

市场方案中心

## EDXRF原理详解及选购要素

吴波 18665977891

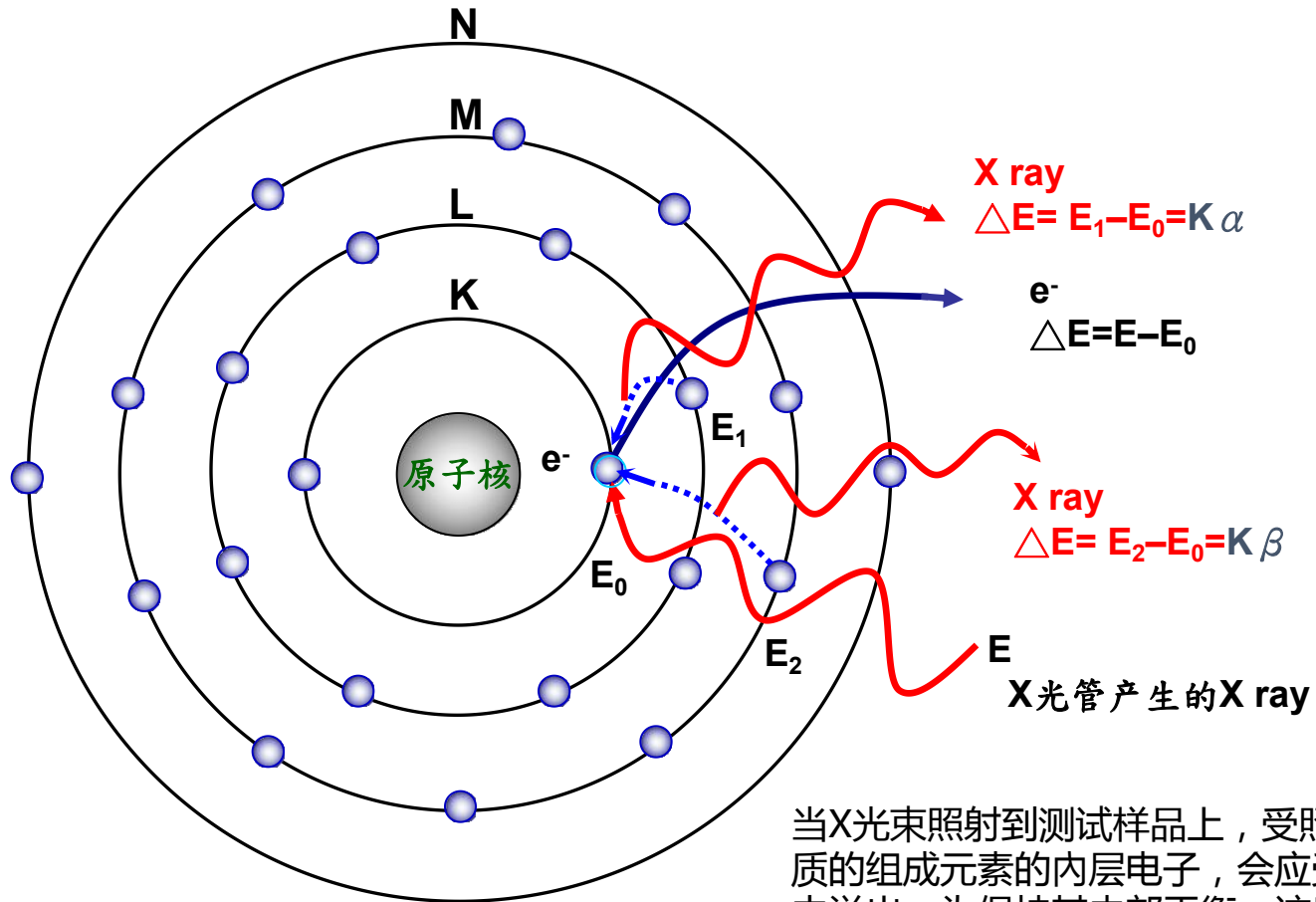


# X射线定义：

- X射线是一种波长较短的电磁辐射,通常是指能量范围在0.1-100KeV的光子.X射线与物质的相互作用主要有荧光.吸收.散射三种。X射线的荧光物质中的组成元素产生特征辐射,通过测量和分析样品产生的X射线荧光,即可获得样品中的元素组成,得到物质成分的定性和定量信息.
- X射线光谱仪通常可分为两大类:波长色散(WDXRF)和能量色散(EDXRF)X射线荧光光谱仪.
- X射线荧光分析技术的缺点是检出限不够低,不适于分析轻元素,依赖标样,分析液体样品手续比较麻烦.由于电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)具有极佳的痕量.超痕量分析能力.因此目前国内外分析实验室一种流行的趋势是同时配备X射线荧光光谱仪和电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS).利用XRF分析含量较高的元素,而用ICP-MS分析低浓度的元素.

# X荧光的基础知识

由于K层电子与L/M层电子能量不同，补位电子会释放出多余能量，该能量的表现形式为X荧光（跃迁）。此荧光可被探测器接受测量并可反映出元素的具体信息。经过分析后最终获得元素种类及组成比例的信息。



当X光束照射到测试样品上，受照射区域物质的组成元素的内层电子，会应受到X光轰击溢出，为保持其内部平衡，该原子L层或M层的外层电子会补充这个电子空位。

# 特征X射线的产生机理



- 同样当K空位被M层电子填充时，则产生K $\beta$ 辐射。M能级与K能级之差大于L能级与K能级之差，即一个K $\beta$ 光子的能量大于一个K $\alpha$ 光子的能量；但因L $\rightarrow$ K层跃迁的几率比M $\rightarrow$ K迁附几率大，故K $\alpha$ 辐射强度比K $\beta$ 辐射强度大五倍左右。
- 显然，当L层电子填充K层后，原子由K激发状态变成L激发状态，此时更外层如M、N……层的电子将填充L层空位，产生L系辐射。因此，当原子受到K激发时，除产生K系辐射外，还将伴生L、M……等系的辐射。除K系辐射因波长短而不被窗口完全吸收外，其余各系均因波长长而被吸收。
- K $\alpha$ 双线的产生与原子能级的精细结构相关。L层的8个电子的能量并不相同，而分别位于三个亚层上。K $\alpha$ 双线系电子分别由L $_{III}$ 和L $_{II}$ 两个亚层跃迁到K层时产生的辐射，而由L $_{I}$ 亚层到K层因不符合选择定则（此时 $\Delta l = 0$ ），因此没有辐射。

光谱学上的“荧光”：泛指物质受到外来的原级辐射照射时，物质发出的次级辐射，波长（能量）在X射线范围的荧光叫X射线荧光。

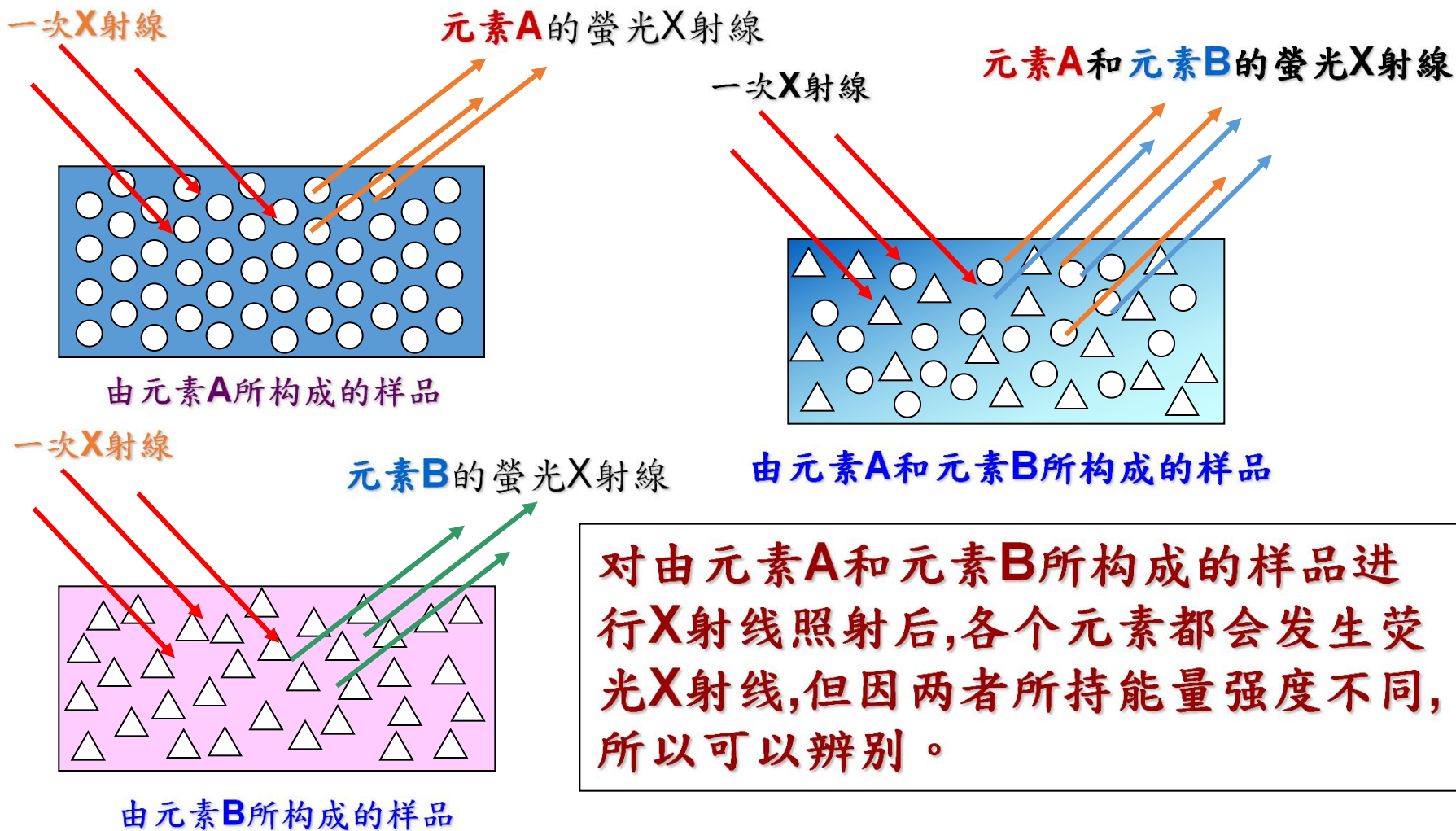
不仅X射线可以产生荧光，可见光、紫外线也可以产生荧光。

# 特性X射线的能量

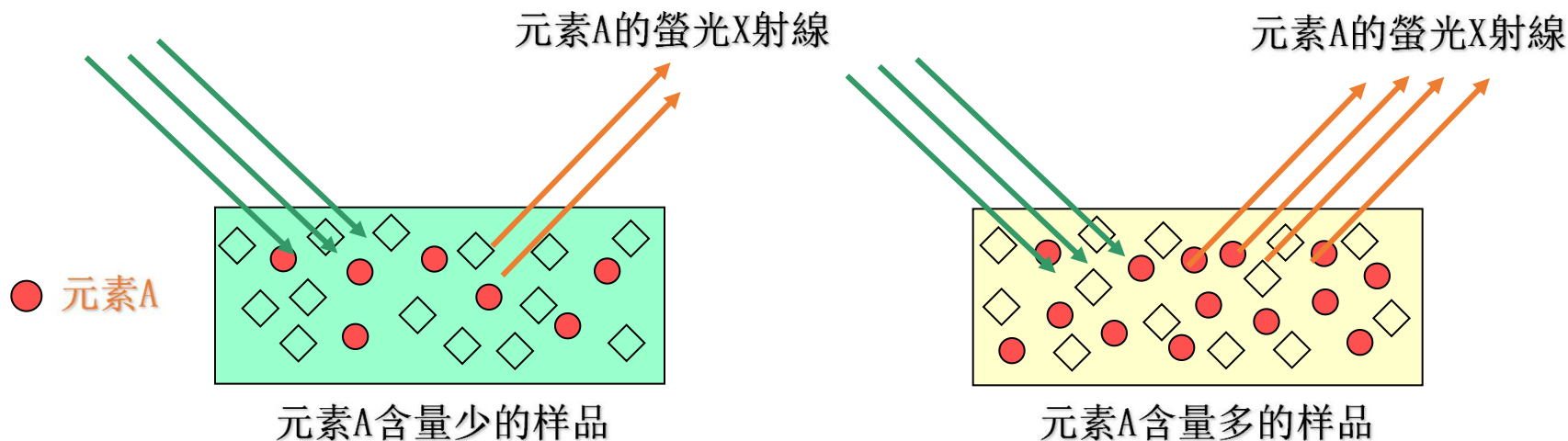


原子序号	元素符号	中文名	能量 ( k e V )				
			K $\alpha$	K $\beta$	L $\alpha$	L $\beta$	M $\alpha$
13	<b>Al</b>	鋁	1.487	1.557	-	-	-
14	<b>Si</b>	矽	1.740	1.836	-	-	-
17	<b>Cl</b>	氯	2.622	2.816	-	-	-
<b>24</b>	<b>Cr</b>	<b>鉻</b>	<b>5.412</b>	<b>5.947</b>	<b>0.573</b>	-	-
26	<b>Fe</b>	鐵	6.400	7.058	0.705	-	-
28	<b>Ni</b>	鎳	7.472	8.265	0.852	0.869	-
29	<b>Cu</b>	銅	8.042	8.904	0.930	0.950	-
<b>33</b>	<b>As</b>	<b>砷</b>	<b>10.532</b>	<b>11.724</b>	<b>1.282</b>	<b>1.317</b>	-
34	<b>Se</b>	硒	11.208	12.494	1.379	1.419	-
<b>35</b>	<b>Br</b>	<b>溴</b>	<b>11.908</b>	<b>13.289</b>	<b>1.480</b>	<b>1.526</b>	-
46	<b>Pd</b>	鈀	21.123	23.809	2.838	3.021	-
47	<b>Ag</b>	銀	22.103	24.932	2.983	3.185	-
<b>48</b>	<b>Cd</b>	<b>鎘</b>	<b>23.108</b>	<b>26.084</b>	<b>3.133</b>	<b>3.355</b>	-
51	<b>Sb</b>	銻	26.272	29.710	3.604	3.897	-
79	<b>Au</b>	金	68.130	77.843	9.704	11.481	2.121
<b>80</b>	<b>Hg</b>	<b>汞</b>	<b>70.107</b>	<b>80.103</b>	<b>9.980</b>	<b>11.853</b>	<b>2.195</b>
<b>82</b>	<b>Pb</b>	<b>鉛</b>	<b>74.160</b>	<b>84.775</b>	<b>10.542</b>	<b>12.626</b>	<b>2.343</b>
83	<b>Bi</b>	鉍	76.253	87.168	10.828	13.026	2.420

# 定性分析的原理



# 定量分析的应用



**含元素A越多的话，元素A的荧光X射线也越强**

## 使用荧光X射线的定量方法：

### 1. 标准曲线法

→根据实验事实的方法

# 用XRF测定元素的方法

## 一般用标准曲线法测定（经验系数法）

事先测定标准物质  
(已知浓度的样品)

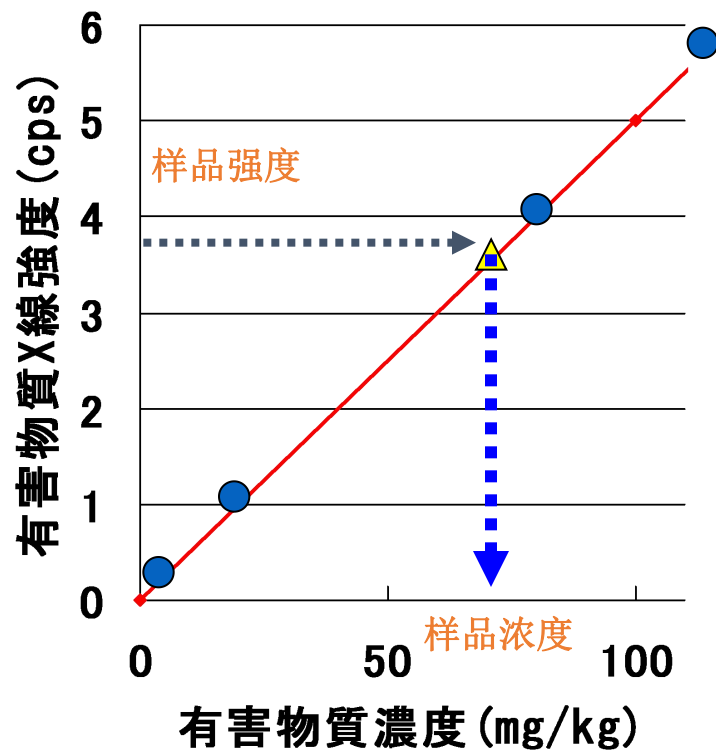


从测定结果中求得浓度和X射线  
强度的关系(标准曲线)



根据标准曲线算出实际样品的  
浓度

有害物質檢量線



# 工作曲线建立



- 我们是根据已知浓度的样品.  $XXPb = 100\text{ppm}$  在我们的仪器里测试得出一个强度  $XXPb = 1.5\text{cps}$  , X轴是浓度 , Y轴是强度 ,  $100\text{ppm}$  和  $1.5\text{cps}$  交汇出了一个标样点. 然后在拿另外一个已知浓度的样品在得出一个标样点, 然后两个点拟合成一条直线. 然后这条曲线我们就完成了. 当然我们用的不只是两个标样.

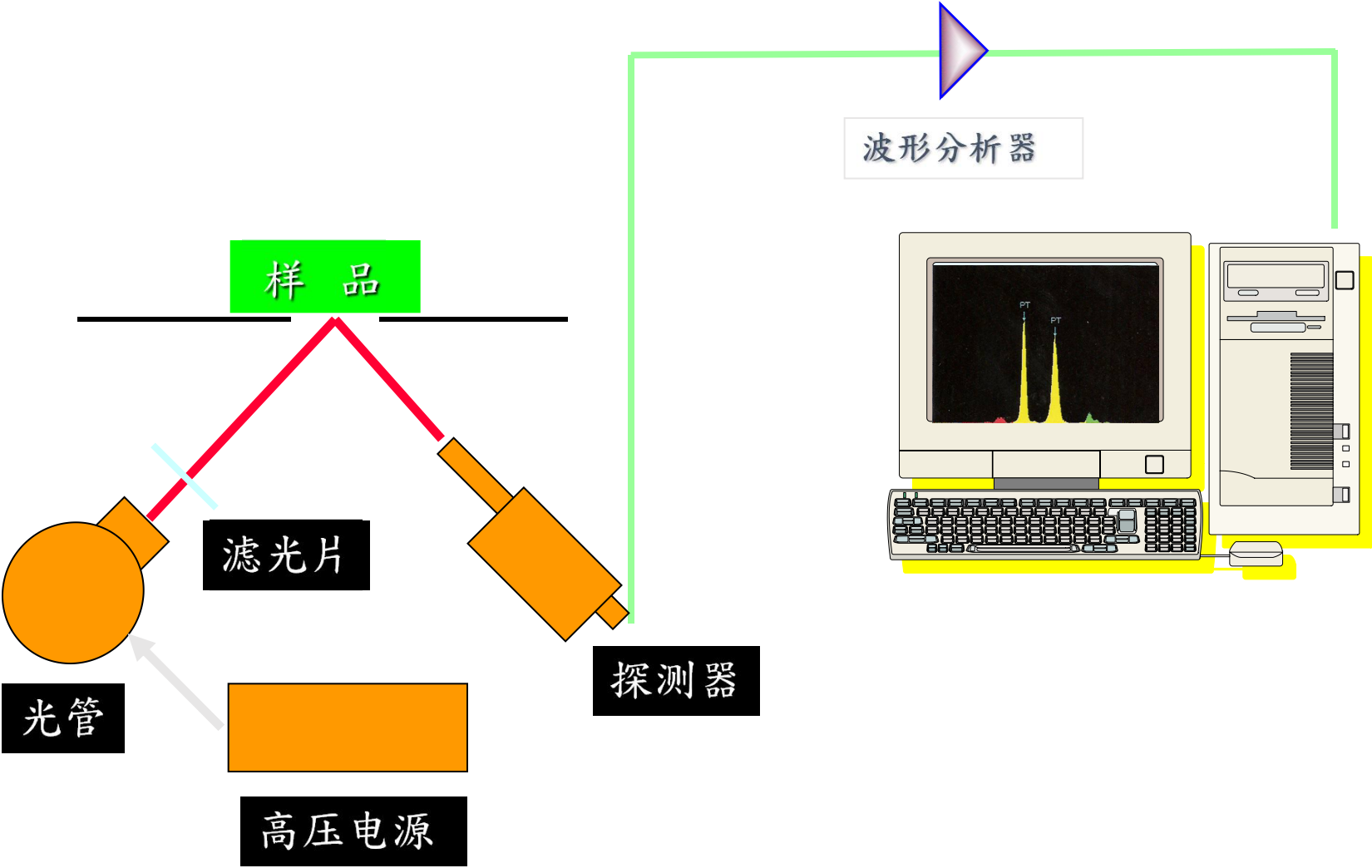
## 软件计算方法

- 探测器得出特征谱线计数率- 软件通过计数率得出强度 - 特征谱强度对应工作区得出浓度.
- 探测器通过下面公式得出特征谱线计数率 $n$  (公式中 $s$ 是计数率的统计涨落,  $n$ 是特征谱线计数率,  $B$ 是散射背景计数率,  $T$ 是采样时间,  $h$ 是峰背比 $n/B$ ).

$$\frac{\sigma}{n} = \frac{\sqrt{(n+B)/T}}{n} = \sqrt{\frac{1+\frac{1}{h}}{nT}}$$

- 得出了特征谱的计数率 $n$ .我们的软件通过 $n$ 于归一特征线的比得出了特征谱的强度 $I_i$ 然后工作区得出了浓度 $C_i$ ppm.

# XRF仪器构造



# 鸿永精仪XRF核心部件介绍

---



- 高压电源                    美国 Spellman
- X光管                        国产 颐维科
- 探测器                        美国 Amptek X-123
- 软件分析方法                经验系数法/FP法

# 高压电源的技术参数与说明

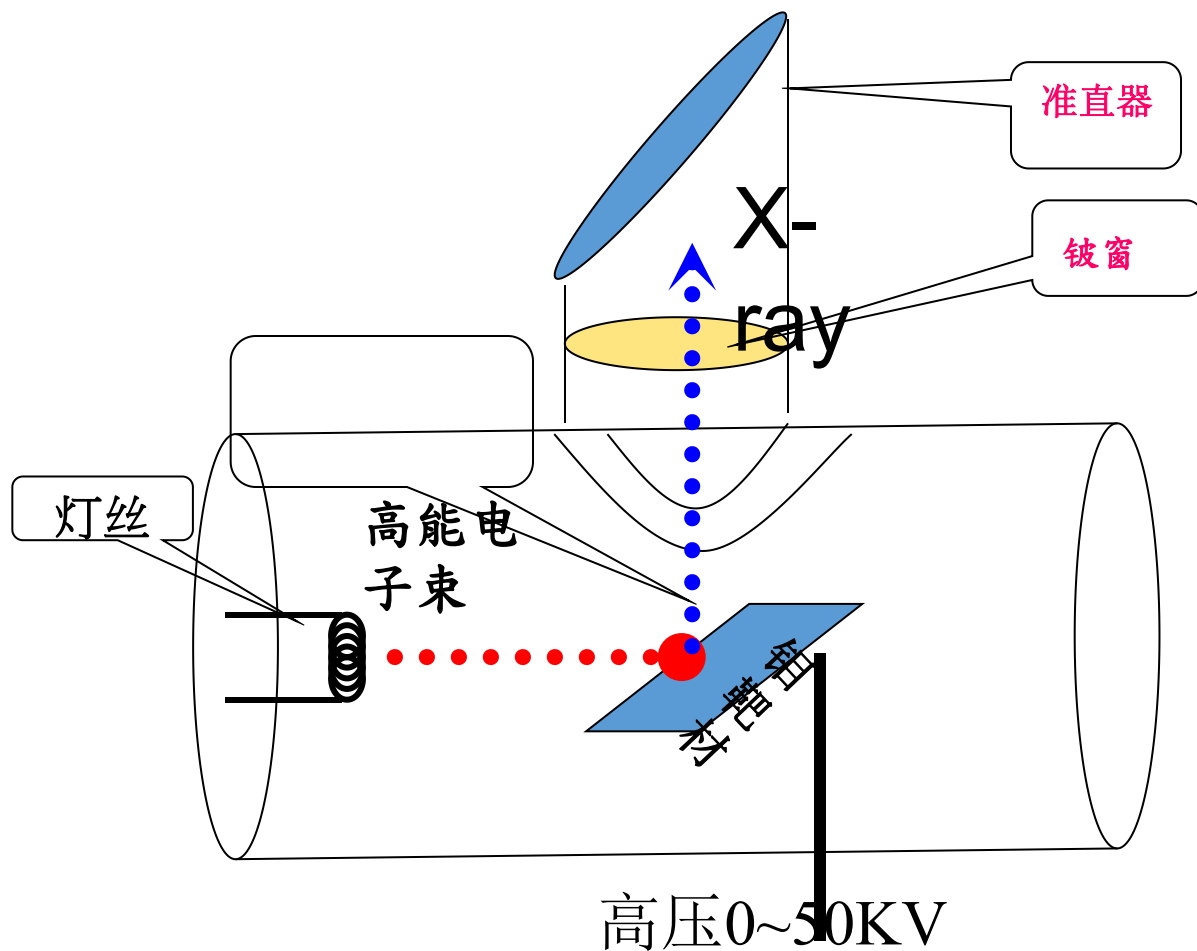


- 关键技术参数：稳定性，包括：
  - 输入电压input voltage: DC +24v DC +- 10% ,
  - 输入电流：4.0A ( 最大maximum )
  - 输出电压Output voltage: 0 -50Kv @ 1mA
  - 电压稳定性：
  - 最大功率Maximum Power：50W

## 高压电源的作用

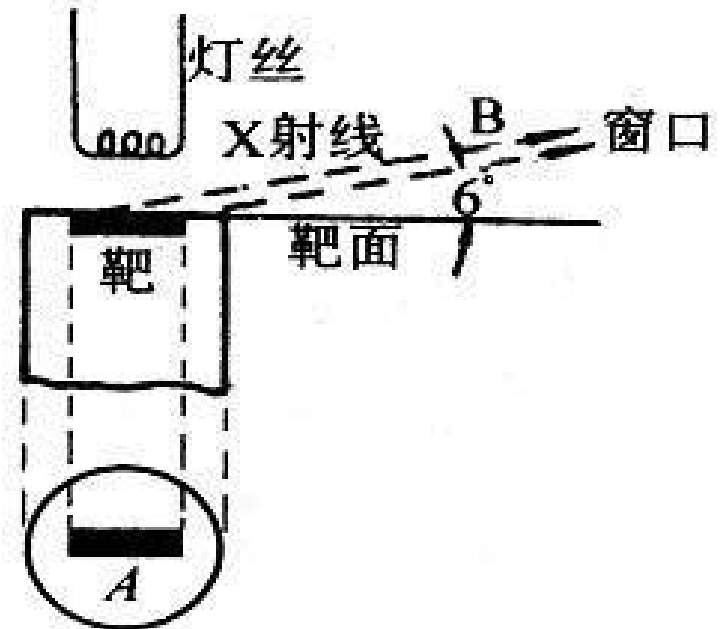
高压电源为X光管提供供电，是保证仪器测试数据精密密度与准确度的基础。我司仪器选用高性能进口高压电源来确保供电条件的最优化。

# X光管结构



# X射线管

- (1) 阴极——发射电子。  
一般由钨丝制成，通电加热后释放出热辐射电子。
- (2) 阳极——靶，使电子突然减速并发出X射线。
- (3) 窗口——X射线出射通道。既能让X射线出射，又能使管密封。窗口材料用金属铍或硼酸铍锂构成的林德曼玻璃。窗口与靶面常成 $3-6^\circ$ 的斜角，以减少靶面对出射X射线的阻碍。



(4) 高速电子转换成X射线的效率只有1%，其余99%都作为热而散发了。所以靶材料要导热性能好，常用黄铜或紫铜制作，还需要循环水冷却。因此X射线管的功率有限，大功率需要用旋转阳极

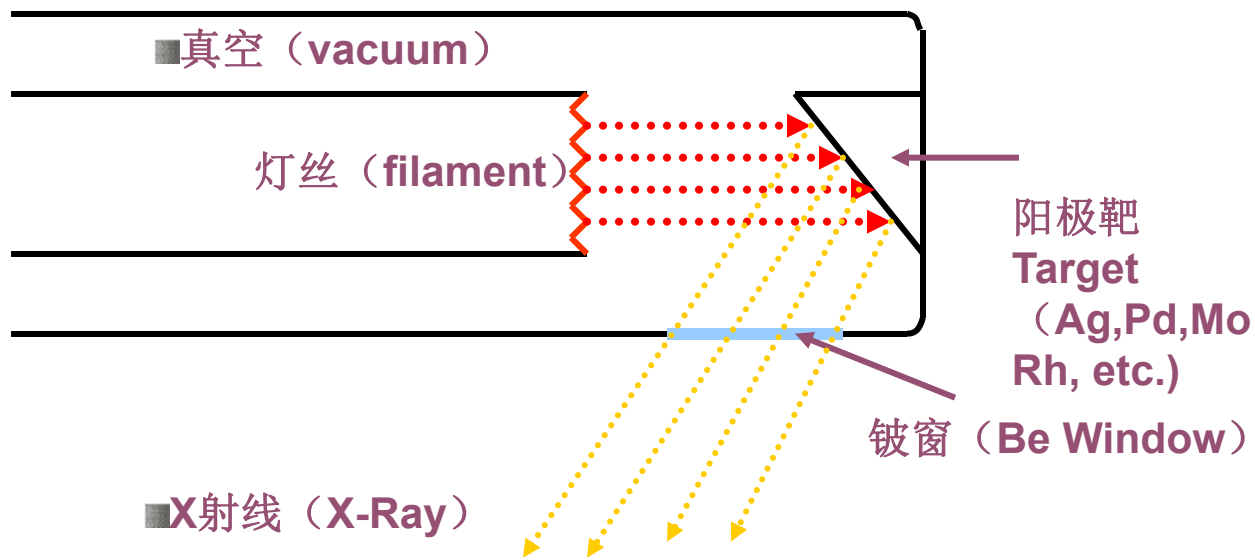
(5) 焦点——阳极靶表面被电子轰击的一块面积，X射线就是从这块面积上发射出来的。焦点的尺寸和形状是X射线管的重要特性之一。焦点的形状取决于灯丝的形状，螺形灯丝产生长方形焦点

X射线衍射工作中希望细焦点和高强度；细焦点可提高分辨率；高强度则可缩短曝光时间

# X光管产生X射线的过程

## X光管

■向阳极靶，阳极受到高X射线发生器给X射线管的钨灯丝提供加热电流又在阳极与灯丝之间提供高压电场，X射线管的钨灯丝受热产生了电子云。电子云在高压电场的作用下，沿聚焦管加速飞速电子的轰击，阳极靶材吸收了足够的能量。原子的内层电子便按一定的规律实现能级间的跃迁，在去激过程中。将所吸收的能量以X射线的形式向窗外发射。



X光管示意图

# X光管的寿命



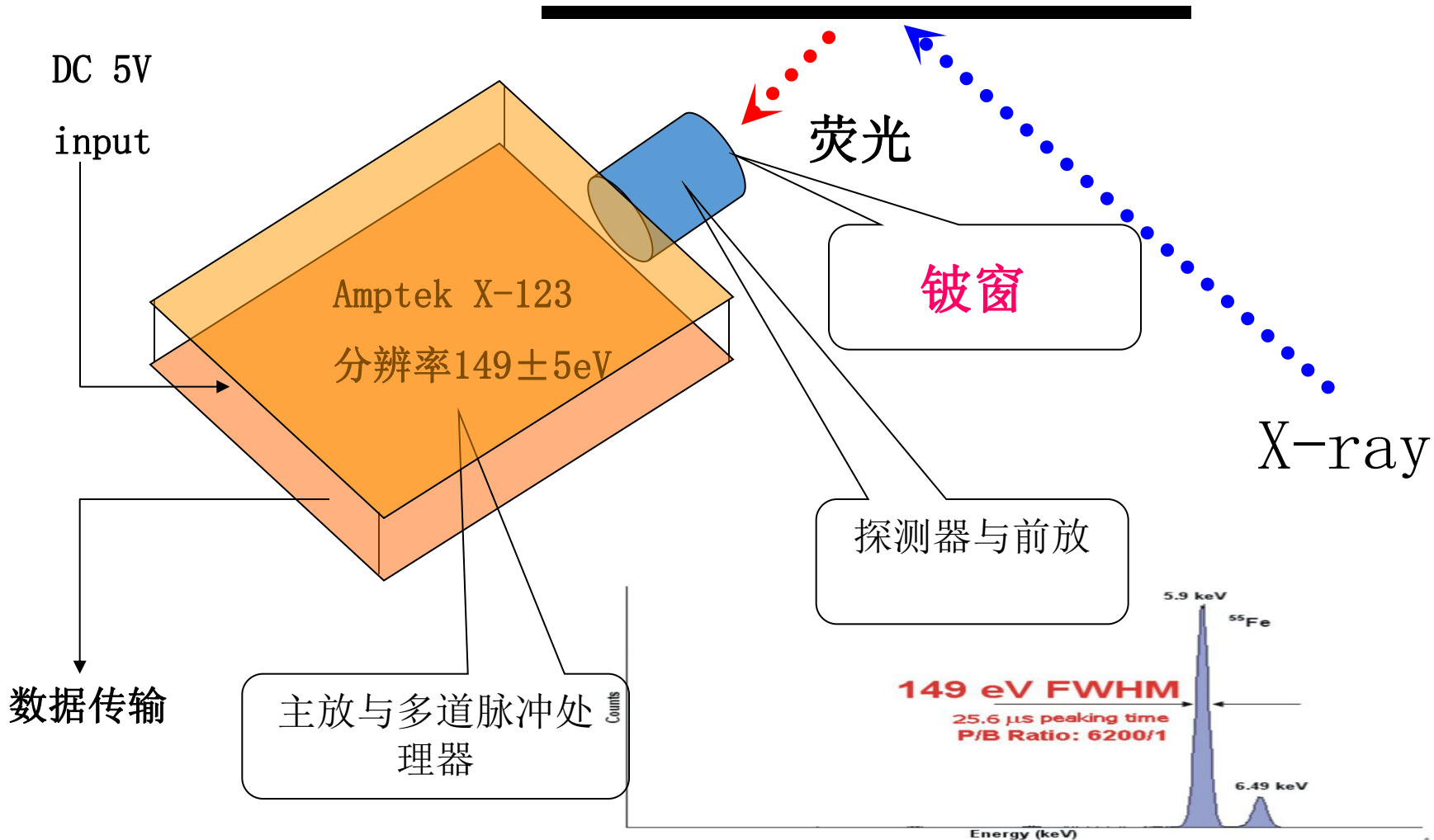
- X光管在使用过程中的损坏因素主要为

- 灯丝烧断
- 靶材击穿
- 管体内真空遭破坏
- 灯丝加热过程中逸出金属雾，附着铍窗，造成铍窗通过率大幅度降低

中国七五,九五科技攻关已经掌握了X荧光的多元素分析技术，X光管生产技术已经成熟，我司技术发源与七五,九五科技攻关，目前积极参与光管制造厂家的生产制造过程，设计并定制了专有型号，对上述因素进行了设计改良，充分确保X光管的高寿命。

# 探测器(光信号转换成电信号单元)

$\Theta = 45^\circ$



# 探测器的技术指标与说明

---



- 最佳分辨率： $149 \pm 5 \text{eV}$ .
- 最高计数率： $2 \times 10^5 \text{ CPS}$
- 峰背比  $\geq 5000/1$ 
  - (天/信噪比增强器)
- 能响曲线  $1 \text{KeV} \sim 40 \text{KeV}$

# 各类型探测器的比较



型号	SDD	Si-PIN	Si (Li)
是否要液氮	否	否	需要
最佳分辨率	< 125eV	<150eV	<150eV

注：探测器分辨率值越低表示探测器越灵敏

- 硅漂移探测器(SDD, Silicon Drift Detector)早期叫Silicon Drift Chamber(SDC), 是由气体探测器中的漂移室类比得出的名字, 所以也叫硅漂移室或者硅漂移室探测器。硅漂移探测器的原理与已往的半导体探测器全然不同, 是由意大利的Emilio Gatti和美国的Pavel Rehak提出的。硅漂移探测器(SDD)是在高纯n型硅片的射线入射面制备一大面积均匀的pn突变结, 在另外一面的中央制备一个点状的n型阳极, 在阳极的周围是许多同心的p型漂移电极。在工作时, 器件两面的pn结加上反向电压, 从而在器件体内产生一个势阱(对电子)。在漂移电极上加一个电位差会在器件内产生一横向电场, 它将使势阱弯曲从而迫使入射辐射产生的信号电子在电场作用下先向阳极漂移, 到达阳极(读出电极)附近才产生信号。硅漂移探测器的阳极很小因而电容很小, 同时它的漏电流也很小, 所以用电荷灵敏前置放大器可低噪声、快速地读出电子信号。(请参看“专业词典”页面的硅漂移探测器**原理功能动画图**)

# PIN探测器和硅PIN、Si-PIN探测器



- 什么是PIN

PIN是半导体器件的许多种结构之一，是由一层P型半导体（受主杂质为主导，带正电荷[Positive]的空穴是多数载流子）和一层N型半导体（受主杂质为主导，带负电荷[Negative]的电子是多数载流子）以及它们中间的一层I(Intrinsic[本征半导体即没有杂质或者施主杂质和受主杂质正好完全补偿的半导体]或者Insulator[绝缘体])层组成的结构。

# PIN探测器和硅PIN、Si-PIN探测器



PIN探测器是具有PIN结构的（其中间层实际上是高阻的全耗尽层，其载流子很少，与本征层和绝缘体层有类似之处）用于探测光和射线的探测器件。硅PIN探测器室温下的漏电流在纳安（nA）数量级，比其上一代的硅面垒探测器要小差不多3个数量级，是硅面垒探测器的换代产品，但是PIN探测器的电容仍然和面垒探测器一样，随探测器面积的增大而正比增大，这导致探测器噪声还是偏大，同时成形时间常数不能太小因而计数率不能高。这就是PIN探测器不仅在技术上而且在性能上也要比硅漂移探测器差整整一代的原因。绝大多数PIN探测器是用硅做的，所以如果不特别指出，PIN探测器指的就是Si-PIN或者硅PIN探测器。现代硅PIN探测器是由德国KETEK公司的创建者Kemmer博士在20世纪70年代末首先采用改进的平面工艺技术研制成功的，现在全世界都采用他的这一方法来制备高性能的半导体探测器。硅PIN探测器实际上就是硅PN（结）探测器，这里只是强调其耗尽层很厚，以便与耗尽层很薄的一般电子器件的PN结区别开。（附注：硅PIN探测器中的PIN与“针”字没有任何关系，不赞成把Si-PIN翻译成“硅针”或“Si针”。）

# 硅(锂)[ Si(Li)]探测器



硅(锂)[ Si(Li)]探测器，也叫硅锂漂移探测器。是在P型硅表面蒸发一层金属锂并扩散形成PN结，然后在反向电压和适当温度下使锂离子在硅原子之间漂移入硅中，由于锂离子很容易吸引一个自由电子而成为施主，从而与硅中的P型（受主）杂质实现补偿而形成高阻的本征层(探测器的灵敏区)。硅(锂)探测器的特点是灵敏层厚度可以做得相当大（3-10毫米），因而探测器电容也能够小一些，探测效率高，但是必须在液氮冷却下才能工作和长期保存（因为在室温下锂离子的扩散已经不能忽略不计，锂离子扩散的结果必然导致在制备硅(锂)探测器时达到的精密补偿被破坏，而在液氮温度下锂离子的扩散是可以忽略不计的。）一般说来其能量分辨、高计数率性能、使用方便性、体积和价格等性能都不如硅漂移探测器。请注意：**硅锂漂移探测器和硅漂移探测器是两种不同的探测器**，硅锂漂移探测器是因为在制造过程中采用了锂离子漂移补偿的方法而得名，而硅漂移探测器则是射线产生的载流子（电子-空穴对）中的电子先必须漂移到阳极区以后才能形成可以测量的电信号（硅漂移探测器中空穴对电信号没有贡献）而得名。硅漂移探测器的原理和制备过程与硅(锂)探测器截然不同，硅漂移探测器灵敏区的所有表面都有高质量的二氧化硅保护层，同时硅漂移探测器中也没有锂离子，更没有锂离子扩散的问题，因而硅漂移探测器在室温下没有变坏的问题。

# 脉冲处理系统技术指标与说明



- 前置放大器
- 主放大器
- 数字化多道脉冲处理器 ( MCA )
  - 任何的电子电路都会造成电子漂移，产生仪器误差，以上系统可以有效的补偿漂移效应，确保仪器精确度。
  - 成型时间 放大倍数软件根据实际应用情况自动调整。达到最佳效果

# 其他重要元器件



## • 辐射防护系统

- 鸿永精仪的辐射防护系统现有两种结构
  - 整机全铅版防护迷宫+自动保护装置
  - 射线区域全封闭结构+自动保护装置

## • 滤光片系统

- 多组滤光片自动选择系统
  - 针对不同材质的测试对象，其激发的X荧光中带有特定的干扰杂波，必须采用特定的滤光片进行初步处理，以提高光效质量，确保良好的测试效果。华唯公司选用的七组滤光片系统是经过数万次实验的最终科技成果，具有良好的滤光及控制效果。

## • 整机电路系统

- 优良的整机电路系统是精密仪器稳定性与精确度的基础保证。
- XRF内部电路设计严谨，各类屏蔽与干扰控制机件得当，安装与调试完全符合国际标准。有效的保证了数据的准确性与稳定性

# 数据分析软件



- 在XRF技术中，数据分析与处理技术最为深奥，检测样品中基材对于测试元素的干扰、相邻元素间的干扰、本底对于测试的干扰等虽经过光路控制可以得到一定程度抑制，但最终仍需通过数据分析软件，进行剔除、筛选、分析并最终得出结论。数据分析软件对于XRF的优异具有决定性影响。
- 现阶段国内外XRF仪器的数据分析软件主要分为以下几种理论分析模型基础：经验系数法/理论@系数法/基本参数(FP)法等。相互间互有侧重，自成一体。
- 我司产品集合二十多年分析模型研究基础，结合长期的实验结果，成功的将三类理论模型进行结合，应用与我司系列产品的数据分析软件中。考虑各类变量最多，剔除各类影响因素最多。充分适合与多材料的工厂生产实际需求。

# 开放性工作曲线



- 各企业实际使用的物料千差万别，任何测试仪器厂家均无能力穷尽所有物料，并在仪器上预制相关的工作曲线。各厂家只会在仪器中预制常用的物料类型的工作曲线。
- 不具备与物料匹配的工作曲线时大多数仪器厂家会要求企业选择相近物料的工作曲线进行测试，这种做法往往会导致测试结果偏差较大、部分浓度区间的物料测试结果偏差较大或根本无法测试。
- 国际电工委员会推荐XRF仪器需设立开放性工作曲线，使用户根据自己的风险物料特点建立自己符合的物料范围的工作曲线库，从而确保更加良好的测试效果。然而由于各种原因现阶段在机器中设立开放性工作曲线的厂商寥寥无几。
- 在仪器中设置开放性工作曲线代表着仪器厂家对于产品稳定性与线性的充分信心。亦表明其技术的领先性。
- 现阶段我司全线产品中均预制开放性工作曲线功能，满足用户进一步物料检测需求。

# XRF好坏的评估方法

## • 仪器安全性

- XRF为X射线产品，X射线具备累计性及身体不可感知性，故其对于人员的危害性更加隐蔽、更加危险。优良的XRF必须首先确保零辐射的基本条件实现。
- 用户可以详细了解仪器厂家的防护原理、防护措施、索要相关检验证书。有条件的还可使用X射线探测器进行实际检验。

## • 仪器稳定性测试

- XRF属于对比型分析仪器，其数据的稳定性及同一样品的再现性对于后期鉴定及测试极为重要。
- 将各种有害元素居中的样品用仪器进行测量，连续测量21次（即95%的置信度），这21次的结果波动误差范围基本上反映了正常使用时，仪器测量的误差范围；此误差范围应该小于我们要求的测量误差。

## • 仪器分辨能力测试

- 对不同含量的样品测试数据是否保持相关线形，是决定未来测试不同含量样品是否可以产生相关的数据变化，从而引起检测人员关注的重要属性。
- 使用的仪器工作曲线，逐个对准备好的样品进行测量，测试结果的规律应该与已知的含量结果的规律有较好的一致性（即较好的线性关系）；则说明仪器具有较好的分辨能力。

## • 是否拥有开放式工作曲线

- 应特别注意XRF仪器的分析软件是否具有开放的制作工作曲线的功能，此性能可以保证用户后期使用的延展性,并可以充分验证XRF生产商是否具有足够的技术支持能力

## • 对仪器具体技术参数进行比较时，还应注意基体材料的影响因素

# XRF应用领域



## 1. 陶瓷

陶瓷元素分析

玻璃元素分析

水泥元素分析

## 2. 环境

土壤元素分析

废水元素分析

燃烧灰分元素分析

## 3. 食品

各种食物中异物分析

饲料中元素分析

食品容器中不纯物分析

## 4. 化学

橡胶中不纯物分析-RoHS

塑料中金属成分分析-RoHS

涂料元素分析

石油重油中不纯物分析

电镀液中主成分及不纯物分析

## 5. 金属、非金属

原料分析

合金、非金属主成分及不纯物分析

矿石元素分析

固体主成分及不纯物分析

贵重金属主成分及不纯物分析

矿渣精炼分析

## 6. 电子、电器产品

电子零件有害物质分析-RoHS

多层镀层镀膜厚度及主成测定

各种电子零件镀膜厚度及主成测定

## 其它

纤维中元素分析

考古学古物元素分析

宝石元素分析与鉴定

各种样品元素快速鉴定

血液中重金属快速分析

感谢各位观看！  
如有任何疑问，可随时来电咨询！  
18665977891/15118125372  
更多方案请关注微信公众号：

