

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。