

X射线荧光光谱技术的发展及应用

肖若男¹, 张立春^{1,*}, 吕弋²

¹ 四川大学化学学院, 成都 610064

² 四川大学分析测试中心, 成都 610064

摘要: X射线荧光(XRF)光谱技术是一种常见的仪器分析技术, 被誉为物质鉴定与研究的“魔法眼镜”。X射线荧光光谱仪具有精确度高、元素分析范围广、非破坏性等特点, 在食品分析、环境监测和工业测试等领域都具有较为广泛的应用。本文主要介绍了X射线荧光技术的发展历程、基本原理以及仪器分类, 并总结了该技术在食品分析、文物考古、快速成像等方面的应用。

关键词: X射线荧光; X射线荧光光谱仪; 多元素分析

中图分类号: G64; O6

The Development and Application of X-ray Fluorescence Spectroscopy

Ruonan Xiao¹, Lichun Zhang^{1,*}, Yi Lv²

¹ College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China.

² Analytical & Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610064, China.

Abstract: X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy is a widely used instrumental analysis technique, often referred to as the “magic glasses” for material identification and research. XRF spectrometers are characterized by their high accuracy, broad elemental analysis range, and non-destructive nature, making them widely applicable in fields such as food analysis, environmental monitoring, and industrial testing. This paper provides an overview of the development history, fundamental principles, and classification of XRF instruments, while also summarizing its applications in areas such as food analysis, archaeological relic studies, and rapid imaging.

Key Words: X-ray fluorescence; X-ray fluorescence spectrometer; Multi-element analysis

1 引言

X射线是由高能电子的减速运动或原子内层轨道电子跃迁产生的短波电磁辐射^[1], 其波长范围为0.001–10 nm。当X射线照射物质时, 它会发生衍射、吸收和散射现象, 还会产生次级X射线, 即X射线荧光(X-ray fluorescence, XRF), 而照射物质的X射线叫做初级X射线。1948年第一台波长色散型X荧光光谱仪(WD-XRF)问世, 1969年第一台能量色散型X射线荧光光谱仪(ED-XRF)问世, 1996年TAKEDA^[2]使用同步光源进行了X射线荧光计算机断层成像(XFCT)的实验。自此以后, 随着计算技术和材料学等科学技术的发展, X射线荧光光谱仪在算法创新、检测器改进、应用拓展等方面都取得了显著成就, 大大提高了光谱仪的性能和精度。图1展示了自1895年伦琴发现X射线到2020年, X射线荧光光谱及光谱仪的发展历程。目前, X射线荧光光谱技术因其仪器操作简单、精确度高、分析速

收稿: 2024-04-15; 录用: 2024-09-13; 网络发表: 2024-10-30

*通讯作者, Email: zhanglichun@scu.edu.cn

基金资助: 四川大学高等教育教学改革工程(第十期)研究项目(SCU10062); 四川大学研究生教育教学改革研究项目(GSSCU2021097)

度快、具有非破坏性，以及可以同时检测多种元素等多个特点，已经广泛用于矿物、金属、食品、电池、农业等多种领域，它正日益发挥出更大的作用，不仅助力经济建设，也为改善人类生活提供了强有力的支持。

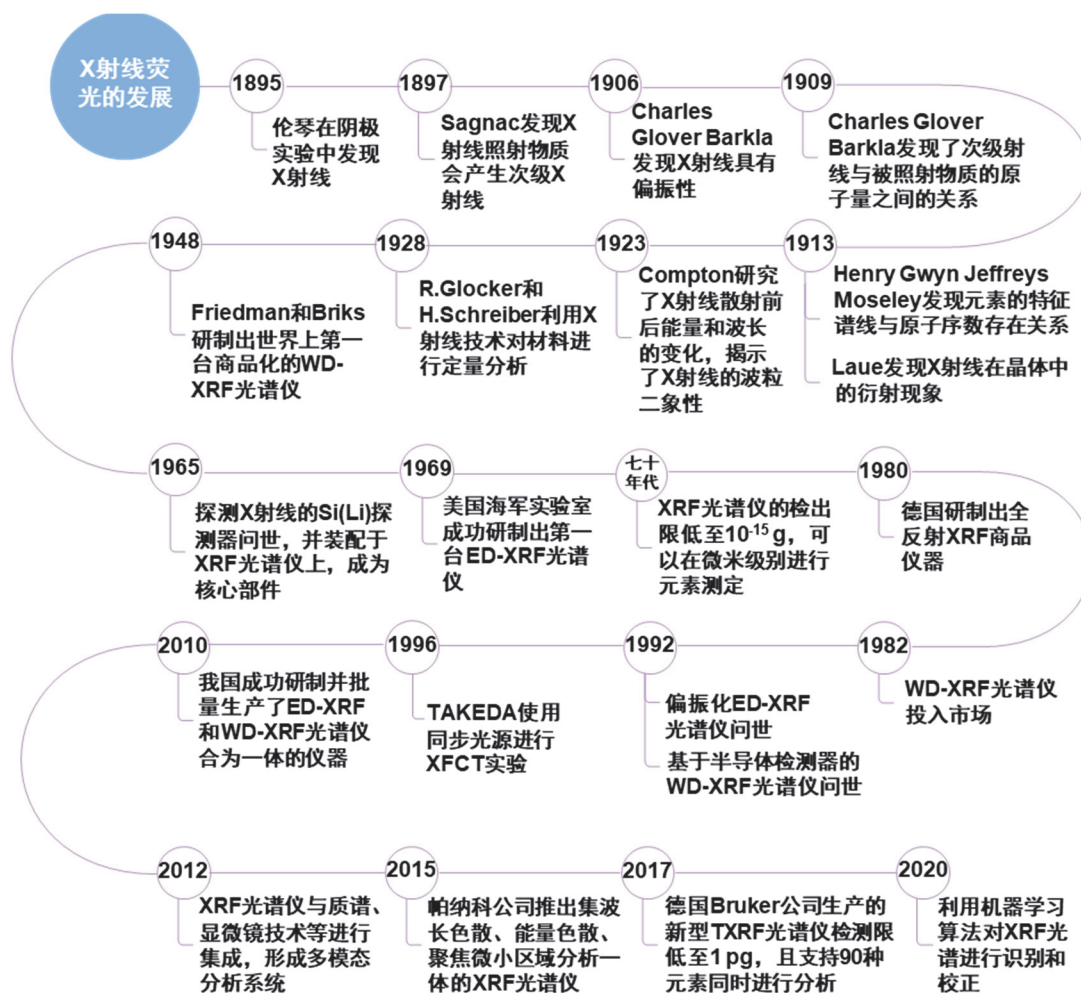


图1 X射线荧光光谱及光谱仪的发展历程时间轴

2 X射线荧光光谱技术的基本原理

2.1 X射线的发射

当X射线轰击金属靶时，电子在一次或多次碰撞中逐渐耗尽所有能量，由于数量众多，且碰撞的方式随机，因此会产生一系列拥有不同波长的连续X射线，即连续X射线谱。此外，当那些高速的带电粒子(比如质子、电子或是各种离子)或是高能的光子(比如X射线或 γ 射线)冲击样品中的原子时，它们会把自己的部分能量传递给原子，这些能量就像是激发了原子内部的魔法，让内层能级上的电子跳跃到外层的高能轨道上，留下了一个个空穴。而那些在能量较高的外层轨道上的电子会迅速填补这些空缺，同时释放出多余的能量，这些能量就以X射线光子的形式被释放出来，其大小恰好等于电子跃迁时的能级差。这种具有特定能量和波长的辐射，我们称之为特征X射线。图2A就展示了这种特征X射线产生的过程：当空穴产生在K层，产生的激发为K系激发，从L层到K层的电子跃迁产生的射线叫 K_{α} 射线，从M层到K层的电子跃迁产生的射线叫 K_{β} 射线，从N层到K层的电子跃迁产生的射线叫 K_{γ} 射线，以此类推。

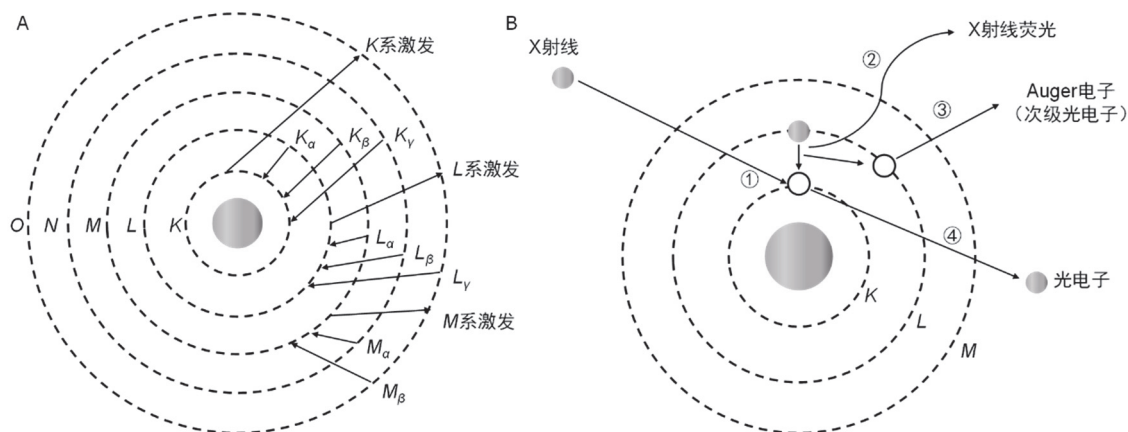


图2 特征X射线和X射线荧光的产生机理示意图

(A) K、L和M特征X射线的产生过程；(B) X射线激发电子弛豫过程

2.2 X射线荧光的发射

X射线荧光的产生原理与特征X射线颇为相似，不过它是用X射线来激发的。因此，X射线荧光只包含特征谱线，没有连续谱线。图2B就像是一个小剧场，上演着X射线激发电子弛豫的精彩过程。这场戏码包含以下几个关键步骤：

首先，当入射X射线这个“魔法光线”照向样品，样品里的原子就像是被施了魔法，K层的电子被激发、电离，留下了一个空轨道，就像舞台上留下了一个空位(图2B①)。

紧接着，L层的电子跃迁过来填补这个空位，就像是一个舞者跃上舞台中央，释放出能量，这个能量恰好就是K层和L层之间的能级差，于是产生了 K_{α} 射线，也就是X射线荧光(图2B②)。

但同时，L层电子跃迁产生的能量也可能会传递给其他电子。有的电子获得了足够的能量，脱离了原子，我们称之为俄歇(Auger)电子(图2B③)。在这个过程中，K层被电离的电子被称为光电子(图2B④)，而俄歇电子被称为次级光电子，产生俄歇电子的过程被称为俄歇效应。要想让这场戏码上演，入射X射线的能量必须足够大，能够超越样品中原子内层电子的能量。X射线荧光的产生和俄歇效应之间存在微妙的竞争关系，当X射线激发大量的原子，部分原子会发出X射线荧光，部分则会产生俄歇电子，发出荧光的概率就用荧光产额(ω)来表示，那么Auger电子的荧光产额则为 $1-\omega$ 。

3 X射线荧光光谱仪的基本构造及分类

XRF光谱仪的构造主要包括激发光源、分光系统、检测系统、数据处理系统、控制系统和辅助系统等。根据分光原理不同，可以将XRF光谱仪分为波长色散型(Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence, WD-XRF)和能量色散型(Energy Dispersive X-ray Fluorescence, ED-XRF)两类；根据激发条件的不同，可以分为全反射X射线荧光光谱仪(Total Reflection X-Ray Fluorescence, TXRF)、同步辐射X射线荧光光谱仪(Synchrotron X-Ray Fluorescence, SR-XRF)和微束X射线荧光光谱仪(μ -probe X-Ray Fluorescence, μ -XRF)等。下面对WD-XRF和ED-XRF这两种光谱仪分别进行简单介绍。

3.1 波长色散型X射线荧光光谱仪

波长色散型X射线荧光光谱仪主要由X射线光源、分光晶体、检测器以及分析系统组成。X射线光源，就像是这台机器的“心脏”，负责产生初级X射线。而分光晶体可以把目标波长的X射线荧光挑选出来。当样品被激发后，产生的次级X射线投射到分光晶体的晶面上。这个分光晶体可灵活转动，在每个不同的布拉格角位置，它都能测量出不同波长的X射线，从而进行元素的定性分析。检测器就像是一个“翻译”，把X射线光信号转化成电信号。这些电信号经过分析器的解读，再通过计算机处理，就可得到被测元素的含量。在这个过程中，X射线荧光以一个可控的角度(θ)进入晶体，之

后，测角仪就会扫描这个角度，从而得到X射线荧光光谱^[3]。图3就是这台WD-XRF光谱仪的工作结构示意图，看上去就像是一台精密的仪器在默默工作，为我们揭示物质的奥秘。

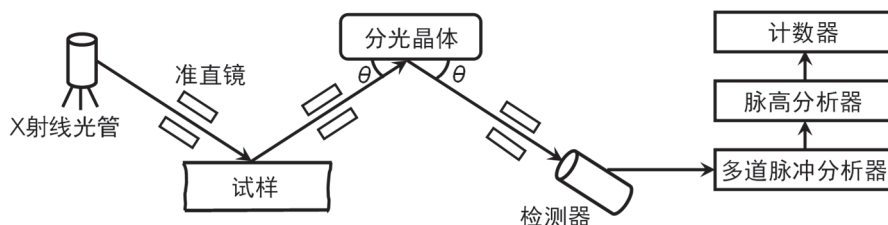


图3 WD-XRF光谱仪的工作结构示意图

3.2 能量色散型X射线荧光光谱仪

能量色散型X射线荧光光谱仪，没有波长色散型那么复杂，主要由激发光源、检测器和分析系统这几个部分组成。激发光源发出初级X射线，直接打在试样上，试样就会发出次级X射线。这些次级X射线被高分辨的半导体检测器接收到，它就像是一个细心的观察者，把接收到的信息传递给分析系统。分析系统能对不同能量的信号进行分析，最后绘制出一张强度随能量分布的能谱图。这张图就像是试样的“身份证”，能告诉我们试样里有哪些元素。ED-XRF光谱仪是利用X射线荧光的能量不同，由半导体探测器本身的能量分辨本领来分辨检测到的X射线，不需要使用分光晶体，因此ED-XRF光谱仪更加轻便灵活，灵敏度也更高，可以一次性测定样品中几乎所有的元素，非常适合现场实时分析。图4展示了ED-XRF光谱仪的工作结构示意图。



图4 ED-XRF光谱仪的工作结构示意图

4 X射线荧光光谱技术的定性、定量分析依据

4.1 定性分析

X射线荧光本质上就是特征X射线，是每种元素独有的特征谱线。莫塞莱从铝到金的38种元素的特征K和L谱线中推导出谱线频率 f 的平方根与原子序数 Z 成线性关系，即莫塞莱定律^[4]：

$$\sqrt{f} = k_1 \cdot (Z - k_2)$$

其中， k_1 和 k_2 是和谱线类型相关的常数。莫塞莱定律揭示了元素的特征X射线与其原子序数的关系，说明每种元素都有自己的“特征荧光”，这也成为XRF光谱法定性分析的依据。通过测量每种元素的特征X射线荧光即可完成元素的识别分析。目前，除了轻元素外，绝大多数的特征X射线均已精确测定，并且已经汇编成 2θ -谱线表，可以实时对照。

4.2 定量分析

当X射线照射样品的瞬间会发生一系列复杂的反应，通过研究检测器收集到的XRF强度与元素的含量之间的关系，发现XRF的强度与浓度成正比，可以用下面的公式表示：

$$I_i = \frac{K \cdot I_0}{\mu_m} \cdot C_i$$

其中， I_i 为待测物质中 i 元素的荧光强度， I_0 为基底强度， C_i 为该元素的浓度， K 为与仪器相关的常数， μ_m 为总质量系数，也是一个常数。因此，对于特征的分析物， $K I_0 / \mu_m$ 是一个定值，就可以建立

标准曲线方程来对未知物进行分析。在进行定量分析时,会产生一些来自样品的误差,主要有基体效应、粒度效应、颗粒干扰等。下面简单地介绍这三种干扰及其解决方法。

(1) 基体效应。这里的基体是指除了待测元素外分析物中的主量元素,基体效应就是指样品的基本化学组成和物理化学状态的变化对谱线强度的影响,一般表现为吸收和激发效应,从而导致XRF强度的减小和增大。克服基体效应可以用轻元素来稀释、制成薄膜样品或者采用内标法。

(2) 粒度效应。顾名思义,粒度效应就是指样品的颗粒度大小会影响XRF的强度。样品的颗粒越细,照射到的面积就越大,得到的XRF强度也就越高;此外,样品表面粗糙不均匀也对荧光强度有所影响。因此,在测试前要将待测物样品研磨,尽量研磨得细且均匀,而对块状物质的表面则进行抛光。

(3) 谱线干扰。同一衍射级次或不同衍射级次的不同谱线之间会产生干扰,可以选择无干扰的谱线进行分析、降低电压、选择合适的检测器或者在分析晶体和检测器间放置滤光片以滤出干扰谱线等方法来减少谱线干扰。

5 X射线荧光光谱技术的应用

X射线荧光光谱法可以同时测定原子序数大于5以上的所有元素,被广泛应用于食品、土壤、合金、矿物、新能源、国防等多个领域。

5.1 在食品检测中的应用

从农田到餐桌,安全营养的食品对每个人来说都很重要,食品安全问题已经越来越引起人们的重视,简单、快速的食品污染的检测方法也逐渐被开发出来。而随着食品调查的要求越来越高,就需要提供快速、多元素和准确的结果来获得食品生产中的健康安全情况,这也对传统的分析方法提出了挑战。便携式XRF光谱仪提供多元素分析,并且在食品生产过程中也可以进行实时分析,来避免食品受到金属污染物的威胁^[5]。早在2003年,Perring等^[6]就利用ED-XRF光谱仪测定了牛奶样品中的一系列元素,包括P、S、Cl、K、Ca、Fe、Zn等,并结合电感耦合等离子体发射光谱法和电位计来校准ED-XRF光谱仪,从而实现元素的准确定量分析,展现了该技术在乳制品质量控制分析上的应用潜力。之后,McCarthy等^[7]也采用ED-XRF光谱仪对脱脂奶粉进行检测,定量分析了奶粉中的五种主要乳矿物质,即Na、Mg、K、P和Ca。各种乳制品样品制备策略和定量程序简单,易于实施,使XRF光谱分析方法成为乳制品行业日常分析的良好工具。除了乳制品,Farrugia等^[8]基于XRF光谱法对特级初榨橄榄油和种子油进行元素分析,不仅能够定量样品中的重金属元素浓度,而且可以区分橄榄油的产地。在我国最新的出口食品行业标准检测方法SN/T 5643《出口食品中化学污染物的快速检测方法》中,XRF光谱法被确定为检测蔬菜、水果、肉类、乳品、水产品 and 粮谷类食品中As、Cd、Hg、Pb等重金属元素的标准方法。

5.2 在环境监测中的应用

环境污染是全球迫切关注的问题,对生态系统和人类健康构成重大威胁。目前我国对污水排放和处理要求严格,电感耦合等离子体发射光谱法等常规检测方法操作复杂且成本高,彭永臻课题组^[9]利用TXRF光谱仪测定了生活污水中Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Sn、Sb和Pb共11种元素,无需昂贵的实验耗材以及复杂的操作步骤,能够快速监测各种场所中的污水水质。图5展示了模拟污水样品的TXRF图谱,可以看出Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn和As元素以K峰为主,而Cd、Sn、Sb和Pb元素以L峰为主,且Mn、Fe、Co、Ni、Cu和Zn元素分离效果较好,说明TXRF光谱法可以对这6种元素进行快速准确的测量。颗粒物(PM),其中包括悬浮在空气中的微小固体或液体颗粒,也是造成环境污染问题的一个显著因素。颗粒物是一种多样化的混合物,且在空间和时间上不断发生变化,其成分主要有常见的硝酸盐、硫酸盐、有机化合物、生物化合物以及金属,因此对颗粒物的分析就显得尤为复杂且重要。Samek等^[10]在2005年就采用全反射X射线荧光技术对气溶胶进行检测,在逐级浸出后对颗粒物中的K、Ca、Fe、Zn、Pb元素的形态进行分析,了解它们的迁移性能,并确定它们对艺

艺术品表面是否产生危害,从而有助于文物和艺术品的保护。Fomba等^[11]也利用TXRF光谱仪对环境颗粒物样品进行分析,其中包含Ca、K、Zn、Fe、As、Se、V、Sr、Mn和Sb等多种元素,As和Se的检出限低至0.3和0.8 ng·cm⁻²,表明了TXRF是测定细颗粒物和粗颗粒物以及其中元素浓度的有用和补充工具。

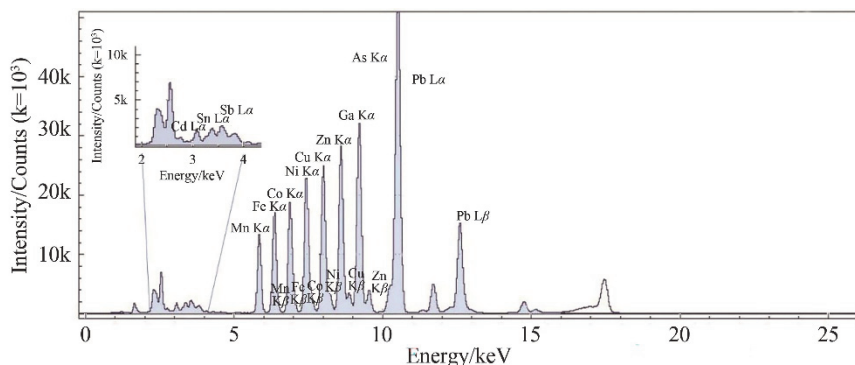


图5 各金属离子混合样的典型TXRF图谱

XRF作为一种多元素分析和无损分析的光谱技术,可以提供环境污染物的多种信息,可以定性和定量测定其主要元素和痕量元素。XRF光谱仪的便携性、多功能性、绿色环保和低成本的特点,使其成为环境分析中的一种强有力的工具。

5.3 在法医领域中的应用

现场便携式X射线荧光光谱仪(FP-XRF)具有快速、非破坏性和原位分析的特性,在法医学领域也逐渐发展和流行起来^[12]。McGarry等^[13]用手持式XRF光谱仪对不同燃烧程度的骨骼样本进行分析,并结合判别函数对未燃烧和燃烧后的样本进行元素分析,成功区分了5个个体的骨骼碎片,在实际应用中可以将烧伤温度缩短到很窄的范围内,便于伤情的鉴定等。除了一般的现场残留物,如玻璃、化妆品、油漆、纸币等物质的分析外,XRF光谱技术还可以用来检测枪击残留物。Zuzanna等^[14]提出可以通过扫描电子显微镜与能量色散X射线光谱法(SEM-EDX)相结合,来同时提供枪弹残留物的外观及其元素含量的信息,可以较为精准地定量检测Pb、Te或Ba等痕量元素。

5.4 在文物考古中的应用

便携式X射线荧光光谱仪因其体积小、易于操作,可以用于检测一些不可移动的物体或者普通光谱仪难以进入的地方,如考古遗址等。便携式XRF光谱仪结合了一个小型的激发光源以及多通道分析仪,能够同时进行元素的定性和定量检测。Michałowski等^[15]利用便携式的ED-XRF光谱仪对两个遗址中发现的陶瓷碎片样品进行分析,发现这组前罗马铁器时代陶器的化学成分具有相似性,其中Al、Si、Ti等元素的含量差异较小,但As、Co、Ta等元素含量差异较大,因此通过非侵入方法利用XRF光谱仪可以对考古文物进行区分。胡文兵课题组^[16]使用手持式XRF光谱仪鉴定唐代血经主要元素成分,检测字迹中Hg元素和Fe元素的相对含量。除了对考古文物进行分析外,还有一些研究者对考古遗址中的土壤进行检测。Paulette等^[17]对古代金属加工遗址的土壤进行污染物的测定,他们利用便携式XRF光谱仪对不同地理位置的62个土壤样本进行扫描,对Cu、Mn、V、Zn、Pb、Ca、Fe、K、Rb、Sr、Ti、Zr、As和Cd等元素进行了原位分析,其中所有Pb元素水平都超过了标准值,部分地区存在V、Mn、Cu和Zn元素的超标情况。所以,便携式的XRF光谱仪非常适用于考古领域中的现场实时元素分析。

5.5 在荧光成像中的应用

20世纪X射线荧光成像方法就已经得到了实质性的改进,当时主要应用于放射性同位素和几何构型的研究。目前,无论是装置、检测方法,还是应用范围,都取得了巨大进展。Moradillo等^[18]利用

微束X射线荧光光谱仪对混凝土的横截面进行成像和氯含量的检测,以分析混凝土内钢筋的腐蚀程度,这种非破坏性的化学成像技术与传统的轮廓打磨方法相比,分析结果较为相似,并且能够更加省时省力地获得传统方法无法得到的信息。除了固体材料的成像分析外,X射线荧光成像分析技术已经逐步应用于临床领域。Kim等^[19]将透射计算机断层扫描(CT)探测器安装在针孔XRF成像系统中,对注射金纳米颗粒的活小鼠进行双重成像分析,来证明在同一平台上获取功能和解剖信息的可行性。这种双检测系统是一种很有前景的、可以应用于体内成像和体外定量的检测方式,有望推广到多个领域中。

6 总结与展望

在过去的几十年来,XRF光谱技术已经成为一项成熟的、成本低廉且分析迅速的绿色分析技术,光源的改进、仪器的小型化以及检测系统的改善都极大地促进了XRF光谱仪的商业化发展。但与此同时,X射线荧光光谱分析中还有一些问题值得研究。比如,在固体分析领域,测定痕量和超痕量元素的灵敏度有限,且样品中存在的元素引起的基质效应会对检测结果有所影响;在液体分析领域,与其他多元素原子光谱技术相比,如电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)或电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS),XRF几乎没有得到应用。因此,在XRF光谱技术未来的发展过程中,如何改进基体效应以及与其他技术联用成为人们研究的主要问题。

参 考 文 献

- [1] 袁存光, 祝优珍, 田晶, 唐意红. 现代仪器分析. 北京: 北京工业出版社, 2012: 153–155.
- [2] 陈珈佑, 张思远, 方伟. 中国体视学与图像分析, **2018**, *23* (1), 102.
- [3] Tsuji, K.; Ohmori, T.; Yamaguchi, M. *Anal. Chem.* **2011**, *83* (16), 6389.
- [4] Moseley, H. G. J. *J. Franklin Inst.* **1914**, *178* (2), 179.
- [5] Tanino, K.; Willick, I. R.; Hamilton, K.; Vijayan, P.; Jiang, Y.; Brar, G. S.; Yu, P.; Kalcsits, L.; Lahlali, R.; Smith, B.; *et al.* *Can. J. Plant Sci.* **2017**, *97* (6), 982.
- [6] Perring, L.; Andrey, D. J. *Agric. Food Chem.* **2003**, *51* (15), 4207.
- [7] McCarthy, W. P.; Daly, K.; Fenelon, A.; O'Connor, C.; McCarthy, N. A.; Hogan, S. A.; Tobin, J. T.; O'Callaghan, T. F. *Int. J. Dairy Technol.* **2020**, *73* (2), 459.
- [8] Lia, F.; Mangion, M. Z.; Farrugia, C. *Agriculture* **2020**, *10* (3), 71.
- [9] 吴蕾, 李凌云, 彭永臻. 应用化学, **2023**, *40* (3), 404.
- [10] Samek, L.; Ostachowicz, B.; Worobiec, A.; Spolnik, Z.; Grieken, R. V. *X-Ray Spectrom.* **2006**, *35* (4), 226.
- [11] Fomba, K. W.; Deabji, N.; Barcha, S. E. I.; Ouchen, I.; Elbaramoussi, E. M.; Moursli, R. C. E.; Harnafi, M.; Hajjaji, S. E.; Mellouki, A.; Herrmann, H. *Atmos. Meas. Tech.* **2020**, *13* (9), 4773.
- [12] Kobylarz, D.; Michalska, A.; Jurowski, K. *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2023**, *169*, 117355.
- [13] McGarry, A.; Floyd, B.; Littleton, J. *Archaeol. Anthropol. Sci.* **2021**, *13* (7), 117.
- [14] Brożek-Mucha, Z. *Anal. Bioanal. Chem.* **2017**, *409* (25), 5803.
- [15] Michałowski, A.; Niedzielski, P.; Kozak, L.; Teska, M.; Jakubowski, K.; Żółkiewski, M. *Measurement* **2020**, *159*, 107758.
- [16] 蔡军, 李文, 史梅, 胡文兵. 大学化学, **2022**, *37* (12), 2111085.
- [17] Paulette, L.; Man, T.; Weindorf, D. C.; Person, T. *Geoderma* **2015**, *243–244*, 130.
- [18] Moradillo, M. K.; Sudbrink, B.; Hu, Q.; Aboustait, M.; Tabb, B.; Ley, M. T.; Davis, J. M. *Cem. Concr. Res.* **2017**, *92*, 128.
- [19] Kim, T.; Lee, W. S.; Jeon, M.; Kim, H.; Eom, M.; Jung, S. J.; Im, H.; Ye, S. J. *Med. Phys.* **2023**, *50* (1), 529.