

X 荧光系列实验

郭睿杰

复旦大学物理学系

December 20, 2023



- 1 X 荧光技术 (XRF) 基本原理
- 2 仪器测量方法原理
 - 定性测量
 - 定量测量
- 3 实验一: 金属定标曲线的建立
- 4 实验二: 物质成分测量
- 5 实验三: 仪器特性探究
 - EC 定标法与 FP 定标法
 - 样品状态对测量结果影响



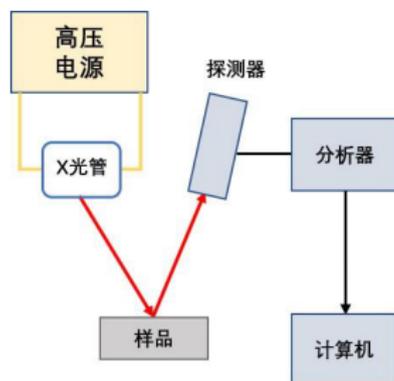
X 荧光技术 (XRF) 基本原理



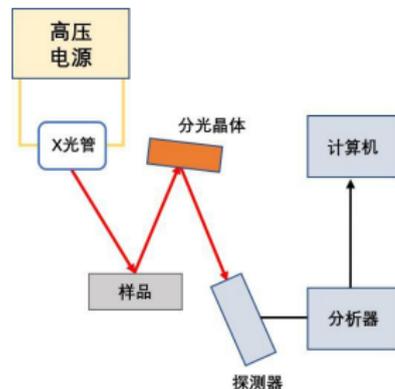
基本原理:

- (1) 当 X 射线照射到样品上时，样品中的原子会吸收部分 X 射线的能量并发生电子跃迁，从而产生荧光 X 射线辐射。
- (2) 荧光 X 射线的能量和强度与样品中元素种类、含量和化学状态有关。
- (3) 分析荧光 X 射线的波长和强度，即可得出样品的元素组分及含量。

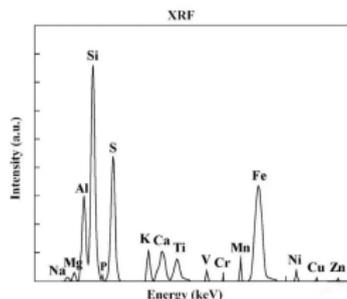
① 能量色散型 (EDXRF)



② 波长色散型 (WDXRF)

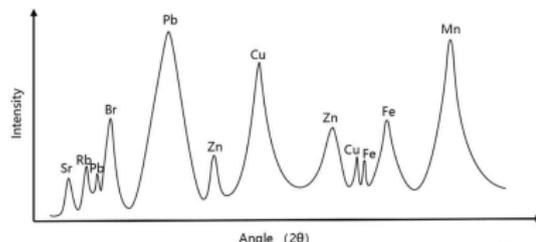


① 能量色散型 [详见附录 A(27)]



- 依靠半导体探测器对不同能量的光子进行分辨与计数，得到 X 荧光的能量辐射谱。
- 图像横坐标: X 光子的能量
- 优点: 结构简单，仪器成本低；检测快速；无需破坏待检测材料结构。

② 波长色散型



- 依靠分光晶体的布拉格衍射，分辨不同波长的 X 光，得到 X 荧光的辐射谱。
- 图像横坐标: X 光的波长
- 优点: 检测灵敏，分辨率高
- 缺点: 固体样品需要粉碎，分析速度慢。

RoHS 检测标准

- ① RoHS (Restriction of Hazardous Substances Directive, 危险物质限制指令) 是欧盟制定的一项重要环保标准, 主要限制在电子和电气设备中某些有害物质的含量。
- ② 限制元素和物质: 镉 Cd 限值 100ppm、铅 Pb 限值 1000ppm、汞 Hg 限值 1000ppm、六价铬 CrVI 限值 1000ppm、多溴联苯 PBBs 限值 1000ppm 和多溴联苯醚 PBDEs 限值 1000ppm。
- ③ 注意 XRF 只能分析元素种类, 无法分析元素价态。



实验器材

● 仪器：天瑞仪器 EDX-1800B

● 技术指标：

- ① 能量色散型 X 荧光检测仪。
- ② 元素分析范围从硫 (S) 到铀 (U)；更轻元素 (Na, Mg, Al, Si, P) 需要抽真空分析，实验室不具备此条件。
- ③ X 光管：靶材可选钼 (Mo) 或锶 (Sr)。
- ④ 探测器：硅 (Si) 锂 (Li) 半导体 X 光探测器。
- ⑤ 多种准直器和滤光片可供选择，适应不同测量条件需求。

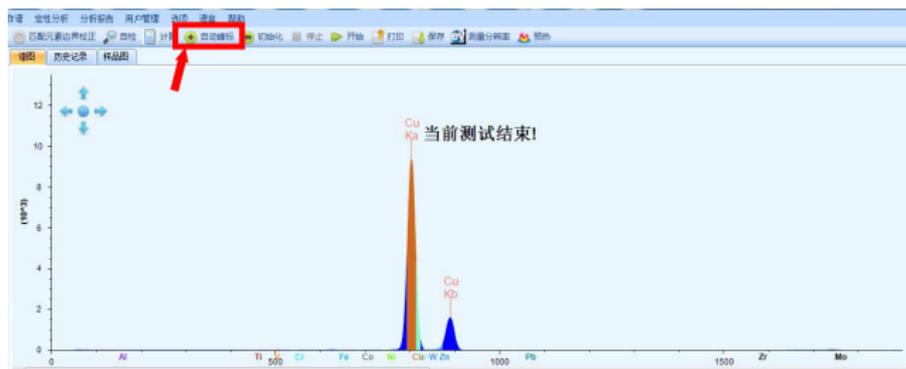


仪器测量方法原理

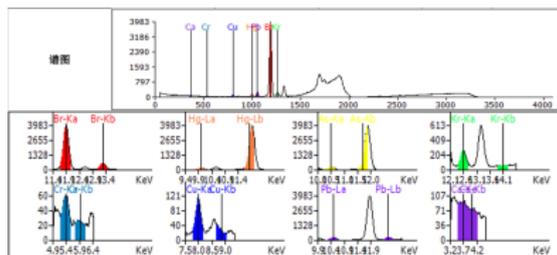
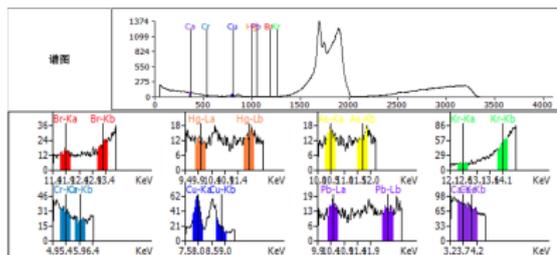


定性测量

① 仪器自动寻峰，直接分析样品中的元素种类



② 对比两种样品的扫描图样，分析是否存在有害元素

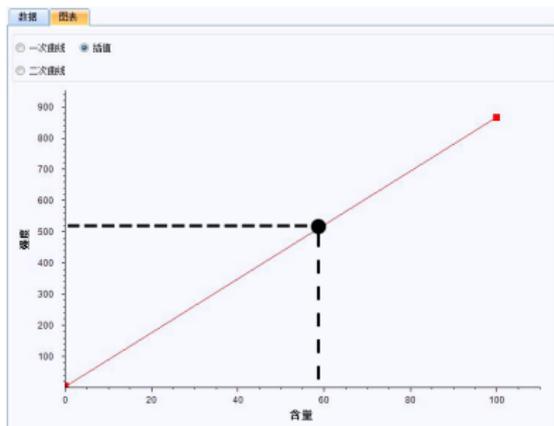


定量测量

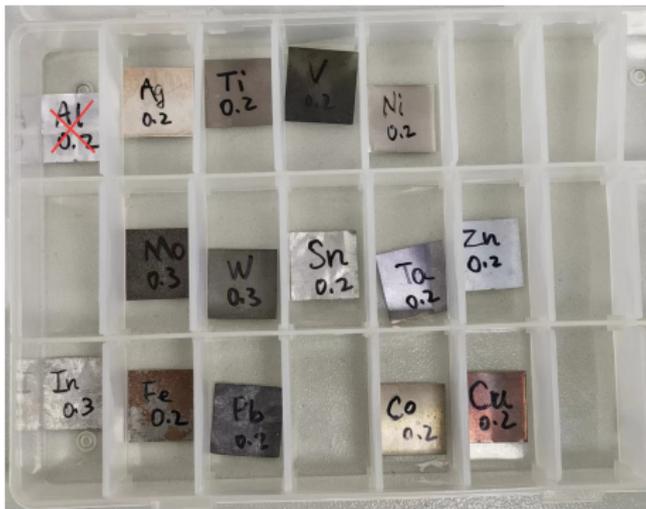
① 两种定量测量方法

- 经验系数 (EC) 法: (更精确)
基于一组已知成分的标准样品, 通过测量这些标准样品并建立特征峰强度与元素浓度之间的关系, 即定标曲线。
- 基本参数 (FP) 法: (更方便)
基于理论模型, 利用样品的物理和化学特性 (如密度、原子序数等) 来计算 X 射线的吸收和增强效应。

② 定标曲线



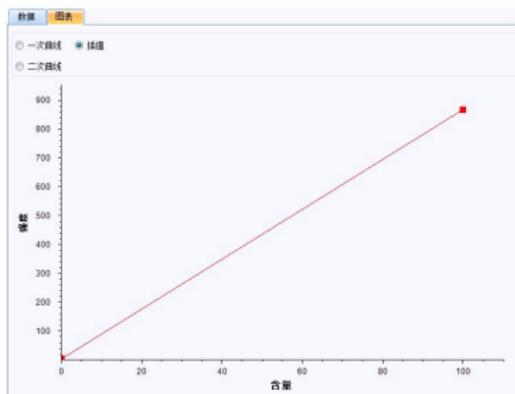
实验一：金属定标曲线的建立



金属定标曲线

- 定标方法：经验系数 (EC) 定标法
- 实验材料：从钛 (Ti) 至铅 (Pb) 共 15 种金属
- 定量标准：纯元素谱，例如对于铁元素含量，铁片的实验数据设为 100%，其余材料设为 0%。

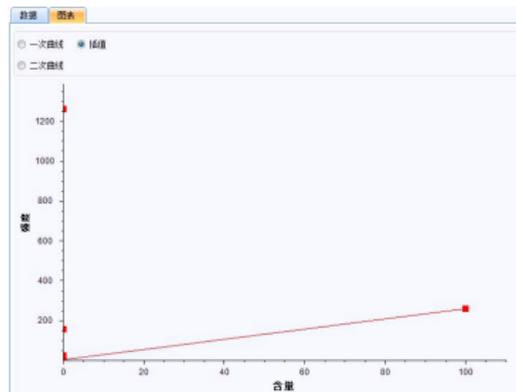
| 样品名称 | 强度 | 含量 (%) | 表头 |
|-----------|---------|--------|-------------------------------------|
| Ac | 3.74 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Co | 3.07 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Cu_6 | 4.815 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Fe | 866.075 | 100 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| In | 4.045 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Mo | 3.925 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| HuCl_bulk | 2.85 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Mi | 3.295 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Pb | 4.59 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Sn | 3.55 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Ta | 1.37 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Ti | 0.745 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| V | 0.6 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| V | 1.135 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Zn | 1.925 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Zr | 3.67 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |



存在的问题

- X 荧光辐射能量相近元素会造成混淆，甚至难以分辨。

| 标样名称 | 强度 | 含量 (%) | 激活 |
|-----------|----------|--------|-------------------------------------|
| Ag | 3.93 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Co | 0.525 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Cu_6 | 1299.525 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Fe | 0.59 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| In | 3.895 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Mo | 3.735 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| WdCl_bulk | 0.48 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Wt | 156.14 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Pb | 5.295 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Sn | 3.32 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Ta | 256.585 | 100 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Ti | 0.715 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| V | 0.59 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| W | 24 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Zn | 6.145 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Zr | 2.84 | 0 | <input checked="" type="checkbox"/> |

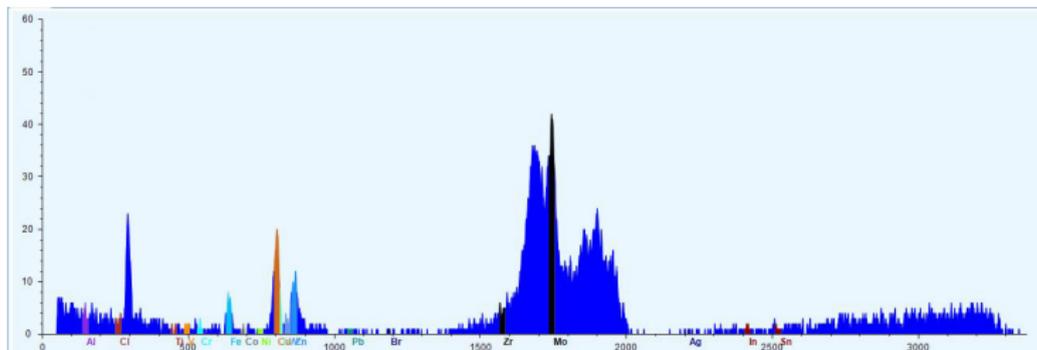


- 这也是 XRF 技术的“通病”，只能结合经验常识予以判断。

实验二：物质成分测量



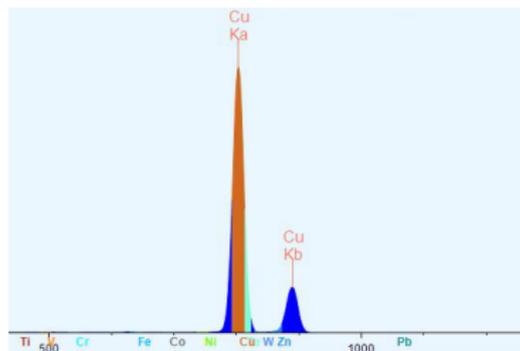
无物品放置：承载塑料薄膜的影响



→ 强度小于 100 的信号可以忽略

铜导线

● 实验材料



● 测量结果:

$\text{Cu} = 33\%$, $\text{Ta} = 76\%$???

屏蔽 Ta 定标数据后:

$\text{Cu} = 100\%$

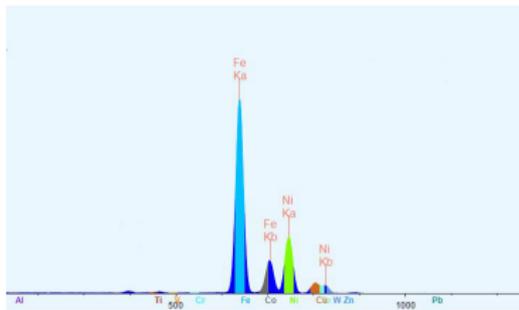
● 结果分析: 几乎为纯铜材料。

镀镍回形针

● 实验材料



● 测量结果：Fe = 94% , Ni = 5%



● 结果分析：主体材料为铁，镍只为表面薄薄的镀层。

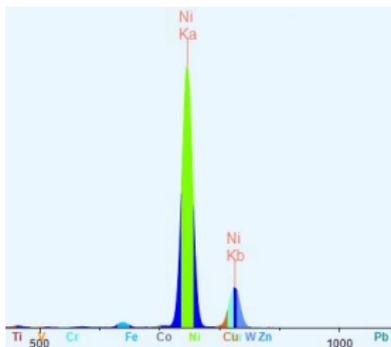
磁铁

● 实验材料

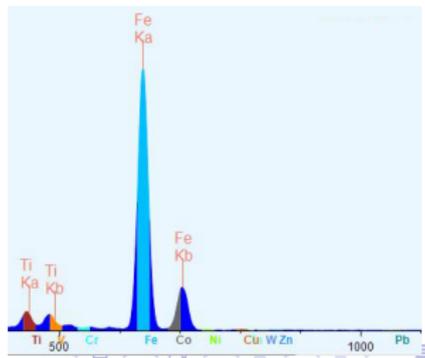


● 实验结果

① Fe = 3% , Ni = 97%



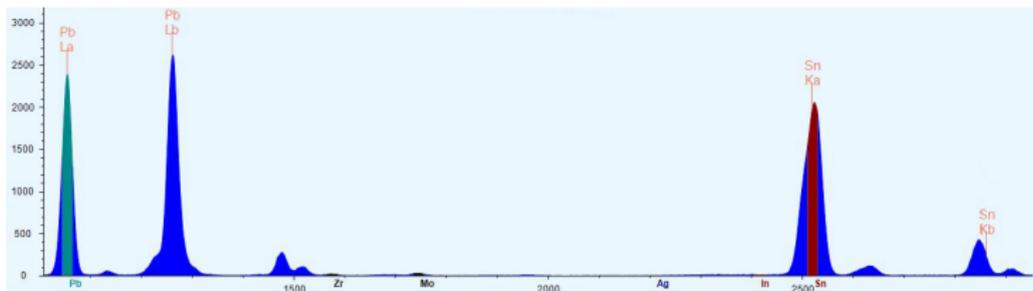
② Fe = 89% , Ti = 11%



● 实验材料



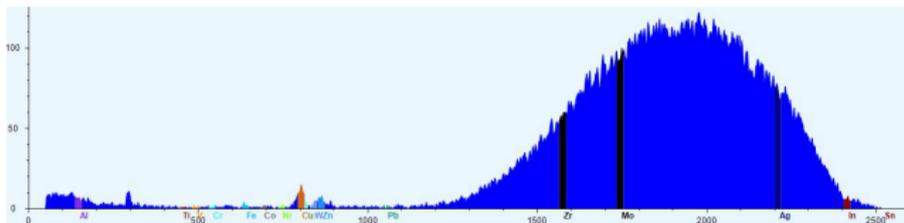
● 实验结果: Sn = 39% , Pb = 61%



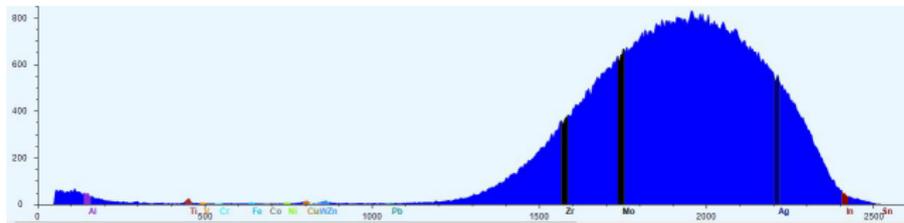
生活物品

- 由于材料状态不同，不能用金属定标数据，只能作定性分析。

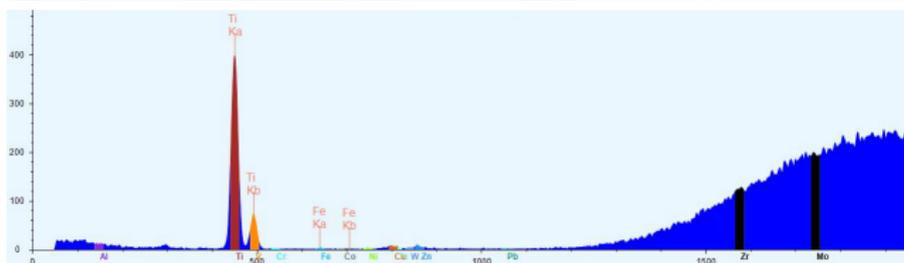
保湿霜:



卸妆巾:



防晒霜:



→UV 过滤剂: 二氧化钛

实验三：仪器特性探究

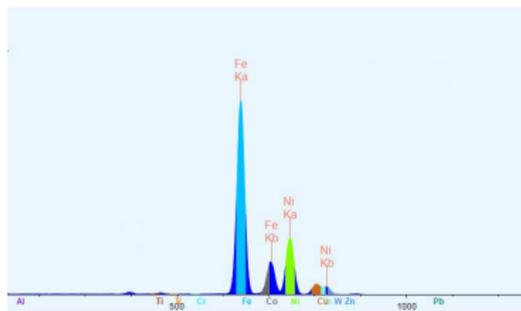


EC 定标法与 FP 定标法

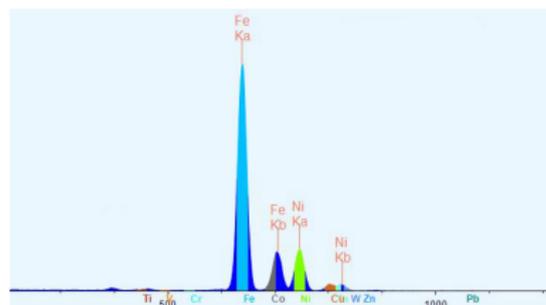
● 实验材料：镀镍回形针

● 实验结果：

① EC 法：Fe = 94% , Ni = 5%



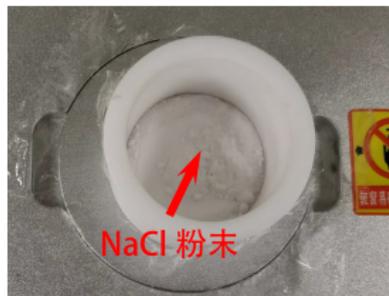
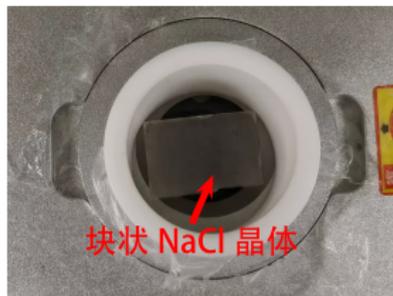
② FP 法：Fe = 100% , Ni = 0%



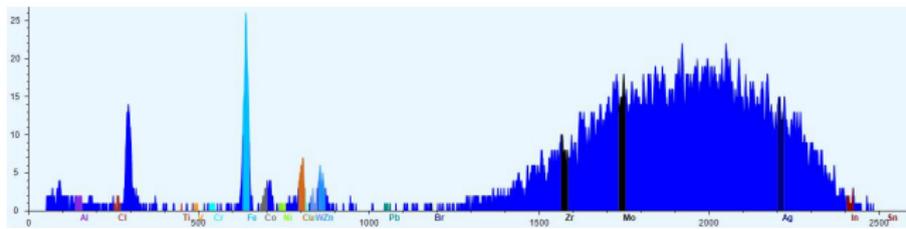
样品状态对测量结果影响

NaCl 块状晶体、粉末状晶体和溶液的测量

- 实验材料：NaCl 单晶，NaCl 多晶，NaCl 溶液
- 实验装置：可盛放溶液的容器



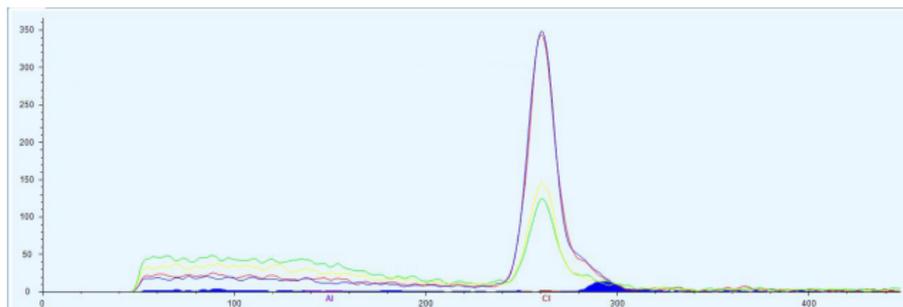
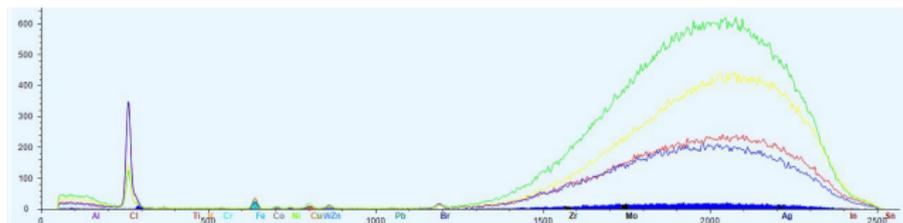
- 空装置测量结果



样品状态对测量结果影响

● 实验结果

| 谱名称 | 颜色 |
|-----------------|----|
| NaCl_solution_2 | 黄色 |
| NaCl_solution | 绿色 |
| NaCl_powder | 蓝色 |
| NaCl_bulk | 红色 |



● 实验结论：固体与溶液差异明显，对固体的检验明显好于溶液。

- ① 林汉冰, 乐永康, 姚红英. 利用 X 射线荧光光谱技术检测有害物质 [J]. 物理实验, 2017, NO.3: 1~5
- ② 李金明. X 射线荧光光谱仪 [J]. 甘肃冶金, 2011, 33(6):121~123
- ③ 宋苏环, 黄衍信, 谢涛, 张兰. 波长色散型 X 射线荧光光谱仪与能量色散型 X 射线荧光光谱仪的比较 [J]. 现代仪器, 1999, No. 6: 47~48
- ④ R.J. VanCott., B.J. McDonald, A.G. Seelos. Standard soil sample preparation error and comparison of portable XRF to laboratory AA analytical results[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physical Research A, 1999, (422):801-804
- ⑤ Dennis J. Kalnicky, Raj Singhvi. Field portable XRF analysis of environmental Samples[J]. Journal of Hazardous Materials, 2001(83):93-122

谢谢大家！



能量色散型 X 荧光探测 (EDXRF) 详细原理: [返回 (1)]

- ① 假设: X 荧光非常微弱, 以至于 X 光子近似单独被探测器接收。
- ② 探测器原理 [Si(Li) 半导体探测器]:
 - X 光子撞击 EDX 探测器, 产生电子-空穴对, 进而被转化为电信号;
 - X 光子能量越大, 产生电子-空穴对的数量越多, 转化电信号越强;
 - 统计一段时间某一特定强度的电信号脉冲数量, 得到 X 荧光辐射中, 该强度电信号对应波长的 X 射线的辐射强度。

