

X射线荧光光谱分析技术

第一部分：基础知识

本教程的主要内容

- 一、基础理论
- 二、仪器的结构与分析条件的选择
- 三、定量分析方法和基体效应校正
- 四、Spectra^{plus} 软件介绍
 - 建立定量校准曲线的方法
 - 无标样分析方法
- 五、仪器的日常维护

电磁辐射

能量范围 [keV]	波长范围	电磁辐射类型
< 10 ⁻⁷	cm to km	无线电波
< 10 ⁻³	μm to cm	微波
< 10 ⁻³	μm to mm	红外
0.0017 - 0.0033	380 to 750 nm	可见光
0.0033 - 0.1	10 to 380 nm	紫外
0.11 - 100	0.01 to 11.3 nm	X 射线
10 - 5000	0.0002 to 0.12 nm	γ 射线

$$10\text{\AA} = 1\text{nm} = 10^{-6}\text{mm} = 10^{-9}\text{m}$$

XRF 分析的能量范围（波长范围）：

$$E = 0.11 - 60 \text{ keV} \quad \lambda = 11.3 - 0.02 \text{ nm}$$

元素范围从铍 (Be)到铀 (U)

描述X射线的2个基本参数

Name	符号 [单位]	描述
波长	λ [nm] 1 nm = 10^{-9} m 1 Å = 10^{-10} m	
能量	E [keV]	1 keV = kinetic energy acquired by an electron losing one volt of potential
光子数		光子数: counts
强度	I [kcps]	每秒光子数 (cps = counts per sec.)

$$E[\text{keV}] = \frac{1.24}{\lambda[\text{nm}]} \quad \longleftrightarrow \quad \lambda[\text{nm}] = \frac{1.24}{E[\text{keV}]}$$

X射线的产生

电子跃迁 (特征谱线辐射)

电子减速 (韧致辐射,or 连续谱)

电子改变方向 (同步加速器)

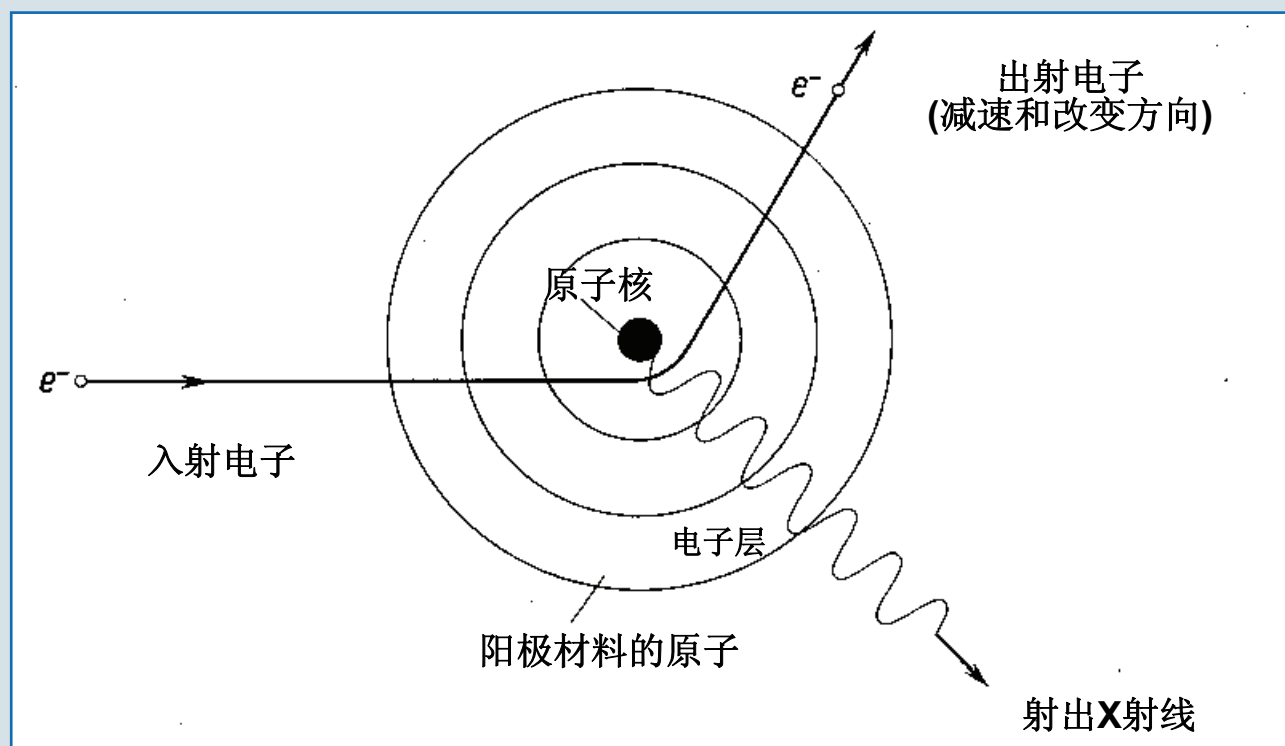


电子能量减少

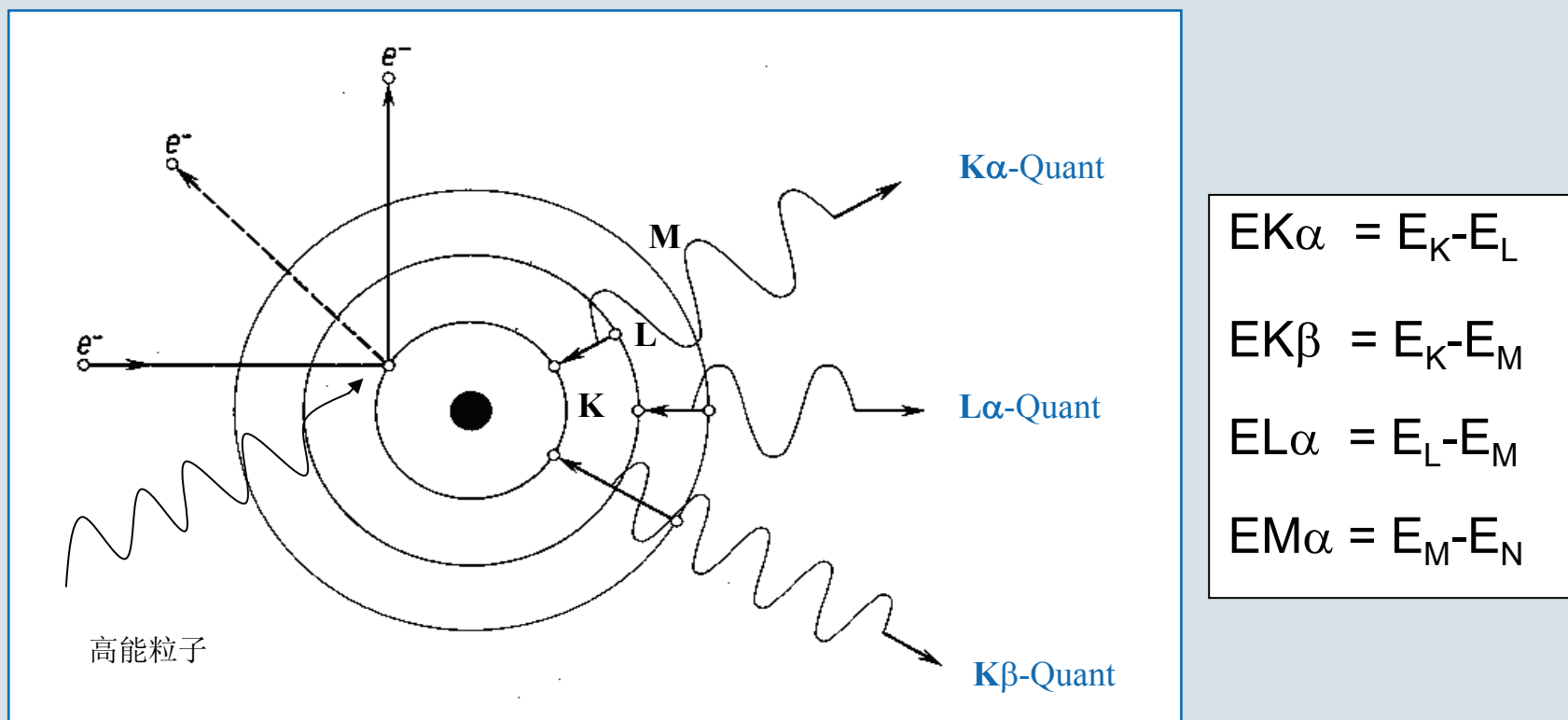


产生X射线

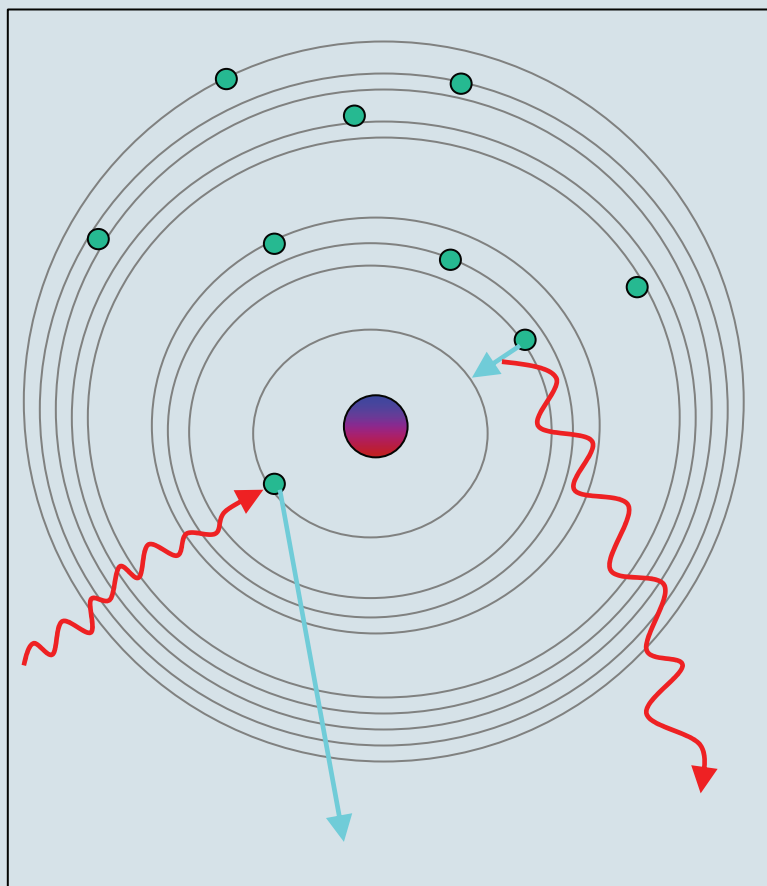
X射线的产生：连续谱线（韧致辐射）



X射线的产生: 特征谱线 (光电效应)



X射线的产生: 特征谱线 (光电效应)



- 入射X射线轰击原子的内层电子，如果能量大于它的吸收边，该内层电子被驱逐出整个原子（整个原子处于高能态，即激发态）。
- 较高能级的电子跃迁、补充空穴，整个原子回到低能态，即基态。
- 由高能态转化为低能态，释放能量。
 $\Delta E = E_h - E_l$
- 能量将以X射线的释放，产生X射线荧光。

X射线的产生：特征谱线（光电效应）

内层电子被激发 \implies 原子不稳定（激发态） \implies

外层电子跃迁到内层空位 \implies 跃迁过程产生能量差

\implies $\left\{ \begin{array}{l} \text{能量差以X射线的形式释放} \implies \text{X射线荧光光谱仪} \\ \text{能量差以俄歇电子的形式释放} \implies \text{俄歇谱仪} \end{array} \right.$

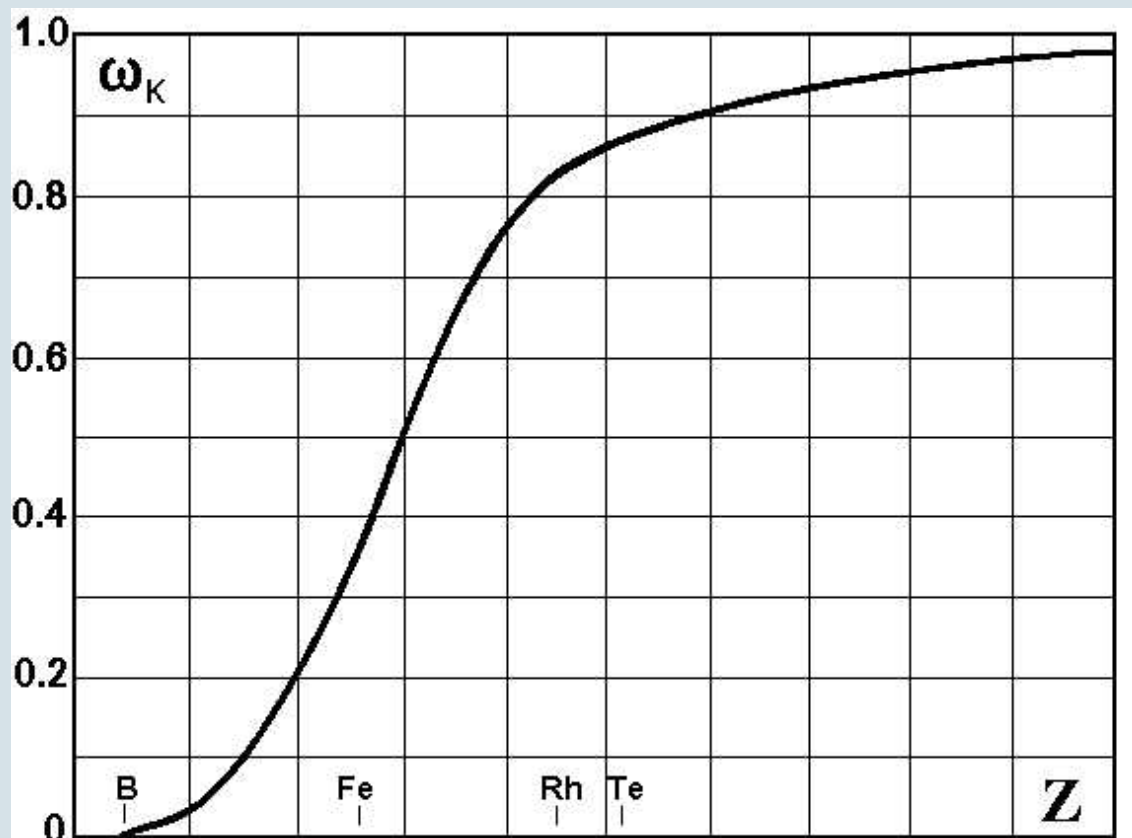
特征谱线：每一个轨道上的电子的能量是一定的，因此电子跃迁产生的能量差也是一定的，释放的X射线的能量也是一定的。

这个特定的能量与元素有关，即每个元素都有其特征谱线

会产生特征谱线的元素

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn	
Fr	Ra	Ac																	
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No				

荧光产额



荧光产额 =

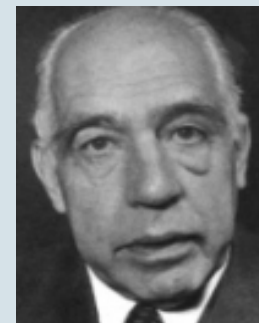
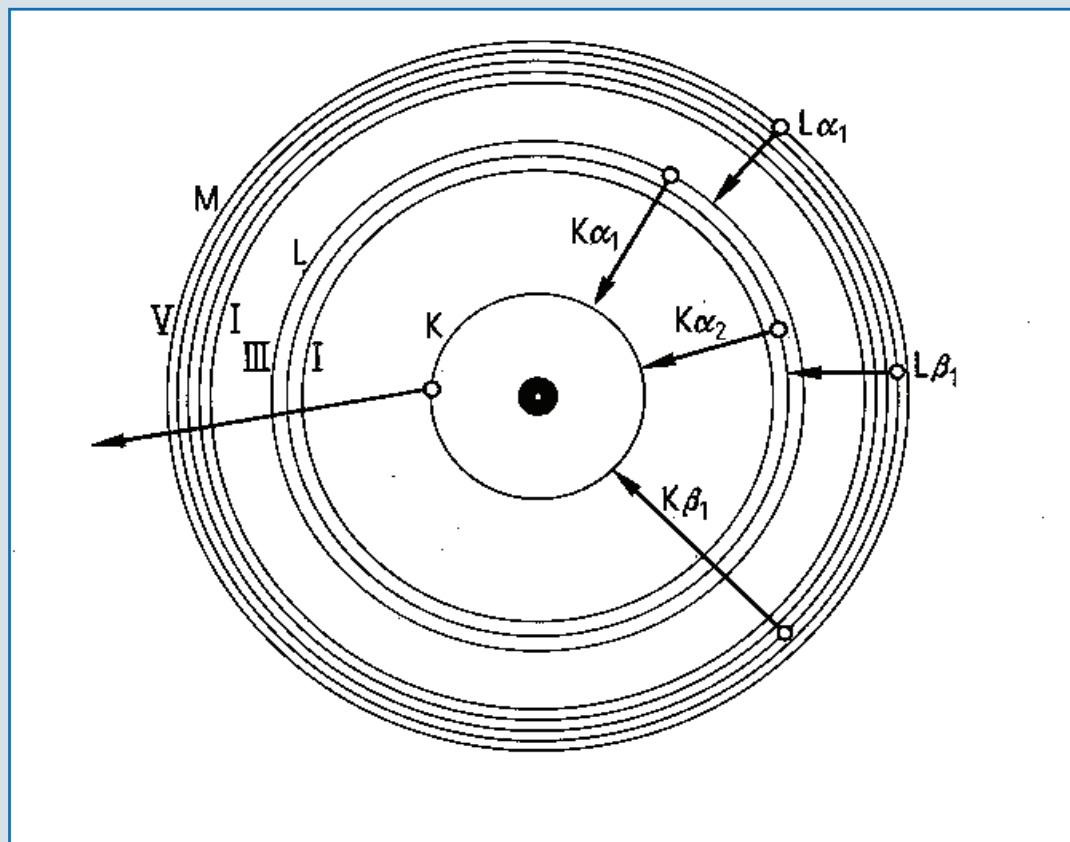
$$\frac{\text{X射线荧光}}{\text{俄歇电子}}$$

$$\omega_K(\text{B}) \approx 10^{-4}$$

$$\omega_K(\text{Fe}) \approx 0.3$$

$$\omega_K(\text{Te}) \approx 0.86$$

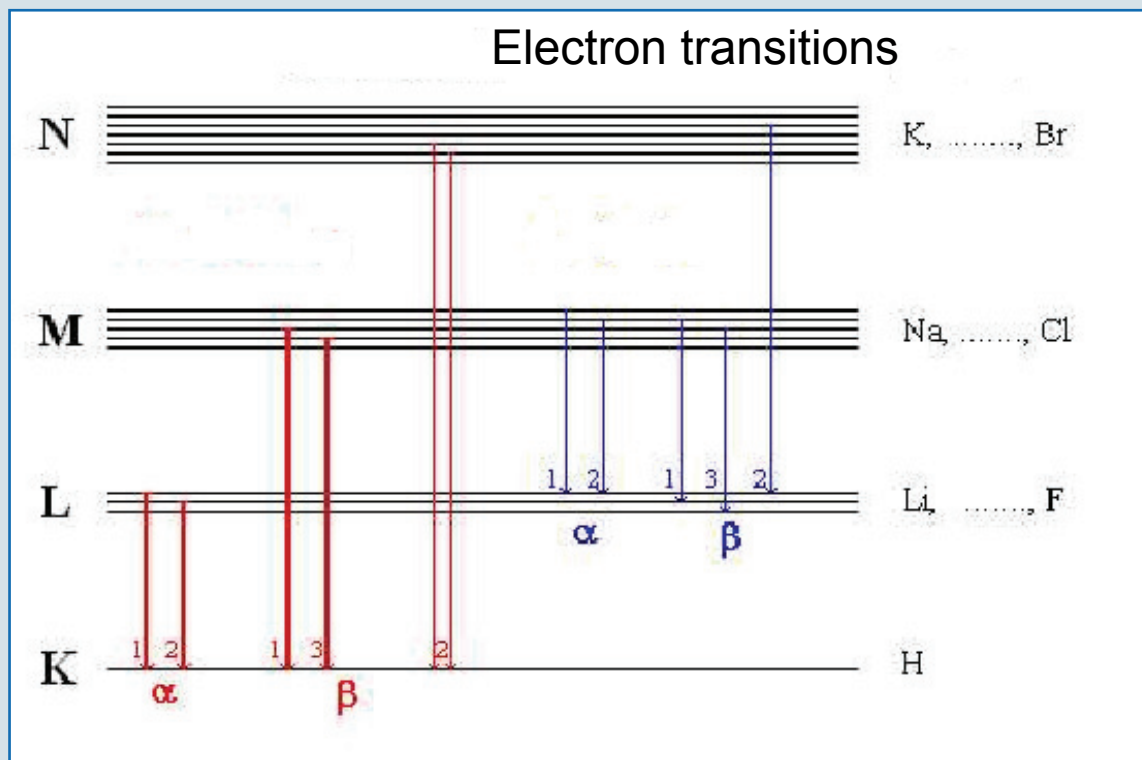
特征谱线



Niels Bohr 波尔

Bohr's atom modell

特征谱线



谱线的命名规则

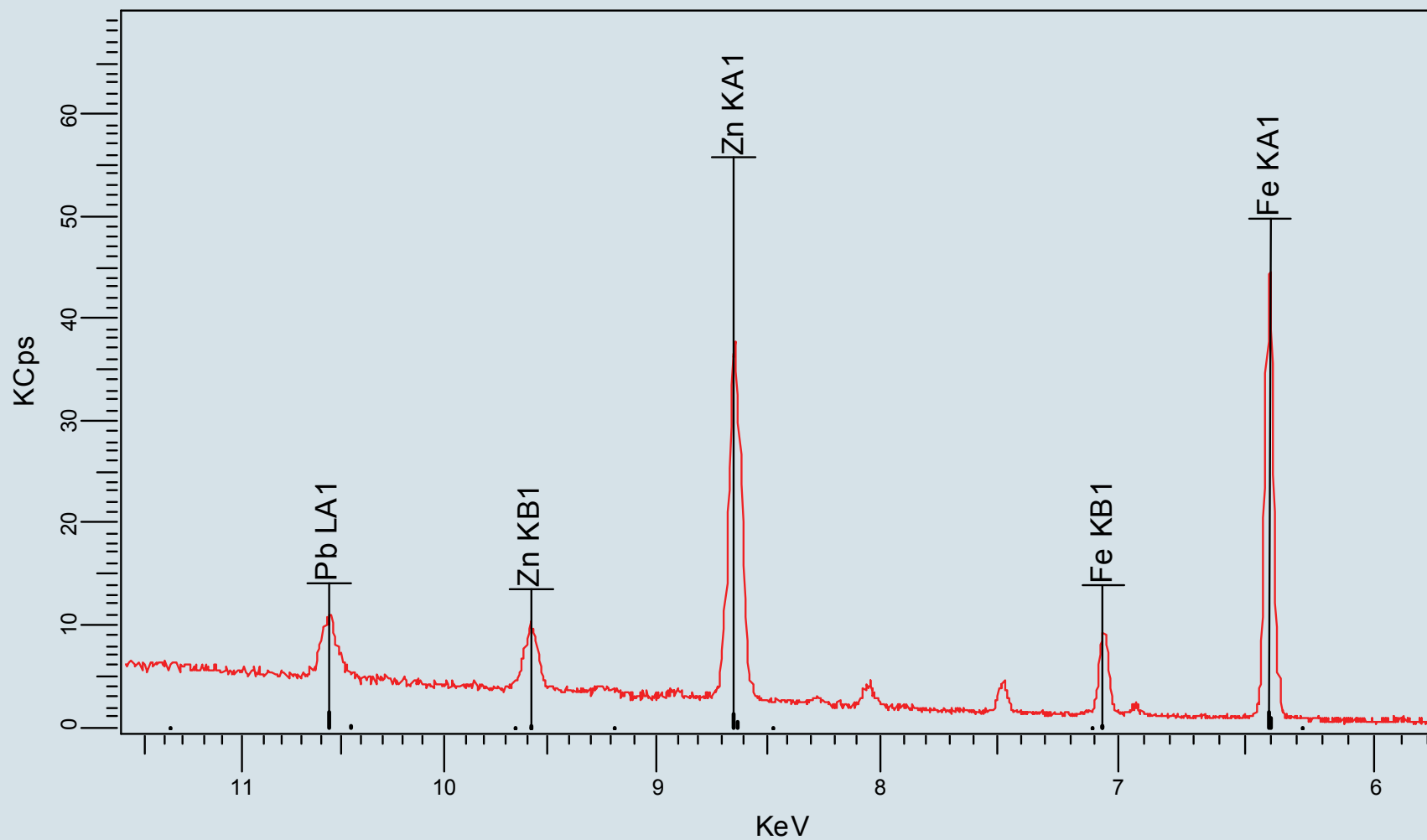
1、元素符号

2、K, L, M ...

3、 α , β ...

如: **Fe K α 1**

扫描图



特征谱线

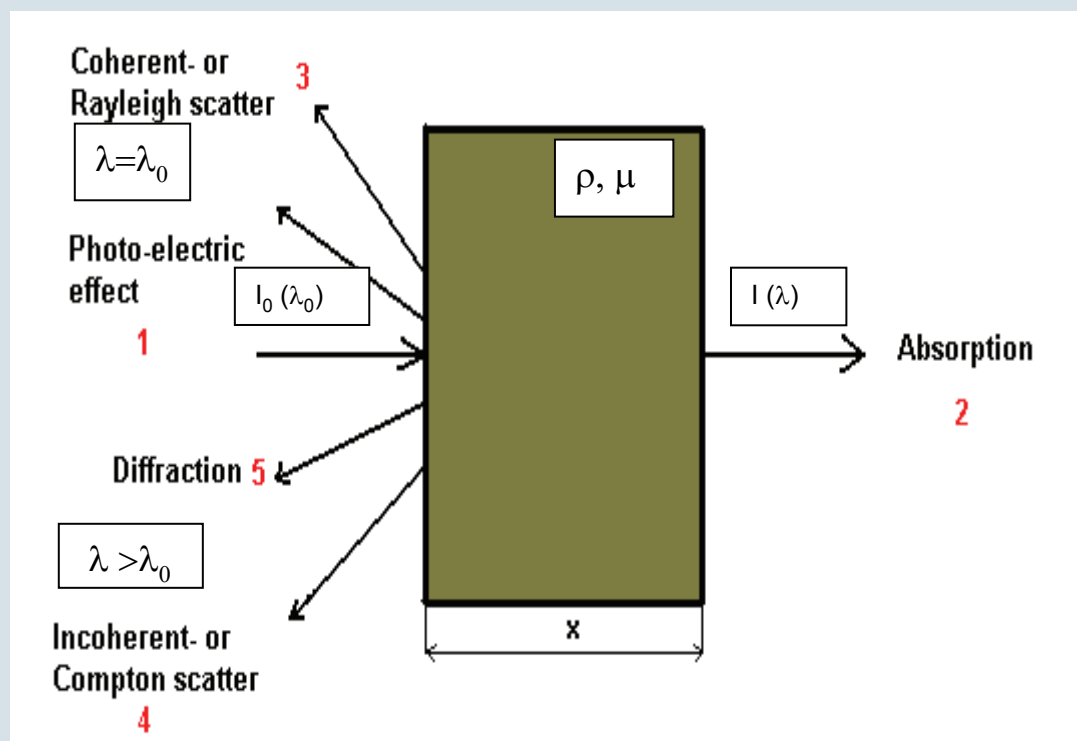
■ 谱线的相对强度

谱线	相对强度	谱线	相对强度
$K\alpha_1$	100	$L\alpha_1$	100
$K\alpha_2$	50	$L\beta_1$	75
$K\alpha_{1, 2}$	150	$L\beta_2$	30
$K\beta$	20	$L\beta_3$	5

- K系线和L系线之间没有特定的比例关系，K系线的强度一般比L系线的强度高一个数量级以上。

X射线的性质

All these effects occur at the same time!



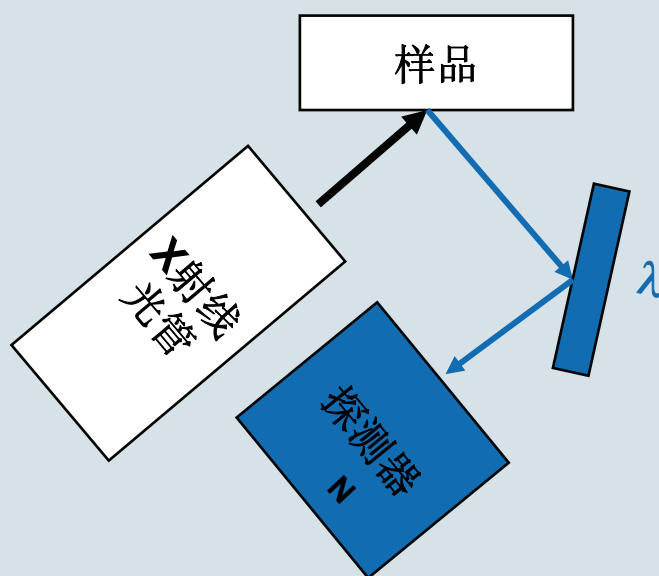
$$I = I_0 \cdot \exp^{-\mu \cdot \rho \cdot x}$$

作为一种电磁波，具有波粒二相性

的特点：

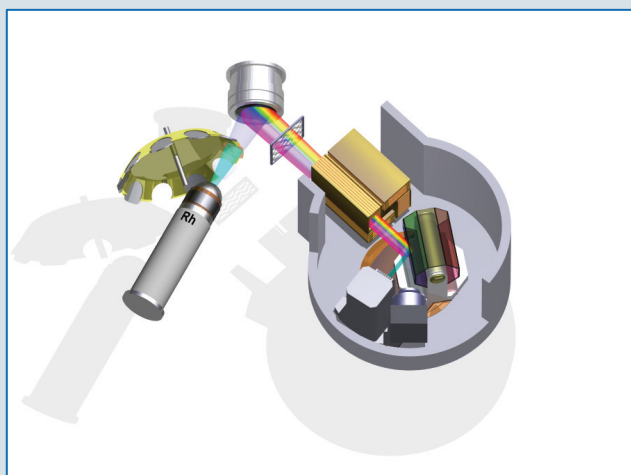
- 光电效应
- 吸收
- 散射：相干散射
非相干散射
- 衍射

仪器结构：原理图



- X射线光管发射的原级X射线入射至样品，激发样品中各元素的特征谱线
- 分光晶体将不同波长 λ 的X射线分开
- 探测器记录经分光的特定波长的X射线光子 N
- 根据特定波长X射线光子 N 的强度，计算出与该波长对应的元素的浓度

仪器结构

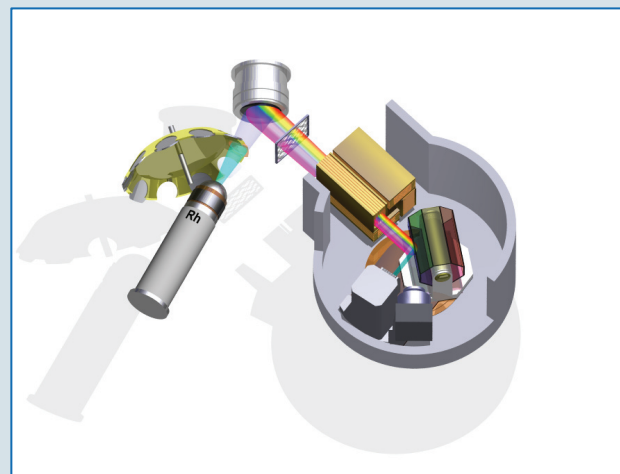


S4 PIONEER

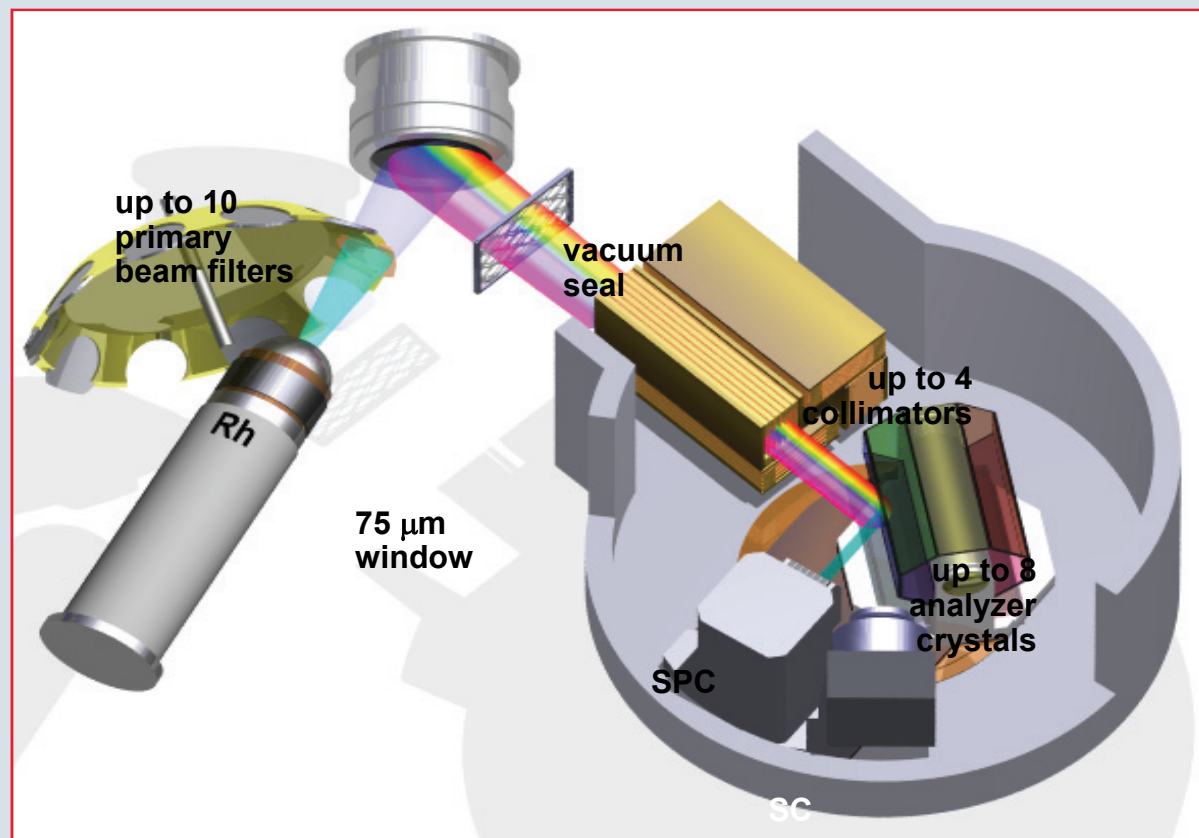
发生器功率: 4kW、2.7kW

S4 EXPLORER

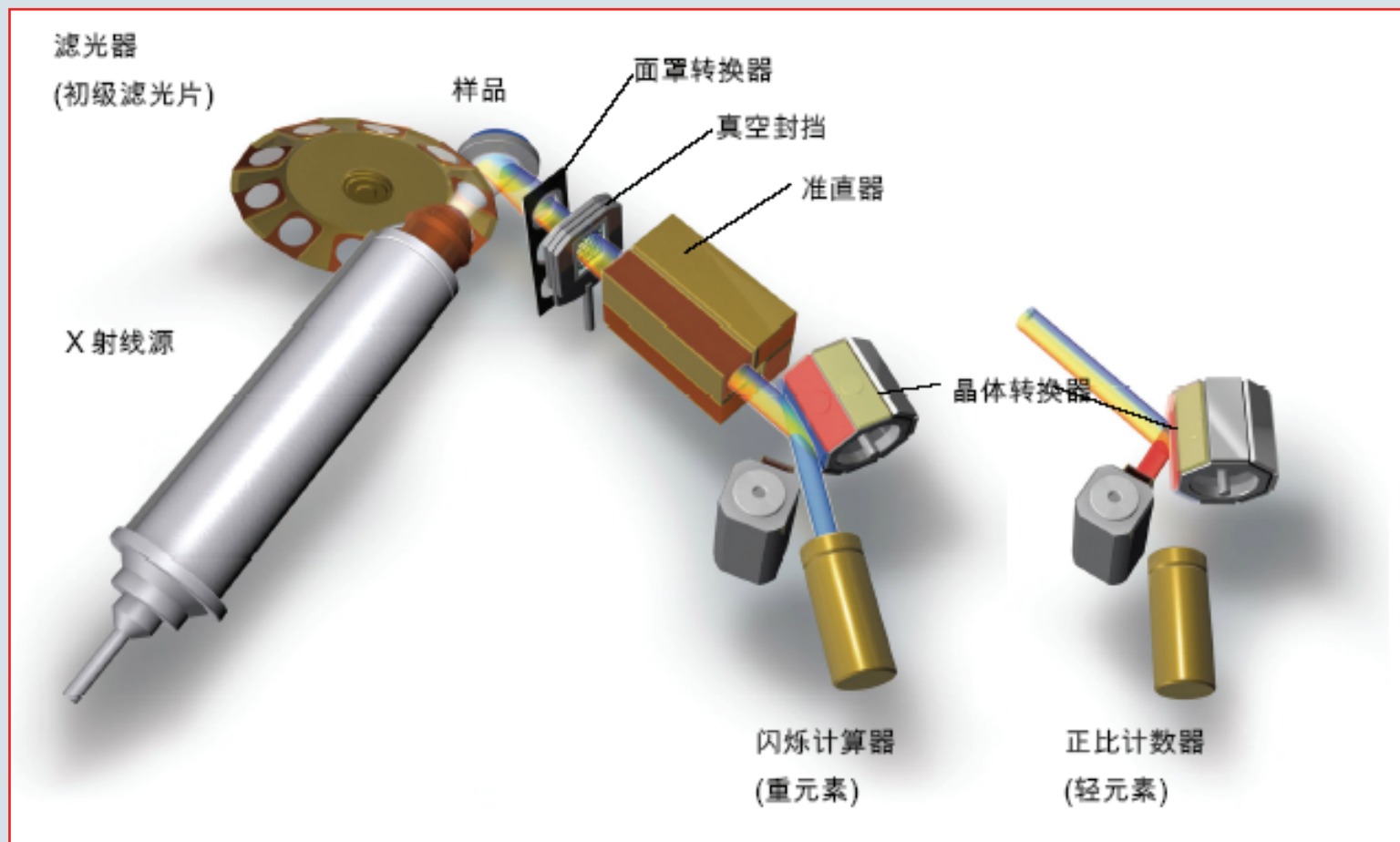
发生器功率: 1kW



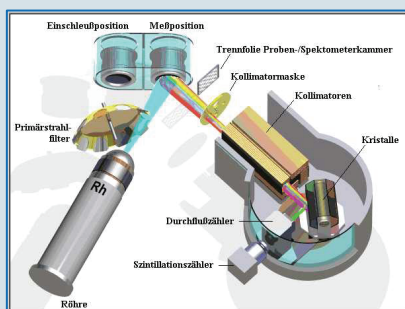
仪器型号: S4 PIONEER(S4 EXPLORER)



仪器型号: S8 Tiger (4kW、3kW、1kW)



仪器结构: X射线光管和高压发生器



阳极靶材料:

Rh, Mo, Cr, Au, W

SPECTRA^{plus}

提供了各元素的
优化测量条件

4 kW		
60 kV	67 mA	(\geq Ni)
50 kV	81 mA	(K - Co)
27 kV	150 mA	(Be - Cl)

S4 PIONEER

20 - 60 kV
5 - 150 mA

S8 Tiger (4kW)

20 - 60 kV
5 - 170 mA

S8 Tiger (3kW)

20 - 60 kV
5 - 150 mA

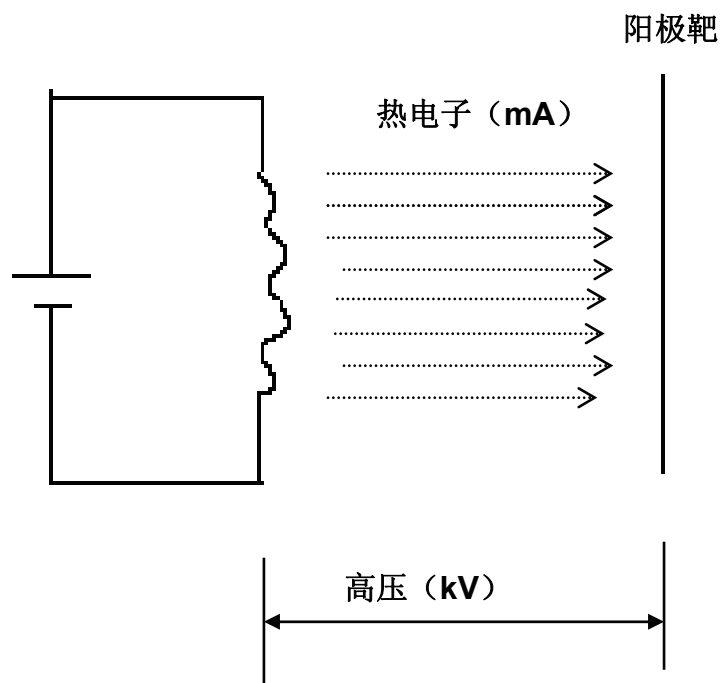
1 kW		
50 kV	20 mA	(\geq K)
20 kV	50 mA	(Be - Cl)

S4 EXPLORER

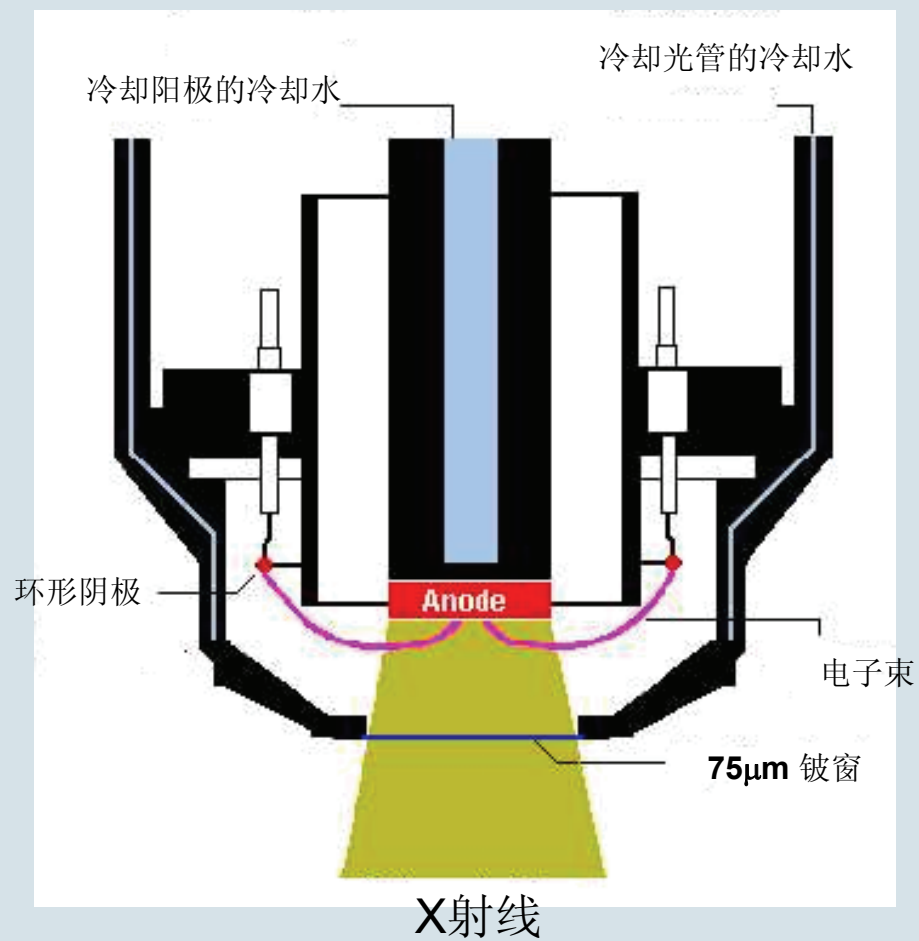
S8 Tiger (1kW)

20 - 50 kV
5 - 50 mA

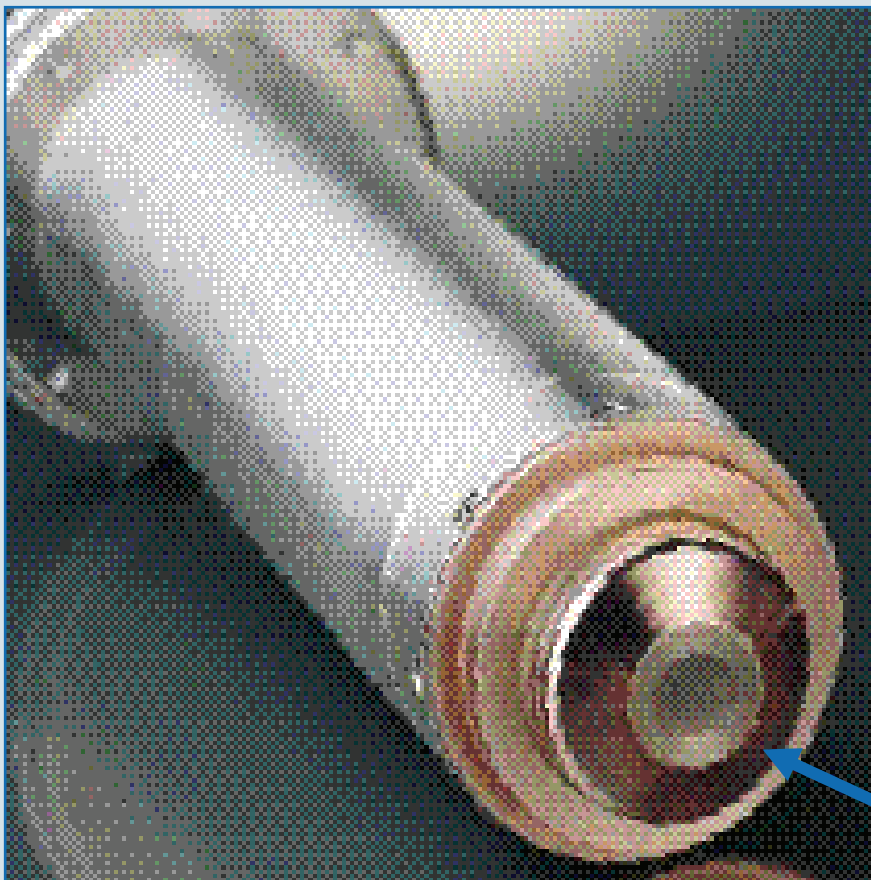
X射线光管： 发射X射线的原理



X射线光管：端窗光管示意图



X射线光管

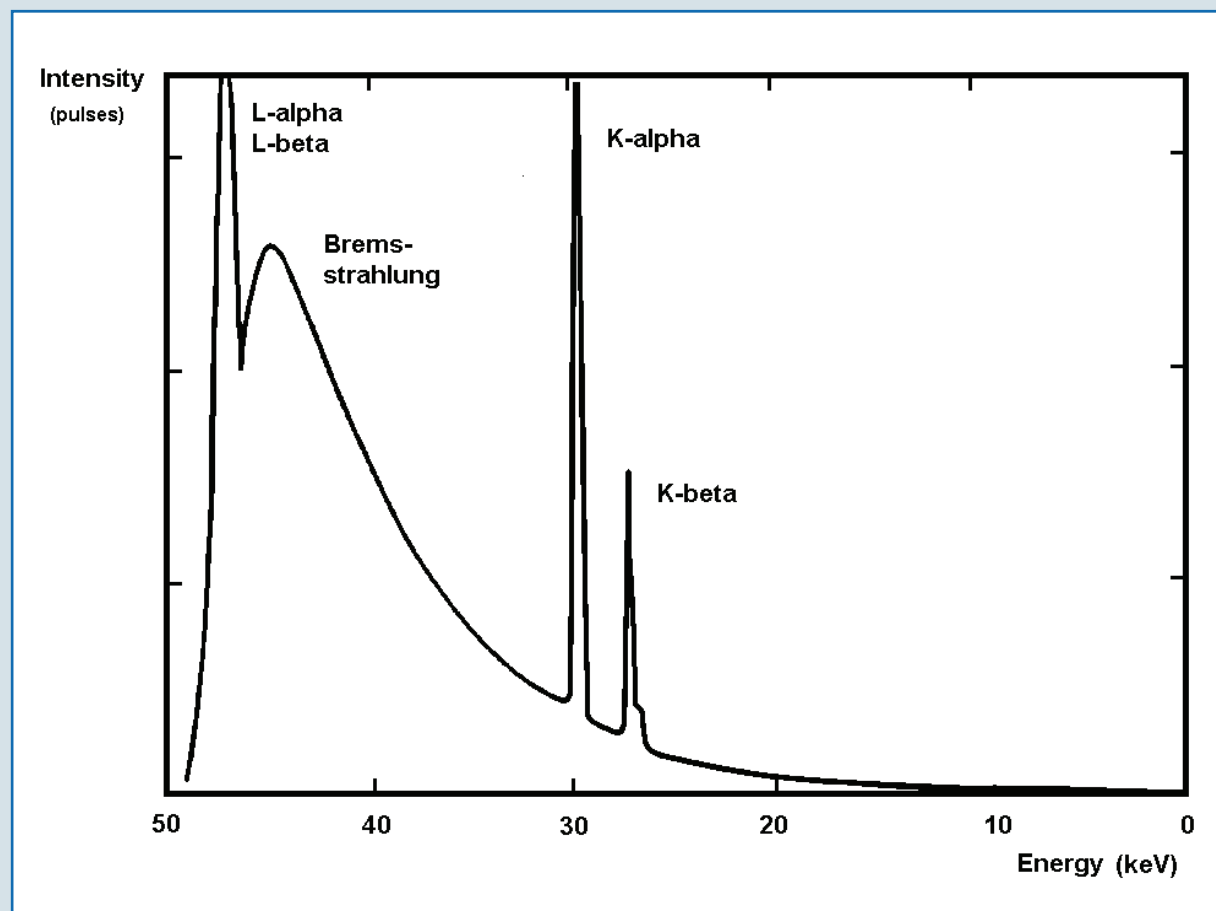


光管的维护与保护:

- 1、测量时不要突然断电
- 2、长期未开机要做光管老化
- 3、定期加内循环冷却水（蒸馏水，半年）
- 4、定期更换去离子树脂
- 5、不要分析有腐蚀性的样品，如强酸强碱
- 6、不能用手或硬物碰铍窗

75um的Be窗

X射线光管发射的原级谱线

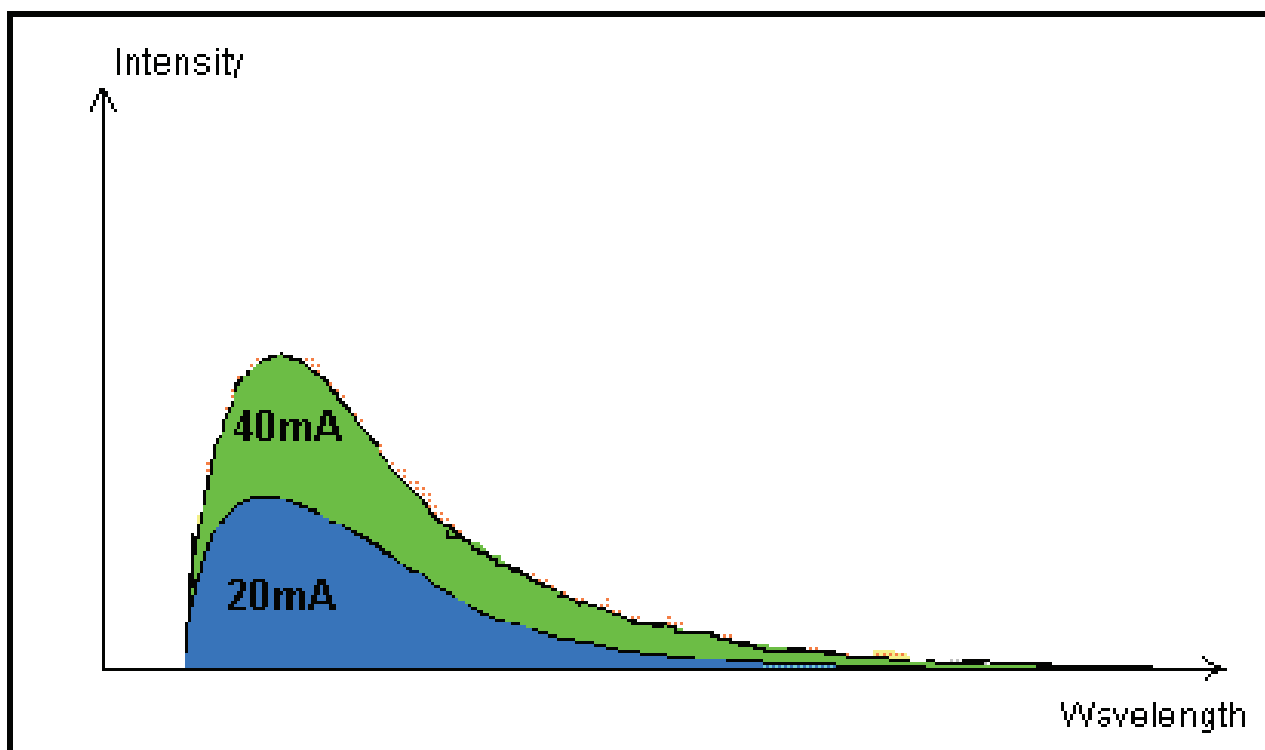


Rh的特征谱线的激发元素

Linie	Energy [keV]	Wavelength [nm]	1st. excited Element
Rh KA1	20,214	0,0613	Mo
Rh KA2	20,072	0,0617	Mo
Rh KB1	22,721	0,0546	Ru
Rh LA1,2	2,694	0,4601	S
Rh LB1	2,834	0,4374	Cl

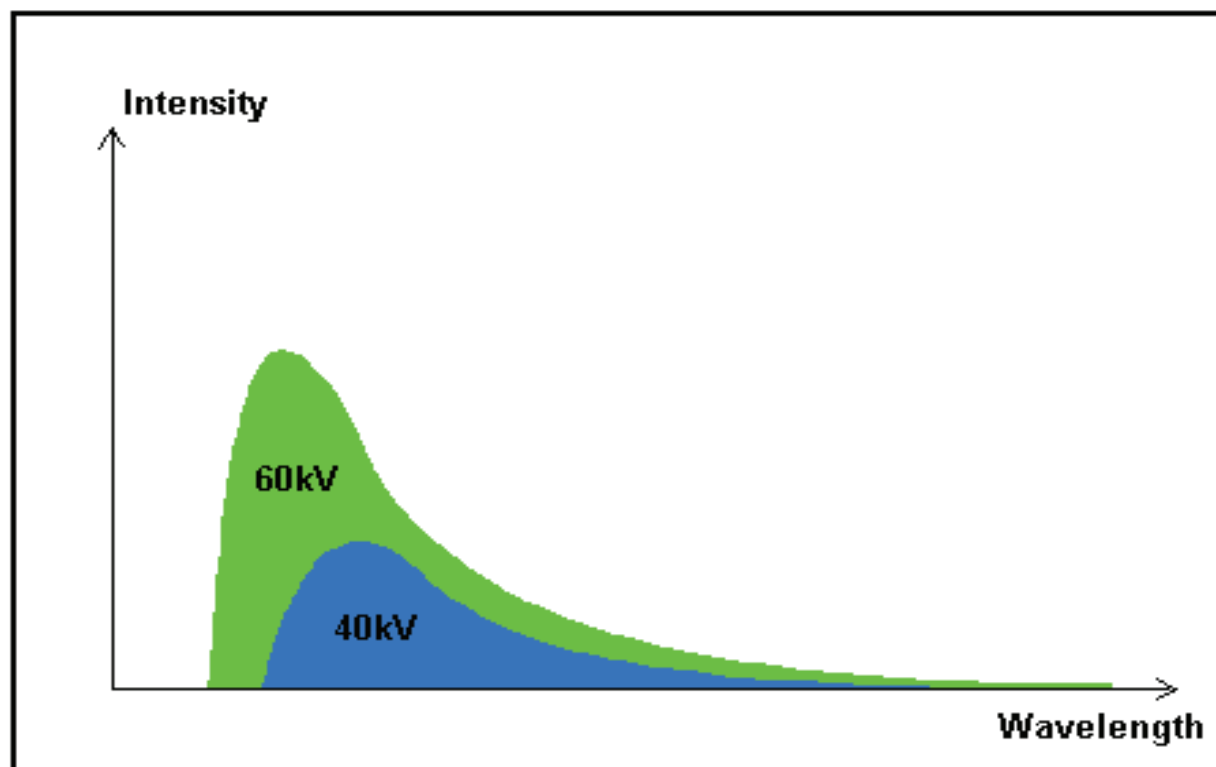
改变电压和电流对原级谱线的影响： 如何选择电压、电流参数

电流的影响



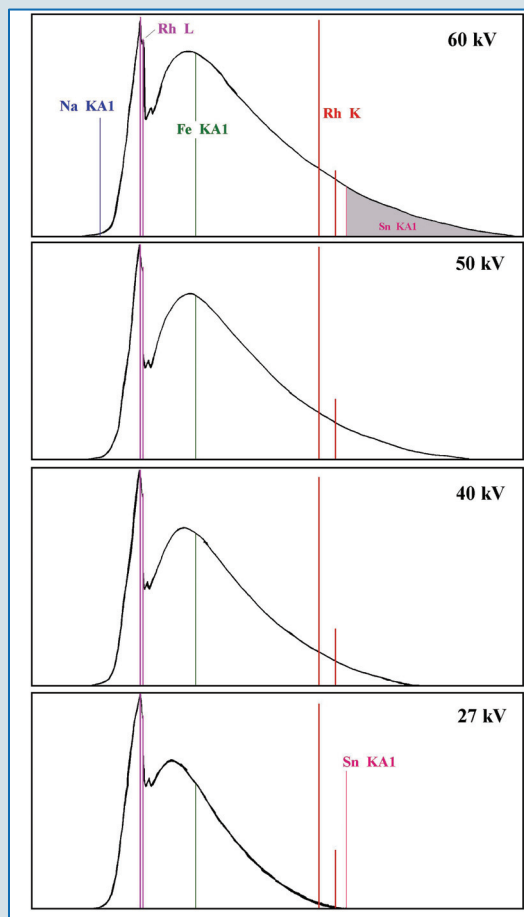
改变电压和电流对原级谱线的影响： 如何选择电压、电流参数

电压的影响



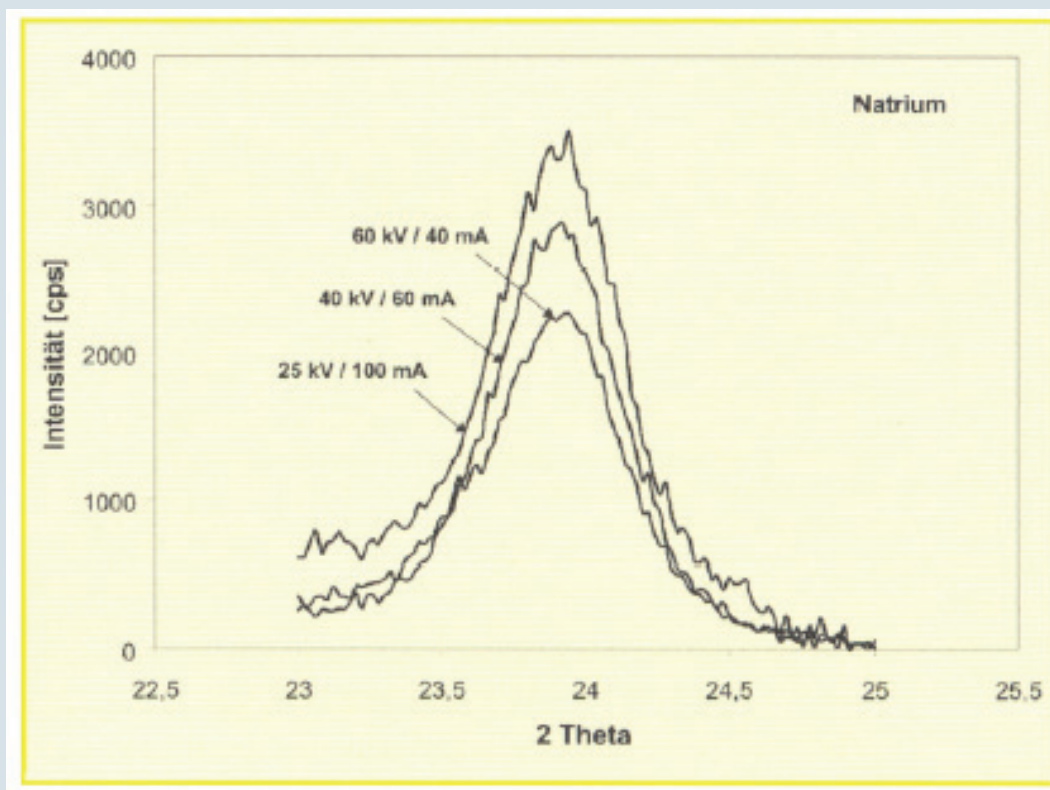
改变电压和电流对原级谱线的影响： 如何选择电压、电流参数

改变电压：



改变电流只改变强度，不改变激发X射线的能量范围

选择电压、电流的依据

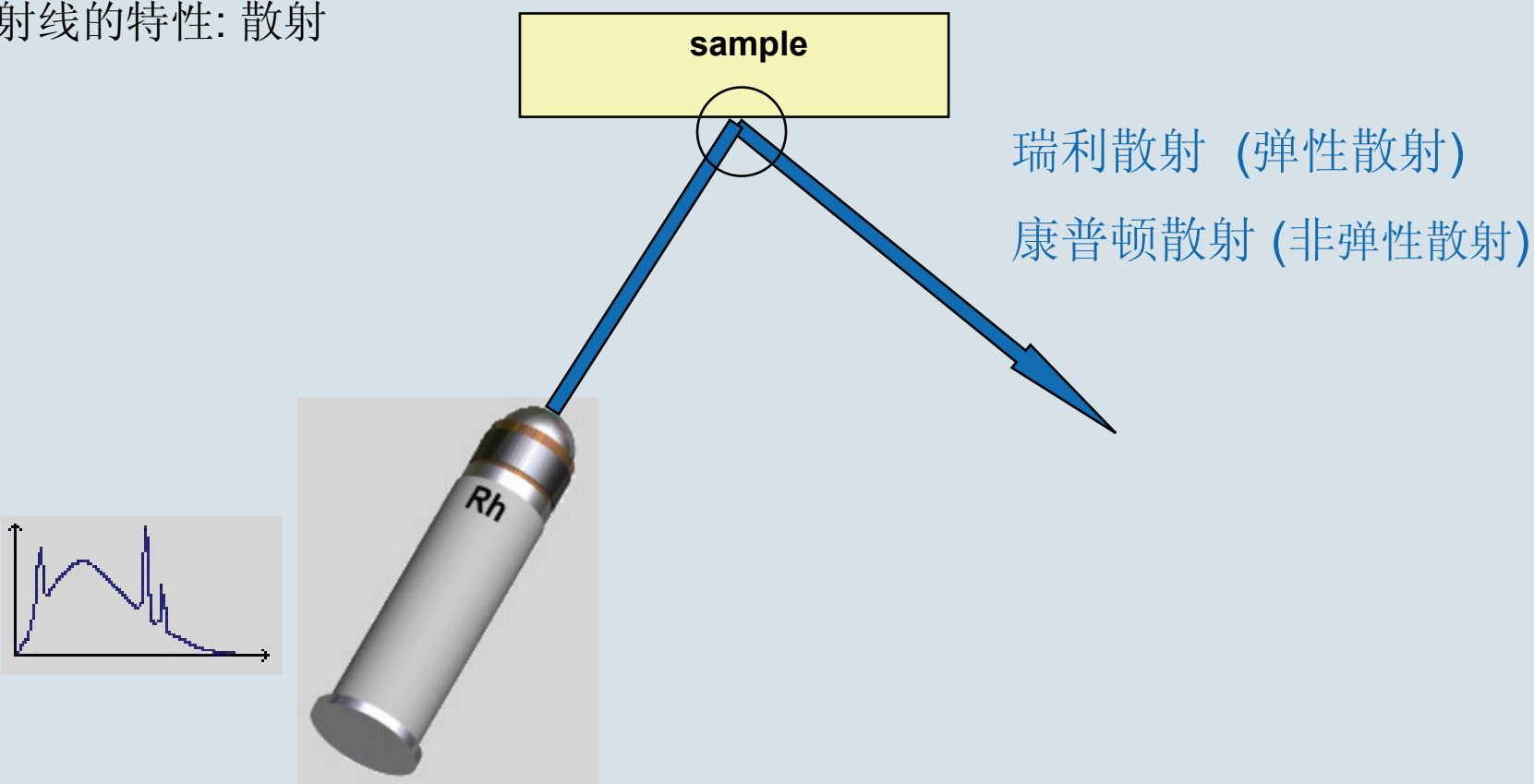


- 重元素选择大电压、小电流
- 轻元素选择小电压、大电流
- 软件提供了各条谱线的优化条件

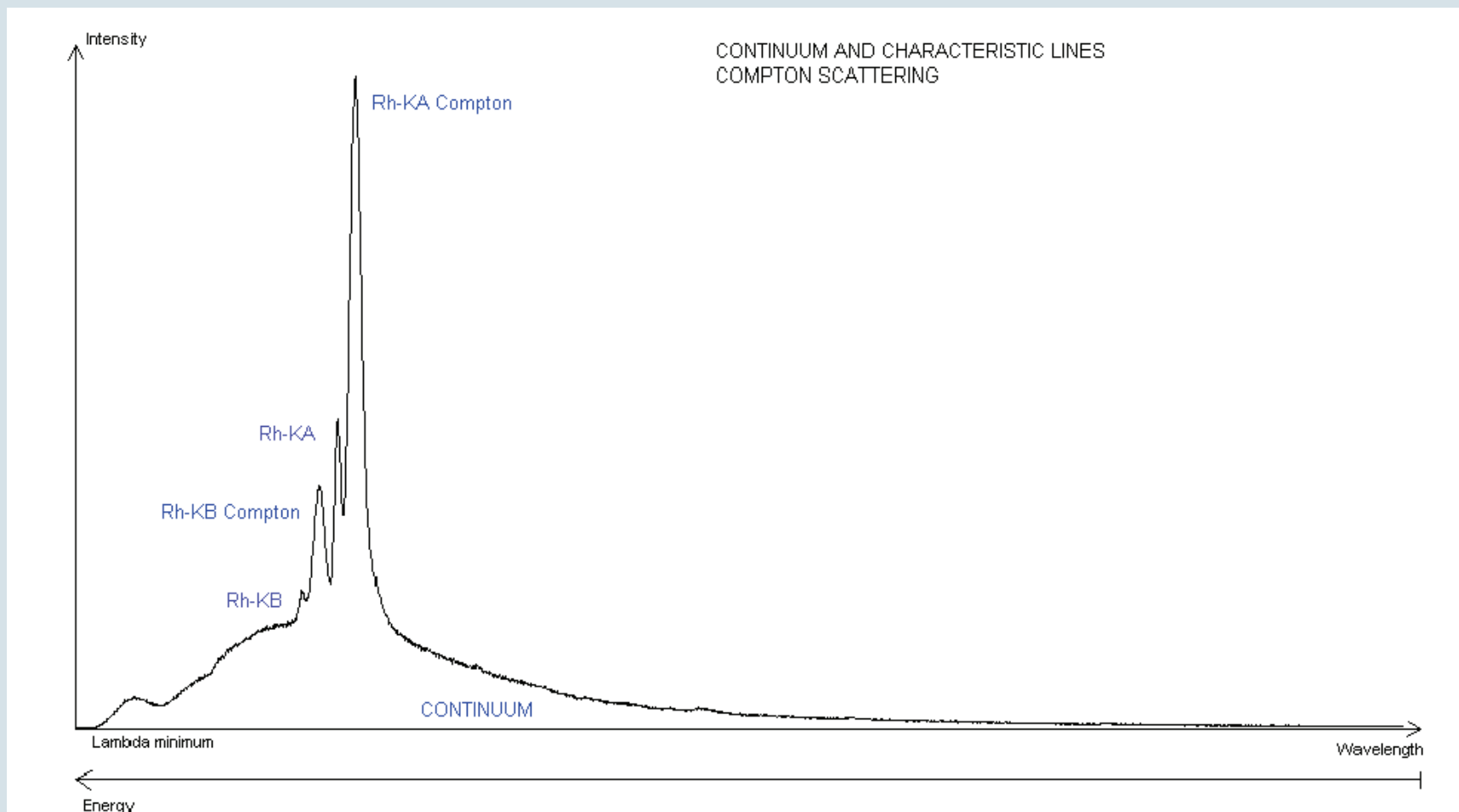
仪器结构：初级滤光片

作用：抑制光管原级谱线散射线的影响

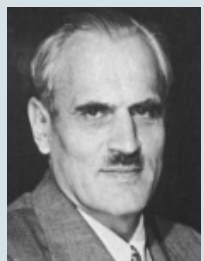
X射线的特性：散射



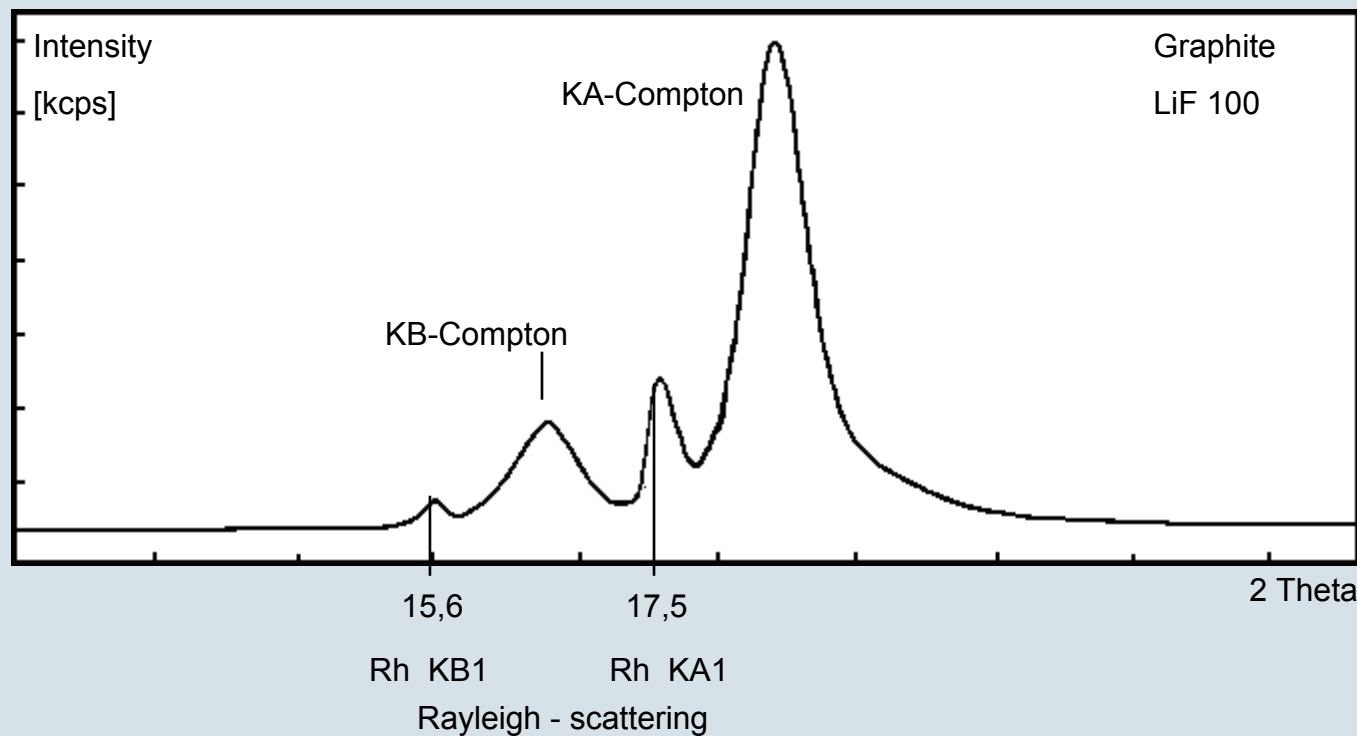
X射线的特性： 散射



Rh的特征谱线的散射： 康普顿散射和瑞利散射

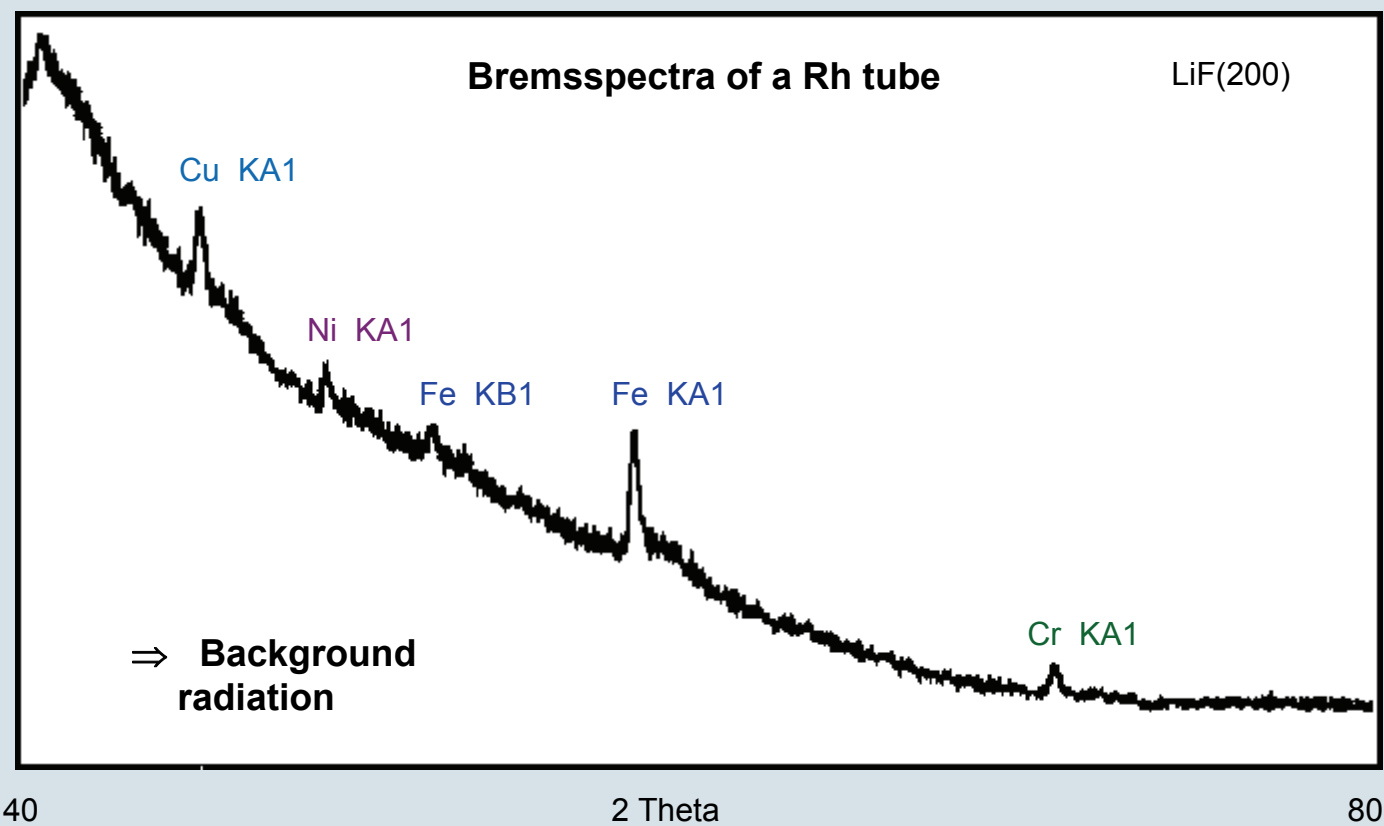


Compton



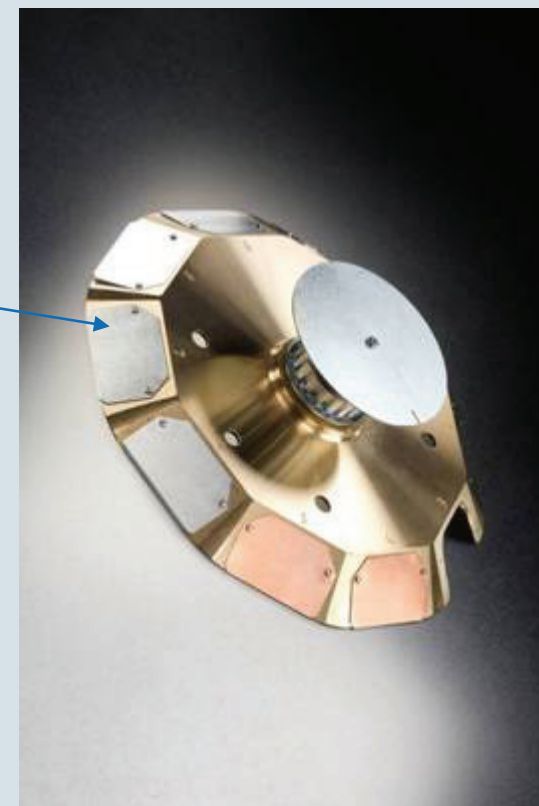
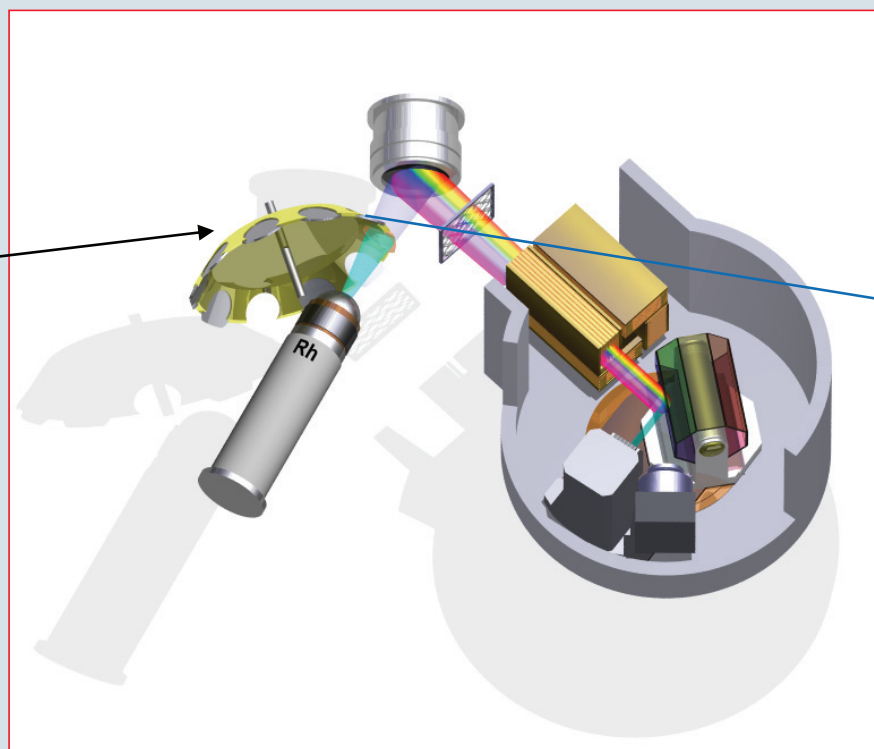
X射线的特性：散射

产生背景的原因



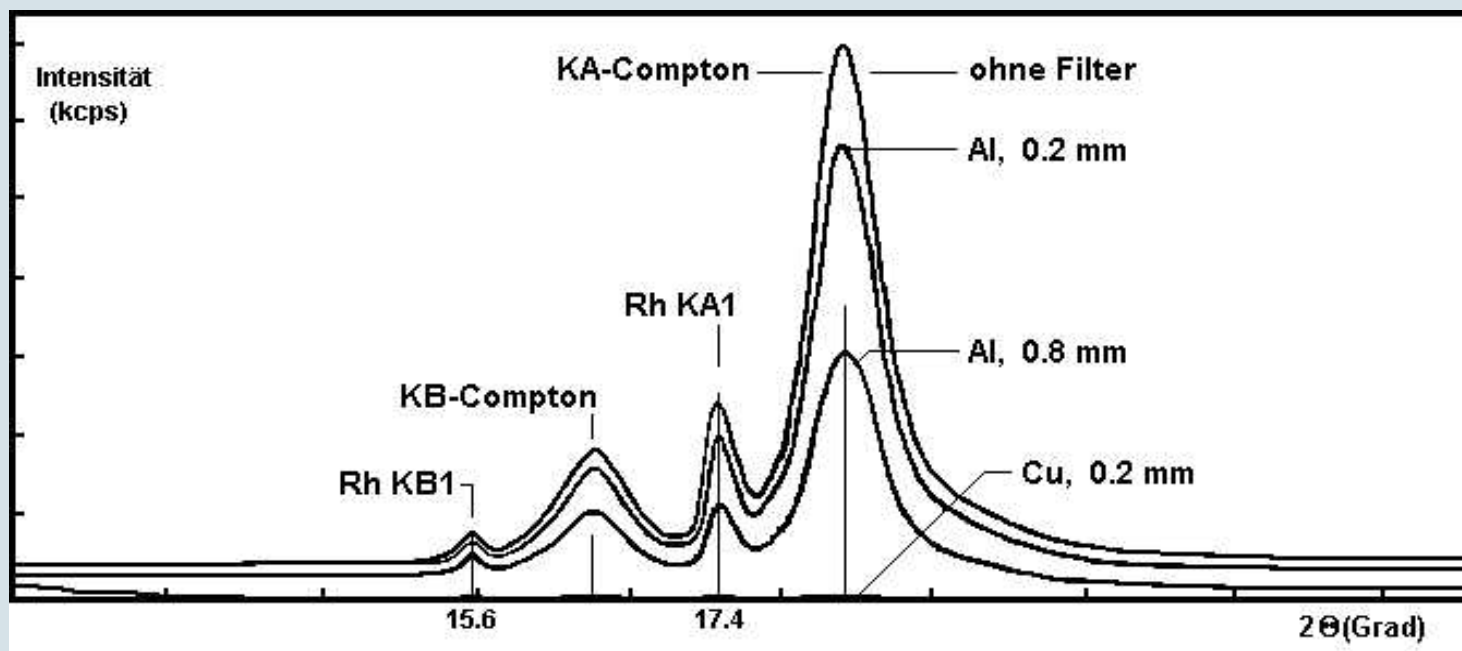
仪器结构: 初级滤光片

Nr.	Filter
1	Empty
2	Empty
3	200 μm Cu
4	800 μm Al
5	500 μm Al
6	200 μm Al
7	100 μm Al
8	12,5 μm Al
9	Empty
10	Empty



仪器结构：初级滤光片

作用一、抑制Rh的谱线

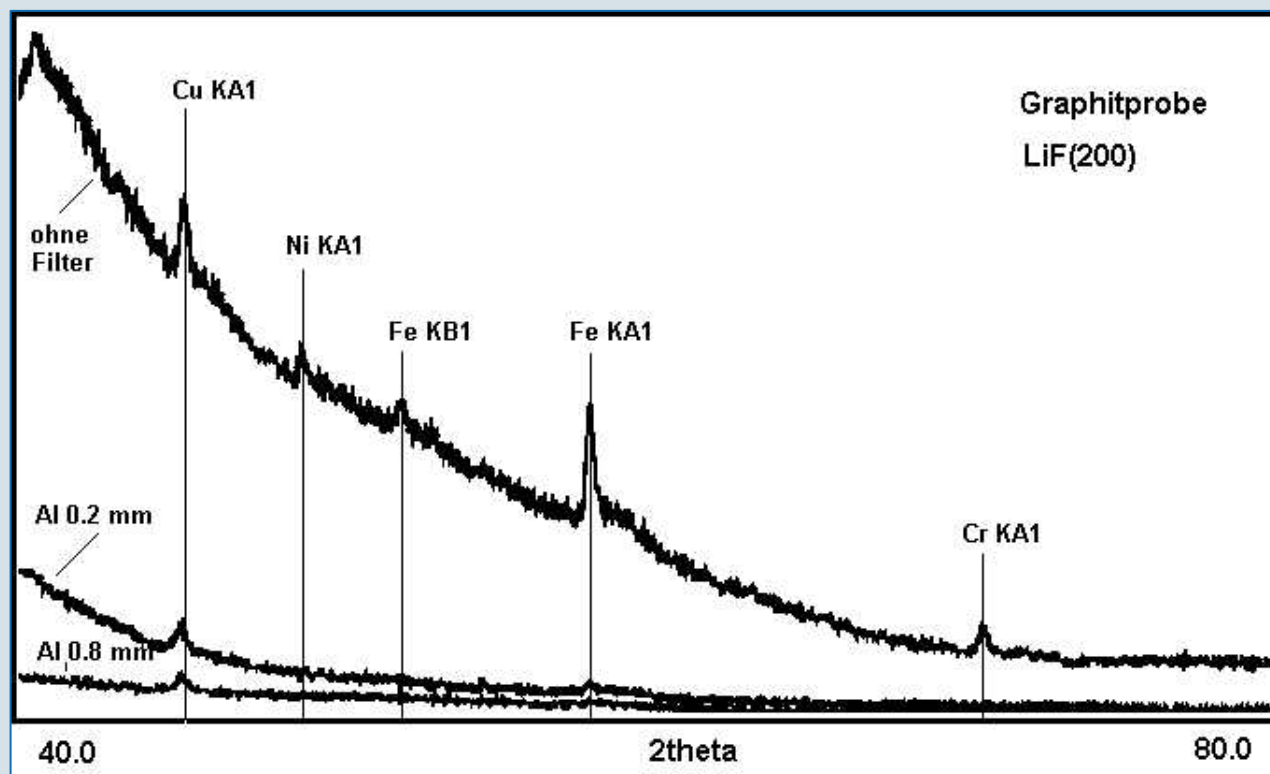


200 μm Cu: used for measuring Cd KA1, Ag KA1, Rh KA1

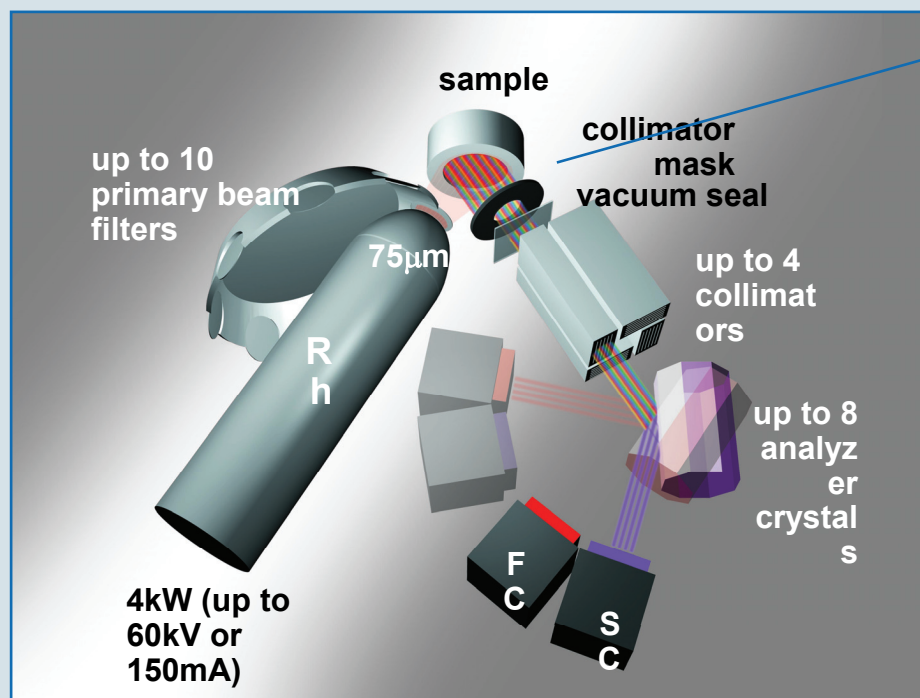
仪器结构: 初级滤光片

作用二、降低背景

降低轻基体样品的背景



仪器结构：准直器面罩

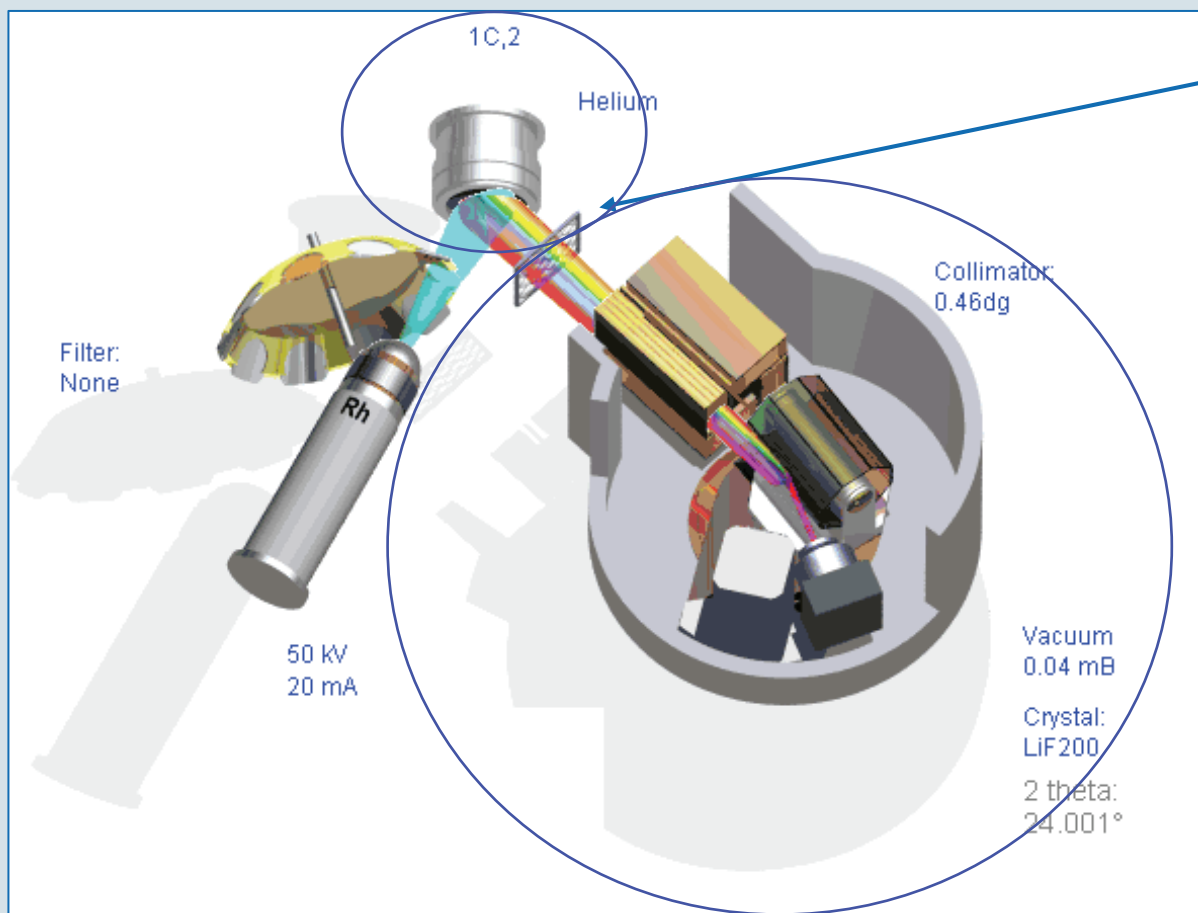


- 准直器面罩的作用相当于光栏：
- 挡住样品杯的信号
- 34 mm的准直器面罩可以将来自34 mm 样品杯的99.99 % 的信号挡住

仪器结构：准直器面罩



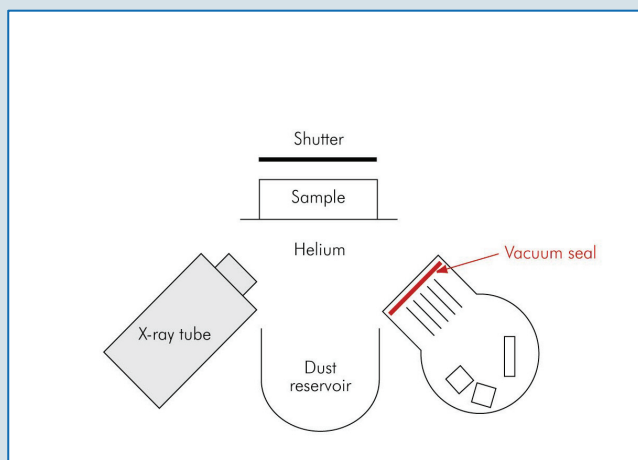
仪器结构：真空封档



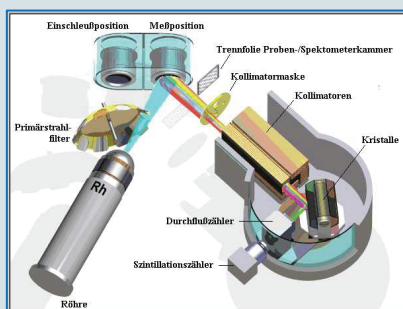
真空封挡的作用是隔离样品室与光谱室：

- 减少充氦气的时间，氦气气氛容易稳定
- 减少氦气消耗量
- 光谱室始终处于较低的真空状态
- 当样品破裂掉下去是，真空封挡可以保护光谱室

真空封档



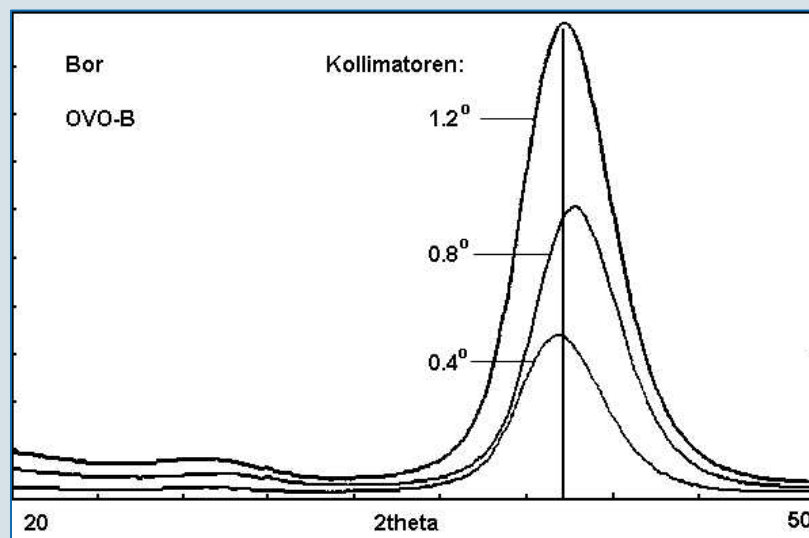
仪器结构：准直器



0.23° 细准直器 **HR**

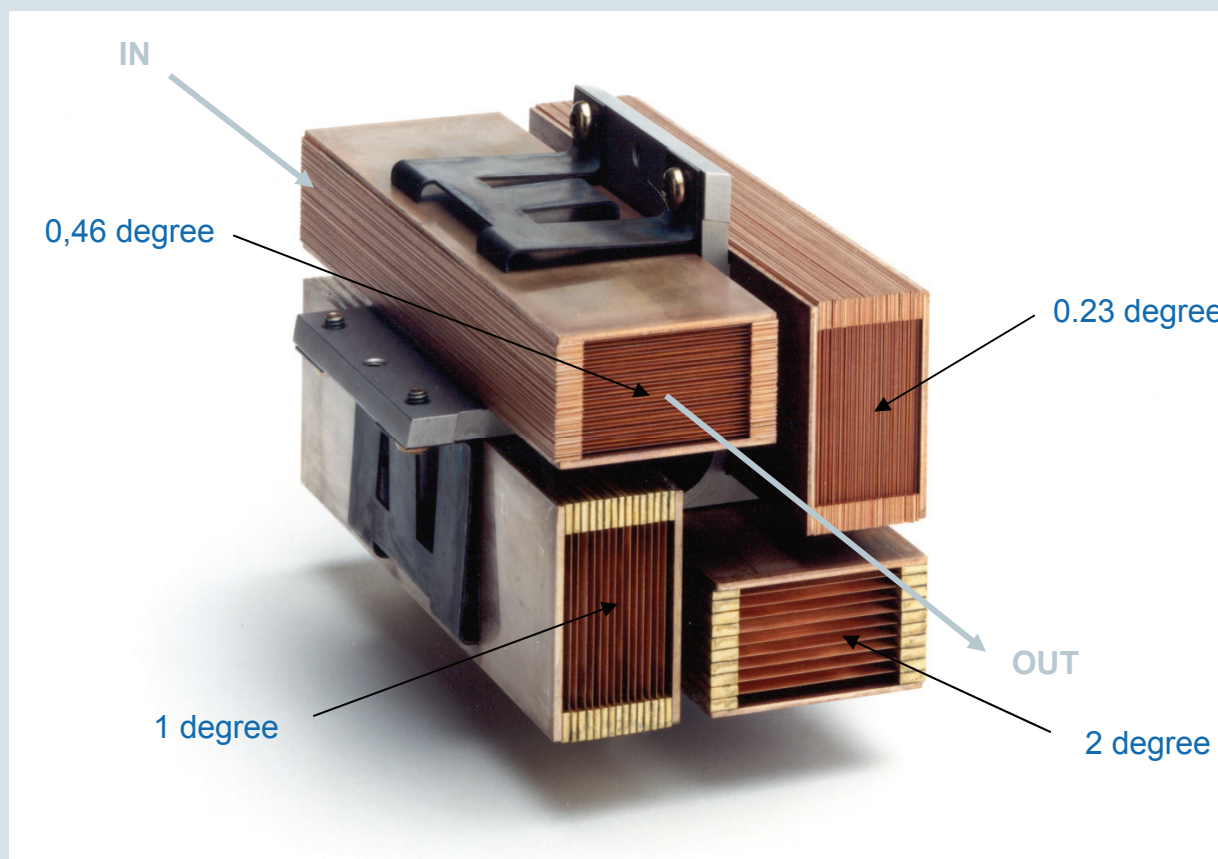
0.46° 粗准直器 **HS**

1°、2° 的准直器
是专门应用于超轻元素的分析

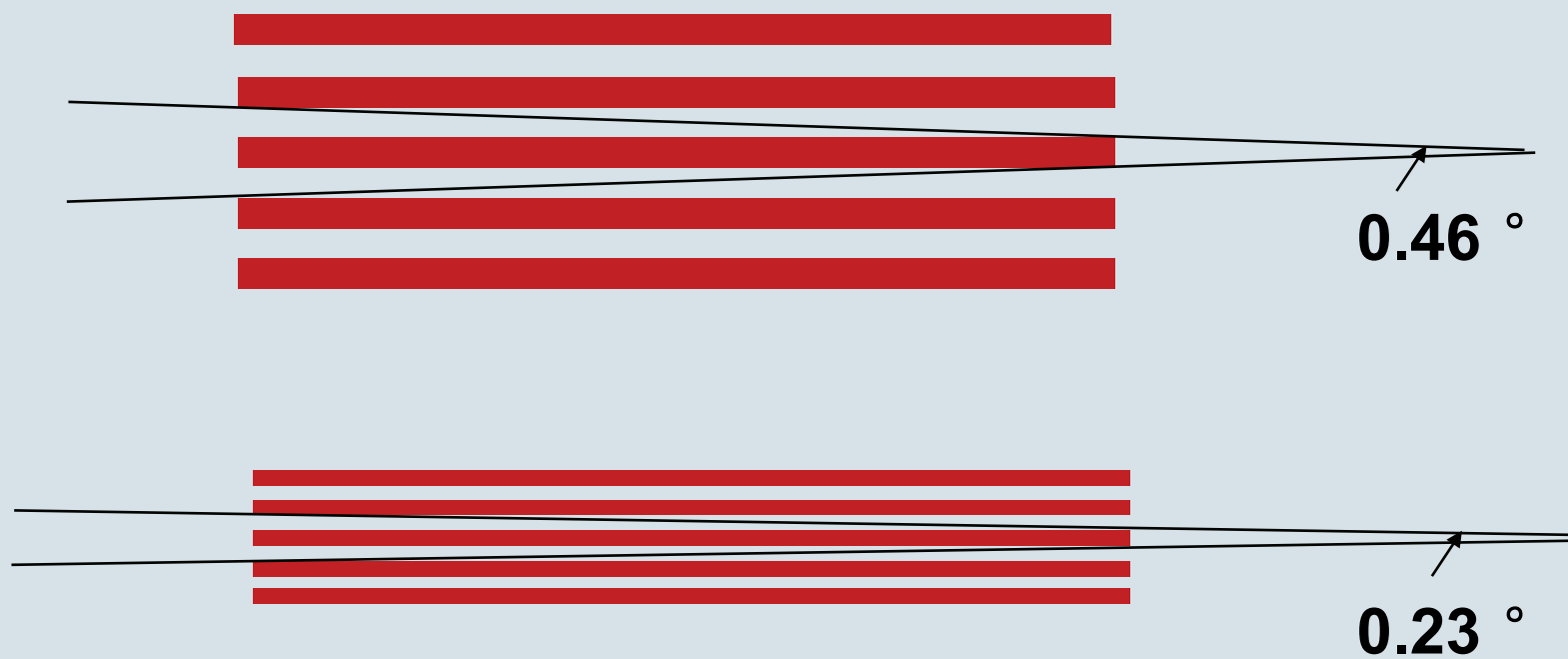


- 准直器会影响信号的强度和分辨率

仪器结构： 准直器（Sollers 狭缝，索拉狭缝）

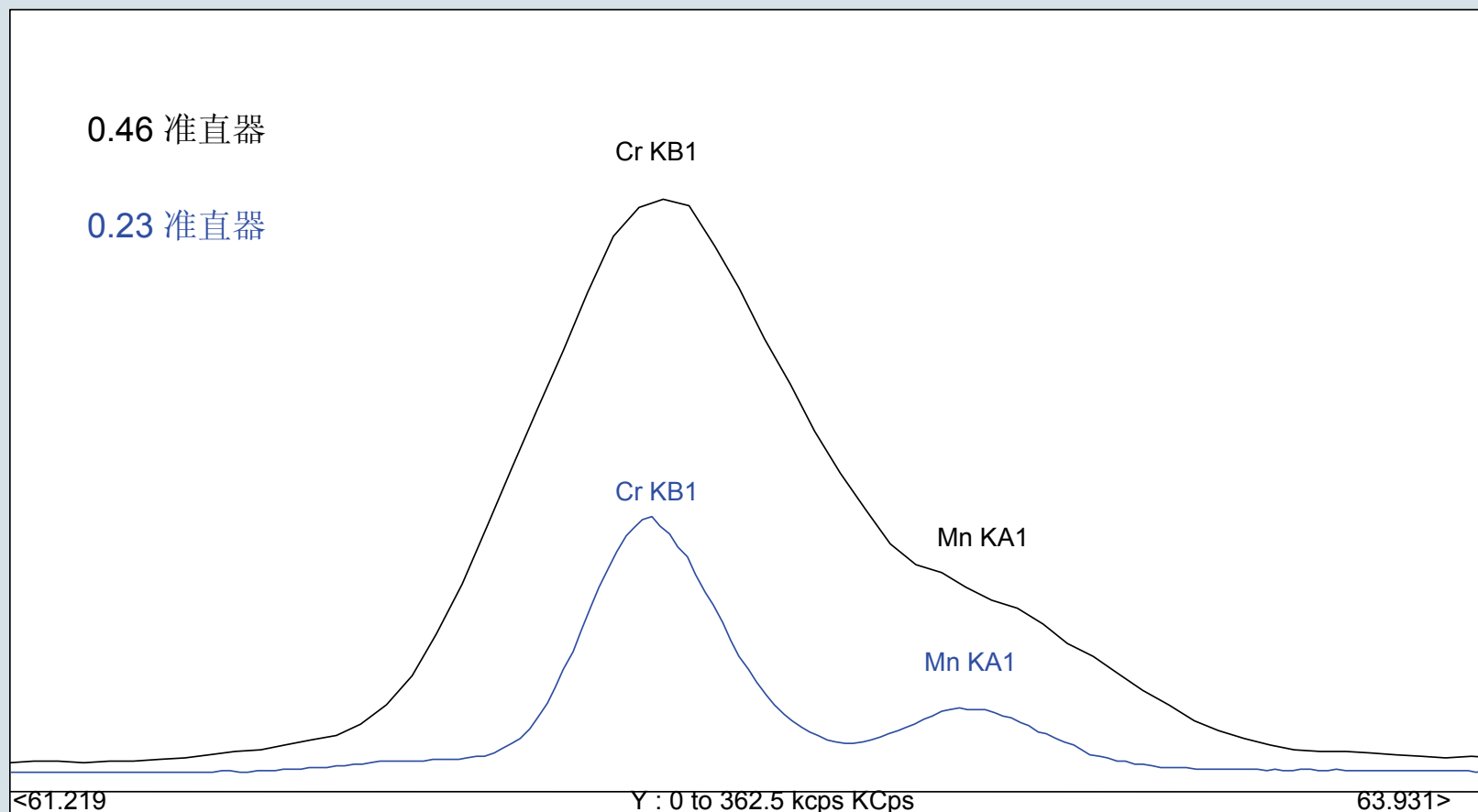


准直器的示意图



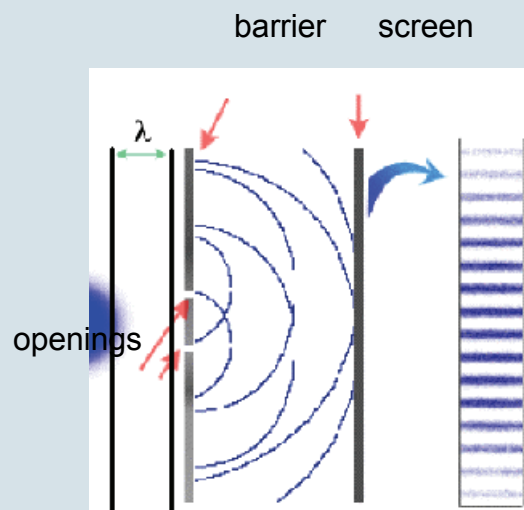
仪器结构：准直器（ Sollers 狭缝）

准直器的作用：提高分辨率

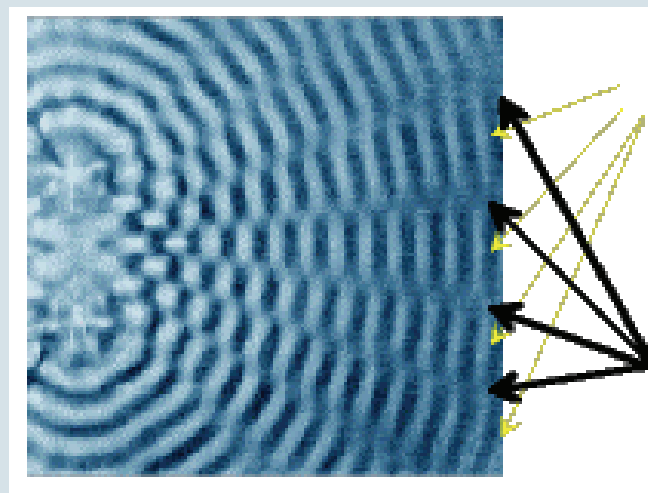


仪器结构：分光晶体

分光晶体是应用了X射线的衍射特性

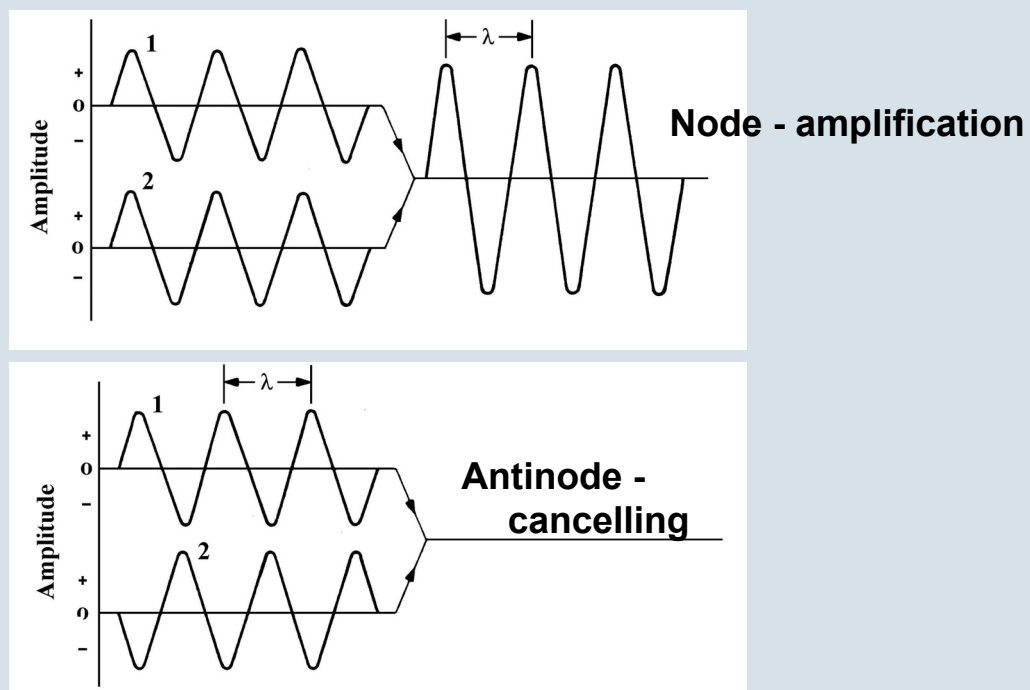


Interference pattern

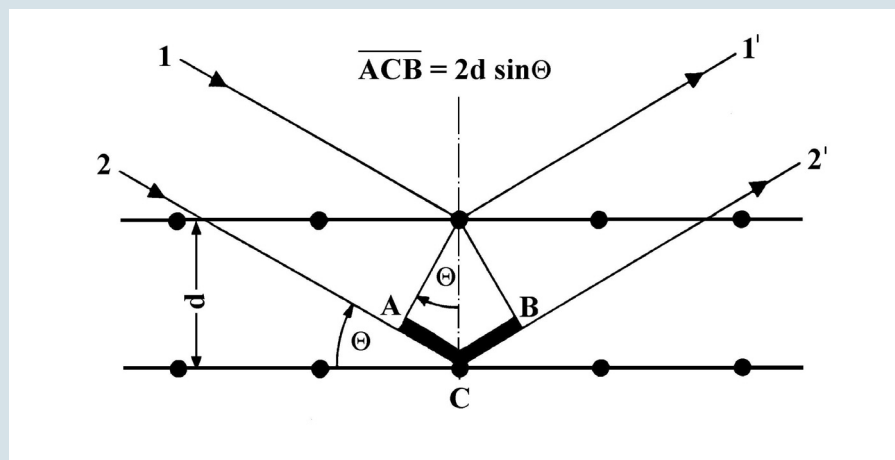


X射线的衍射特性

二束或多束射线相互作用，如果射线间的光程差为波长的整数倍，射线将增强，但射线的波长不变，如果射线的相位反相，射线将减弱。



X射线的衍射特性： 布喇格定律



$$\frac{AC}{d} = \sin \Theta$$

$$AC = d \sin \Theta$$

$$ACB = 2d \sin \Theta$$

$$ACB = n\lambda \quad \text{增强}$$

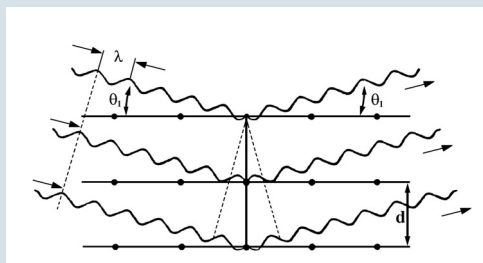
$$n\lambda = 2d \sin \Theta$$

$n = 1, 2, 3, \dots$ (衍射级)

λ : X射线波长

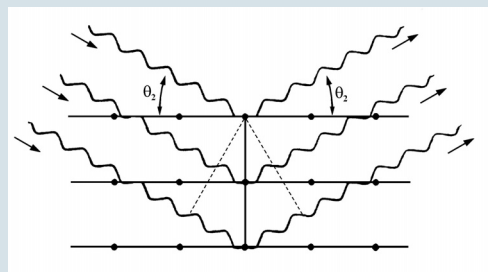
d : 晶体的晶格面间距

X射线的衍射特性： 一级线、二级线、三级线



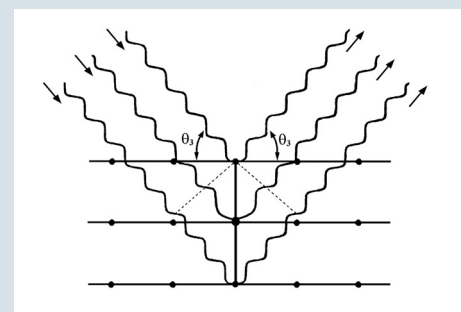
一级线

1、同一条特征谱线（某一波长的射线）可以在不同的角度产生衍射。



二级线

2、二级线的衍射强度较一级线的衍射强度低很多，三级线的强度更低，一般已无分析意义。



三级线

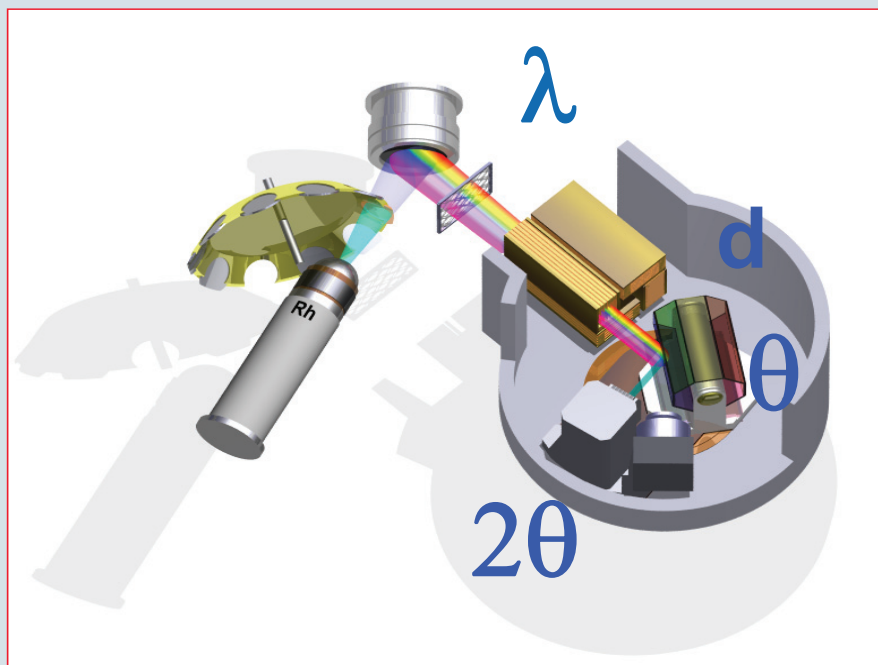
X射线的衍射特性在X射线光谱中的应用

$$n\lambda = 2d \sin \Theta$$

已知量	待测量	可测的量	X 射线光谱分析技术	Bruker AXS 公司对应的仪器
				S8 Tiger
d	λ	Θ	XRF (X 射线荧光光谱)	S4 Pioneer
				S4 EXPLORER
				S8 Lion
λ	d	Θ	XRD (X 射线衍射仪)	D8 ADVANCE
				D8 DISCOVER
				GADDS

仪器结构：分光晶体

$$\text{布喇格定律: } n\lambda = 2d \sin \theta$$



λ — 元素特征谱线的
波长

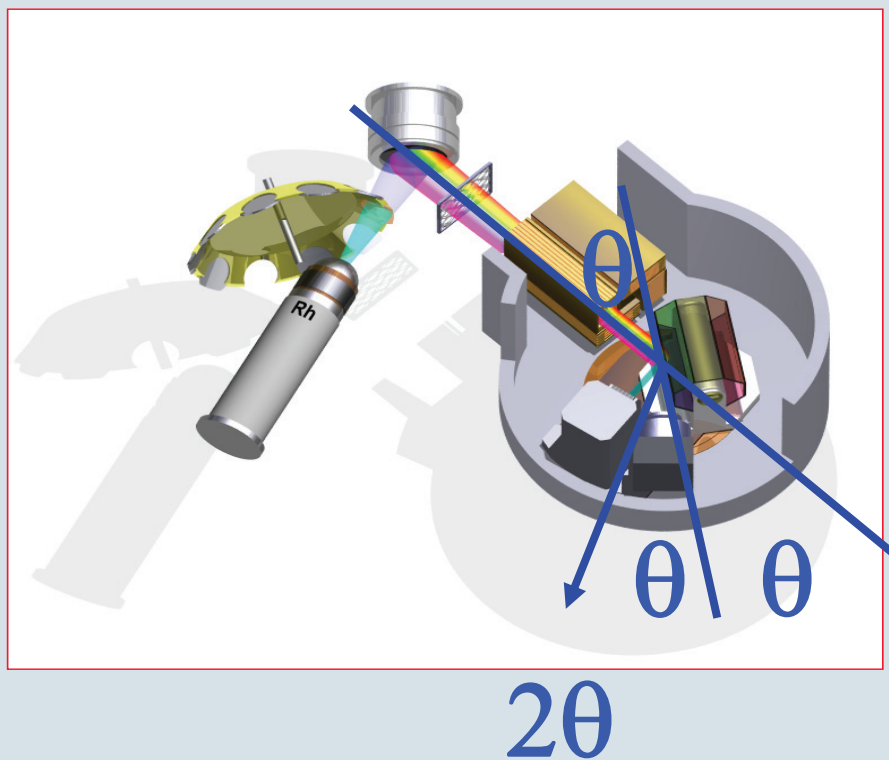
n — 衍射的级数
($n=1$ ，通常
分析一级线)

d — 分光晶体的晶
格面间距

θ — 产生衍射的角
度 (Theta)

仪器结构：分光晶体

$$\text{布喇格定律: } n\lambda = 2d \sin \theta$$



分光晶体将元素特征谱线的波长 λ 转化为衍射角度 θ ，因此可以通过测量 θ 来计算所测X射线的波长。

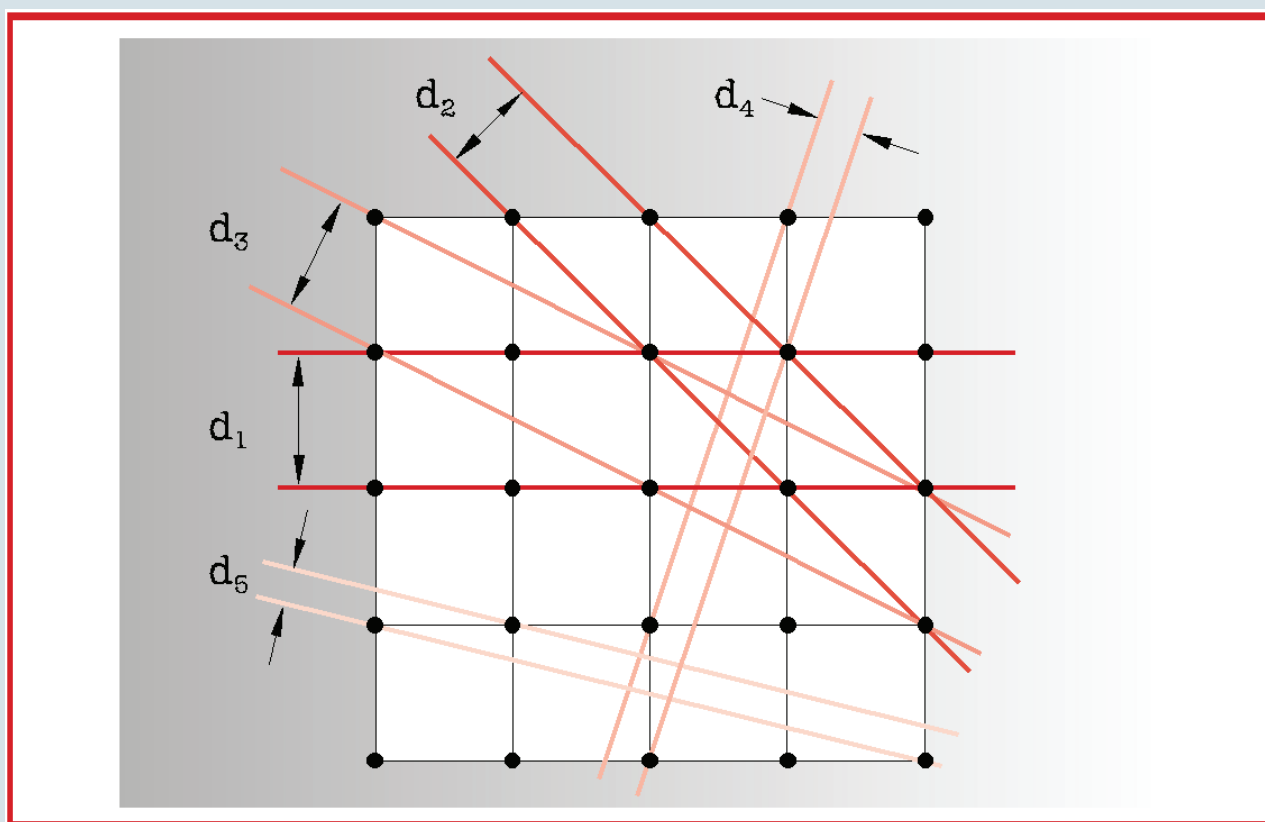
这类仪器的全称为波长色散型X射线荧光光谱仪。

分光晶体的种类

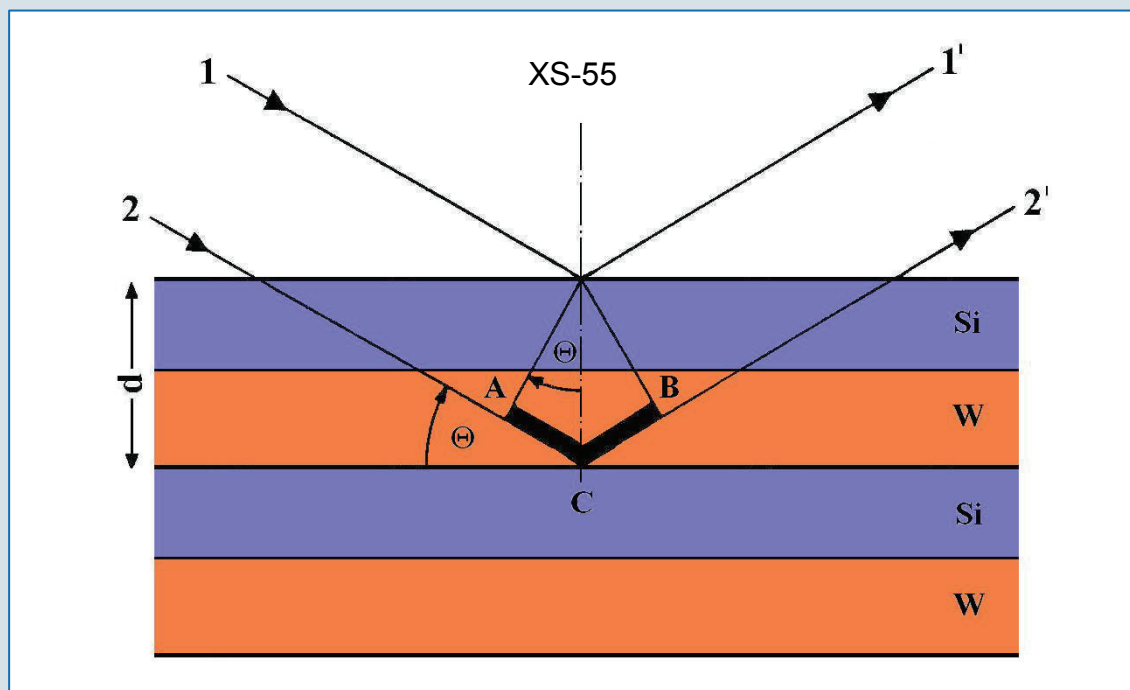
Crystal	Material / Application for Elements	2d-Wert [nm]
LiF(420)	Lithiumfluoride / from Co KB	0.1801
LiF(220)	Lithiumfluoride / from V	0.2848
LiF(200)	Lithiumfluoride / from K	0.4028
Ge	Germanium / P, S, Cl	0.653
InSb	Indiumantimonide / Si	0.7481
PET	Pentaerythrit / Al - Ti	0.874
AdP	Ammonium dihydrogen phosphate / Mg	1.0648
TIAP	Thalliumhydrogenphtalate / F, Na	2.5760
XS-55	Multilayer (W/Si) / (C) O - Si	5.5
XS-N	Multilayer (Ni/BN) / N	11
XS-C	Multilayer (V/C) / C	12
XS-B	Multilayer (Mo/B4C) / B (Be)	20
XS-CEM	Multilayer(主要分析 Al、Si)	27.6



分光晶体：晶体结构



分光晶体：多层膜晶体



XS-N	Ni / BN
XS-C	V / C
XS-B	Mo / B4C

晶体的选择（标准配置）

H	XS-55																PET					LIF 200					He
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne				
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr										
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe										
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn										
Fr	Ra	Ac																									
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu											
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No												

分光晶体的选择： 考虑之一：分辨率

Resolution of a crystal depends on :

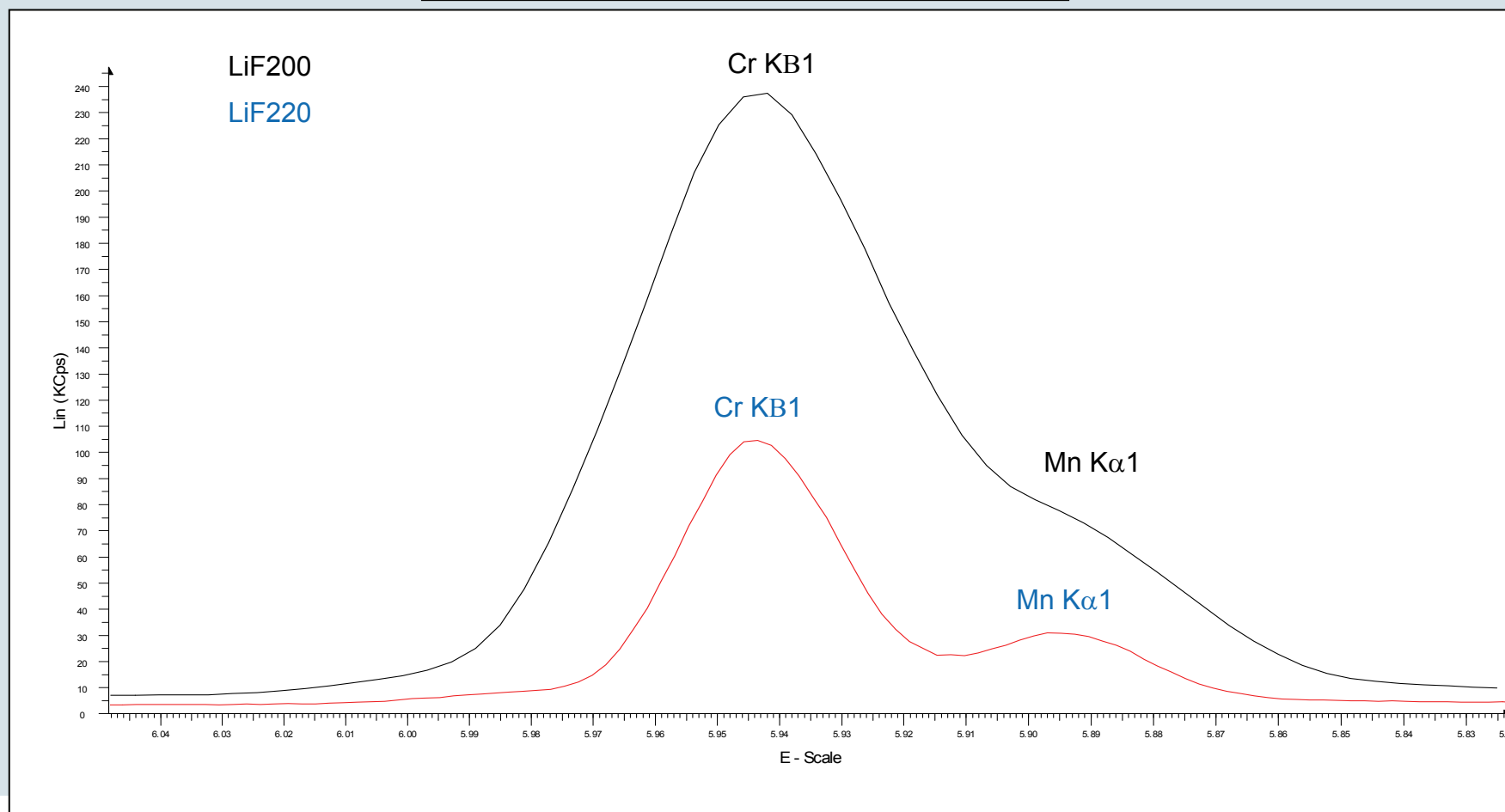
- surface finish
- purity
- dispersion

$$\frac{d\Theta}{d\lambda} = \frac{n}{2d \cos \Theta}$$

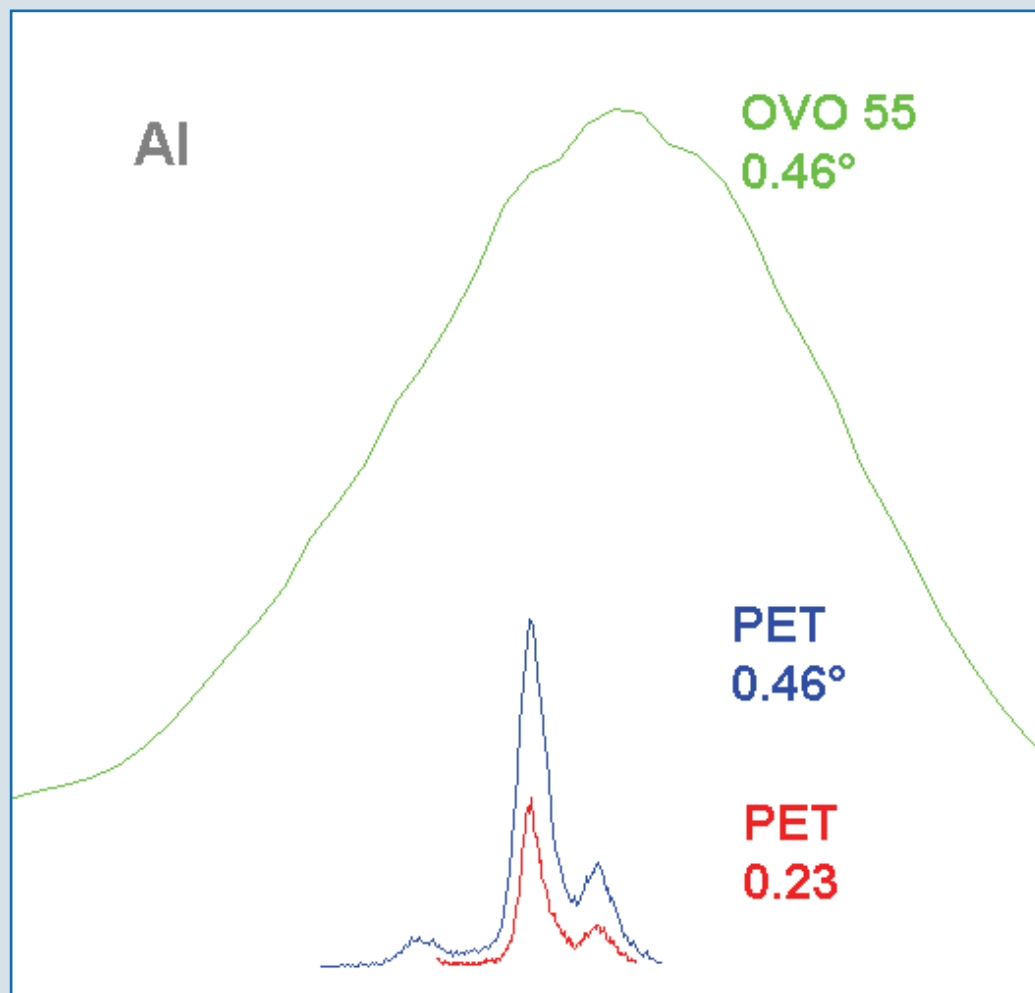
晶体	2d [nm]	2Θ (El 1) [deg]	2Θ (El 2) [deg]	Difference [deg]
LiF(220)	0,2848	107,11 (Cr)	123,17 (V)	16,06
LiF(200)	0,4028	69,34 (Cr)	76,92 (V)	7,58
Ge	0,653	110,69 (S)	141,03 (P)	30,34
PET	0,874	75,85 (S)	89,56 (P)	13,71

分光晶体的分辨率

Improving the resolution by means of a crystal



晶体和准直器的选择依据： 灵敏度 or 分辨率



特征谱线的参数：

Al KA-**HS**

Al KA-**HR**

HS:

高灵敏度

High **S**ensitivity

HR:

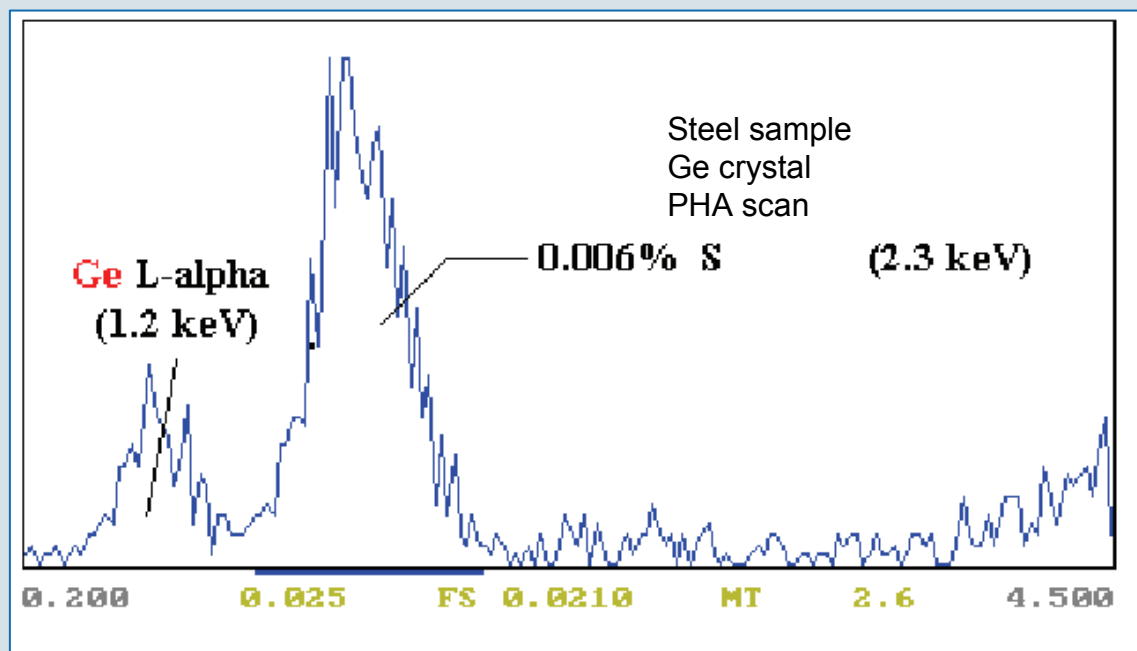
高分辨率

High **R**esolution

分光晶体的选择： 考虑之二：温度的稳定性、晶体荧光等

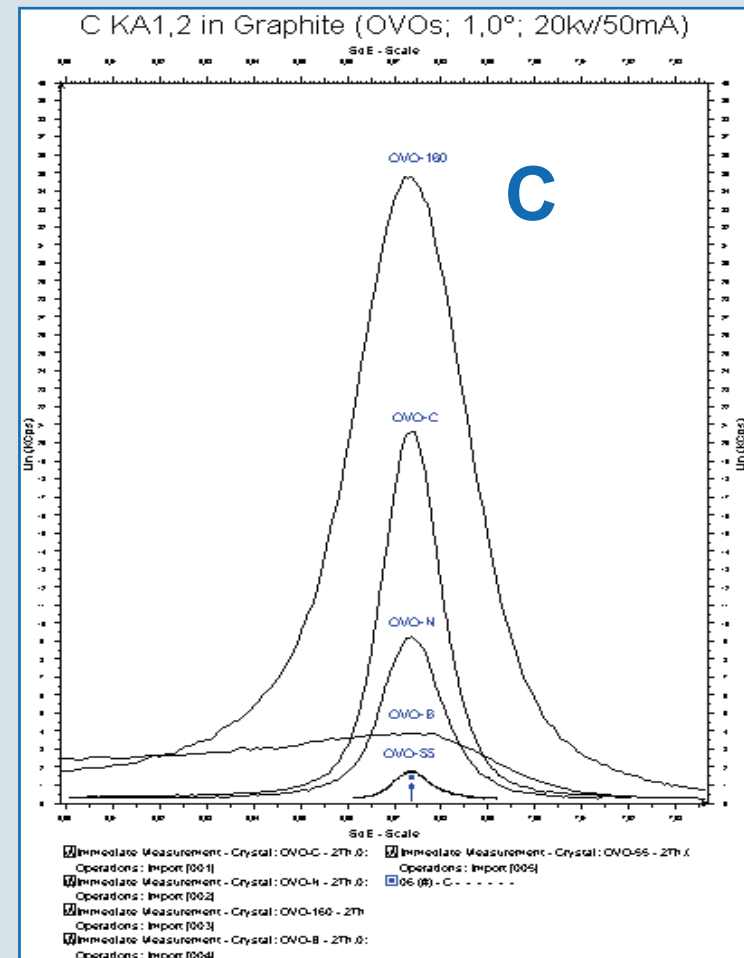
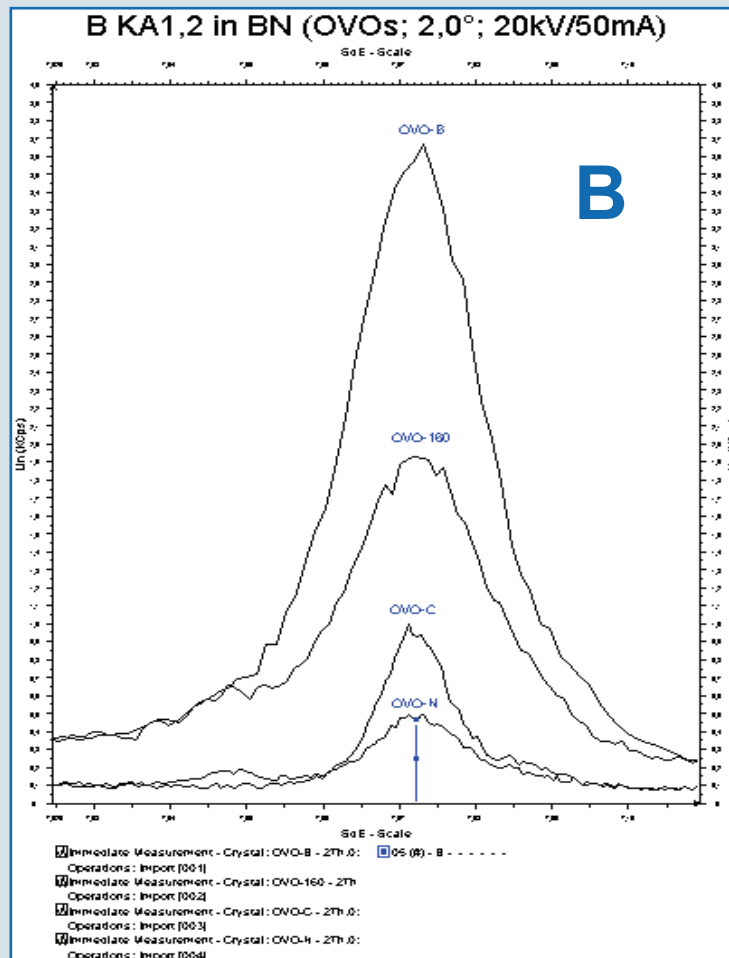
- 温度稳定性 **PET → Ge**
- 去除高次线 **PET → Ge**
- 晶体荧光 **XS-55, Ge**

晶体荧光

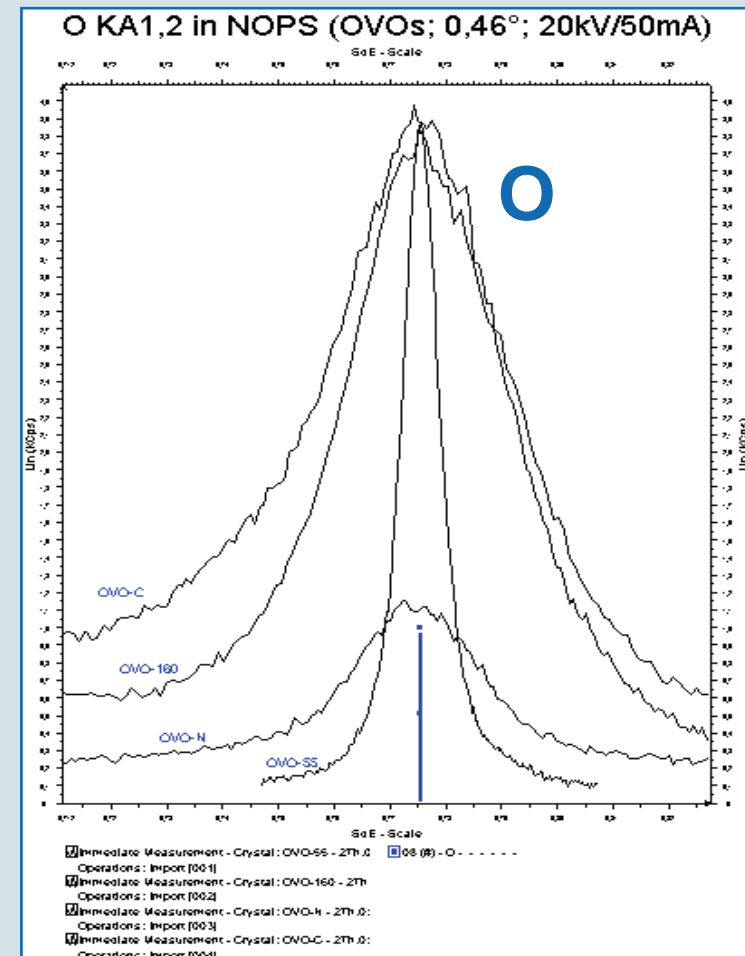
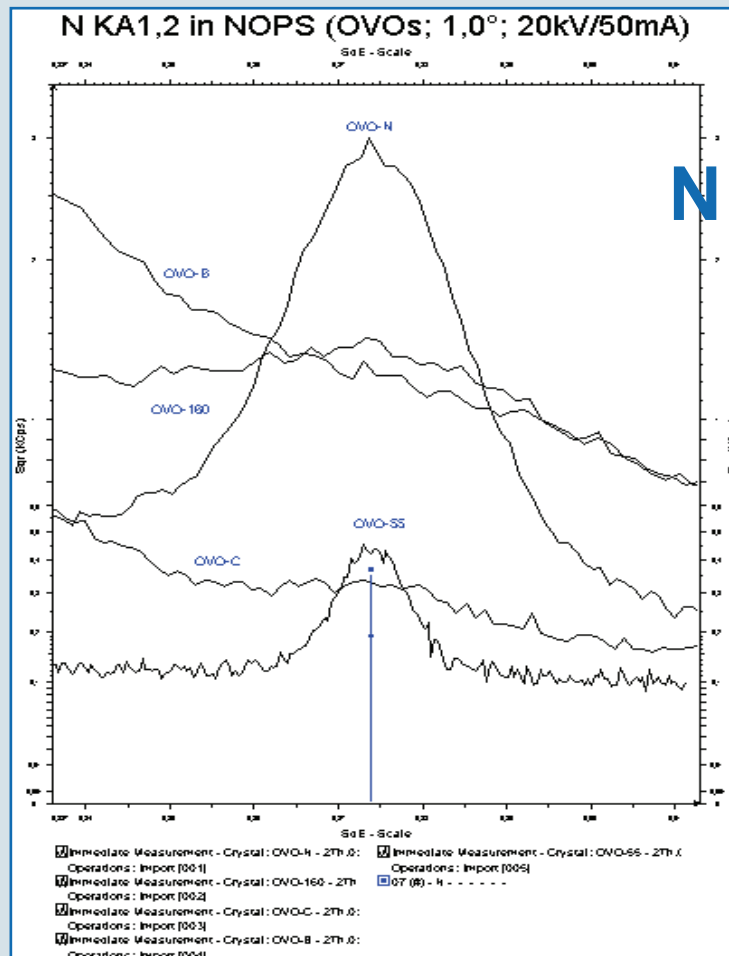


- Ge: Ge L-radiation
- OVO55 Si K-radiation

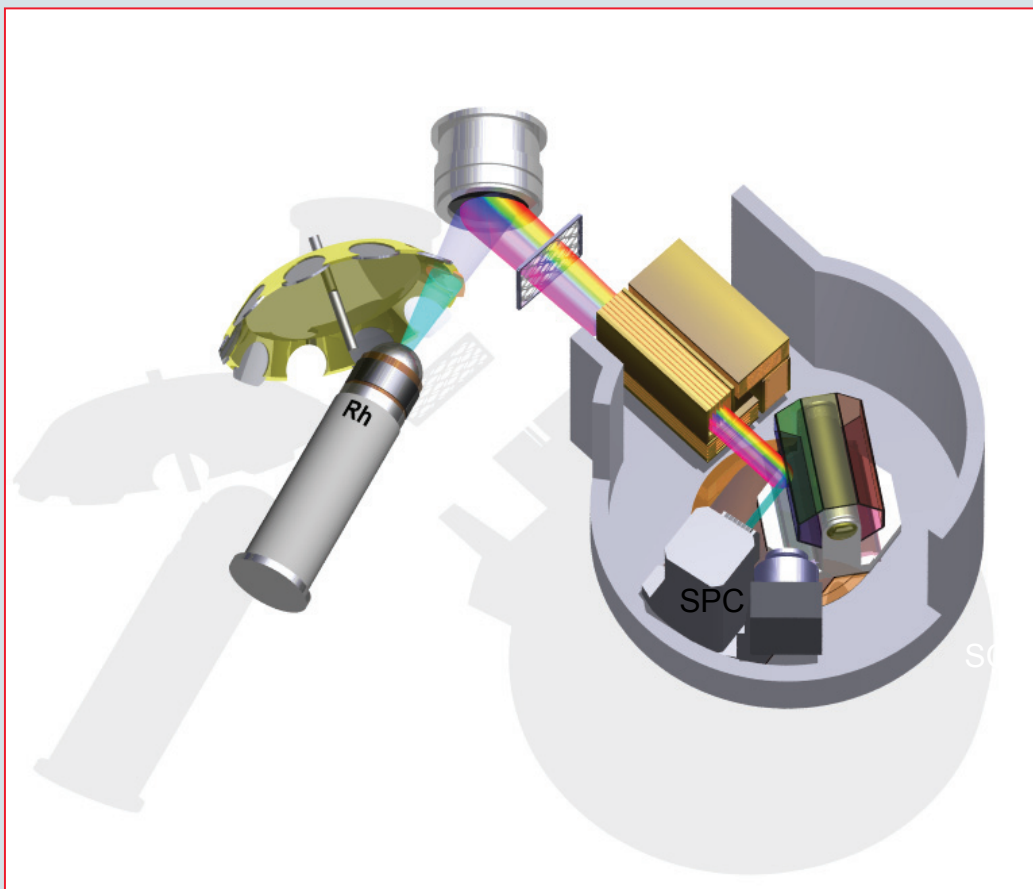
Which multilayer crystal is the most suitable for the very light elements ?



Which multilayer crystal is the most suitable for the very light elements ?

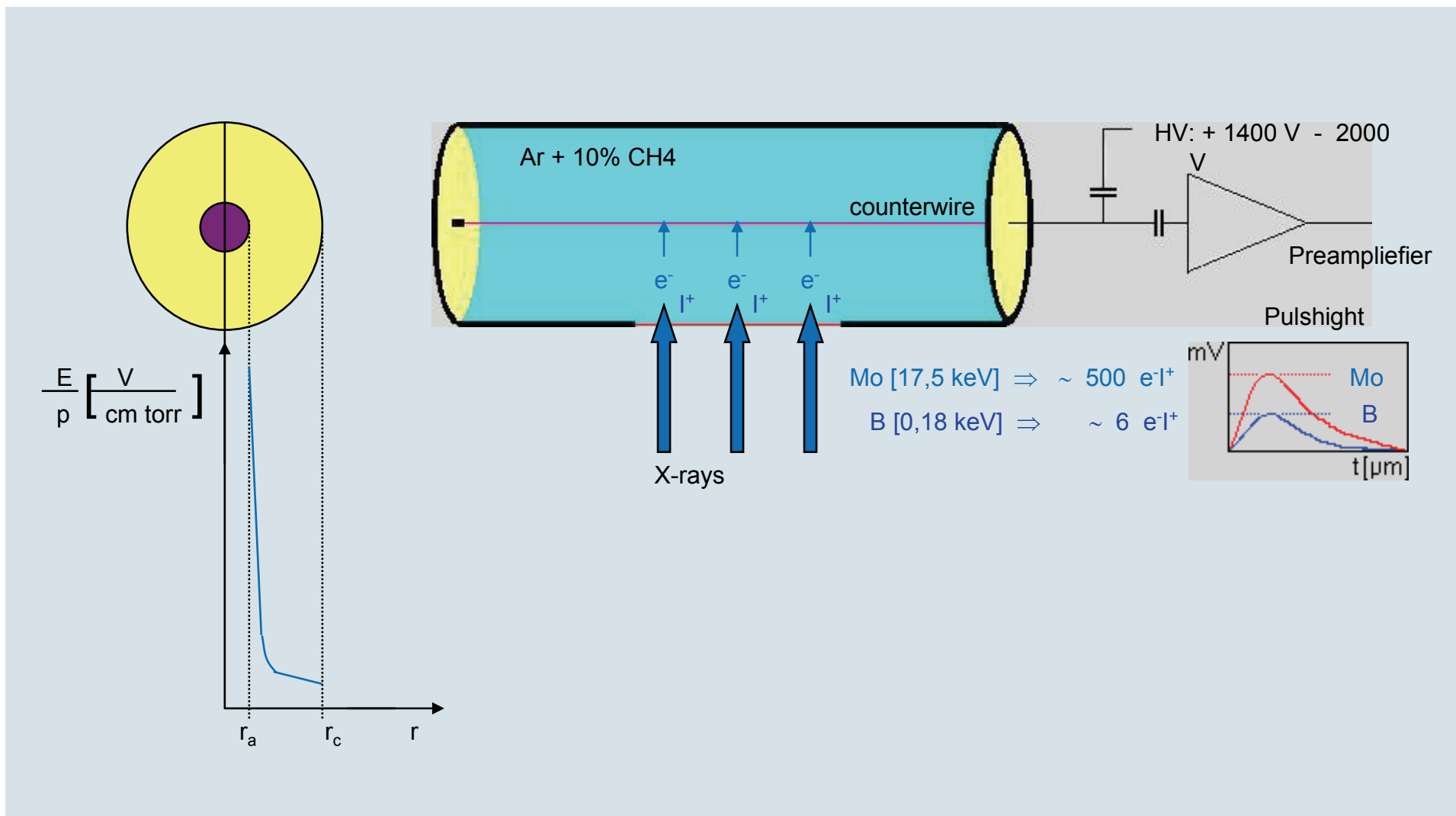


仪器结构：探测器

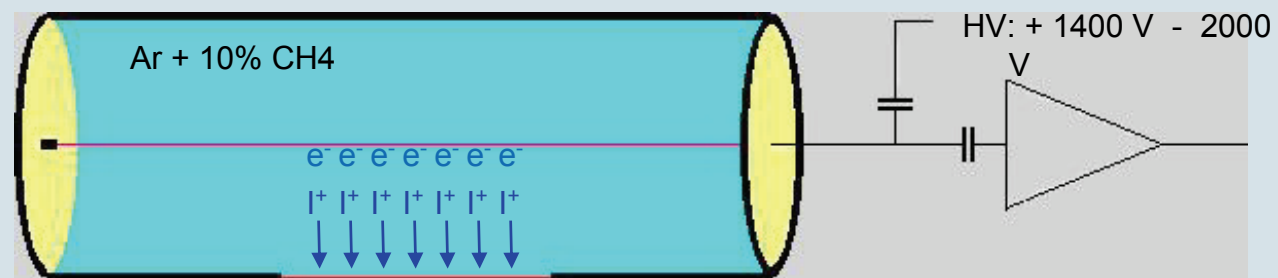


- 将经过分光的X射线光子转换为电信号
- 电信号的大小正比于X射线光子的能量

探测器之一： 流光计数器或封闭计数器

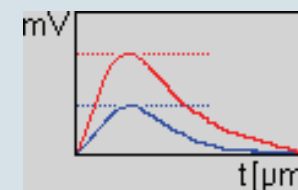


流气计数器（正比计数器）

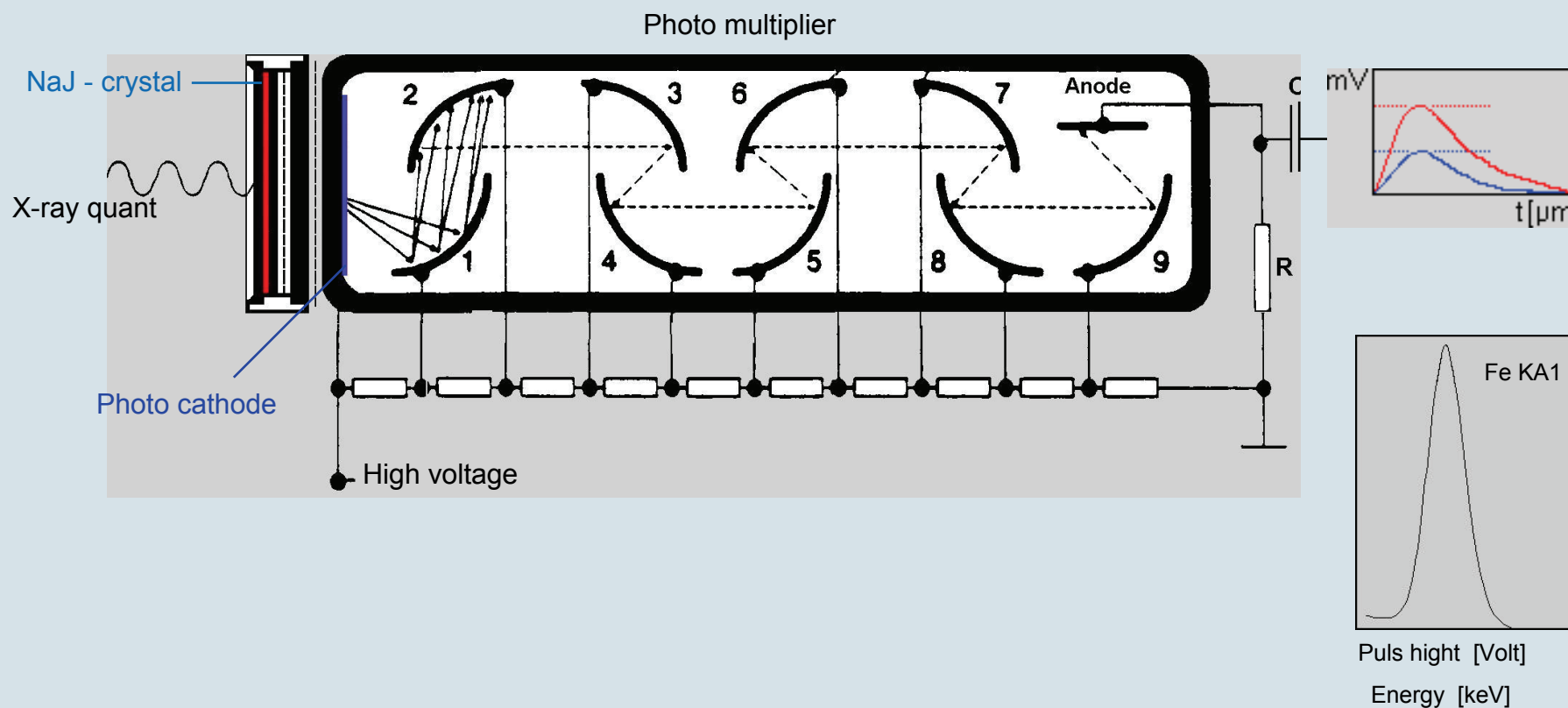


CH4: quench gas (electropositive!)

Toxic for the FC: elektonegative gasses, e.g.
O, H₂O

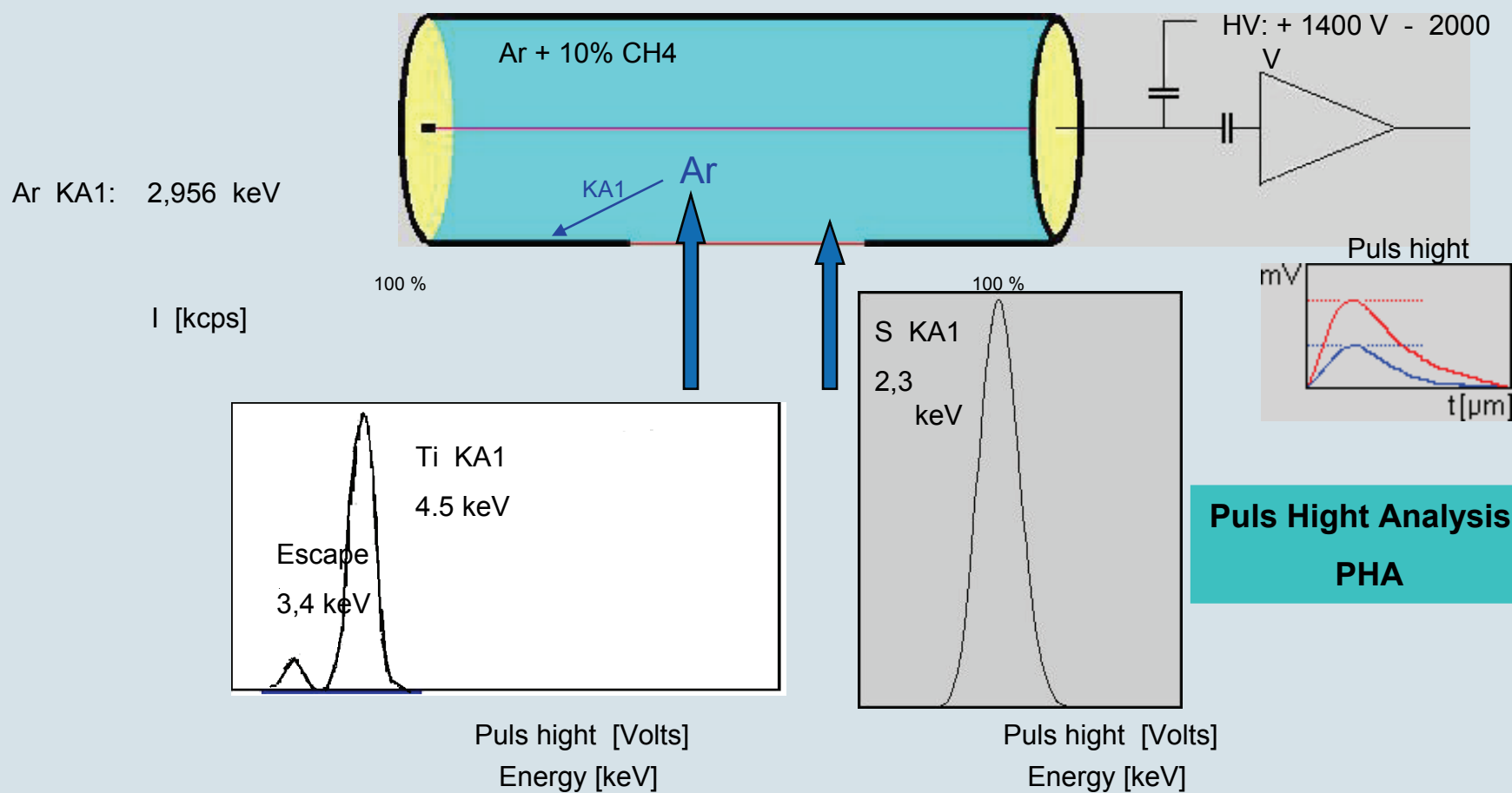


探测器之二: 闪烁计数器



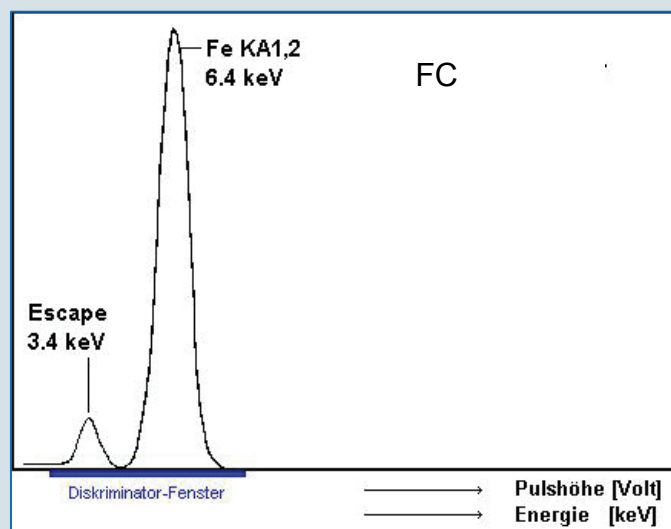
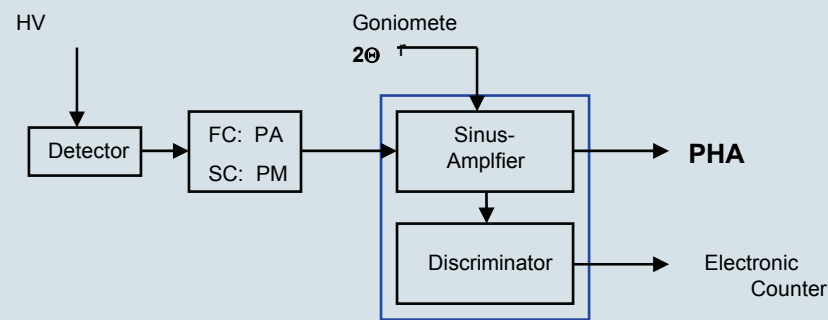
探测器: 脉冲高度分布

Pulse Height Analysis (PHA)



探测器: 脉冲高度分布

Pulse Height Analysis (PHA)



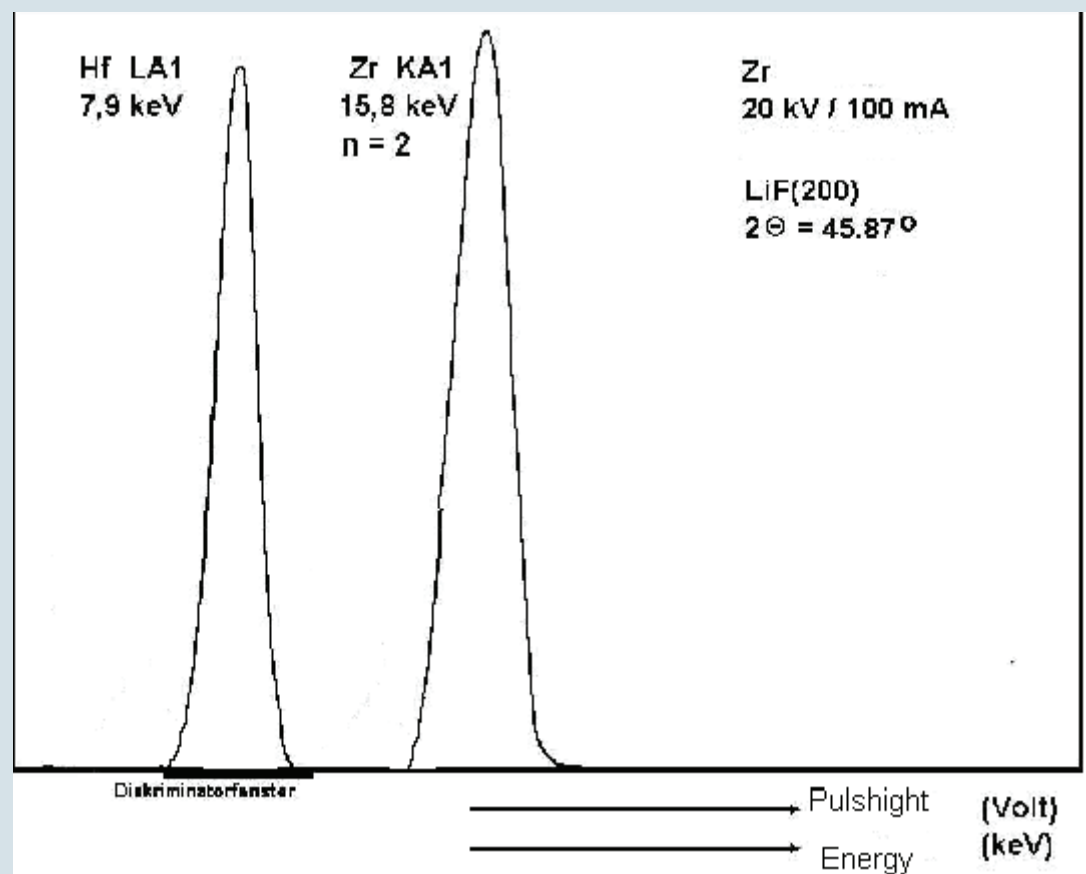
脉冲高度分布

Pulse Height Analysis (PHA)

- 高次线
- 逃逸峰 (escape peak)
- 堆积 (pile-up)
- 晶体荧光
- 电子噪音

脉冲高度分布：高次线

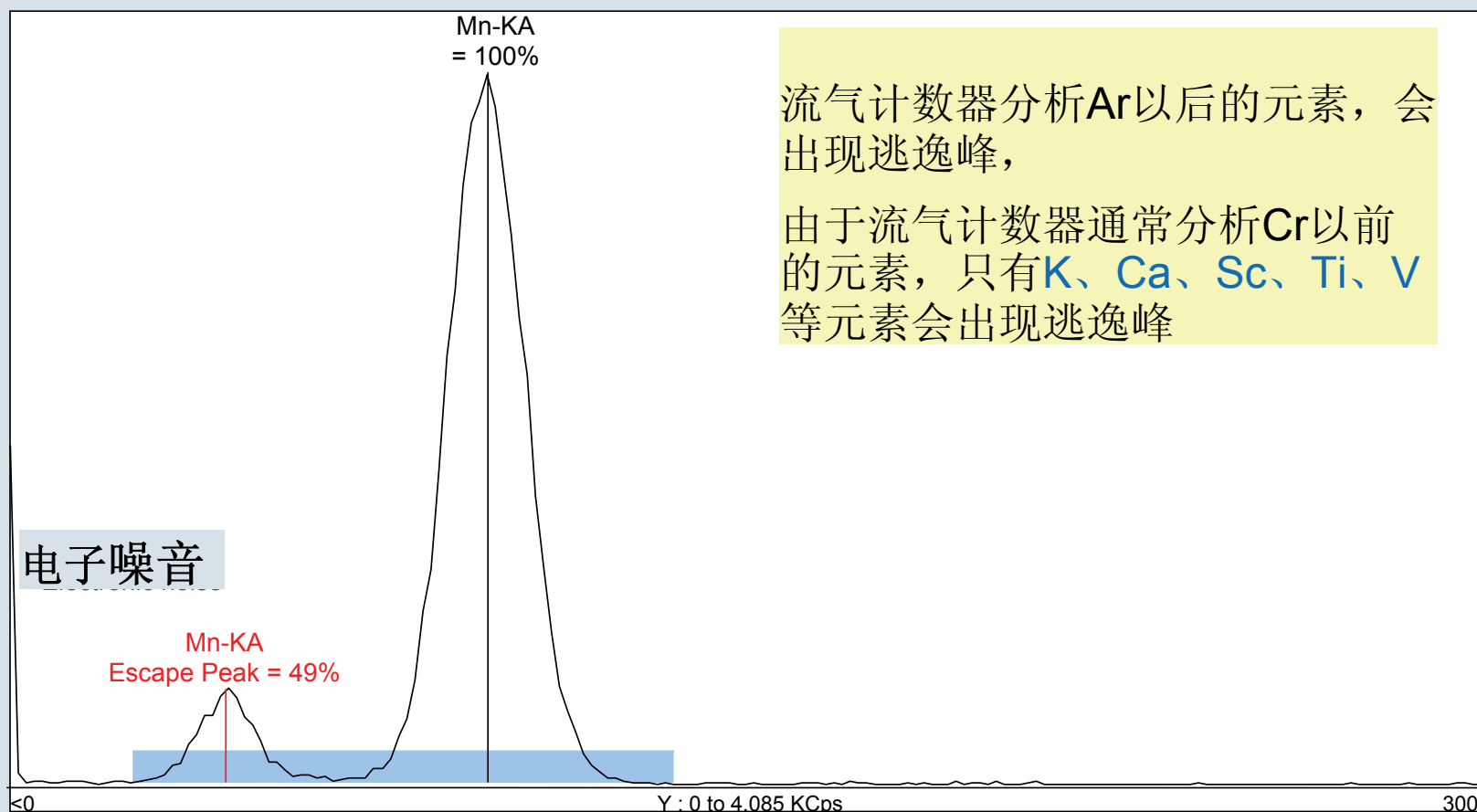
$$1\lambda = 2(\lambda/2) = 3(\lambda/3) = \dots = 2d \sin \Theta$$



同一个角度可以
 出现波长成倍数
 关系的谱线

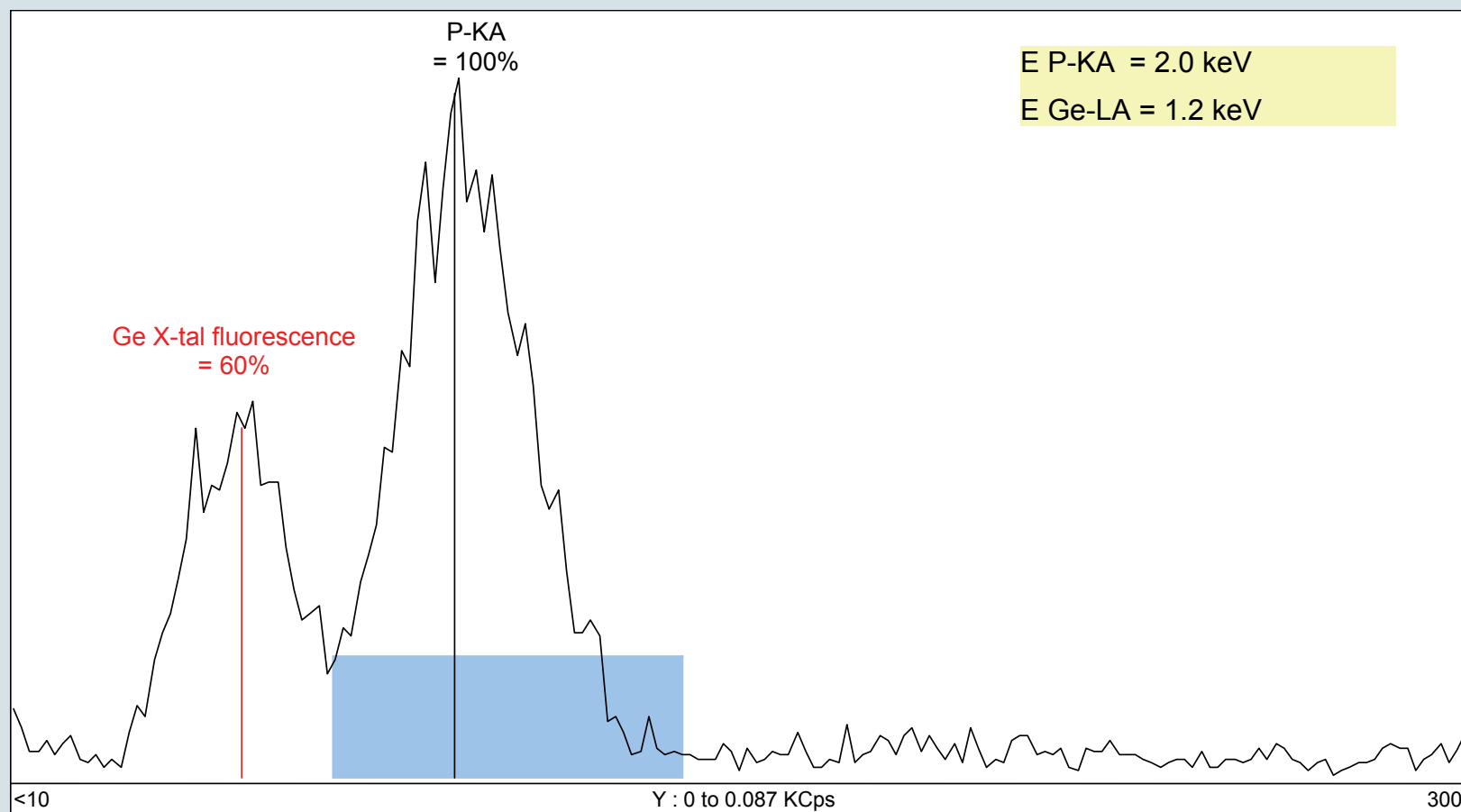
脉冲高度分布：逃逸峰

Mn-KA Escape Peak in Stainless Steel



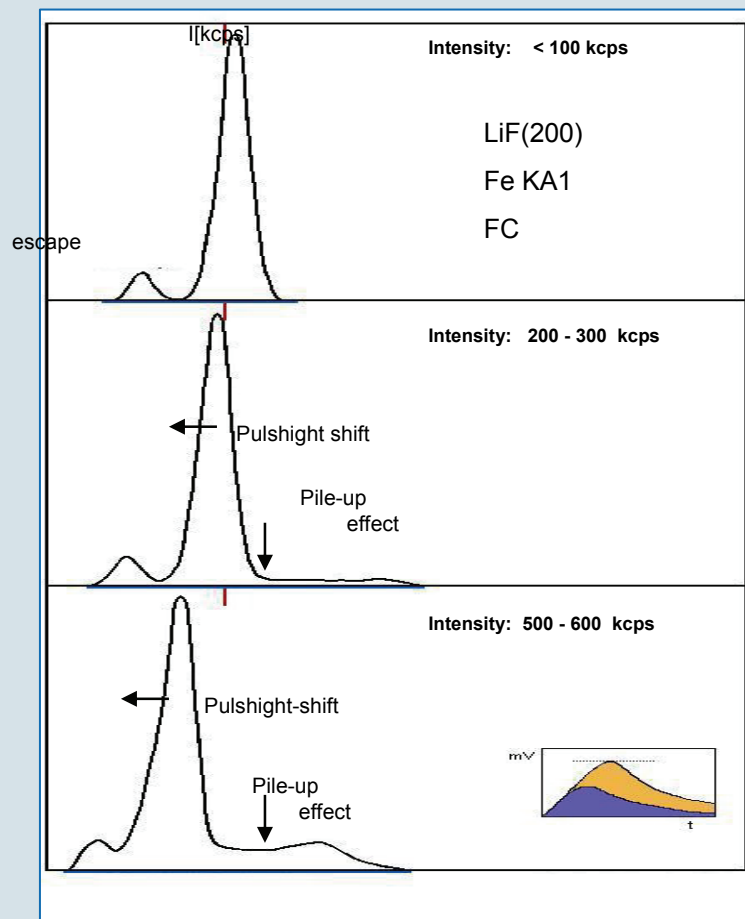
脉冲高度分布：晶体荧光

P-KA in Limestone with Ge crystal

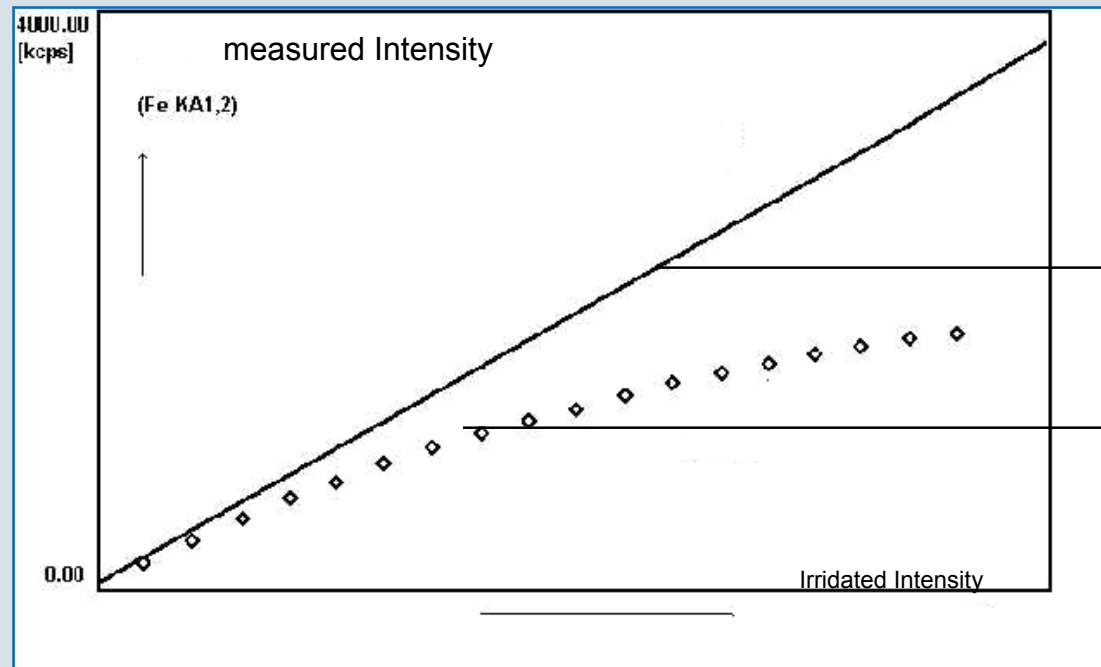


脉冲高度分布

高计数率带来的问题：堆积、脉冲高度漂移



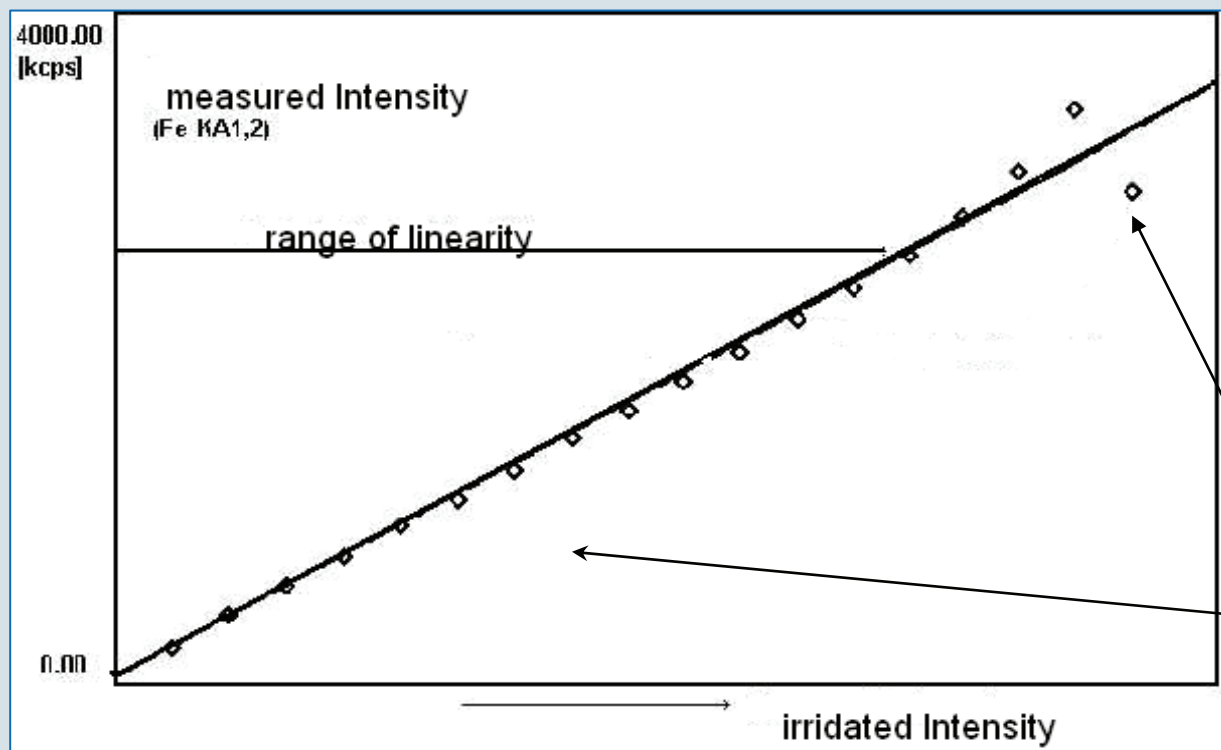
探测器的线性计数率： 高计数率和死时间校正



- Theoretical curve
- Measurements w/o deadtime correction

Dead time: time after ionisation during which further operation is not possible; reduced by a quench (CH_4 gas in the FC).
Dead time is dependend on incomming energy and intensity

死时间校正

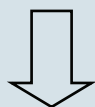


Optimum settings are predefined in **SPECTRA^{plus}** !!!

Deadtime corrected Intensities

解决高计数率问题的方法:

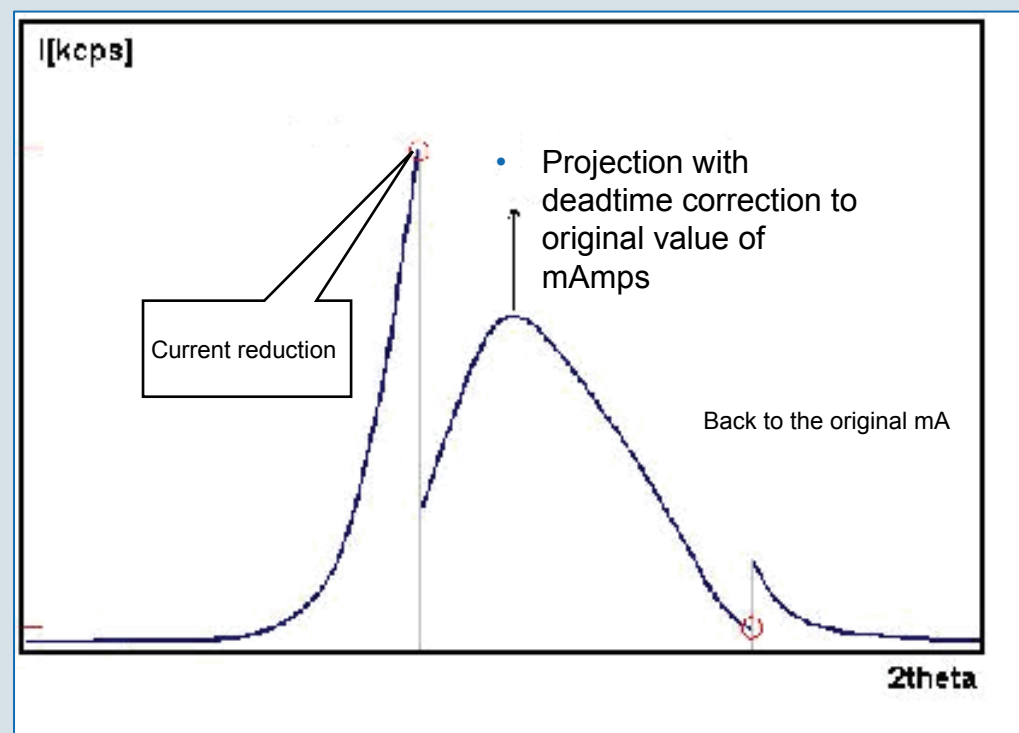
- 降低功率（电流、电压）
- 加滤光片
- 加大PHA的窗口，包括漂移的脉冲和堆积的脉冲。



将计数率控制在：**250~300kCPS**

解决高计数率问题的方法： 电流自动降低（无标样分析时）

- 为防止X射线荧光的强度超过计数器的线性计数范围，在测量过程中，高压发生器的电流会自动下降
- 原理：电流的变化与强度的变化是成正比的
- 只能改变电流，不能改变电压



X射线荧光光谱分析方法

- 定性分析
 - 只给出化学元素，无浓度；
- 半定量分析
 - 无标样分析方法，即不需要标准样品；
 - 给出大概的浓度值；
 - 包括了定性分析；
- 定量分析
 - 使用校准曲线，给出高准确度的浓度值；
 - 适合较大量的日常分析

定量分析方法和基体效应校正

- 定量分析方法
- 基体效应
 - 颗粒效应
 - 矿物效应
 - 元素间的吸收增强效应
- 克服或校正基体效应的方法
- 基体效应校正的数学方法
 - 经验影响系数法
 - 理论影响系数法
 - 基本参数法

定量分析方法： 标准样品的准备

- X射线荧光光谱是一种相对分析方法
准备一套高质量的标准样品
 - 市售标样
 - 矿物类标样
 - 150元/瓶
 - 需要考虑样品的稳定性
 - 固体类光谱分析标样
 - 700元/块
 - 表面处理
 - 液体标样
 - 有效期
 - 挥发（油样）

定量分析方法： 标准样品的准备

- 配制标样
 - 液体样品和熔融制样的样品可以考虑采用光谱纯或分析纯的物质来配制；
 - 粉末样品由于难以混匀和颗粒效应一般不考虑配制；
- 研制标样
 - 采用湿法化学分析法定值

定量分析方法： 标准试料片的制备

标准样品 + 制样方法 \Rightarrow 标准试料片

- 固体原样
 - 研磨
 - 可能会带来 $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ 污染
 - 表面粗糙度的影响
 - 基体效应严重
- 压片制样
 - 颗粒效应和矿物效应
- 熔融制样
 - 稀释对检出限的影响
 - S, Pb等元素的挥发
 - 制样成本
- 液体样品
 - 直接进样
 - 滤纸片法

定量分析方法： 仪器测量条件的选择

- X射线的激发条件
 - 根据分析元素选择电压、电流
 - 滤光片的作用
- 准直器的选择
 - 灵敏度or分辨率
- 分光晶体
 - 灵敏度or分辨率
 - 衍射效率 (InSn,PET), 稳定性 (PET)
- 找到合适的峰位和背景位置
- 计数器
 - PHA的选择
- 测量时间的选择

测量时间的选择:

计数误差 The Counting Statistical Error (CSE)

$$CSE = \sqrt{N} = \sqrt{I \cdot t}$$

I = 强度 (cps)

t = 计数时间(s)

$$CSE(\%) = \frac{\sqrt{N}}{N} \cdot 100\%$$

$$CSE(\%) = \frac{100\%}{\sqrt{N}}$$

$$CSE(\%) = \frac{100\%}{\sqrt{I \cdot t}}$$

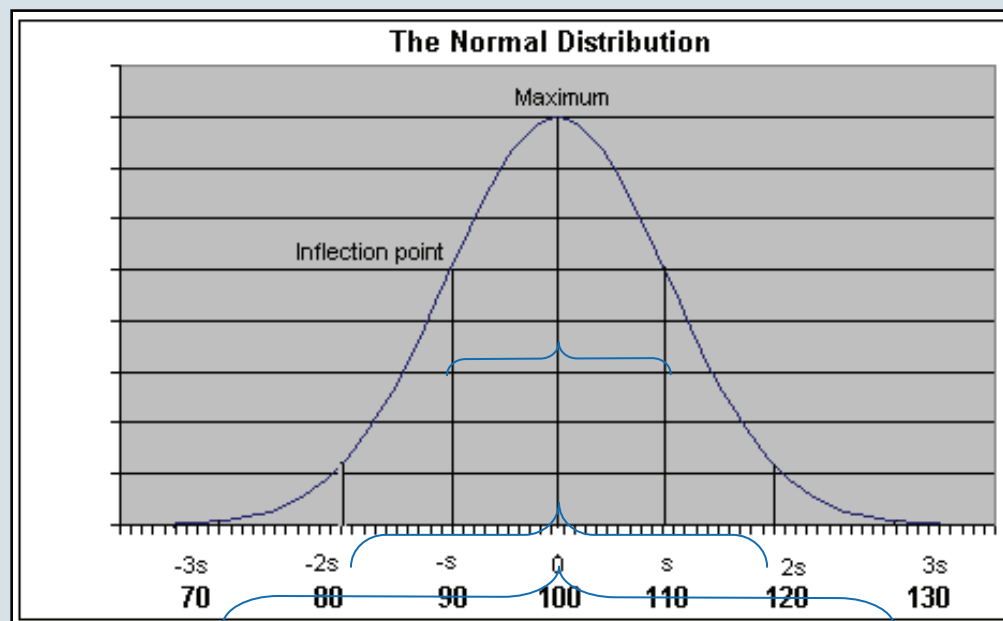
计数时间越长,
计数统计误差越小

计数误差

The Counting Statistical Error (CSE)

For $N = 100$

$N \pm 1 * \text{SQRT}(N)$	1σ	68.3 %	90 - 110
$N \pm 2 * \text{SQRT}(N)$	2σ	95.5 %	80 - 120
$N \pm 3 * \text{SQRT}(N)$	3σ	99.7 %	70 - 130



计数误差

The Counting Statistical Error (CSE)

The precision is limited by the CSE, mostly expressed as %CSE (relative value)

对于 1σ

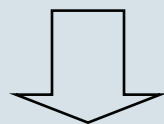
$$CSE(\%) = \frac{100\%}{\sqrt{N}}$$

对于 3σ :

N = 100	$\sqrt{N} = 10$	%CSE = 30 %
N = 1000	$\sqrt{N} = 30$	%CSE = 10 %
N = 10 000	$\sqrt{N} = 100$	%CSE = 3 %
N = 100 000	$\sqrt{N} = 300$	%CSE = 1 %
N = 1 000 000	$\sqrt{N} = 1000$	%CSE = 0.3 %
N = 10 000 000	$\sqrt{N} = 3000$	%CSE = 0.1 %

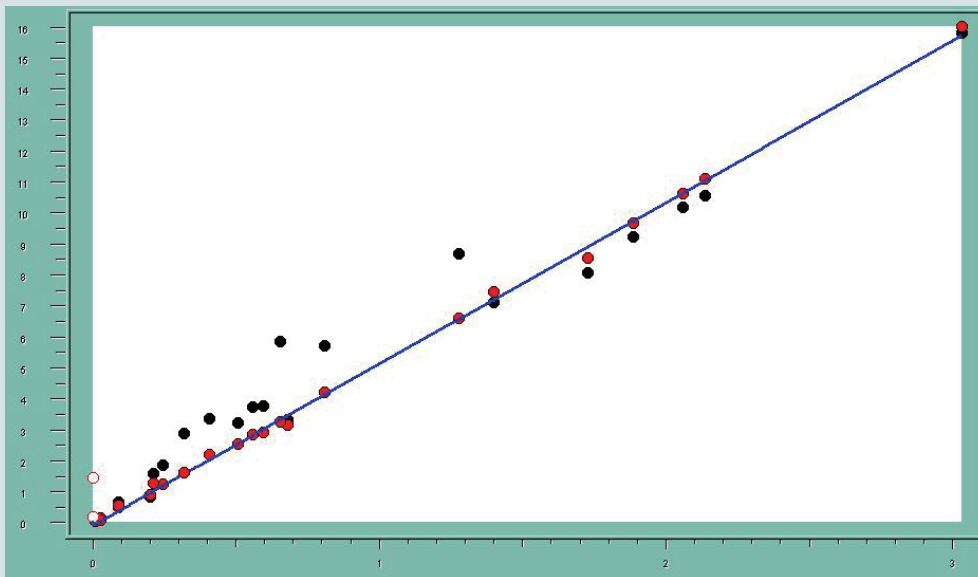
定量分析方法： 绘制校准曲线（工作曲线）

- 根据元素的浓度和已测的该元素的特征谱线的强度按一定关系进行拟合；
- 和其它仪器分析方法不同的是，在XRF分析中X射线强度很少直接正比于分析元素的浓度；



基体效应校正

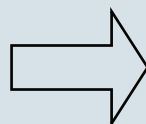
定量分析方法： 绘制校准曲线（工作曲线）



引起偏差的原因：

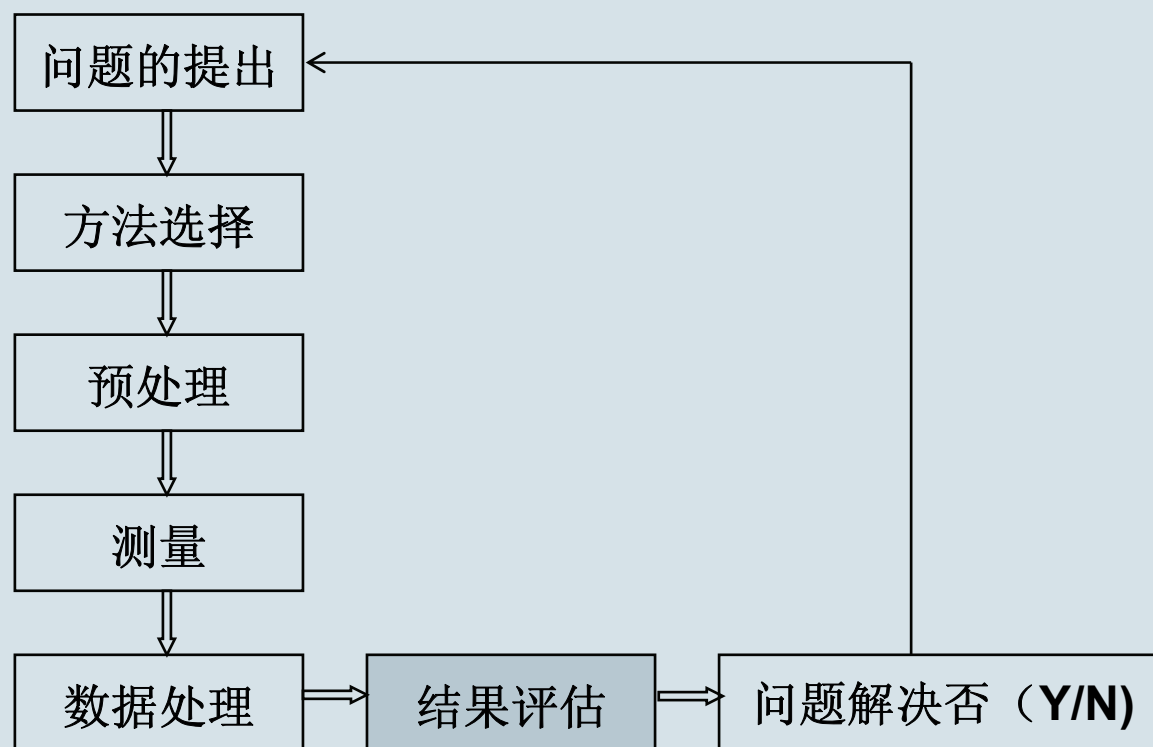
- 错误的化学分析结果
- 制样方法的影响
- 基体效应（元素间的吸收增强效应）

$$C = a + b \times I$$

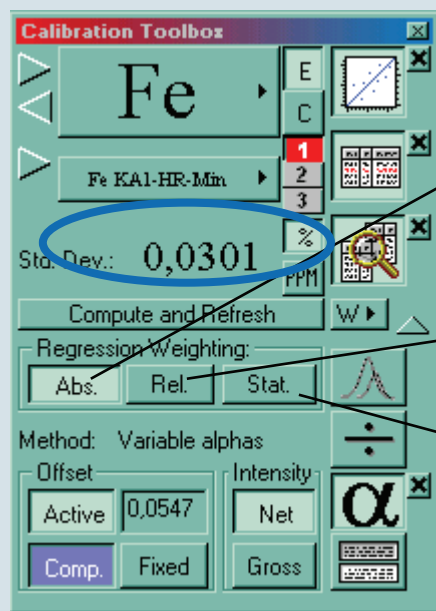


$$C_i = a_i + b_i \times I_i \times (1 + \sum C_j \times \alpha_{ij})$$

定量分析方法



定量分析方法结果的评估： 校准曲线的标准偏差



$$Std = \sqrt{\frac{\sum_{alleStd} [C^{chem} - C^{ber}]^2}{n - p}}$$

$$Std = \sqrt{\frac{\sum_{alleStd} \left[\frac{C^{chem} - C^{ber}}{C^{chem}} \right]^2}{n - p}}$$

$$Std = \sqrt{\frac{\sum_{alleStd} \left[\frac{C^{chem} - C^{ber}}{\sqrt{C^{chem}}} \right]^2}{n - p}}$$

n: Number of standard samples

p: Number of parameters calculated in the regression

定量分析方法结果的评估： 精密度和准确度

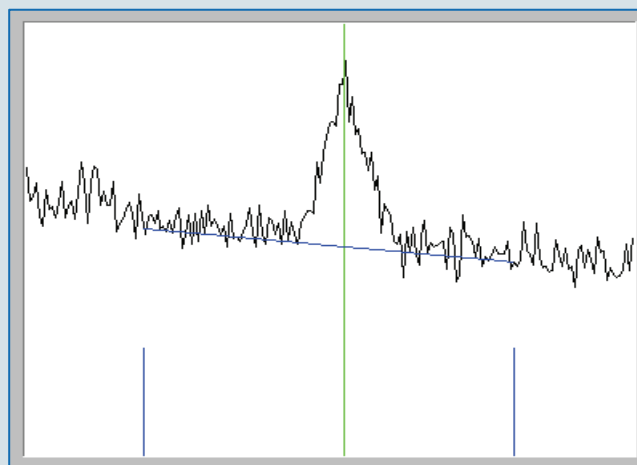
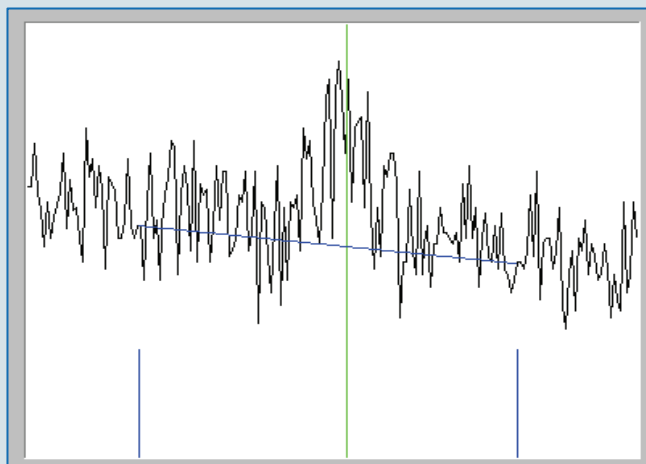
■ 精密度

- 仪器测量精密度、方法精密度
- 室内标准偏差、室间标准偏差

■ 准确度

- 与标准样品的标称值和标准分析方法的分析结果比较，是否存在显著性误差
- 回收率

定量分析方法结果的评估： 检出限(LLD)

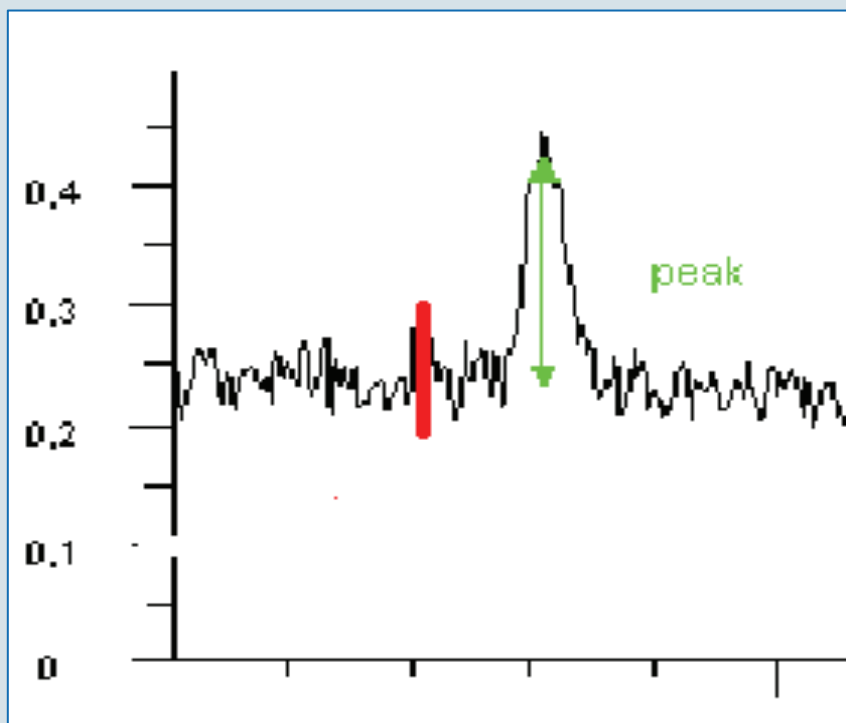


- the peak-to-background ratio is equal in both diagrams
- the measurement shown bottom left is clearly better because the net signal is better separated from the background signal

What parameter can describe this difference ?

检出限

The Lower Limit of Detection (LLD)



- 检出限的定义 (LLD):
3倍背景信号波动的统计偏差（标准偏差）所对应的含量
- 背景信号的统计偏差:

$$CSE = \sqrt{I_{\text{背景}}(cps) \cdot t}$$

检出限的计算公式

$$LLD = \frac{3}{S} \cdot \sqrt{\frac{I_{\text{背景}}}{t}}$$

LLD : 检出限 (%)

S : 测量灵敏度(cps/wt%), 即含量每变化1%引起的X射线荧光强度的变化

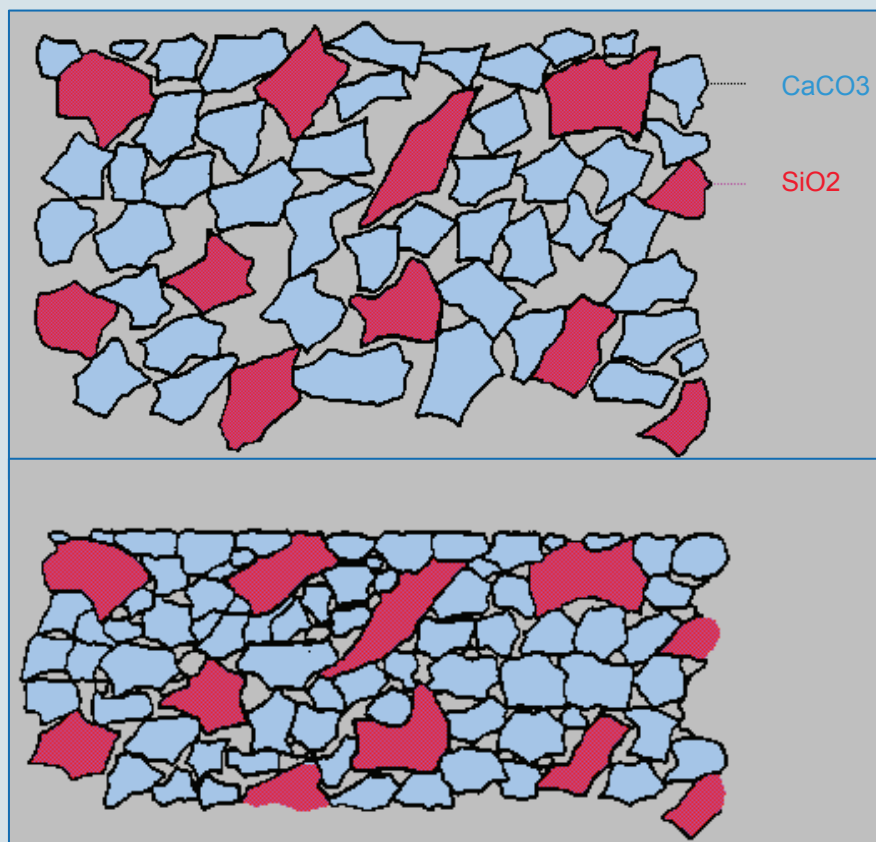
$I_{\text{背景}}$: 背景的X射线荧光强度(cps)

t : 背景的测量时间(s)

基体效应

- 颗粒效应
- 矿物效应
- 元素间的吸收增强效应

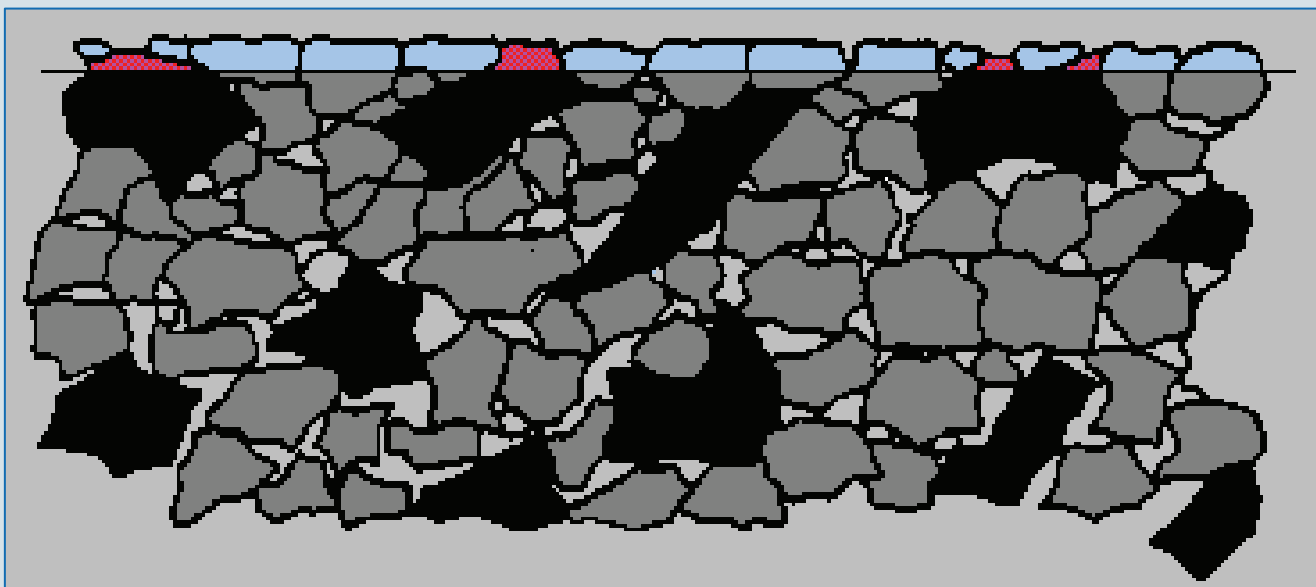
颗粒效应： 不均匀的颗粒样品



松散样品

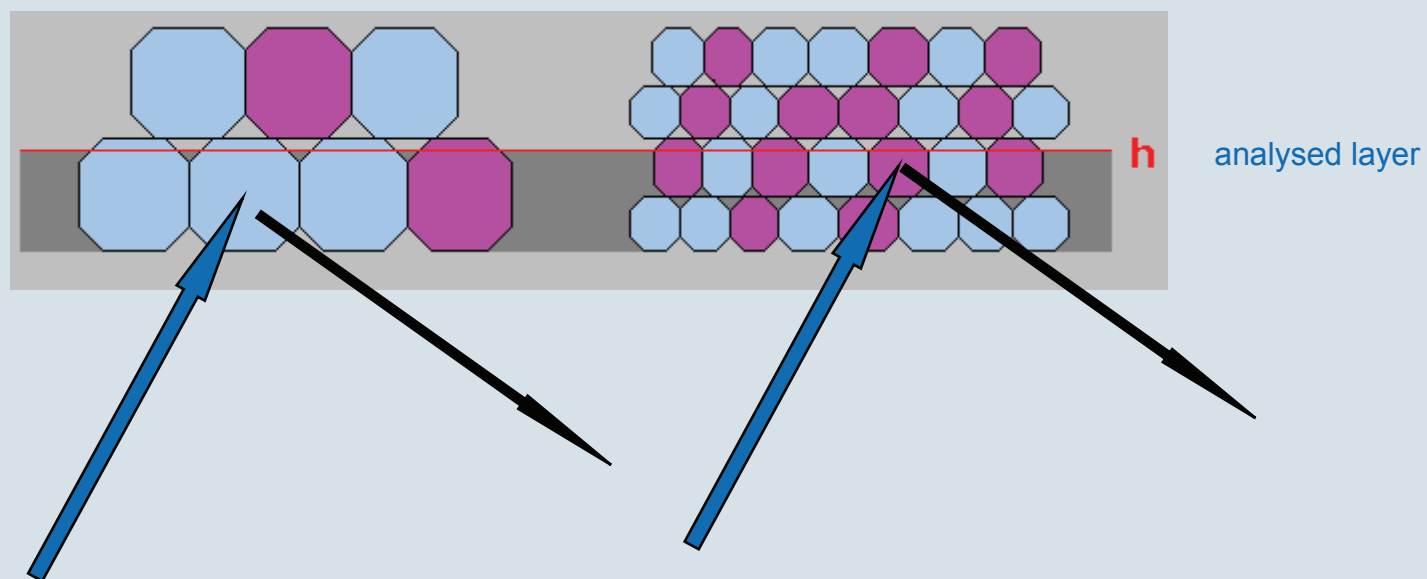
压片样品

颗粒效应： 不均匀的颗粒样品



分析层 !!

颗粒效应： 不均匀的颗粒样品



颗粒效应: 产生90%荧光强度的样品厚度

Compound	Line	concentration [%]	energy [keV]	layerthickness [μm]
Fe2O3	Fe KA1	0,722	6,40	174
MnO	Mn KA1	0,016	5,89	139
TiO2	Ti KA1	0,016	4,51	66
CaO	Ca KA1	30,12	3,69	104
K2O	K KA1	0,103	3,31	77
SO3	S KA1	0,000	2,31	27
P2O5	P KA1	0,004	2,01	19
SiO2	Si KA1	1,130	1,74	13
Al2O3	Al KA1	0,277	1,49	8
MgO	Mg KA1	21,03	1,25	7
Na2O	Na KA1	0,029	1,04	4
CO2		46,37		

Thickness of the sample from which 90% of the measured intensity is derived

NBS 88b 白云石标准样品
(压片制样)

200目: 74um

颗粒效应的影响

- 颗粒效应的影响会随着样品粒度的减小而减小，但是颗粒度的减小是有限的。
- 有些样品的颗粒效应很严重，并不随着样品粒度的减小而减小。
- 熔融制样是消除颗粒效应的有效方法。

颗粒效应： 萤石样品粒度大小对测量结果的影响

- 在碳化钨磨盘中加入约200g样品（CaF₂约85%，SiO₂约15%），经不同时间研磨，然后压片制样，测量各元素特征谱线的强度随时间的变化



研磨时间对特征谱线强度的影响（kcps）

研磨时间（秒）	Ca K $\alpha_{1,2}$	F K $\alpha_{1,2}$	Si K $\alpha_{1,2}$	S K $\alpha_{1,2}$	P K $\alpha_{1,2}$	Fe K $\alpha_{1,2}$
10	368.5	20.3	89.5	0.400	0.192	2.848
20	369.7	19.8	93.2	0.411	0.172	3.046
30	367.5	19.9	98.97	0.478	0.156	3.010
40	368.8	19.9	97.51	0.441	0.157	3.243
60	380.2	19.9	101.2	0.429	0.177	3.176
90	362.7	19.9	104.4	0.455	0.178	3.455
180	360.1	19.95	110.7	0.467	0.167	3.663
300	353.9	19.90	120.8	0.451	0.171	3.978
420	352.7	19.73	126.0	0.447	0.169	4.283
600	348.6	19.51	132.0	0.453	0.152	4.243
900	346.7	20.92	140.1	0.436	0.157	4.779
1200	343.7	19.17	146.5	0.448	0.169	4.963

颗粒效应： 萤石样品粒度大小对测量结果的影响

- 萤石的矿物组成主要为萤石 (CaF_2) 和石英 (SiO_2)，萤石较脆，容易磨碎，而石英较硬，不易磨碎。因此，经过较长时间研磨后， $\text{Ca } K \alpha_{1,2}$ 的强度减小，而 $\text{Si } K \alpha_{1,2}$ 的强度增加。

萤石样品中特征谱线的穿透厚度

特征谱线	$\text{Ca } K \alpha_{1,2}$	$\text{F } K \alpha_{1,2}$	$\text{Si } K \alpha_{1,2}$	$\text{S } K \alpha_{1,2}$	$\text{P } K \alpha_{1,2}$	$\text{Fe } K \alpha_{1,2}$
穿透厚度 (μm)	32.3	<1.38	5.96	10.8	7.61	49.0

颗粒效应:

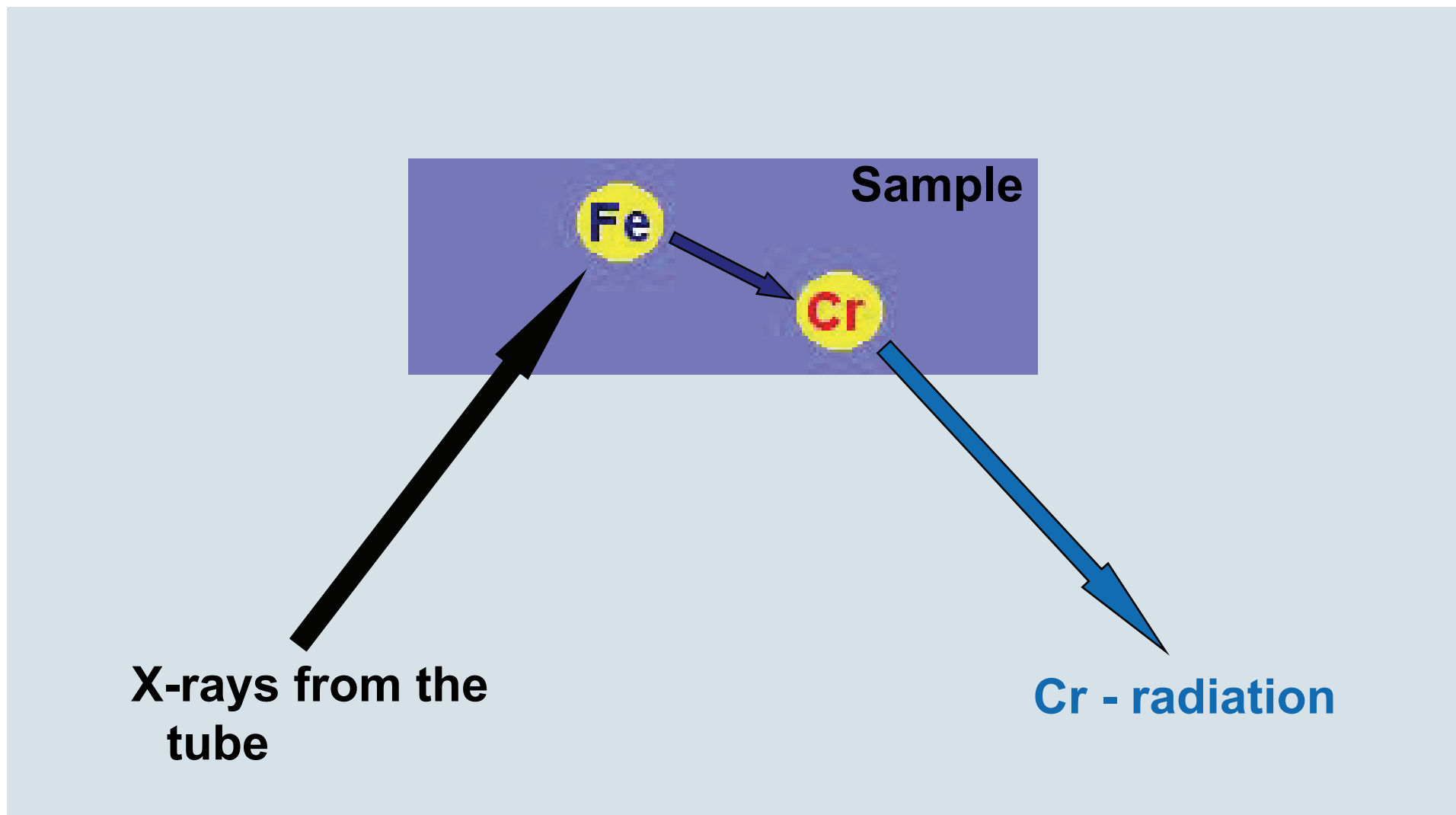
水泥熟料样品粒度大小对测量结果的影响

- 在碳化钨磨盘中加入约200g样品（CaO约65%，SiO₂约22%），经不同时间研磨，然后压片制样，测量各元素特征谱线的强度随时间的变化

研磨时间对特征谱线强度的影响（kcps）

研磨时间（秒）	Ca K $\alpha_{1,2}$	Si K $\alpha_{1,2}$
30	811.17	96.219
60	810.17	96.727
90	809.33	96.929
150	806.22	96.788
210	812.17	96.375
5min	812.85	96.473
7min	812.88	96.742
9min	813.31	96.976
11min	812.69	97.159

吸收增强效应



X射线的特性：吸收

$$I = I_0 \cdot \exp^{-\mu \cdot \rho \cdot x}$$

吸收的原理：

光电效应（产生荧光、俄歇电子）

散射（相干和不相干散射）



吸收增强效应： 典型例子：Cr-Fe-Ni不锈钢

元素	K α 线的能量 (keV)	K β 线的能量 (keV)	K 层电子的 结合能
24Cr	5.41	5.95	5.99
26Fe	6.40	7.06	7.12
28Ni	7.48	8.27	8.33

吸收增强效应： 典型例子：Cr-Fe-Ni不锈钢

- 增强效应
 - 一次荧光：原级谱激发Cr k_{α} ；
 - 二次荧光：Ni或Fe激发Cr k_{α} ；
 - 三次荧光：Ni激发Fe,Fe再激发Cr k_{α} 。
- 二次荧光随着增强元素X射线荧光波长与分析元素吸收限波长之差变大而迅速变小
 - Ni(28)对Cr的激发增强比Fe(26)要小；
 - Zn(30)比Ni更小，而Mo(42)对Cr只有极弱的激发增强。

吸收增强效应： 典型例子：Cr-Fe-Ni不锈钢

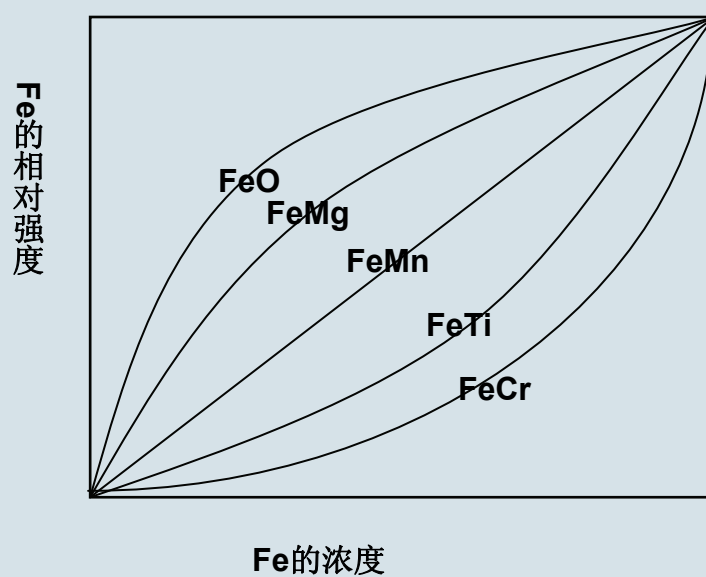
Cr-Fe-Ni 合金中 Cr $k\alpha$ 线的相对强度 (%)

成份			Cr $k\alpha$ 总的相对强度	一次荧光	二次荧光		三次荧光
Ni	Fe	Cr			Fe	Ni	
15	75	10	0.145	71.9	24.8	2.1	1.2
10	75	15	0.211	73.9	24.2	1.2	0.7
5	75	20	0.273	75.7	23.0	0.6	0.4
40	50	10	0.135	74.3	17.1	6.2	2.4
20	65	15	0.205	74.9	21.0	2.8	1.3
10	70	20	0.269	76.3	21.6	1.5	0.6
25	65	10	0.141	72.9	22.0	3.3	1.8
25	60	15	0.202	75.4	19.3	3.7	1.6
25	55	20	0.259	77.5	17.0	4.0	1.5

吸收增强效应:

■ 吸收效应

- 考虑二元系统 (i和j)和单色激发
- 正吸收: $\mu_j > \mu_i$
- 负吸收: $\mu_j < \mu_i$ 反映出来为增强



吸收增强效应:

■ 吸收系数的变化

- 在Fe的二元体系中, 假设入射X射线的波长为1.646, 入射角和出射角均为45°, Fe $k\alpha$ 的波长为1.937。
- 吸收系数的变化 (i=Fe)
 - j=O $\mu_j=36.0$
 - j=Mg $\mu_j=126.3$
 - j=Mn $\mu_j=385.4$
 - j=Ti $\mu_j=610.9$
 - j=Cr $\mu_j=753.7$
 - j=Fe $\mu_j=424.6$

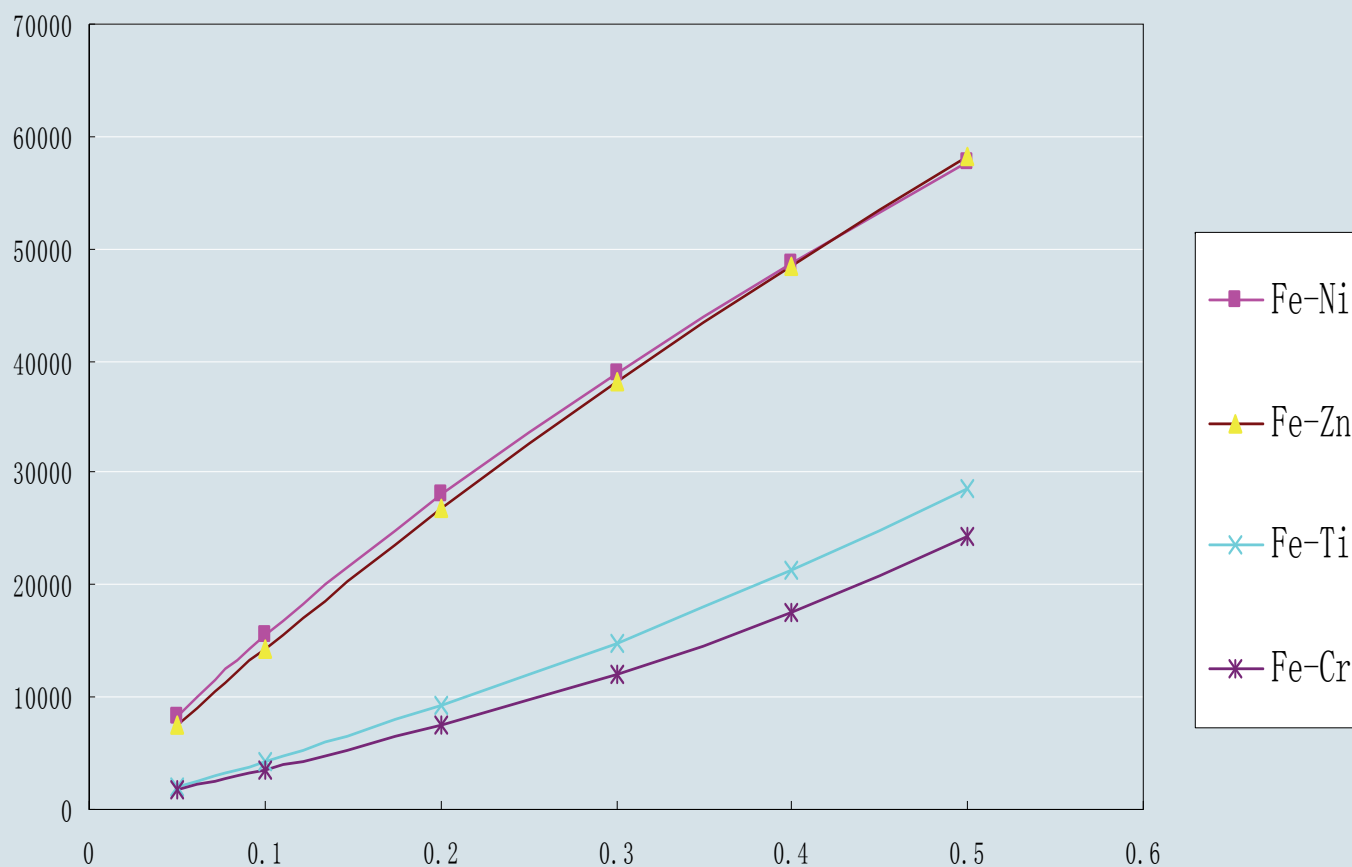
吸收增强效应： 克服或校正基体效应的方法

- 忽略基体效应
 - 基体匹配法
 - 使用与未知样基体组成相似的标准样品，常常在较窄的浓度范围内或低浓度时与浓度成线性（或二次曲线）
 - 薄试样法
 - 当试样的厚度仅为几百或几千埃时，其基体效应可以忽略

吸收增强效应:

克服或校正基体效应的方法: 忽略基体效应

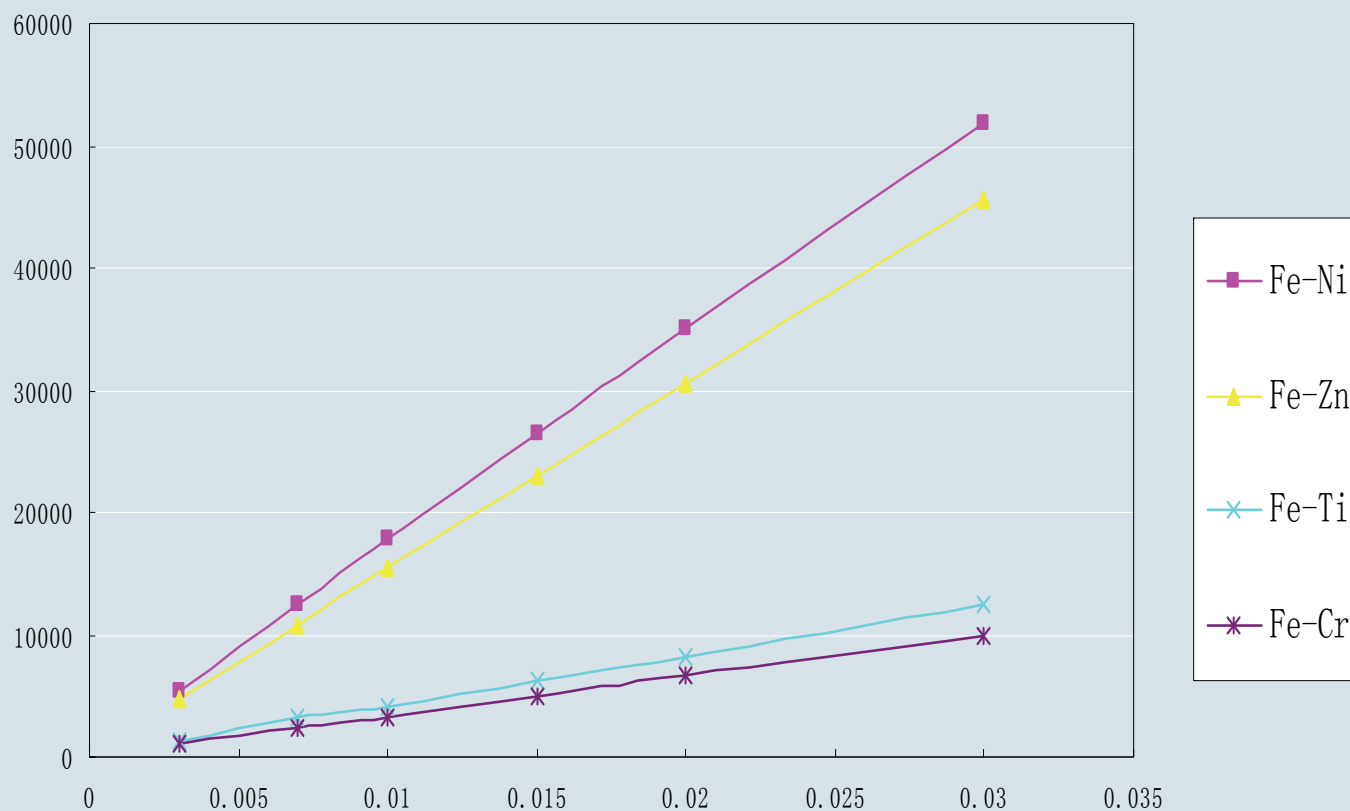
Fe:0~50%



吸收增强效应:

克服或校正基体效应的方法: 忽略基体效应

Fe:0~3%



吸收增强效应： 克服或校正基体效应的方法

减小基体效应

- 使用稀释剂将样品进行高倍稀释和（或）添加重吸收剂，使经处理后的基体处于较为稳定的状态
- 缺点
 - 强度减弱
 - 对于压片制样，可能会不均匀
 - 加入吸收剂，可能会对待测元素有影响

吸收增强效应： 克服或校正基体效应的方法

■ 补偿基体效应

- 内标法
 - 在试样内加入已知量的内标元素，该内标元素的X射线荧光特性应与分析元素相似；
 - 在分析元素与内标元素谱线所对应的吸收限之间，不可有主量元素的特征谱线存在；
 - 例子：测量汽油中的铅，采用铋作内标元素
- 标准加入法
 - 在未知样中加入一定量的待测元素，比较加入前后试样中待测元素x射线荧光强度的变化；
 - 常用于复杂试样中单个元素的测定；
- 散射比法

吸收增强效应： 克服或校正基体效应的方法

■ 补偿基体效应

• 散射比法

- 试样所产生的特征X射线荧光和试样对原级谱的散射线在波长相近处行为相似，也就是说，它们的强度比与试样无关；
- 所选的散射线可以是：X光管靶材的相干和非相干散射线，试样对原级谱的连续谱的散射（即背景）；
- 所选散射线和待测元素分析线波长之间不可以有主要元素的吸收线，所选散射线有足够的强度；
- 常用于轻基体重痕量金属元素的测定，如用Rh $k\alpha$ Compton线校正水系沉积物中的Nb、Zr、Y、Sr、Rb、Pb、Th、Zn、Cu、Ni。

基体效应校正的数学方法

- 经验影响系数法
- 理论影响系数法
- 基本参数法

基体效应校正的数学方法

- 真实浓度 = (表观浓度) × (校正因子)

$$\text{表观 } C_{i, u} = \left(\frac{I_{i, u}}{I_{i, s}} \right) C_{i, s}$$

$$\text{真实浓度 }_{i,u} = \text{表观浓度 }_{i,u} \times \left[\frac{\text{未知样中的基体效应}}{\text{标准样品中的基体效应}} \right]$$

- 减小或稳定这个变量的一种途径是保持这个校正因子接近1
 - 限定浓度范围、加吸收剂.....
 - 补偿校正因子的变化：内标法.....
- 计算校正因子

基体效应校正的数学方法

经验影响系数法

- 举例：在Ni-Fe二元合金体系中，已知Ni、Fe含量 W_{Ni} 、 W_{Fe} 和X射线荧光光谱仪测得的数据 R_{Ni} （即表观浓度）。



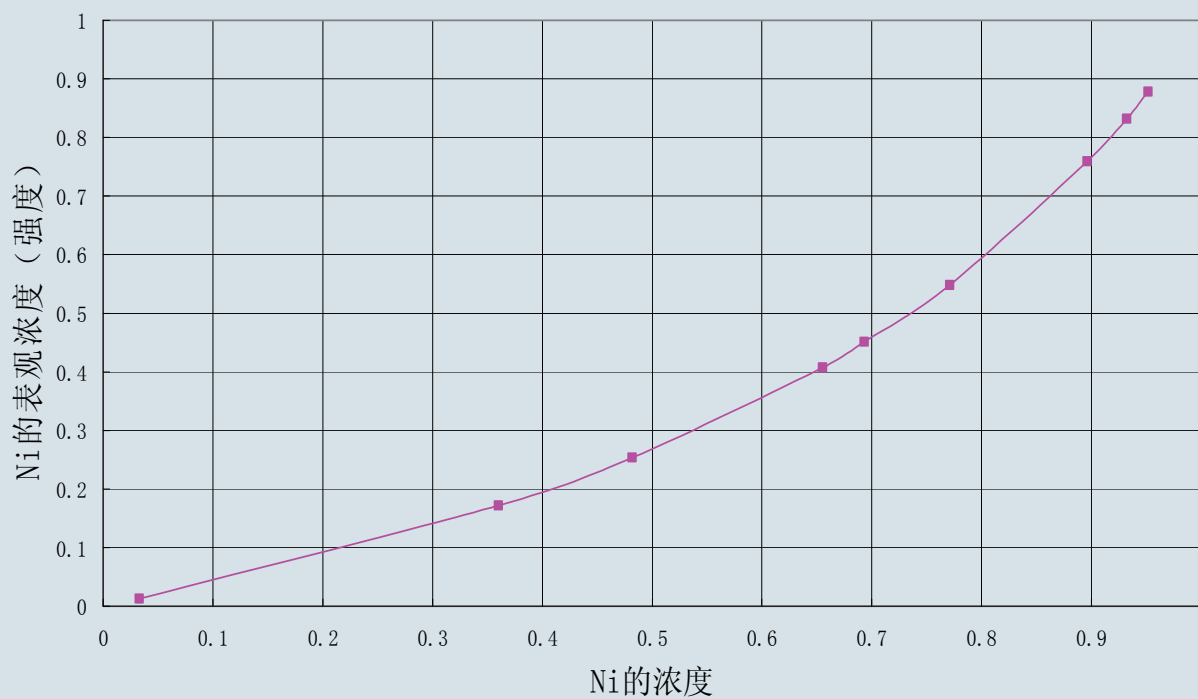
C_{Ni}	C_{Fe}	R_{Ni}	$(C_{Ni}/R_{Ni}-1)/C_{Fe}$
0.0329	0.9549	0.0125	1.709079
0.3599	0.6315	0.172	1.729916
0.482	0.51	0.2533	1.770357
0.6552	0.3431	0.4073	1.77395
0.6931	0.3067	0.4515	1.744719
0.7711	0.2263	0.5483	1.795612
0.8964	0.1018	0.7595	1.77063
0.9322	0.0659	0.8321	1.825463
0.9516	0.0462	0.8782	1.809092

基体效应校正的数学方法

经验影响系数法



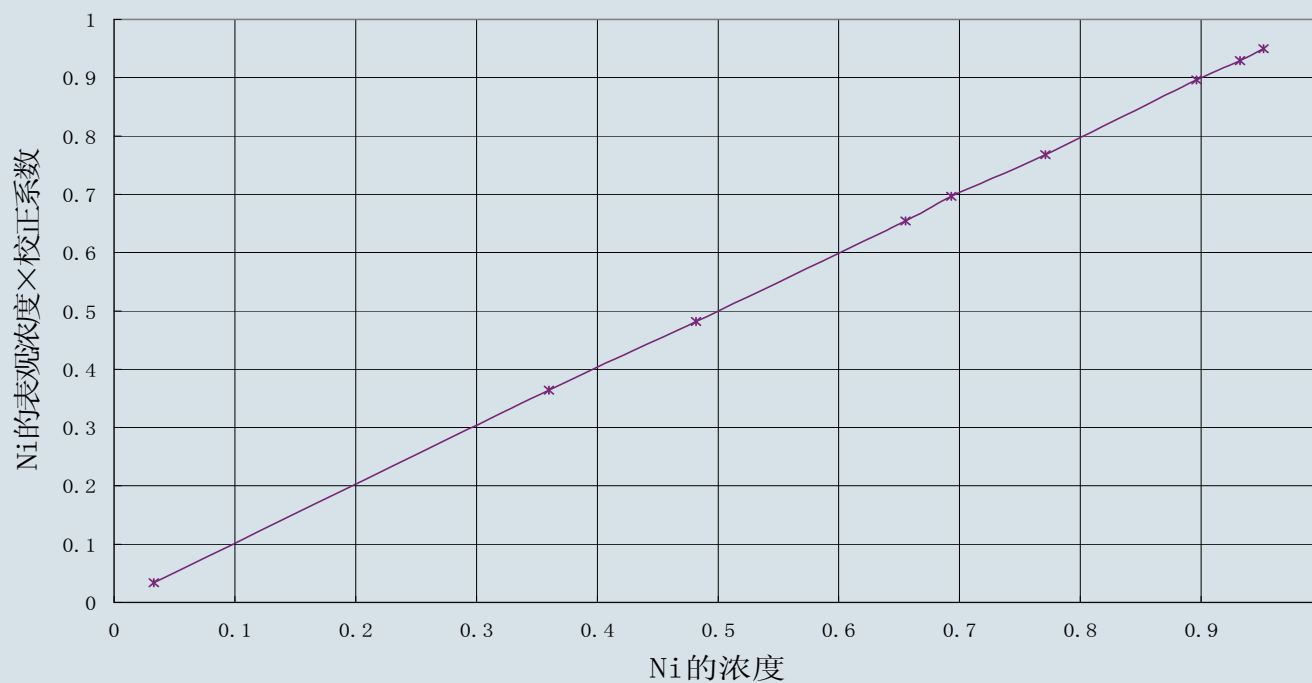
Ni的浓度与Ni的表观浓度（强度）的关系



基体效应校正的数学方法

经验影响系数法

- 将 $(C_{Ni}/R_{Ni}-1)/C_{Fe}$ 定义为影响系数 α
- $C_{Ni} = R_{Ni}(1 + \alpha C_{Fe})$
- α 的平均值为1.76，代入上式计算



基体效应校正的数学方法

经验影响系数法

- 这个例子说明：浓度与测量的X射线强度之间的关系往往不是线性的，计算这个关系时需要对测量的X射线强度（或称为表观浓度）进行校正；
- 引入校正项的方法是加上一项其它元素对测量元素的影响，即 α 影响系数；
- 上述例子是个二元体系，对于三元或更多元的体系，这个影响元素是依靠经验来选定的；（不能选择太多的影响元素）
- 这个 α 影响系数是通过数学方法计算获得，无物理意义；

基体效应校正的数学方法

经验影响系数法

需要注意的问题：

- 由于仅仅是个数学计算过程，因此会出现这样的情况：参加求影响系数的标样往往回代很好，而测未知样的结果不好；
- 要大量的标样求影响系数
 - 至少 $3 \times$ （待求的影响系数数目）
- 推荐在下述情况下使用经验影响系数法校正基体效应
 - 样品中已知成份的浓度总和小于95%，无法应用理论影响系数
 - 知道某一元素对测量元素的影响较大

基体效应校正的数学方法

经验影响系数法

几种数学模型（校正公式）：

■ 浓度校正模式（**Concentration**）

- $C_i = a + bI_i \times (1 + \sum \alpha_{ij} C_j) + P(I_i)$
 $P(I_i) = rI_i^2$
- 当a、P(I_i)等于零时，该公式称为Lachance-Trail校正方程
 - $C_i = R_i \times (1 + \sum k_{ij} C_j)$
 $R_i = I_i / I_{(i)}$

■ 强度校正模式（**Intensity**）

- $C_i = a + bI_i \times (1 + \sum \alpha_{ij} I_j) + P(I_i)$
 $P(I_i) = rI_i^2$
- 当P(I_i)等于零时，该公式称为Lucas-Tooth & Price校正方程
 - $C_i = r_0 + I_i \times (r_i + r_{ii} I_i + r_{ij} I_j + r_{ik} I_k + \dots)$

■ 混合模式（**Mixed Intensity/Concentration**）

- $C_i = a + bI_i \times (1 + \sum \alpha_{ij} C_j + \sum \beta_{ik} I_k) + P(I_i)$

基体效应校正的数学方法

基本参数法

■ 1955年, **Sherman** 公式

- $I_i = f(c_i, c_j)$
- 这个理论计算公式考虑了以下几个方面
 - 样品对入射X射线的吸收: $I_{\text{入射}} \rightarrow I_{\text{入射}}'$
 - $I_{\text{入射}}'$ 激发I元素产生一次荧光
 - j元素对i元素产生二次荧光
 - i元素产生的特征X射线射出样品表面被试样吸收
- Sherman 公式无法转化为 $c_i = f(I_i, I_j)$

基体效应校正的数学方法

基本参数法

■ 1968年，Criss和Birks提出基本参数法

- 将第一次测得的各分析元素的相对强度比归一为1.0，并把它们作为各分析元素的初始含量，然后计算出一组新的相对强度比，重复这个过程直至连续迭代之间的浓度差小于某一预置值。

■ 基本参数法的特点

- 需要的标准样品少，从理论上讲，只要一个标准样品即可（用于计算相对强度）。

基体效应校正的数学方法

理论影响系数法

- 由理论计算公式和所选的校正方程计算影响系数
- **Lachance**校正方程
 - $C_i = R_i \times (1 + \sum \alpha_{ij} C_j)$
 $R_i = I_i / I_{(i)}$
 - R_i 通过理论计算公式计算获得，这样 α_{ij} 也可以计算获得
- *Spectra Plus*软件所用的计算公式
 - $C_i = \text{slope} \times I_i \times (1 + \sum \alpha_{ij} \times C_j) + \text{offset}$
 - 通过理论计算公式计算 α_{ij}
 - 通过测量标准样品来获得校准曲线的斜率和截距

基体效应校正的数学方法

理论影响系数法



用基本参数方程计算的二元系统中分析元素Fe的 α 系数

W_{Fe}	α_{Fej}						
	O (8)	Al(13)	Cr(24)	Mn(25)	Ni(28)	Cu(29)	Sn(50)
0.01	-0.841	-0.39	2.08	-0.1	-0.44	-0.42	2.1
0.02	-0.84	-0.39	2.08	-0.1	-0.44	-0.41	2.1
0.05	-0.839	-0.39	2.09	-0.1	-0.42	-0.41	2.1
0.1	-0.838	-0.39	2.09	-0.1	-0.4	-0.39	2.1
0.2	-0.835	-0.38	2.1	-0.1	-0.36	-0.37	2.11
0.5	-0.832	-0.37	2.13	-0.1	-0.27	-0.31	2.14
0.8	-0.831	-0.36	2.19	-0.1	-0.2	-0.25	2.2
0.9	-0.83	-0.35	2.23	-0.1	-0.18	-0.23	2.25
0.95	-0.83	-0.35	2.26	-0.1	-0.17	-0.23	2.28
0.98	-0.83	-0.35	2.29	-0.1	-0.17	-0.22	2.3
0.99	-0.83	-0.35	2.29	-0.1	-0.16	-0.22	2.31

基体效应校正的数学方法

理论影响系数法

- 理论影响系数 α 是随着影响元素的浓度变化而变化，尤其是存在增强效应时
- 较早的软件计算理论影响系数 α 是根据标准样品的每一个元素的平均浓度计算的，是一个固定值
- *Spectra Plus* 软件提出了新的计算方法：可变的理论影响系数 α
 - 根据每一个标准样品或每一个未知样的浓度计算适应每一个样品的理论影响系数

基体效应校正的数学方法

理论影响系数法

$$C_i = a_i + b_i I_i (1 + \sum C_j \alpha_{ij})$$

理论影响系数 α_{ij} 通过光谱仪的物理参数和样品的浓度计算

- 光管的参数 (如靶材, 电压, 电流, X射线的出射角...)
- 虑光片的影响
- 仪器的几何尺寸
- 波长
- 荧光产额
- 吸收系数
- 激发系数
-
- 样品的制备方法
- 样品的化学成份 (包括粘结剂、熔剂等)



理论影响系数 α_{ij}



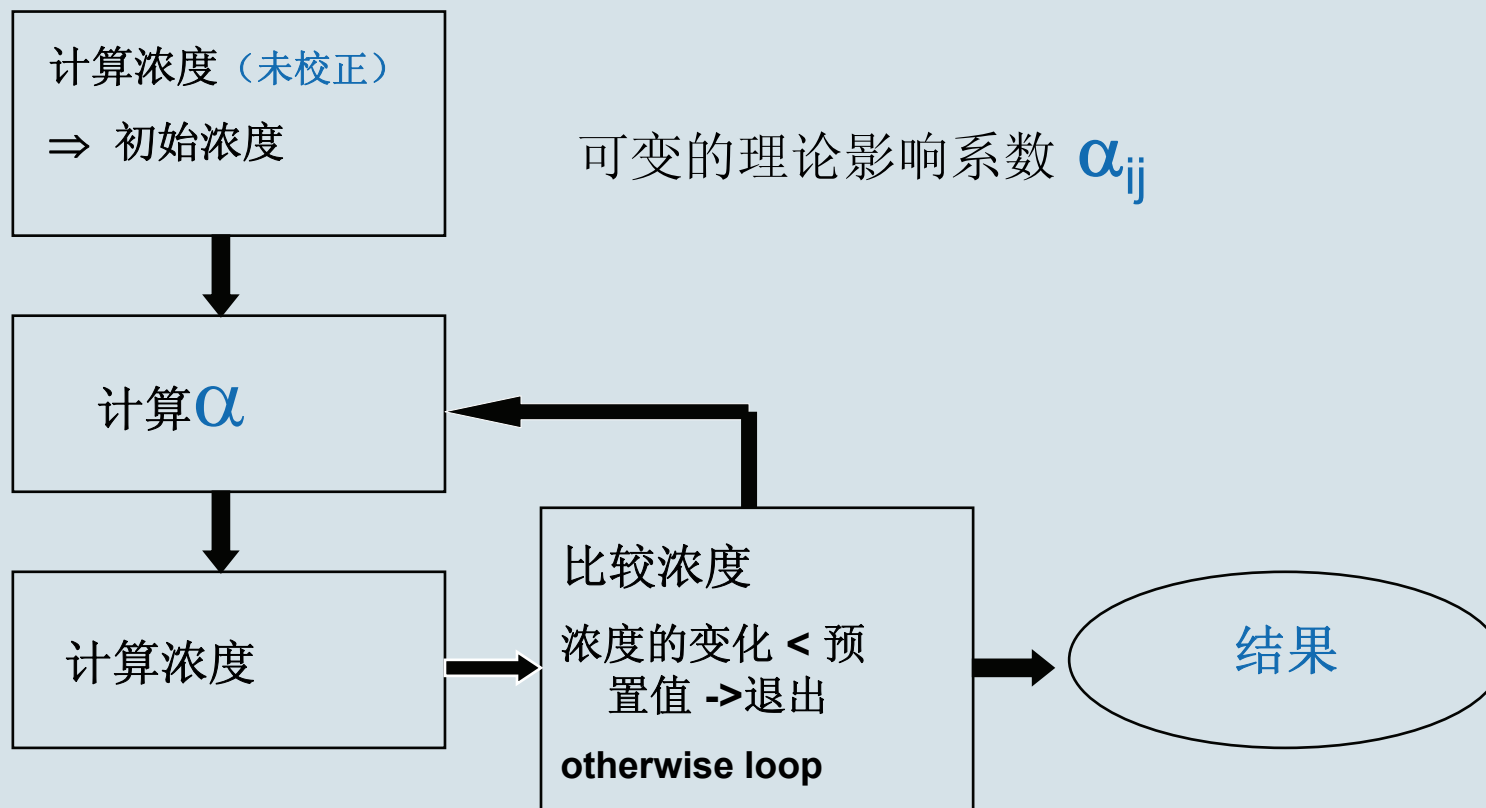
可变的理论影响系数 α_{ij}
individual computation for each sample (Standards and UNKNOWNs Unbekannte) (default)



固定的理论影响系数 α_{ij}
computation based on the average composition of the standard samples (optional)

基体效应校正的数学方法

可变的理论影响系数 α



基体效应校正的数学方法： 理论影响系数法 or 经验影响系数法？

理论影响系数法(可变 / 固定)：

- 可以获得好的结果
- 不一定总是准确，但不会有大的出入(有些基本参数不是非常准确)
- 不需要太多标准样品
- 适合较宽浓度范围

经验影响系数法

- 当标准样品选择合适时，可以获得好的分析结果
- 需要较多的标准样品，
- 有可能会过校正



$$Std = \sqrt{\frac{\sum_{all\ Std} [C^{chem} - C^{calc}]^2}{n - p}}$$



理论影响系数法 or 经验影响系数法？

- 对于熔融制样或金属样品，尽量采用理论 α 系数校正方法。
- 对于压片制样方法，主要看颗粒效应的影响严重否，如果影响严重，建议用经验影响系数法。
- 对于微量元素，建议采用变化的理论 α 系数校正方法。对于常量元素，如果含量范围宽，用变化的理论 α 系数校正方法；如果含量范围窄，建议用固定的理论 α 系数校正方法。

X射线荧光光谱仪的性能测试方法： 计量检定规程

■ 目的

- 验收（安装验收、维修验收）
- 实验室认可和考核（计量）

■ 方法

- 中华人民共和国国家计量检定规程，波长色散X射线荧光光谱仪
JJG 810-1993
- Australian Standard, Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometers –
Determination of precision
AS 2563-1996
- Bruker AXS 的方法

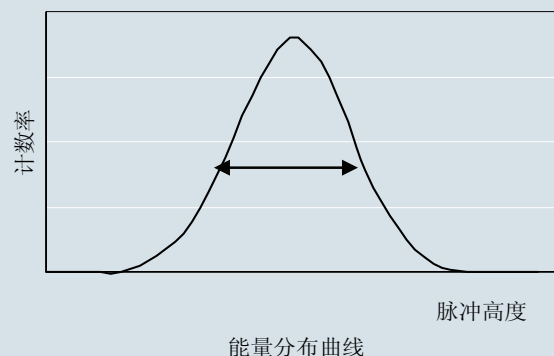
■ 参考文献

- 波长色散X射线荧光光谱仪的性能测试方法介绍，光谱实验室，2000，17（3）：281

X射线荧光光谱仪的性能测试方法： 国家计量检定规程

■ 计数器的分辨率

- $R = (\text{能量分布曲线的半峰宽} / \text{中心脉冲高度}) \times 100\%$



计数器的分辨率(%)(SRS3400)

计数器	分析谱线	计数率 kCPS	分辨率 %	计量规程要求	
				A 级	B 级
流光计数器	Cu $K \alpha$	69	16.16		
	Al $K \alpha$	45	35.7	≤40	≤45
闪烁计数器	Cu $K \alpha$	49	44.21	≤60	≤70



X射线荧光光谱仪的性能测试方法： 国家计量检定规程

■ X射线计数率

测量每一块晶体对某一个分析元素特征X射线计数率。A级要求大于仪器出厂指标值的90%。

■ 计数线性

X射线源电压一定，改变电流，绘制计数率对电流的曲线。

有助于了解该仪器可以设置的最高计数强度。

■ 仪器精密度

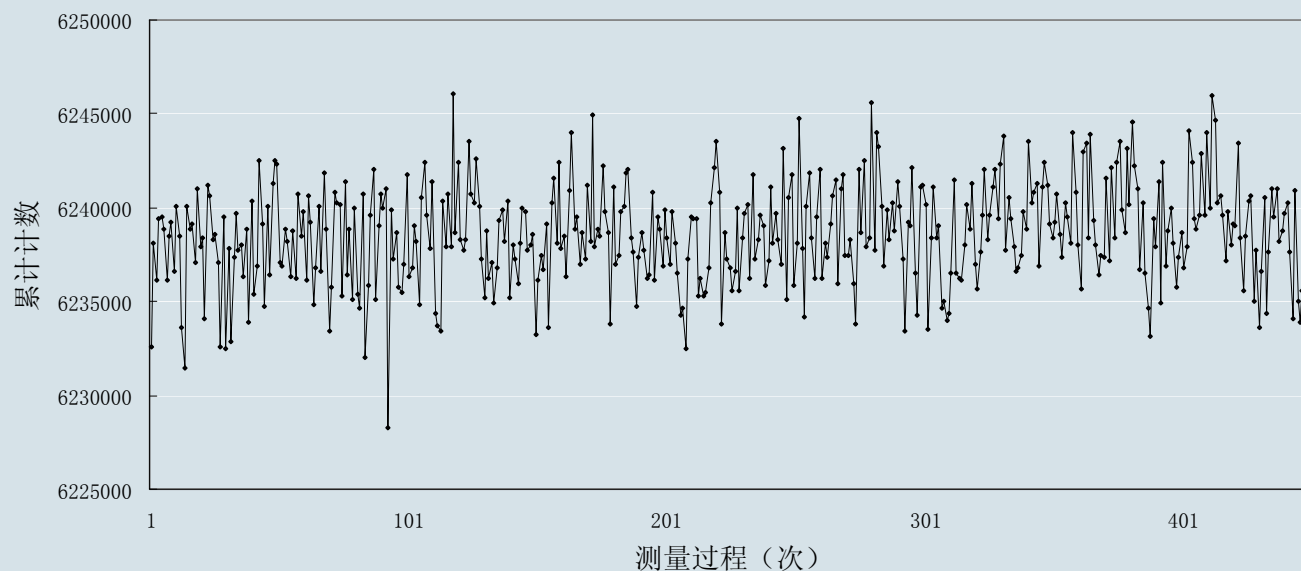
- 顺序式X射线荧光光谱仪，每一个测量过程都有许多部件在动作，精密度测试即测试这些部件的到位精密度。
- 连续测量20次，每次测量都改变机械设置条件，包括晶体、计数器、准直器、 2θ 角度、滤波片、衰减器和样品转台位置等，精密度以相对标准偏差RSD表示，要求 $RSD \leq 2.0/N^{1/2} \times 100\%$ 。

X射线荧光光谱仪的性能测试方法： 国家计量检定规程



■ 仪器稳定性

- 测量不锈钢样品的Cr $K\alpha$ 或Ni $K\alpha$ ，计数率高于100kCPS，计数时间40S，连续测量400次，稳定性的测试结果用相对极差RR表示，要求 $RR \leq (0.2 + 6/N^{1/2} \times 100) \%$ 。



长期稳定性试验结果



X射线荧光光谱分析的标准方法

- 国外
 - ISO(国际标准) , ASTM (美国材料标准) , JIS (日本工业标准) , DIN (德国标准)
- 国内
 - GB (国家标准)
 - GB/T 8925-1988 汽油中的铅 (参照ASTM)
 - GB/T 12690.5、7-1990 稀土金属及其氧化物
 - GB/T 14506.28-1993 硅酸盐中16个成份
 - GB/T 16597-1996 XRF分析通则
 - GB/T 19140-2003 水泥
 - GB/T 6730.62-2005 铁矿
 - GB/T 21114-2007 耐火材料

X射线荧光光谱分析方面的期刊

- 国外
 - X-ray Spectrometry

- 国内
 - 分析化学
 - 光谱学与光谱分析
 - 冶金分析
 - 岩矿测试
 - 光谱实验室
 - 分析试验室



X射线荧光光谱分析方面的会议与组织

- 有色分析情报网（二年一届的XRF分析会议）
- 冶金系统的分析情报网
- 全国XRF分析会议（二年一次，2002年第5届会议在西双版纳；2005年在九江，有众多国内外专家参加）
- 各仪器厂家的用户协会(二年一次，2008年在长江轮上)



Bruker AXS X射线荧光光谱仪的技术支持

应用及软件方面:

- Bruker AXS 公司的主页
 - www.bruker-axs.com (英文网页)
 - www.bruker-axs.cn (中文网页)
- 远程诊断技术
 - PC Anywhere
 - WEBEX
- E-mail: Spectra Mail, S4 Tools

硬件方面:

德国布鲁克AXS公司北京代表处的服务热线: **800-810-9066**

服务时间: 周一到周五, 9:00~17:30