

x 射线荧光光谱分析开放实验指导书

X 射线荧光光谱法作为一种成熟的分析手段，已用于物质定性、半定量和定量分析。由于其制样简便（对于粉末压片法更是如此）、分析速度快、分析含量范围宽、重现性好以及准确度高等优点，X 射线荧光光谱法已广泛用于冶金、地质、建材、石油、生物、环境等领域，在科研和生产中发挥着巨大作用。

一、实验目的

1. 了解 x 射线荧光光谱法分析物质组成的理论基础；
2. 了解光谱仪的结构和性能以及技术的进展；
3. 了解使用 x 射线荧光光谱仪进行定性分析、定量分析的理论和方法。

二、实验原理

2.1 X 射线荧光光谱分析原理

X 射线荧光光谱的定量分析是通过将测得的特征 X 射线荧光光谱强度转换为浓度，也就是以一组标样中待测元素的强度和浓度值通过最小二乘法或作图法求得待测元素的强度和浓度的关系。在转换过程中它受四种因素的影响：

$$C_i = K_i I_i M_i S_i$$

式中：C 为待测元素的浓度，下标 i 是待测元素；K 为仪器校正因子；I 是测得的待测元素 X 射线荧光强度，经过背景、谱重叠和死时间校正后，获得的纯强度。为了获得精确的 K 和 I，需要对定量分析条件进行选择。M 用作元素间吸收增强效应校正。S 与样品的物理形态有关，如式样的均匀性、厚度、表面结构等。这些因素目前尚不能通过数学计算或实验予以消除，通常借助于式样制备，尽可能减少这些因素的影响。

在制定分析方法时，不仅要考虑上述 K、I、M、S 四种因素，尚需了解分析样品的一些必要的背景材料，如分析的要求：分析精度、准确度；分析样品的周期；分析的场所，如是在现场还是在中试室等。只有全面掌握这些信息，方可根据实际情况，选择适当的仪器，制定出相应的分析方法。

制定定量分析方法基本步骤：

(1)根据样品和标样的物理形态和对分析精确度与准确度的要求，决定采用何种制样方法。制样方法一经确认，应了解所确认的制样方法的制样误差，制样误差应小于分析方法对精度的要求；

(2)用标准样品选择分析条件，如 X 射线管压、管流、原级谱滤光片、晶体、脉冲高度分析器和测量时间等等；

(3)制定工作曲线；

(4)用标准样品验证分析方法可靠性及其分析数据的不确定度，以确认所制定分析方法的适用范围。

2.2 基体效应

在 X 射线荧光分析中存在着基体效应。就是指样品的化学组成和物理—化学状态的变化对待测分析元素的特征 X 射线强度所造成的影响，在 X 射线荧光分析中随着高度精密、

稳定仪器的出现和发展，基体效应已成为元素测定中分析误差的主要来源。

所谓基体效应，全面说来，是指样品的集体化学组成和物理—化学状态的变化，对分析线强度所造成的影响。样品的基本化学组成，通常指包括分析元素在内的主量元素；样品的物理-化学状态，则应包括固体粉末的粒度、样品表面的光洁度或粗糙度、样品的均匀性以及元素在样品中存在的化学态等。因此，基体效应大致可以分为两类：元素间吸收增强效应和物理-化学效应两类。

(1)、吸收与激发(增强)效应 包括：

- 1 原级入射线进入样品时所受的吸收效应；
- 2 荧光谱线出射时受样品的吸收或分析元素受样品中其他元素的激发效应；
- 3 第三级的激发效应。

以上各级吸收和激发效应，都随着样品基体化学组成的差异而发生变化。

(2)、其它物理-化学效应 包括：

- 1 样品的均匀性、粒度和表面效应；
- 2 化学态的变化对分析线强度的影响。

以上两类物理-化学效应，尤其是前者，时常也会给分析线强度的测量带来重大误差[19]。

2.3 制样方法的确定

X 射线荧光光谱测定的试样，其物理形态可以是固体（粉末、压片、块样）、薄样、液体等，但样品一般需要通过制样的步骤，以便得到一种表征样品的整体组分并可为仪器测试的试样。试样应具备一定的尺寸和厚度，表面平整，可放入一起专用的样品盒中，同时要求制样过程具有良好的重现性。

X 射线荧光光谱分析对标准样品的要求：(1) 待测元素的含量准确可靠，最好使用标准参考物质；(2) 标准样品的化学组成和物理性质与待测样品一致，如金属固体样品亦应使用金属固体标样；(3) 物理、化学性质稳定，便于长期保存和使用；(4) 具有多个含量不同的标准样品系列，标准样品的元素含量范围应包括样品中待测元素含量极大值和极小值。

样品的矿物效应、颗粒度及化学态等对分析结果的影响，仍需通过制样予以解决。从某种意义上讲，样品制备依然是约束 X 射线荧光光谱分析技术进一步发展的主要难题之一，从事 X 射线荧光光谱研究的工作者多年来为此付出了巨大的努力。

X 射线荧光光谱分析的试样制备方法主要有粉末压片法和玻璃熔融法。

粉末压片法的制样步骤大体为：研磨、干燥、混合、研磨、压片。干燥的目的是除去吸附水，提高制样的精度。一般样品需要在 105 ℃下烘干 2 小时以上。混合与研磨，样品经混合研磨可降低或消除不均匀效应，即使是纳米级粉末，也需经研磨克服其“团聚”现象。

粉末样品不存在固体样品的主要缺点。粉末样品很容易采用标准添加法、稀释法、低吸收稀释和高吸收稀释法、内标法和强度参考内标法。应用以上方法，可以处理吸收—增强效应，配制粉末标样也很容易。在各种应用中，粉末方法通常既方便又迅速。

粉末样品的主要缺点是：在研磨和压制成块的操作中，可能引进痕量杂质，尤其当粉末样品本身就是磨料时，这一现象更严重，很难保证松散粉末表面结构的重复性。

粉末样品最严重的问题还是粉末的颗粒度效应。粉末中某元素的谱线强度不仅决定于该元素的浓度，而且决定于它的粒度。在某一临界粒度以下，强度是恒定的。超过临界粒度后，强度随粒度的增大而减小。临界颗粒度随波长而变化，波长越短，临界颗粒度就越大。

玻璃熔融法的制样步骤大体为：原料称取、混合、加助熔剂和脱模剂、烘干、熔片、脱模。

不管是否直接把熔融产物用作分析样品，使用熔融法都有许多优点。可以消除成分、密度和粒度的不均匀性；便于使用标准添加法、标准稀释法和内标法；通过助熔剂，可减小甚至消除吸收—增强效应；便于添加高吸收稀释剂或添加某种有干扰作用的次要基体元素，以固定这种元素的浓度；标样的合成也比较容易。如果要把熔融体研碎并压制成块，由于熔融体的均匀性，只要把研磨至 200 目左右即可。用固化的熔融体作为样品，还有另一些好处：表面是光滑和均匀的；标样易于贮藏；耐辐射性能好，经初级线照射 20 小时样品未发现有明显变化。

其主要缺点是，因稀释和吸收，轻元素的分析线强度被大大减小了，痕量和次要组元的浓度也被大大减小了。在贮藏过程中会失去透明性，或由于应力作用会发生破裂。

2.4 熔剂的选择

制备玻璃熔片最常用的熔剂是四硼酸钠 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 和四硼酸锂 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)。对于轻元素，锂盐有较低的吸收系数，所以比钠盐好。因此本实验采用 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 作主要熔剂。但在用 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 熔融耐火材料标样、尤其是硅质耐火材料时，无论用多大的稀释比 1/5 或 1/10，样片不易脱模而且高硅样片表面有大小不等的晶斑。为了解决这个问题，从文献中得知，可加入偏硼酸锂助熔。可采用混合熔剂，如 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{LiBO}_2 = 2 : 1$ [23]，也有 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{LiBO}_2 = 1 : 2.2$ 或 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{LiBO}_2 = 2 : 3$ ，但 LiBO_2 必须是无水偏硼酸锂。经过比较，我们使用上海硅生科技开发服务部生产的 67 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : 33\text{LiBO}_2$ 无水高纯试剂。

2.5 X 射线荧光光谱法定量分析中分析参数的选择

现代顺序式波长色散 X 射线荧光光谱仪所提供的软件已具有智能化功能，当你选择要测定哪几个元素时，能自动给出相应的分析条件，这些条件具有通用性。然而在使用时必须依据具体试样和分析要求对所列条件进行处理，方可获得理想的结果。有关 X 射线管、原级谱滤光片、样杯面罩、准直器晶体和探测器的基本原理和适用范围，顺序式谱仪或顺序式谱仪和固定道相结合的谱仪，应根据具体样品及用户的分析要求，选择最佳的分析条件。

2.6 X 光管的高压和电流的选择

长期实践表明，在许多情况下不应采用满功率，而应取满功率的 0.7~0.9 倍，这有助于延长 X 射线管的寿命，但低功率 X 射线管如透射靶则可以满功率使用。此外，若测定多个元素，其管电压和管电流的选择也不能变化太多，通常只需设定两种，分别满足轻、重元素即可。这样有助于提高工作效率和仪器的稳定性。

2.7 角度和计数时间的确定

角度的选择取决于待测元素的所选的谱线和晶体，这两个条件一旦定下来，软件将提供 2θ 角值等。

1. 谱线的选择原则

谱线的选择大体遵循下述原则：

(1)通常选择 $K\alpha$ 、 $K\beta$ 、 $L\alpha$ 、 $L\beta$ 和 $M\alpha$ 等几条特征谱线，这些谱线系列中是强线。不过波长色散谱仪很少使用 $M\alpha$ 线，而能量色散谱仪则常用。

(2)选择何种谱线视试样和制样方法而异。不同的谱线在不同基体的透射厚度具有很大

差异，在进行定量分析时，应尽可能保证试样厚度达到无限厚。

(3)在可能的情况下，所选谱线应避免基体中其他元素的干扰。

2. 测量时间的确定

在 X 射线荧光光谱分析中，测定强度时的计数方法，通常分为定时法和定数法。测量时间是根据对计数统计误差的要求或对检出限的要求确定的，它是根据待测元素的含量而可变的。当净强度大于等于 $3\sqrt{2}$ 倍的背景强度计数标准差时测定时间延长，可以降低检测限。

3. 分光晶体的选择

晶体的选择原则：(1)分辨率好，以利于减少谱线；(2)衍射强度高；衍射后所得特征谱线的峰背比要大；最好不产生高次衍射线；晶体受湿度、温度影响小。

4. 探测器

波长色散谱仪常用探测器有三种：气流正比计数管、封闭式正比计数管和闪烁计数管。气流正比计数管和封闭式充 Xe 气的正比计数管常串联使用，这样可提高 Ti-Cu 的 K 系线和 LA-W 的 L 系线的灵敏度。闪烁探测器不与气流式正比计数管串联，而是装在气流式计数管旁边，缩短了它与晶体之间的距离达三倍，从而有效地提高了灵敏度。

2.8 X 射线荧光光谱法中的校正与结果评测

由于电子束和样品的作用是十分复杂的，所以 X 射线荧光光谱分析中不可避免地存在各种干扰[24]。为了获得较好的准确度和精确度（对于痕量元素还有检测限的要求），就不得不对测量结果进行校正。

对于玻璃熔片法，X 射线荧光光谱分析中存在的干扰因素主要来自于基体中其他元素的干扰，也就是所谓的基体效应。而基体效应中主要是元素间的吸收增强效应。

经过多年研究，背景校正已发展成如下方法：理论背景校正法、实测背景校正扣除法、康普顿散射校正法和经验公式校正法。在这些方法中，实测背景校正法效果最好，对上述两种背景均可进行校正，而理论背景校正法、康普顿散射校正法仅能校正原级谱在样品中的散射引起的背景，特别是理论背景的计算需要知道样品各组分含量，目前尚不能用于实际工作。

作为一种定量测试的方法，其结果是否能达到准确度要求是这种方法是否可行的评判标准之一。所谓准确度是测量值与公认的或可靠的已知“真值”的符合的程度[30]。常用的准确度的评价方法有：(1)使用标准物质评价分析方法的准确度；(2)从 Johnson 运用 K 因子方法演变而来的一种评价方法；(3)用 PH 模式算好的校正曲线后给出的 K 值进行评价[30]。

除了准确度外，对 X 射线荧光光谱法评定的另一个标准是方法的精密度。所谓精密度就是在尽可能一致的条件下多次重复测量之间相互符合的程度也就是该方法的重复性。

三、实验步骤

3.1 样品的制备

本实验所用样品为粉末样品，采用压片法来制备样品。

- 1、 在实验记录本上记录实验样品名称，送样人姓名，压力等信息。
- 2、 在垫板上擦拭干净面滴上几滴无水乙醇，再用干净的面纸擦拭干净。
- 3、 用同样的方法把药匙擦拭干净。

- 4、 在垫板上放上塑料环，再用药匙把样品放入塑料环内，样品加入量应溢出塑料环；如果样品量不够，应把样品平铺垫板表面，再在塑料环加入甲基纤维素等填充物填满塑料环。
- 5、 把样品塑料环和垫板一起放到压机上压实，所用压力一般用 10~40T，可应试样和分析条件而定。
- 6、 压实后在表面写上样品编号等信息。
- 7、 把样品装入罩杯中待测，样品背面朝上作为分析面（也就是没有写字的那一面作为分析面）。

3.2 分析程序的建立：

(1)进入分析程序界面——> 进入 WinXPF——> 选择 production/Analysis 选择 uniQuant ——> 点击 prepare Tasks——> 在打开的 select Analy Task 窗口中选择 UNKOWN ——>点击 Amend。

(2)在第一个 Cas.中输入仪器上对应试样口，第二个 unquant program 是默认的为-UQ，第三个 Name 输入送样人的姓名，第四个为试样自身的编号，第五个 UniQuant Identification 为对应的 X 荧光光谱仪内部编号，格式是 njob.XXX，然后点击 Append，再点击 Ok 在打开的 select Analy Task 中选择 Exit，最后点击 UniQuat 下拉菜单中的 Measure Intensities 就开始测量了。

（执笔人：陈悦）