

X-荧光分析测量仪器

广州瑞发有限公司

电话: (020)8761.7399

地址: 先烈中路 100 号大院省测试所办公楼

邮编: 510070



XRF-933 型 X 荧光分析仪、XRF-934 型测厚仪是广州瑞发有限公司最新推出的荧光仪。它具有现场、快速、无损、对环境不产生污染、日常消耗极低等特点。

- 可以用于液体、粉末及固体样品的成分分析；
- 可以测定纸张、薄膜、涂层、镀层厚度；
- 仪器可以做成在线自动测量系统，安装在生产流程中，不间断地监测生产过程中的有关参数。

主要指标和性能：

- 能量分辨率好于 17%（Fe-55 源）；
- 双脉冲时间小于 5 微秒；
- 稳定性好，可以连续运行；

检出限和灵敏度：对于成分分析，可测元素为周期表内从磷到铀的各个元素。不同元素有各自的检出限和灵敏度，从 0.5%--0.005%；

对厚度测定，0.2 微米，相对误差 0.5—10%；

- 适用环境温度范围 0—50°C。

相对测量：使用荧光测量有关参数是相对测量，即工作中需要一系列已知样品作为参照，对仪器进行“刻度”，把仪器测到的有关数据换算成待测参数。

统计涨落：射线强度自身具有统计性。在工作中应根据质量控制要求，确定合理的测量时间。

仪器原理

荧光仪主体由三部分组成。探头、主机、PC 计算机和接口。

探头的作用是把源照射试样后，产生的对应各元素的特征射线换成脉冲信号输出，脉冲信号的幅度与射线能量成正比。

主机的作用是把探头输出的各种幅度脉冲信号加以“分类”分别输出。

PC 计算机和接口的作用是控制仪器工作。通过接口提供主机的阈电压；记录主机输出的分类信号。通过编写的各种程序达到测量分析目的。

一 探头

探头由低能光子源、正比计数器、前置电荷灵敏放大器 and 外壳组成。探头是仪器能量分辨率的主要来源，由正比计数器所决定。本仪器的能量分辨率好于 17%（对 Fe—55 的 5.9Kev 射线）。探头信号和高、低压电源通过电缆与主机相连接。

使用时，必需先将电缆把探头与主机连接好以后，才能开机。否则将损坏探头中的主要元件。探头需放置在平稳的台面上；附近不能有强脉冲电磁场，环境应干燥；否则仪器会工作不正常，甚至不能工作。

二、 主机

主机由脉冲线性放大器、脉冲幅度分析器、自稳电路及高、低压转换电路组成，它们装置在机箱里。

脉冲线性放大器。对从探头送来的各种幅度信号加以线性放大，放大倍数从 90—250 倍可调，其积分非线性系数好于 1%，最大输出信号约 10 伏。与自稳电路配合使用，使待测能量射线能

较好的为仪器所测量。仪器生产、调试中已调节好，对使用 Pu—238 光子源所能激发的各元素射线都能为仪器所测到（射线能量从 3.0keV 到 18keV）。一般不要自行调节。

脉冲幅度分析器。本仪器有三个独立的脉冲幅度分析器，即可以同时测量三种能量范围的射线强度。每个分析器有两个阈电压(E1E2 E3 E4 E5 E6),由接口提供.三个双八位 DAC 芯片,数字从 0 到 255,对应电压值 0 到 8.5 伏.三种能量范围的幅度在 E1 E2 之间 E3E4 和 E5 E6 之间.此六个阈电压的选择确定,应根据用户的工作内容决定.在分析器送往计算机接口的 I1 I2 I3 三个强度,都各自经过 16 分频后输出.即计算机显示的三道读数都除过 16,在做统计计算时，原始数据为读数乘以 16。

自稳电路。由于实际存在的环境影响，仪器会发生漂移、变化.因此需对仪器进行自动稳谱.所谓自动稳谱是用一个合适的单元素试样(如 Fe)，它的能量是一定的（6.40keV），长时期工作中要求保持 Fe 的谱线峰位保持在阈值为 96 处（也可以是其他数只值）。自动稳谱是把单元素 Fe 试样放好后，运行自稳程序。几分钟后 Fe 峰位被强制“拉”到 96 处。此时相应的其它元素峰位也都拉到相应的确定位置。

自动稳谱作用是有限度的。当工作中特殊需要对谱峰作较大改变时，则需调节放大器的放大倍数以满足要求。

主机所用市电、交流 220 伏应相对稳定，不能与大设备共用一条电源线，一般应经质量良好的交流稳压器供电。

三、PC 计算机及接口

PC 计算机最少需要有一个软盘驱动器，以放置系统软件、应用程序和存储数据。无其它特殊要求，市场上的 PC 到 486 都能使用。

接口的功能是提供六个阈电压，三个计数道，每道最大计容量 65535，一个自稳电路开关 K1，一个备用开关 K2（可供自动换样使用）。其基本应用程序为：20 分钟稳谱程序，条件稳谱程序，谱线测量程序，长时间稳定性及漂移程序，日常测量程序。

探 头 主 机

使用

一、 仪器检验

检验目的：检查仪器是否工作正常。了解仪器性能，确定合理的工作条件。

检验内容：长时间稳定性检验；长时间漂移检验；谱线测量检验；分布检验；环境温度影响；其他。

长时间稳定性检验

长时间稳定性检验实测数据见附录 1 至 8 页。测量对象都是钢板（Fe）每次测量时间分别为 15 秒、30 秒、60 秒、120 秒，总测量时间为八小时。统观四组数据，可以得到仪器长时间稳定性是良好的。原始数据的跳动，反映了射线强度测量自身的统计性质。经计算整理统计列表如下：

表中 TT（秒）为每次测量的时间，I3 为各自 100 次测量的平均值；0.1%为测量数据在 $I3 \pm 0.001$ 区间的数目（可以理解为

用该测量时间测量样品时，测量精度 < 0.1% 的概率。0.3% 为精度在 0.3% 以内的概率。……

对此，可以得到测量时间的长短决定测量结果的精度。实际工作中应根据质量监控要求，选用合适的测量时间。

对仪器长时间稳定性的要求，往往还包含另一方面——重现性。所谓重现性是指：在各种条件不改变的情况下，对同一试样测量时，长年累月应不改变（只有统计性涨落）。实际工作中是用一个不改变的参考标样，每日每时进行检验来了解仪器的重现性。本所生产的仪器有自动稳定装置。每次开机预热自稳后测量参考标样应保持同一数值。当测量的数据明显发生变化时，应查找原因。检查时应首先检查环境有无变化，如温度、湿度、市电及附近有无强脉冲电磁场（电焊）等。

2、长时间漂移检验

长时间漂移检验与长时间稳定性检验的差别在一个关闭自稳门、一个是打开自稳门。漂移检验原始数据见附表 9—14 页，分析表中的数据可以得到在环境变化不大的条件下，不存在漂移。

3、谱线测量

谱线测量的目的是为了选择合理的工作阈压 E1—E6。附表附图 15—24 所列出的是 Fe、Fe、Zn、Sn、Pb 的测量结果。这些谱线测量都是在开机、预热自稳后进行的。自稳用的钢板（Fe），把 Fe 峰稳定在 100 附近。

比较这些谱线图可以得到以下结论。

元素周期表中各元素的谱峰位置是一定的，它们的特征射线的能量对应于峰位置。

Sn、Pb 在元素周期表中排在较后面。这次测量的是它们的 L

系谱线。效率很低，即灵敏度很低(通常应改用其它源和探测器测量 Sn、Pb)。

Fe、Zn 的谱线有部分重叠，是由于本探测器的能量分辨率完全分开所致。在这种情况下，要合理选择各自的阈压。

4、分布检验

由于射线强度自身是统计性的，检验仪器是否正常工作的一种办法，是在短时间内，各种条件都不改变时，所测数据应符合正态分布，正态分布的理论值为： I 在 $I \pm I$ 范围内的几率为 68%， I 在 $I \pm 2I$ 范围内的几率为 95%， I 在 $I \pm 3I$ 范围内的几率为 99.7%。实测结果见附表 25、26。

二、应用简介

使用荧光仪于矿山，对生产过程中的原、精、尾矿监测，及冶炼厂炉前分析已有不少文章加以介绍；是成熟的应用实例只要适当考虑并解决基体效应影响，都能得到良好效果。不多加叙述。

合金分析—铅锡合金

从元素的 K 系、L 系特征射线表中可以查到 Pb、Sn 的特征射线能量。Pb 的 L 系射线能量为 10.549、10.448……，Sn 的 L 系射线能量为 3.444、3.435、…。开机、预热、自稳后；测量 Pb 的微分谱，测量 Sn 的微分谱，测量 PbSn 合金的微分谱；研究分析 Pb、Sn 的谱线图，确定进行试样分析时 Pb 道的阈值（设为 E5、E6）Sn 道阈值（设为 E1、E2），根据合金谱线测量考虑以 Pb（或是 Sn）作为自稳用，此时 E5、E6 为自稳运行时 Pb 的全峰，自稳时的六个阈值分别为 E1=E5、E2=E6、E3=E5（自稳用其它元素同样可以。如用 Fe 只是在发生温度变化漂移时，可能会产生系统误差，

此时可以用标准参考试样进行校正)。仪器的长时间稳定性检验、…都可以相应进行。

对准备好的已知试样做高精度测量;把分析测量的数据,选用合适的分析模型(计算关系公式)用回归分析确定计算公式中的各项系数。通过对未知样的平行分析(当然也可以用其它已知样)检查选用的模型是否合理。

特别强调的是系列已知样的数量应足够多, Pb、Sn 含量的变化应足够大。

2、镀层厚度测定—钢板镀锌

钢板镀锌的主要元素是 Fe 和 Zn, 且 Zn 是镀在 Fe 的表面。此时测量对象是 Fe 和 Zn 的 K 系射线。Fe 的射线将为 Zn 层吸收而减弱, Zn 做为薄层其厚度与 Zn 射线强度成正比(这些都是粗略而言), 其它工作与合金分析相似。

同样需强调的是已知样的镀层厚度变化需足够大。另外, 当基板钢材是另一种牌号时, 应注意计算公式的系数将发生变化, 需另作已知样测量以确定新的系数。

涂层厚度测定—钢板涂防锈漆

钢板涂防锈漆与钢板镀层相同, 漆是喷涂在钢板表面, 不同处是防锈漆主体为有机化合物, 一般不含重元素(即或有也是微量元素, 不能为本荧光仪所准确测量)。所以通过测量 Fe 元素的特征射线强度被涂层吸收的减弱程度变化来确定其厚度。通过实测工作, 选择合适的工作条件后, 钢板涂层厚度与所测强度的工作曲线见附图 27。

纸张、薄膜厚度测量。

对纸张、薄膜厚度测量, 探头结构需进行改造。附图 28 是对

聚脂薄膜的测定结果。图中横坐标为厚度，纵坐标是相对强度
测量的已知厚度薄膜为 8（出厂价格）

同样对金属适用。