

## 2.2 X 荧光分析

刘梓航<sup>\*</sup>, 黄润生<sup>†</sup>

南京大学 物理系, 南京 210093

**【摘要】** X 荧光分析是一种快速、无损、多元素同时测定的现代技术, 已广泛应用于材料科学、生物医学、地质研究、环境监测、天体物理、文物考古、刑事侦察、工业生产等诸多领域。例如可用 X 荧光分析技术研究: (1) 钢中碳含量与低碳钢的脆性转变温度的关系; (2) 千分之二的锰对铁镍合金薄膜磁电阻的严重影响; (3) 检测齿轮箱润滑油中各金属元素的含量, 在不拆卸机件的情况下, 分析飞行器部件磨损状况; (4) 分析大气中浮游尘、气溶胶、水源污染情况、食品中有害物。本次实验, 通过已知元素的定标, 获得了能量与道址的关系; 再通过实验获得的能量-道址关系, 对生活常见的样品进行了测定。

**【关键词】** X 荧光分析, XRF

### Experiments of Modern Physics in Nanjing University

Liu Zihang, Prof. Wu

Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China

**Abstract:** X-ray fluorescence analysis is a modern technology that is fast, non-destructive, and simultaneous determination of multiple elements. It has been widely used in materials science, biomedical, geological research, environmental monitoring, astrophysics, cultural relic archaeology, criminal investigation, industrial production, and many other fields. For example, X-ray fluorescence analysis technology can be used to study: (1) the relationship between carbon and flute content in steel and the brittle transition temperature of low-carbon steel; (2) The serious impact of 0.1% manganese on the magnetoresistance of iron nickel alloy thin films; (3) Detect the content of various metal elements in the lubricating oil of the gearbox, and analyze the wear condition of aircraft components without disassembling the components; (4) Analyze the pollution of airborne dust, aerosols, water sources, and harmful substances in food in the atmosphere. In this experiment, the relationship between energy and channel location was obtained through the calibration of known elements; The energy channel address relationship obtained through experiments was used to determine common samples in daily life.

**Key Words:** XRF

## 1 引言

### 1.1 实验目的

1、了解能量色散 X 荧光分析的原理、仪器构成和基本测量、分析方法;

## 2、研究物质对 X 射线的吸收原理。

### 1.2 实验原理

以一定能量的光子、电子、质子、粒子或其他离子轰击样品，将物质原子中的内壳层电子击出，产生电子空位，原子处于激发态。外壳层电子向内壳层跃迁，填补内壳层电子空位，同时释放出跃迁能量，原子回到基态。跃迁能量以特征 X 射线形式释放，或能量转移给另一个轨道电子，使该电子发射出来，即俄歇电子发射。另外还可能存在几率较低，主量子数相同，角量子数不同，亚壳层间电子的 Coster-Kronig 非辐射跃迁。测出特征 X 射线能谱，即可确定所测样品中元素种类和含量。

当原子中 K 层电子被击出后，L 层或 M 层的电子填补 K 层电子空位，同时一定几率发射特征 X 射线。L→K 产生的 X 射线叫  $K_{\alpha}$  系，L 层有三个子壳层，允许跃迁使  $K_{\alpha}$  系有两条谱线  $K_{\alpha_1}$  和  $K_{\alpha_2}$ 。M→K 产生的 X 射线叫  $K_{\beta}$  系，M 层有五个子壳层，允许跃迁使  $K_{\beta}$  有  $K_{\beta_1}, K_{\beta_2}, K_{\beta_3}$  三条谱线。当原子中 L 层电子被击出后，M 层电子跃迁产生的 X 射线叫 L 系。

X 荧光分析中激发 X 射线的方式一般有三种：(1) 用质子、 $\alpha$  粒子或其他离子激发；(2) 用电子激发；(3) 用 X 射线或低能  $\gamma$  射线激发。我们实验室采用 X 射线激发 (记为 XIX)，用放射性同位素作为激发源的 X 光管。

XIX 技术中，入射光子除与样品中原子发生光电作用产生内壳层空位外，还可以发生相干散射和非相干散射 (康普顿散射)，这些散射光子进入探测器，形成 XIX 分析中的散射本底。另外，样品中激发出的光电子又会产生韧致辐射，但这产生的本底比散射光子本底小得多，且能量也较低，一般在 3keV 以下。所以 XIX 能谱特征是：特征 X 射线峰叠加在散射光子峰之间的平坦的连续本底谱上。如图 1 能谱示意图所示。a 峰是相干散射光子峰，b 是康普顿散射光子峰，c 是特征 X 射线峰，d 是散射光子在探测器中的康普顿边缘。

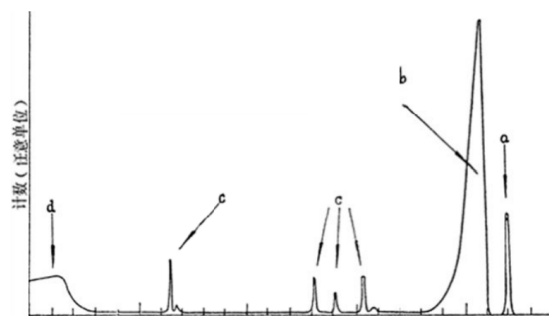


图 1 X 射线能谱图示意

轻便型仪器常用放射性同位素和 X 光管作激发源。X 光管是通过加热阴极 K 发出的热电子在阴、阳极间高压电场加速下，轰击阳极 A 产生 X 射线的。

测量特征 X 射线常用 Si(Li) 探测器，它的能量分辨率高，适用于多元素同时分析，也可选用 Ge(Li) 或高纯 Ge 探测器。

本次实验使用的是用正比计数管作探测器的 X 荧光分析系统，如图 1 所示。为防止探测系统中脉冲叠加，除适合选择放射源强度外，前置放大器和主放大器要有抗堆积措施。激发源为 X 光管，样品被激发出的特征 X 射线，由探测器进行检测。按入射光子的能量高低转换成相应幅度的电脉冲输出，这些电脉冲经过放大、成形等信号处理过程后，将其幅度变换成数字量进行技术分类，并输出到显示器上。

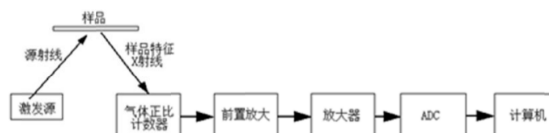


图 2 实验仪器连接顺序

## 2 实验内容

### 2.1 X 荧光分析仪的能量、效率刻度

仪器在实测样品前需要作能量和效率标定。常用的方法有两种：

1. 用标准 X 射线源进行校刻。即用一组射线能量和强度已知的源，探测器对其张一固定立体角，在固定时间内测出对应能量的 X 射线峰和计数，作出能量效率校正曲线。
2. 用标准样品进行校刻。可选一组特征 X 射线

峰相隔较远, 峰不重叠的元素, 制成一组样品, 在与测试样品相同的几何条件下, 测出各元素的特征 X 射线峰所在的道址和相应计数。由特征 X 射线能量数据表查出标样中各元素特征 X 射线的能量, 作出能量一道址曲线。

本实验采用的是第二种校刻方法。记录已知元素的道址并推测对应的线系, 记录数据如表一:

元素	道址	线系	特征 X 射线的能量 (KeV)
Ti	344	$K \alpha_1$	4.5
Mo	1322	$K \alpha_1$	17.47
Cu	610	$K \alpha_1$	8.04
Pb	795	$K \alpha_1$	10.55
Pb	956	$K \alpha_1$	12.61
Fe	483	$K \alpha_1$	6.4
Zn	659	$K \alpha_1$	8.63

表 1 元素道址及特征 X 射线能量

对表一中部分数据的确定说明:

1. Cu 的测定中, 为确定对应的谱线, 调节高压源至 10 KeV 左右时峰消失, 若是 L 线, 能量较低, 不可能出现消失的情况。调小电压导致的峰的消失的现象说明谱线能量对应的是  $K_{\alpha_1}$  线;
2. Pb 双峰: Pb 元素测定出现两个明显峰值, 由道址大小可确定其线系, 并与 Cu 对比后确定第一个峰对应 10.55KeV, 第二个峰对应 12.61KeV;
3. Fe、Zn 合金: 此合金有两个明显峰, 又因为相对原子质量 Z 与相同谱线能量成正比, 所以道址小的谱线是 Fe 元素的  $K_{\alpha_1}$  线, 道址大的谱线是 Zn 元素的  $K_{\alpha_1}$  线。

对表 1 数据进行拟合, 所得到的函数即为能量与道址的关系, 根据这个线性关系, 可以通过测得未知元素的道址, 来确定未知元素。

用 python 作图并进行线性拟合, 拟合直线数据如下:

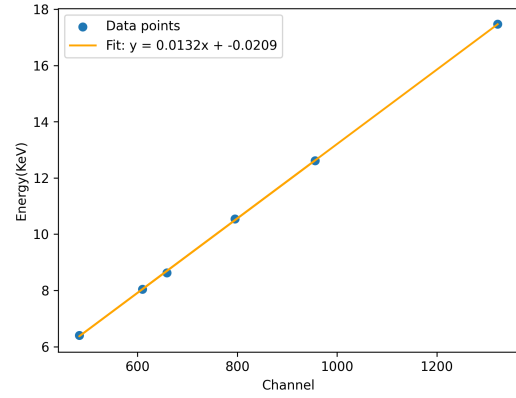


图 3 能量与道址线性关系拟合

拟合结果非常漂亮。

## 2.2 自选样品测定

能量-道址关系:

$$E = 0.0132 \times \text{Channel} - 0.0209 \text{ (keV)} \quad (1)$$

查阅相关资料, 发现莫塞莱定律:

$$Z = \frac{\sqrt{E}}{\sqrt{Rhc \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)}} + \sigma = 7.69 \times 10^8 \sqrt{E} + 1.37 \quad (2)$$

若在没有谱线能量表的情况下, 可根据公式2计算 Z, 推测未知元素, 但这个公式仅针对于  $K_{\alpha_1}$  线。

实验中测量了一些硬币、水杯盖和实验报告纸, 未知其中元素的, 得到的数据如下表:

对表 2 中实验数据分析:

1. 5 毛硬币: 5 毛硬币通常是由铜合金制成, 主要成分是铜 (Cu)。除了铜之外, 5 毛硬币可能还含有其他元素如铝 (Al)、镍 (Ni) 等。根据 X 荧光分析, 5 毛硬币可能含有氧 (O)、硫 (S)、钙 (Ca) 和铜 (Cu) 等元素。根据这些元素的存在, 可能含有的化合物为氧化铜 ( $\text{CuO}$ )、硫化铜 ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )、硫化钙 ( $\text{CaS}$ ) 等。这些化合物可能是 5 毛硬币中的成分或可能与硬币表面的氧化物有关。
2. 一元硬币: 一元硬币通常是由镍铜合金制成, 主要成分是镍 (Ni) 和铜 (Cu)。除了镍和铜之外, 一元硬币可能还含有其他元素如锌 (Zn)、锰 (Mn) 等。根据 X 荧光分析, 一元硬币可

样品	道址	能量 (KeV)	推测元素	实际成分
5 毛硬币	28	0.5244	O	主要材质为铜 (Cu)，可能含有氧化铜 (CuO)
	164	2.2806	S	
	274	3.7011	Ca	
	610	8.04	Cu	
一元硬币	152	2.1256	P	可能含有磷化镍 (Ni <sub>3</sub> P <sub>2</sub> )、硫化镍 (NiS) 和磷化镍 (Ni <sub>3</sub> P)
	245	3.3266	K	
	566	7.4718	Ni	
橡皮	275	3.7140	Ca	可能含有的化合物为氧化铜 (CuO)
	655	8.5818	Zn	
	473	6.2708	Fe	
硬盘盒	648	8.49	Zn	主要由锌 (Zn) 和铁 (Fe) 组成
	478	6.3354	Fe	

表 2 样品测定数据

能含有磷 (P)、钾 (K) 和镍 (Ni) 等元素。可能含有的化合物包括磷化镍 (Ni<sub>3</sub>P<sub>2</sub>)、硫化镍 (NiS) 和磷化镍 (Ni<sub>3</sub>P)。这些化合物可能是一元硬币中的成分或可能与硬币表面的氧化物有关。;

3. 橡皮：通常由橡胶制成，主要成分是聚异戊二烯。除了聚异戊二烯外，橡皮可能还含有其他添加剂和填料，如硫化剂、增塑剂、碳黑等。根据 X 荧光分析，橡皮可能含有钙 (Ca)、锌 (Zn) 和铁 (Fe) 等元素。可能含有的化合物包括氧化钙 (CaO)、氧化锌 (ZnO) 和氧化铁 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。这些化合物可能是橡皮中的成分或可能与橡皮表面的氧化物有关。

4. 硬盘盒：通常由金属材料制成，常见的材质包括铝合金、钢铁等。根据 X 荧光分析，硬盘盒含有锌 (Zn) 和铁 (Fe) 等元素，并且少有其他杂质，这个样品的分析结果与实际吻合得很好。

然而，对于靠的较近的一些元素，能感觉到误差较大，分析比较困难。这也是 X 荧光分析的缺点之一。

### 3 思考题与讨论

#### 3.1 测量样品与标准样品计数率相差很大，对测量有何影响

1. 对于样品组成元素种类定性分析：没有影响。样品中成分测量都是关于道址与能量的关系，与计数率无关，实验中只需要记录道址数。

2. 对于样品组成元素含量定量分析：有影响。如果要知道样品中各元素的含量，则需要精确地知道计数率，这样当测量样品与标准样品计数率相差很大时会影响测量精度。

对于我们本次的实验内容，没有影响。

#### 3.2 液体样品如何用 X 荧光分析测其成分

XRF 可以分析的样品的物理形态可以是：固体（粉末、块样）、液体（水、油、泥浆等），不分析气体。

液体样品的 3 种制样方法：

1. 液体杯直接测量：制作液体杯样品，精确称量样品后缓慢倒入液体杯中，封闭并标记样品信息，混匀样品确保均匀性，最后根据实验要求存储样品
2. 滤纸片法：如果仪器没有配置液体样品分析功能，可以采用滤纸片法来分析液体样品。将液体样品滴到有蜡环的定量滤纸上（蜡环可以将液体样品控制在合适的测量区域），然后在

红外灯下烘干。

3. 固化法：在液体样品中加入一定量的琼脂糖、明胶、果胶、琼脂等，加热溶解，倒入液体杯中，冷却后会形成凝胶状物质。然后在氦气模式下测量。

## 4 参考文献

1. 黄润生等，近代物理实验（第二版），南京大学出版社。
2. 黄润生，唐涛，高学奎等，X 荧光分析系列实验，物理实验，2003 年 05 期。