

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

宋苏环 黄衍信 谢涛 张兰
(广西分析测试研究中心 南宁市 530022)

一、X-射线荧光分析仪 (XRF) 简介

X-射线荧光分析仪 (XRF) 是一种较新型的可以对多元素进行快速同时测定的仪器。在 X 射线激发下, 被测元素原子的内层电子发生能级跃迁而发出次级 X 射线 (即 X-荧光)。波长和能量是从不同的角度来观察描述 X 射线所采用的两个物理量。波长色散型 X 射线荧光光谱仪 (WD-XRF)。是用晶体分光而后由探测器接收经过衍射的特征 X 射线信号。如果分光晶体和探测器作同步运动, 不断地改变衍射角, 便可获得样品内各种元素所产生的特征 X 射线的波长及各个波长 X 射线的强度, 可以据此进行定性分析和定量分析。该种仪器产生于 50 年代, 由于可以对复杂体系进行多组分同时测定, 受到关注, 特别在地质部门, 先后配置了这种仪器, 分析速度显著提高, 起了重要作用。随着科学技术的进步, 在 60 年代初发明了半导体探测器以后, 对 X-荧光进行能谱分析成为可能。能量色散型 X 射线荧光光谱仪 (ED-XRF), 用 X 射线管产生原级 X 射线照射到样品上, 所产生的特征 X 射线 (荧光) 直接进入 Si (Li) 探测器, 便可以据此进行定性分析和定量分析。第一台 ED-XRF 是 1969 年问世的。近几年来, 由于商品 ED-XRF 仪器及计算机软件的发展, 功能完善, 应用领域拓宽, 其特点、优越性日益受到认识, 发展迅猛。

二、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 仪的区别

虽然波长色散型 (ED-XRF) X 射线荧光光谱仪与能量色散型 (ED-XRF) X 射线荧光光谱仪同属于 X 射线荧光分析仪, 它们产生信号的方法相同, 最后得到的波谱或能谱也极为相似, 但由

于采集数据的方式不同, WD-XRF (波谱) 与 WD-XRF (能谱) 在原理和仪器结构上有所不同, 功能也有区别。

(一) 原理区别

X-射线荧光光谱法, 是用 X-射线管发出的初级线束辐照样品, 激发各化学元素发出二次谱线 (X-荧光)。波长色散型荧光光谱仪 (WD-XRF) 是用分光晶体将荧光光束色散后, 测定各种元素的特征 X-射线波长和强度, 从而测定各元素的含量。而能量色散型荧光光谱仪 (ED-XRF) 是借助高分辨率敏感半导体检测器与多道分析器将未色散的 X-射线荧光按光子能量分离 X-射线光谱线, 根据各元素能量的高低来测定各元素的量。由于原理不同, 故仪器结构也不同。

(二) 结构区别

波长色散型荧光光谱仪 (WD-XRF), 一般由光源 (X-射线管)、样品室、分光晶体和检测系统等组成。为了准确测量衍射光束与入射光束的夹角, 分光晶体安装在一个精密的测角仪上, 还需要一庞大而精密并复杂的机械运动装置。由于晶体的衍射, 造成强度的损失, 要求作为光源的 X 射线管的功率要大, 一般为 2~3 千瓦。但 X 射线管的效率极低, 只有 1% 的电功率转化为 X 射线辐射功率, 大部分电能均转化为热能产生高温, 所以 X 射线管需要专门的冷却装置 (水冷或油冷), 因此波谱仪的价格往往比能谱仪高。

能量色散型荧光光谱仪 (ED-XRF), 一般由光源 (X-射线管)、样品室和检测系统等组成, 与波长色散型荧光光谱仪的区别在于它不用分光晶体。由于这一特点, 使能量色散型荧光光谱仪具有如下的优点:

① 仪器结构简单, 省略了晶体的精密运动装置, 也无需精确调整。还避免了晶体衍射所造成的强度损失。光源使用的 X 射线管功率低, 一般在 100W 以下, 不需要昂贵的高压发生器和冷却系统, 空气冷却即可, 节省电力。

②能量色散形荧光光仪的光源、样品、检测器彼此靠得很近, X射线的利用率很高, 不需光学聚集, 在累积整个光谱时, 对样品位置变化不象波长色散型荧光光仪那样敏感, 对样品形状也无特殊要求。

③在能量色散谱仪中, 样品发出的全部特征 X射线光子同时进入探测器, 这就奠定了使用多道分析器和荧光屏同时累积和显示全部能谱(包括背景)的基础, 也能清楚地表明背景和干扰线。因此, 半导体检测器 X射线光谱仪能比晶体 X射线光谱仪快而方便地完成定性分析工作。

④能量色散法的一个附带优点是测量整个分析线脉冲高度分布的积分程度, 而不是峰顶强度。因此, 减小了化学状态引起的分析线波长的漂移影响。由于同时累积还减小了仪器的漂移影响, 提高净计数的统计精度, 可迅速而方便地用各种方法处理光谱。同时累积观察和测量所有元素, 而不是按特定谱线分析特定元素。因此, 减小了偶然错误判断某元素的可能性。

(三) 功能区别

考虑到各种情况, 能量色散型荧光仪和波长色散型荧光仪的检测限基本相同。但在短波(高能光子)范围内能量色散的分辨率好些, 在长波(低能光子)范围内, 波长色散的分辨率好些。就定性分析而言, 总的来说还是能量色散法好, 又快又方便。就定量分析而言, 在分析多种元素时能量色散优于单道晶体谱仪。就测量个别分析元素而言, 波长色散好些。如果分析的元素事先不知道, 用能量色散较好, 而分析元素已知则用多道晶体色散仪好。对易受放射性损伤的样品, 如液体、有机物(可能发生辐射分解)、玻璃品、工艺品(可能发生退色)等, 用能量色散型荧光仪分析特别有利。能量色散型荧光仪很适于动态系统的研究。如在催化、腐蚀、老化、磨损、改性和能量转换等与表面化学过程有关的研究。

总之, 能量色散型荧光和波长色散型荧光这两种仪器, 各有各优点和不足, 它们只能互补, 而不能替代。

三、WD-XRF 与 ED-XRF 的简明比较

项目	波长色散型	能量色散型
原理	X 荧光经晶体分光, 在不同衍射角测量不同元素的特征线	X 荧光直接进入探测器, 经电子学系统处理得到不同元素(不同能量)的 X 荧光能谱
结构	为满足全波段需要, 配置多块晶体, 根据单道扫描和多道同时测定的需要, 设置扫描机构和若干固定通道	无扫描机构, 只用一个检测器和多道脉冲分析器, 结构简单得多, 无转动件, 可靠性高
X-光管	高功率, 要高容量冷却系统, 管寿命短	低功率, 不需冷却水, 管寿命水
检测器	正比计数器, 和 λ 、晶体、检测器有关	Si (Li), 用 LN 冷却
灵敏度	$\mu\text{g/g}$ 级	轻基体 $\mu\text{g/g}$ 级, 其它 $10\sim 10^2\mu\text{g/g}$ 级
准确度	取决于标样	取决于标样
精密度	很好	低浓度时不如 WD
系统稳定性	需作周期性漂移校正, 定期作工作曲线	好, 工作曲线可长时间使用
方便性	一般	好
分析速度	单道慢, 多道快	快
人员要求	较高	一般
样品表面	要求平坦	要求不高
价格	\$ 18-45 万/台 (其中单道扫描 \$ 18-25 万/台)	\$ 6-11 万/台 (其中较小型的 \$ 6-7 万/台)
测定元素范围	$Z\geq 5$, B-U	$Z\geq 11$, Na-U, 特殊薄窗时可 $Z\geq 8$, O-U