

基于 XRF 的无机非金属材料元素快速定量分析方法

段超越 任 钰 刘秋凤

河南安钢周口钢铁有限责任公司 河南 周口 466000

摘 要: XRF技术通过激发样品原子内层电子产生特征X射线荧光实现元素分析。该技术分能量色散型与波长色散型两类,各有优势。无机非金属材料XRF定量分析面临基体效应、轻元素检测灵敏度低、样品制备标准化等挑战,需针对性解决。构建定量分析方法体系,要做好定性分析、建立定量模型并评估不确定度。方法验证需进行精密度与准确度测试、检测限与定量限测定,还要开展方法比对,明确其在无机非金属材料分析中的适用范围。

关键词: XRF技术;无机非金属材料;快速定量分析

引言:无机非金属材料在诸多领域应用关键,其元素成分精准分析意义重大。XRF技术作为非破坏性、快速多元素检测的重要手段,在无机非金属材料分析中应用广泛。然而,该技术在定量分析时面临诸多挑战,如基体效应影响结果准确性、轻元素检测灵敏度低、样品制备缺乏标准化等。为解决这些问题,需构建完善的XRF定量分析方法体系,并开展方法验证与性能评价。本文将深入探讨XRF技术原理、仪器特点,分析定量分析挑战与解决方案,构建方法体系并进行验证评价。

1 XRF技术概述

1.1 XRF技术原理

高能X射线照射样品表面时,会与样品原子发生相互作用,激发原子内层轨道电子脱离原子形成空穴,原子处于不稳定的激发态,外层轨道电子会自发跃迁填补内层空穴,这一跃迁过程会以光子形式释放出特征能量,即特征X射线荧光。不同元素的原子结构存在固有差异,其外层电子跃迁对应的特征能量也具有唯一性,这为元素的定性识别提供了核心依据。莫塞莱定律揭示了特征X射线荧光的频率与原子序数之间的内在关联,成为基于XRF技术进行元素定性分析的基础逻辑,可通过特征射线的频率对应关系明确元素种类。布拉格定律则聚焦于特征X射线的衍射特性,通过衍射现象对特征射线进行分离与识别,进一步支撑定性分析的准确性。比尔朗伯定律在定量分析环节发挥关键修正作用,当特征X射线荧光穿过样品介质时,会被样品部分吸收,导致检测到的射线强度低于实际发射强度,该定律可量化分析样品吸收效应对射线强度的影响程度,通过对吸收效应进行精准修正,消除其对元素含量测定结果的干扰,保障定量分析的可靠性。

1.2 XRF仪器分类与特点

XRF仪器主要分为能量色散型与波长色散型两类,两类仪器在技术特性与应用适配性上存在显著差异。能

量色散型仪器以能量分辨探测器为核心部件,可直接同步检测所有特征X射线荧光的能量信息,无需借助分光系统对射线进行波长分离,因此具备分析速度快的核心优势,能够在短时间内完成多元素的快速检测。该类型仪器对样品的形态限制较小,粉末块状液体等多种形态的样品均可直接或经简单处理后进行检测,样品制备流程简便且耗时短。波长色散型仪器则配备独立的分光系统,可将不同波长的特征X射线荧光逐一分离后进行检测,其分光系统与高分辨率探测器的配合,使其具备更高的能量分辨能力,能够有效区分能量相近的特征射线,在轻元素分析领域表现出显著优势,可实现对原子序数较小元素的精准检测^[1]。两类仪器的核心组件均围绕性能优化进行设计,X射线管作为射线激发源,其发射效率与稳定性直接影响射线的强度与纯度,优化管靶材材质与激发参数可提升射线激发效率;探测器负责接收特征X射线荧光,优化探测器的灵敏度与响应速度可提高信号检测的精度;波长色散型仪器的分光系统则通过优化衍射晶体的材质与晶格参数,提升射线分光的分辨率与准确性,共同保障仪器整体的分析性能。

2 无机非金属材料XRF定量分析的挑战与解决方案

2.1 基体效应校正

基体效应是无机非金属材料XRF定量分析中影响结果准确性的核心制约因素,其核心表现为吸收与增强双重效应的叠加作用。在成分复杂的无机非金属材料基体中,各类元素之间存在紧密的相互作用,当特征X射线荧光在基体内部传播时,会被其他元素产生的光电吸收作用导致强度衰减,同时部分元素被高能X射线激发后,会产生次生辐射,这种次生辐射会间接增强另一元素的荧光发射效率,两种作用相互影响、叠加,直接造成荧光强度失真,破坏了荧光强度与元素含量之间的固有线性对应关系,最终导致元素含量测定结果出现明显偏差。

针对这一核心问题,常用的校正方法包括经验系数法、基本参数法和标准加入法。经验系数法通过大量实测数据构建经验数学模型,对基体效应进行针对性修正,操作流程简便且耗时较短,但对基体组成的复杂性适配能力有限,仅适用于组成相对单一且稳定的样品;基本参数法依托元素的基本物理参数、X射线相互作用截面及仪器自身特性,从理论层面计算并扣除基体效应的影响,无需依赖大量标准样品,适用范围更为广泛,但计算过程复杂,对仪器参数的精度要求极高;标准加入法通过向待测样品中加入已知量的待测元素,有效消除基体匹配不当带来的干扰,适用于基体组成不明的样品,但会显著增加样品处理步骤与分析成本,且对加入量的控制精度要求极为严苛。

2.2 轻元素检测优化

轻元素检测是无机非金属材料XRF定量分析中的突出技术难点,其检测灵敏度普遍偏低,核心制约因素集中在空气吸收干扰与特征X射线能量微弱两个方面。轻元素的特征X射线能量处于低能级区间,在常规大气环境中传播时,极易与空气中的气体成分发生相互作用并被其吸收,导致抵达探测器的特征X射线强度大幅损耗,难以形成清晰可识别的检测信号,影响检测的有效性。轻元素自身的特征X射线能量本身较为微弱,激发效率远低于重元素,且其信号强度与检测背景噪声的差值极小,极易被背景噪声掩盖,进一步降低了检测的灵敏度与识别精度,无法实现轻元素的精准定量^[2]。为突破这一技术瓶颈,需采取针对性的改进策略,采用真空或氦气检测模式,可彻底置换检测环境中的空气,从根本上消除空气对低能量特征X射线的吸收干扰,显著提升射线传输效率与信号强度;运用单波长色散技术,可精准聚焦轻元素的特征X射线信号,有效分离背景噪声,提高激发效率与信号分辨率;设计专用的轻元素探测器,优化探测器的响应特性与灵敏度,增强对低能量特征X射线的捕获能力,有效抑制背景干扰,从而实现轻元素的精准定量检测。

2.3 样品制备标准化

样品制备标准化是保障无机非金属材料XRF定量分析结果可靠性与重复性的基础前提,直接影响后续分析结果的准确性,针对不同形态的样品制定严谨、规范的处理流程。对于固体样品,先进行研磨处理,确保粒度达到规定要求,以此有效减小颗粒效应与基体不均匀性对分析结果的干扰,保证样品具有均匀的致密度与组成。研磨完成后,可通过压片或熔融制样两种方式完成制备,粘结剂的选择需严格结合样品特性,确保其与样品充分相容、不引入待测元素干扰,且化学性质稳定,能够保障

制样质量与后续检测的准确性。对于粉末样品,除常规研磨外,针对易吸潮或易氧化的样品,应在干燥或惰性气体保护环境下进行破碎与贮存,以防止样品发生物理或化学性质变化^[3]。在压片或熔融过程中,严格控制称样量、稀释比及助熔剂种类,确保熔融玻璃片或压片的均匀性与代表性,尤其对于含有轻元素的样品,应优先选用熔融法以消除矿物效应和粒度效应的影响。对于特殊样品,若其有机物或含碳量较高,则必须进行前处理,通常是在规定温度下灼烧成灰,以彻底去除有机物对X射线的吸收与散射干扰。灼烧后的残渣需再次研磨均匀,并根据残渣量选择压片或熔融法进行制备,确保最终分析结果的准确性与重复性。

3 XRF定量分析方法体系构建

3.1 定性分析基础

特征峰识别是XRF定性分析的核心环节,具体流程依托能量色散或波长色散技术实现谱线分离。能量色散型仪器直接探测特征X射线的能量信息,波长色散型仪器则通过衍射晶体将不同波长的特征射线分离,随后结合莫塞莱定律确立特征能量与元素原子序数的对应关系,从而明确待测样品中所含元素的种类。在实际分析过程中,谱线干扰问题普遍存在,需通过系统性方法进行排除。首先采用背景扣除技术,消除散射背景与连续谱对特征峰的干扰;针对能量或波长相近的重叠峰,运用重叠峰解叠算法对信号进行分解与识别;同时实施多元素联合标定,综合考虑不同元素特征峰间的相互影响,确保定性识别结果的准确性与唯一性,为后续定量分析奠定可靠基础。

3.2 定量模型建立

校准曲线法是XRF定量分析的基础方法,其核心原理为利用一系列已知浓度的标准样品,测定其特征X射线荧光强度,通过统计分析建立荧光强度与元素浓度之间的对应关系模型。为保障模型可靠性,需采用合适的曲线拟合优化策略,对数据进行回归分析与误差修正,提升曲线的拟合度与预测精度。无标样定量分析即FP法,无需依赖标准样品,其分析逻辑基于元素的基本物理参数与理论模型,计算特征X射线的荧光产额,并结合仪器实验参数对基体效应进行修正,实现对元素含量的定量计算。为兼顾两种方法的优势,应对复杂基体样品的分析需求,可构建混合校正模型,融合校准曲线法的实用性与FP法的广适性,通过算法优化实现两者的优势互补,有效提升复杂基体样品定量分析的准确性与适应性^[4]。

3.3 不确定度评估

XRF定量分析的不确定度来源于多个环节,需进行全

面识别与系统控制。主要误差来源包括仪器漂移, 长期运行导致仪器性能波动影响检测稳定性; 样品非均匀性, 样品组成或粒度分布不均造成分析结果重复性差; 以及环境干扰, 如震动、温度波动等环境因素引起的信号不稳定。针对上述误差, 需制定针对性控制措施, 定期使用质控样品对仪器进行校准, 维持仪器处于最佳工作状态; 优化测量参数, 合理调整激发源的电压、电流及选用合适的滤光片, 提升信号质量; 实施背景扣除与死时间修正, 消除仪器自身与环境带来的干扰信号。在此基础上, 建立不确定度传递模型, 通过数学方法量化分析各环节误差对最终结果的影响权重, 明确不确定度的主要贡献因子, 从而实现对分析结果不确定度的准确评估与有效管控。

4 方法验证与性能评价

4.1 精密度与准确度测试

精密度与准确度是评价XRF定量分析方法可靠性的核心指标, 需通过针对性实验进行测试。精密度测试采用重复性实验设计, 选取同一样品进行连续多次测量, 通过计算测量结果的相对标准偏差, 量化分析方法的重复性与稳定性, 相对标准偏差越小, 说明方法精密度越高。准确度验证则通过加标回收实验开展, 向已知成分的样品中添加一定量的标准物质, 经过相同分析流程后计算回收率, 回收率越接近合理范围, 表明方法的准确度越高, 可有效验证分析结果的真实性, 确保方法能够准确测定样品中目标元素的含量。

4.2 检测限与定量限测定

检测限与定量限是衡量XRF分析方法灵敏度的关键参数, 需依据相关定义与原则进行测定。检测限的确定通过空白样品多次测量实现, 通过分析空白样品的测量结果, 结合相关判定标准确定检测限, 代表方法能够检测到的目标元素最低含量^[5]。定量限则基于信噪比相关原则确定, 确保定量分析结果具有足够的可靠性与准确性。分析检测限与定量限和仪器性能、样品基体之间的关联, 仪器性能越优良, 样品基体越简单, 检测限与定量限越

低, 方法灵敏度越高。

4.3 方法比对

方法比对是验证XRF定量分析方法可靠性的重要手段, 通过将XRF方法与其他独立分析技术的检测结果进行对比, 分析两者的一致性, 若结果偏差在合理范围内, 则可证明XRF方法的可靠性与有效性。同时, 需明确XRF方法在无机非金属材料分析中的适用范围, 梳理该方法的优势元素与局限性元素, 优势元素具备检测速度快、准确性高的特点, 而局限性元素则因自身特性或仪器限制, 检测效果不佳, 为实际分析中的方法选择提供依据。

结束语: 综上所述, XRF技术在无机非金属材料分析中优势显著, 但也面临基体效应校正、轻元素检测优化、样品制备标准化等挑战。通过构建完善的定量分析方法体系, 涵盖定性分析、定量模型建立及不确定度评估等环节, 并开展精密度、准确度、检测限等性能评价与方法比对, 可有效提升分析结果的可靠性与准确性。未来, 随着技术的持续进步, XRF技术有望在无机非金属材料分析领域发挥更大作用, 为相关行业的质量控制与研发创新提供更有力的技术支撑。

参考文献:

- [1]李唐虎,甘婷婷,赵南京,等.基于WPS-GMM的土壤XRF光谱重叠峰解析方法研究[J].光谱学与光谱分析,2025,45(10):2737-2746.
- [2]程惠珠,杨婉琪,李福生,等.面向XRF的竞争性自适应重加权算法和粒子群优化的支持向量机定量分析研究[J].光谱学与光谱分析,2023,43(12):3742-3746.
- [3]张航瑜,王夏青,黄平安,等.XRF岩芯连续扫描结果的可靠性评估及校正:以青海湖沉积为例[J].海洋地质与第四纪地质,2024,44(4):200-211.
- [4]苏明跃,杨丽飞,杨金坤,等.单波长激发-能量色散X射线荧光光谱法测定萤石中氟含量[J].中国无机分析化学,2026,16(1):126-135.
- [5]游思亮,刘向前,席庆,等.基于X射线荧光光谱分析水稻籽粒离子组[J].植物营养与肥料学报,2024,30(8):1621-1629.