执行多种材料高效率的元素分析。美国 ASOMA 仪器公司^[9]开发台式能量色散 X 射线荧光仪，其特点是不需要样品制备，100s 内即可得到从 Na~U 的各种元素的分析结果。此外，英国 OXFORD 研制 ED-2000、牛津公司的 Lab-X3000 能量色散 X 射线荧光分析仪、瑞士 Kevex 开发 EDX-771、美国 EDAX 研制 DX-95、英国帕纳科推出 Epsilon5 等能量色散 X 射线荧光光谱仪^[5]。

尽管国内对能量色散 X 射线荧光光谱仪的研制起步较晚，但是经过几十年的发展，国内许多工作者不断进行着 EDXRF 仪器的研制，并不断对其进行改进和完善，能量色散 X 射线荧光分析已相当成熟。成都理工大学在 1974 年研制成功便携式 EDXRF 分析仪之后，不断研制出更加先进的 EDXRF 分析仪。其中，吴允平等^[2]研制便携式能量色散 X 射线荧光分析仪，采用管激发 X 射线作为激发源，研制小型低功率 X 光管和相应的高压电路，X 光管的照射率比放射性核素源提高一个数量级，克服放射性核素源能量单一、不可调节的不足之处，改善仪器的分析检出限，并研制基于 89C52 单片机的多道幅度分析器，能自适应信号脉冲的变化，提高仪器的能量分辨率；EDXRF-1024 便携式高精度 X 荧光分析仪^[10]的研制，采用 238Pu 和 241Am

两种同位素源，通过特有的转换源机构，使两种源可以同时激发或用其中一个源激发不同原子序数区间的元素，并采用美国 Amptek 公司研制的 Si-PIN 半导体探测器，双点源 - 中心探测器的几何布置，满足野外和现场元素分析的需求，可投入冶金、地质、建筑等多领域的应用；成都理工大学还研制出新一代手提式高灵敏度 X 射线荧光仪，在国内首次将高能量分辨率的电致冷 Si-PIN 半导体探测器应用于手提式 X 射线荧光分析仪，从而实现在野外现场一次测量可同时分析 8 种以上元素的含量，甚至多达 20 余种元素的分析。此外，吴继宗等^[11]研制石墨晶体预衍射 X 射线荧光分析系统，克服能量色散 X 射线荧光法测定高放射性比活度的后处理溶液样品时，样品自身放射线与荧光信号重叠干扰、样品强放射性造成的探测器漏计数、以及溶液样品固有的高散射特性引起的高本底等的影响。马永红等^[11]设计一种 X 射线荧光分析仪用靶自动控制的系统，实现能量色散 X 射线荧光分析中靶的自动更换，该系统的靶中心点定位偏差小，能满足能量色散 X 射线荧光测量工作中的测量要求。

能量色散 X 荧光光谱仪体积小、价格低廉、自动化程度高和多元素同时分析的特点，被普遍使用。随着研究工作的不断深入，EDXRF 仪器的研制将不断完善，其功能逐渐优化，更加精确、高效的应用于不同的领域。

3 应用现状

能量色散 X 射线荧光光谱仪由于具有下列优势^[12]，因而被广泛应用：(1) 是一种真正意义上的无损检测方法。被测样品在测量前后，无论其化学成分、重量、形态等都保持不变；(2) 分析速度快，可以预筛选大量的样品。一般情况下，检测一个样品中的诸元素只需 3min 左右；(3) 精度高，准确度高。可以对元素进行快速的定量分析；(4) 自动化程度高。EDXRF 仪器的发展，使 X 射线荧光分析方法更为有效，其应用领域更加广泛。

EDXRF 谱仪在钢铁工业中的应用是相当成熟的。早在 20 世纪 80 年代，我国就有学者将 EDXRF 谱仪用于合金钢的分析^[1]，近年来，有人用此方法对含稀土镁硅铁合金进行分析以及高炉炉料中 Si、Mn、P、S 的测定^[13]；国庆斌^[14]用 EDXRF 谱仪对铝锭中 11 中杂质元素进行研究；朱明亮^[15]对生铁样品进行测定等。

EDXRF 谱仪也用在石油工业中，罗建林^[16]用

能量色散 X 射线荧光光谱法代替传统的灯硫法和管硫法,测定石油产品中硫的含量,提高分析效率。EDXRF 谱仪在建筑业的应用也是相当的广泛,詹秀春^[17]用偏振化能量色散 X 射线荧光光谱仪 Xepos 对水泥生料进行分析,大大降低元素的检出限,提高式样的信噪比。同时,EDXRF 法在地质、环境等方面的应用也是相当的广泛,如对水中 As 污染以及空气中有害气体的测定等,应用效果良好。

此外,X 射线荧光法对被测样品无损害,因而适合黄(铂)金贵重饰品的测定^[18]。在艺术界,X 射线荧光法已用来研究艺术作品,如用来研究切利尼的“盐碟”和米开朗琪罗的“大卫”。EDXRF 法用在考古学和文物保护等领域,显示良好的前景。

4 结束语

能量色散 X 射线荧光光谱分析具有无损、快速、性价比高等优点,适用于多种领域,但是 EDXRF 分析也存在一定的问题,如分析元素有限,检出限高等。因此,研制出新一代的 EDXRF 分析仪是十分必要的,目前,能量色散 X 射线荧光光谱仪正朝着小型化、专业化发展,构成仪器的各个方面的进步,如激发源、探测器等,都会很大程度上推动 X 射线荧光技术的发展,这刺激各个组件(激发源、探测器等)的优化,使仪器的设计更加紧凑、合理,从而拓宽其应用领域。

在能量色散 X 射线荧光分析法的迅速发展下,许多研究工作者致力于解决在实际应用中遇到的问题,不断研究出性能更加优化的能量色散 X 射线荧光光谱仪的各个组件。已经研制出的高能量分辨率的探测器,不仅实现多元素的同时测定,而且降低检出限,提高分析精度。鉴于能量色散 X 射线荧光分析对原子序数较低的轻元素灵敏度较低,因此目前的激发源不断优化,以保证可以激发更多的待测元素。随着科学技术的不断发展,能量色散 X

射线荧光光谱仪将不断完善和改进,X 射线荧光分析技术也必将迅速地向前发展。

参考文献

- 曹利国,丁益民,黄志琦.能量色散 X 射线荧光分析方法,成都:成都科技大学出版社,1998
- 吴允平,周蓉生,方方等.便携式现场 X 荧光仪的几个关键问题探讨,核电子学与探测技术,2006,26(6):769~772
- 吉昂,陶光仪,卓尚军等.X 射线荧光光谱分析,北京:科学出版社,2003,3:55~56
- Rieder R, Wanker H, Economid T, et al. A Miniature X-Ray Emission Spectrometer to Space to be Deployed. J Geophys Res. 1997, E102:4027
- 杨明太.X 射线荧光光谱仪的现状,核电子学与探测技术,2006,26(6):1025~1029
- 吴永鹏,赖万昌,葛良全.新一代多道 X 射线荧光分析仪的研制,分析测试技术与仪器,2003,9(1):5~9
- 于晓林,岛津 μ EDX 型微区能量色散型 X 射线荧光光谱分析仪,现代仪器,2003,5:40~41
- 王莉莉.德国布鲁克 AXS 有限公司 X 射线荧光光谱仪(XRF),检验检疫科学,2002,12(6):62
- 王联强.美国 ASOMA 仪器公司台式 X 射线荧光分析仪介绍,检验检疫科学,2002,12(4):63
- 任家富,周建斌,林娟等.EDXRF-1024 便携式高精度 X 荧光分析仪,核技术,2006,29(9):698~700
- 卓尚军.X 射线荧光光谱分析,分析实验室,2007,26(12):112~122
- 简虎,吴松坪,姚高尚等.能量色散 X 射线荧光光谱分析及其应用,测试技术,2006,(1):13~15
- 吉昂,卓尚军,陶光仪.能量色散 X 射线荧光光谱在钢铁工业中的应用,钢铁,2001,36(10):64~68
- 国庆斌.能量色散-X 射线荧光法测定铝锭中 11 种杂质元素的研究,湖南冶金,2006,34(1):39~42
- 朱明亮,金旭荷.能量色散型 X 荧光分析仪测定生铁样品,理化检验-化学分册,2003,39(4):241~242
- 罗建林.能量色散 X 射线荧光光谱法在测定油品硫含量中的应用,分析仪器,2003,(3):31~34
- 詹秀春.水泥生料的偏振化能量色散 X 射线荧光光谱分析,测试技术,46~48
- 刁桂年.能量色散 X 射线荧光光谱分析的原理及其在金(铂)饰品检测中的应用,中国黄金报,2001,7

The present status of energy dispersive x-ray fluorescence spectrometry

Zhang Linyan Dai Ting

(Material Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189)

Abstract Energy dispersive X-ray fluorescence spectral analysis takes an important role in many fields with providing celerity, no harm to samples and multi-elements testing simultaneously. Both principle and construct of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry are introduced in this paper. This paper also discusses research and application status at present of the instrument and indicates bright prospects of XRF and necessity to study it further.

Key words Spectral analysis Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry X-ray fluorescence Analysis technology