

ANCOREN



RAY FLUORESCENCE

X 射线荧光光谱元素定量分析

XRF 定量分析

X 射线荧光光谱仪 (XRF) 是用于元素定量分析的仪器, 广泛应用于钢铁、水泥、石油化工、环境保护、有色冶炼、材料、科研等各个领域, 其在制样方便、无损、快速等方面优于其它分析方法, 但其在定量精度和样品适应范围等方面一直存在挑战。

当前 XRF 广泛应用的领域往往具备三个特点: 一是样品基体相对稳定; 二是分析元素种类有限, 往往针对样品中几个元素分析; 三是存在一系列的标准样品或容易制备定值样品。上述特点, 正是基于 XRF 定量分析的基本需求。通常 X 射线荧光光谱分析, 会采用多元回归法, 通过对标准样品的各个元素的荧光强度与含量建立数学模型, 得到校准曲线, 用于对未知样品中元素含量进行定量分析。然而, 即使有一系列标准样品用于建立校准曲线, 对未知样品的定量分析精度也受到与标准样品基体一致性、元素之间含量关系、样品制备是否达到标准样品物理状态等情况的影响。

综合来讲, XRF 定量精度受到如下方面的影响:

• 样品制备

XRF 样品制备简单, 但并非无需样品处理, XRF 对样品中元素分布均匀性、样品颗粒度、样品表面光滑度、表面粉尘、矿物效应等有要求, 这些方面都会不同程度影响分析精度, 使用者可以通过相关的样品制备方法消除或者改善这些影响, 譬如: 研磨、压片、抛光、熔片等方法都是 XRF 通常采用的样品制备方法。

• 定量模型

XRF 定量模型的建立要充分考虑标准样品的选择、基体的匹配、校正算法的建立、目标样品的适用性等, 这些方面都会影响到定量精度, 往往这些方面需要分析工作者有丰富的经验。

• 样品适应性

即使建立可靠的定量模型，但对目标样品适应性也非一劳永逸，也要充分考虑目标样品的物理形态、元素含量范围、基体与标准样品一致性等条件，这些条件与建立定量模型采用的标准样品不一致，会一定程度造成定量误差。

• 质量控制

在分析目标样品过程中，采用其它实验室分析方法进行定量精度的控制是必要的，不同分析方法存在偏差是必然的，当偏差较大时，应进一步充分验证两种分析方法的精度，目标是提升 XRF 定量精度。

经验系数法

XRF 元素定量分析要解决两个问题：

- 1) 不同的元素激发和探测效率不同，有的元素很容易激发和检测，有的元素很难激发和检测，那么强度和含量的关系大不相同。
- 2) X 射线荧光光谱分析中一个重要的难点是解决元素之间的吸收增强效应的问题。

最简单的方法当然是采用标准样品，通过检测标准样品的荧光强度，在荧光强度和含量之间通过最优化算法（线性或非线性最小二乘回归或其它最优化算法），建立数学模型。采用建立的数学模型对未知样品进行定量分析，通常称之为经验系数法。

经验系数法不可避免的问题是离不开标准样品，如果存在元素之间的吸收增强效应，为了通过最优化算法得到元素之间互相的影响系数，需要的标准样品的个数会更多。即使有足够多的合格标准样品（通常是比较难的），得到的数学模型的适用范围也会受限，通常不能超出标样涵盖的范围。之所以多数 X 射线荧光分析仪分析的元素种类有限，部分原因在于找不到标准样品，没有标准样品的元素，即使硬件上是可分析的，定量精度也无法得到保证。

所以，通常经验系数法适用于样品基体相对稳定、元素种类有限，且具备系列标准样品的情况，一旦上述情况变得复杂，经验系数法定量精度就受到挑战，从而，经验系数法限制了 XRF 定量精度和应用范围。

理论影响系数法

对多数类型的样品，总有一些 XRF 无法探测到的元素（H-F）存在，往往这些超轻元素在样品中占有一定的浓度，是样品中基体组成部分，而其它元素的峰强度与基体组成直接相关，X 射线荧光分析数据处理技术与基体校正数学模型的研究是该领域的重点，这一领域研究主要围绕着基本参数法和理论影响系数法展开。

理论影响系数法也称为理论 α 系数法，其在利用基本参数方程推导基础上，选取特定浓度范围的标准样品或定值样品，建立二元或三元体系，应用一定的数学模型建立元素间的理论校正系数，具备了标样需求少、适用范围宽、准确度提升等优点。已经建立的理论影响系数在随着样品组成的变化而改变，需要实时适应这种变化的计算方法或计算机程序。

在某些具备一定条件的基础上建立的理论影响系数法模型，毫无疑问提升了定量精度和适应范围。其与基本参数法的区别有哪些呢？研究表明理论影响系数法均可以由基本参数模型推导得来，理论影响系数法关注的是特定样品类型特定元素范围的推导和适应性，其在固定的 XRF 硬件体系下，借助少量标准样品建立理论影响系数模型，并非自动适应和实时计算，也就是其不是通过探测器采集谱与计算谱拟合程序自动调整理论影响系数。从而，理论影响系数法距离 XRF 无标定量相差甚远。

基本参数法

针对经验系数法对标准样品的严重依赖和适用性窄得问题，基本参数法（FP）越来越受到重视。

基本参数法是对 X 射线的产生、滤波、X 射线与物质的作用、探测器的各种效应，根据已经掌握的数据库和物理理论进行计算，将计算谱与实测的谱，进行对比，通过迭代过程不断逼近真实含量。以迭代的收敛的结果，作为定量结果。因此基本参数法大大降低了对标准样品的依赖，其目标是进行无标定量分析。

一句话，基本参数法将 X 射线荧光光谱整个物理学过程，采用基本参数库和一系列数学模型进行描述，利用计算机软件技术，实现快速实时计算与迭代，直接得到样品中元素种类和含量。众所周知，绝大多数分析仪器是采用物理学原理实现化学物质的分析，对物质的定性和定量均需要标准物质建立仪器信号强度（或类别）与标准物质含量（或类别）之间的关系曲线，进而实现对目标样品的定性定量分析。而 X 射线荧光光谱领域借助基本参数法以及一些列数学模型，通过物理学明确的理论计算，不借助标准物质即可得到目标样品中元素成分和含量，可谓是分析仪器中一个奇迹的存在！

当然，对基本参数法的研究是 XRF 领域的一个重点，其解决了对大量标准物质的依赖，拓宽了样品适应性，提升 XRF 定量精度。各厂商以及研究机构的基本参数法的完整性以及数学模型先进性，计算机程序的实现，存在差异，从而无标定量计算结果同样存在精度上的差异。基本参数法任有一定的发展和进步的空间！

原创声明：本文除注明引用之外属于安科慧生（Ancoren）公司原创，若有转发和引用，必须注明出处，否则可能涉及侵权行为！

更详细技术信息，请咨询安科慧生工作人员！