

扫描电镜中 XRF 与 EDS 分析结合

陶瓷地矿冶金领域微量元素分析

摘要：

随着电制冷能量色散 X 射线探测器的出现，X 射线荧光仪（XRF）得以快速发展。由于方便携带、操作简单和分析快速，手持式 X 射线荧光仪被广泛应用在陶瓷、岩石、土壤、冶金以及玩具检测等领域，使用 X 射线源来激发被分析材料中元素的特征 X 射线，用来检测微量元素尤其是重金属的成分及含量。



图 1. 手持式 X 射线荧光仪的应用

扫描电镜能谱仪（EDS）则用电子束来激发材料的特征 X 射线，作为材料成分分析的重要手段，EDS 具有定性，半定量以及快速分析的特点，并且结合扫描电镜，可以进行元素线扫描以及面分布分析，以及颗粒物分析等高级功能，已经成为扫描电镜的重要配件。但是 SEM-EDS 分析的检测限最优只能达到 1000ppm，对于微量元素无法检测，定量不够准确，且激发电压过大会对被分析样品造成损伤。

为了弥补以上 SEM-EDS 分析的不足，iXRF 公司独家推出将 X 射线管装在 SEM 上面进行 XRF 分析，且与 EDS 结合实现全谱分析。X 射线激发对样品没有损伤，对于容易受到电子束损伤的样品，可以采用低电压扫描样品得到图像的同时，利用 X 射线源来激发低电压无法激发的 X 射线信号，弥补普通能谱分析低电压无法实现激发高能量 X 射线信号的缺点。另外，在 SEM 高真空样品仓中进行分析，微量元素的 XRF 定量更加

准确，且结合 SEM 的自动样品台，可实现微量元素的 XRF 面分布分析。

SEM-XRF 分析相比于 SEM-EDS 分析的优势：

1. 具有更高的信噪比；
2. 对于原子序数越高的样品，具有越好的元素灵敏度；
3. 灵敏度是 EDS 的 10 到 1000 倍；
4. 无需喷镀，即可直接分析不导电样品；
5. 减化了重叠峰的处理难度；
6. 与 EDS 软件整合后能实现最精确的全谱分析；
7. 能实现 PPM 量级的分析。

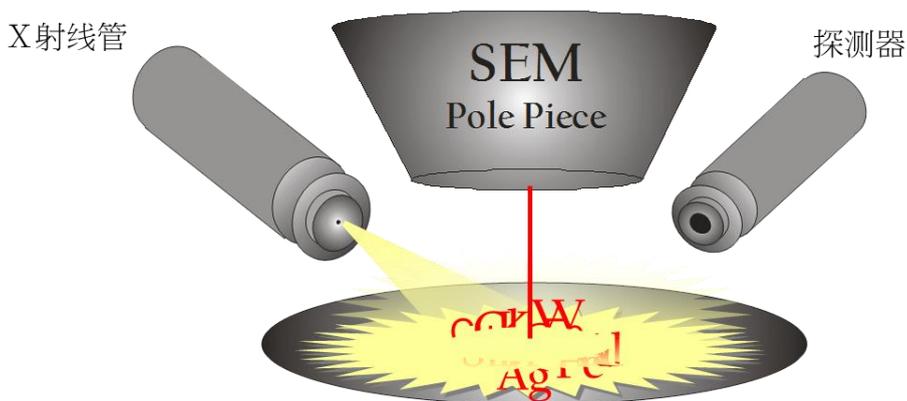


图 2. iXRF 公司 SEM-XRF 结构示意图

为了让电镜操作者进一步了解 iXRF 公司产品、SEM-XRF 分析方法以及应用。本文会对 EDS 和 XRF 谱图进行比较；然后选择陶瓷材料中微量元素的 XRF 元素面分布分析以及 XRF-EDS 的全谱结合进行阐释；最后选取铅材料的分析比较 XRF 与 EDS 两种分析手法的区别与结合，以及 XRF 分析在重金属领域内的分析优势。

结果与讨论：

首先我们用 20keV 条件下采集的 EDS 谱（红色）和 50keV 条件下采集的 Micro-XRF 谱图（黑色）进行比较让大家对于二者的区别有个直观的认识：

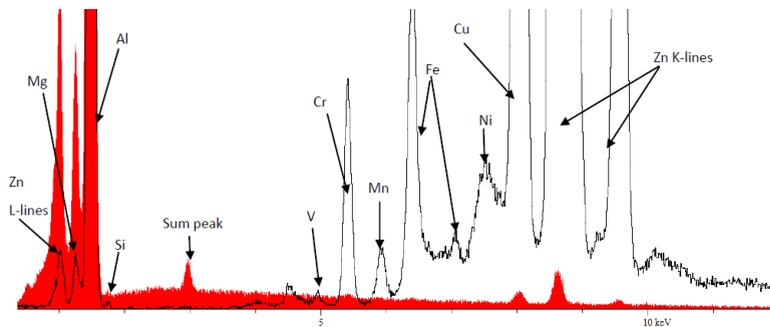
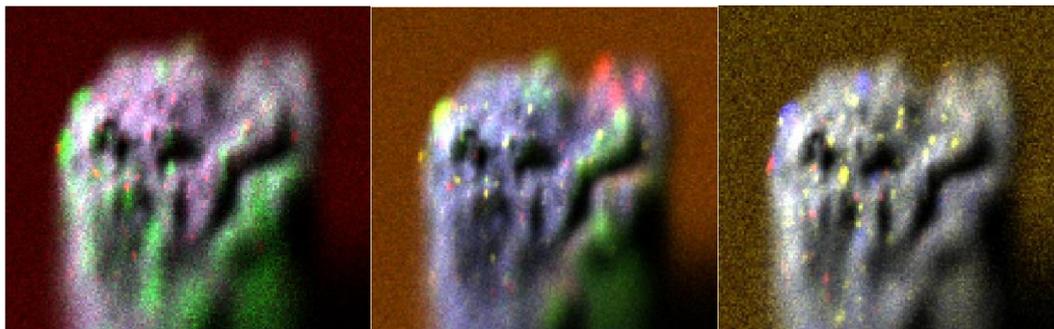


图 3. EDS 与 XRF 都可以检测到镁、铝、硅及铜元素，但是 XRF 还可以检测到不能被 EDS 检测到钒、铬、锰、铁及镍元素。

从图 3 中可以看出，XRF 更有利于分析不能被 EDS 检测的相对重原子序数的元素，不仅仅可以分析重元素，XRF 更有利于激发重元素的 K 线，从而可以得到准确的标定。对于 EDS，如果元素含量足够高到可以激发出铬、锰及铁的 L 线系，它们也会严重重叠，同时也将被锌的 L 线系覆盖，无法指标。然而 XRF 有能力激发出重原子序数元素的 K 线系，从而可以分析同时含有铬、锰和铁三种元素的样品。

陶瓷或者岩石类材料中有碳、氧、硅等原子序数较小元素，又含有原子序数较高的金属元素，前者适合用 EDS 分析，而后者则适合用 XRF 分析。以下的陶瓷碎片样品在扫描电镜上的元素分布分析就体现了 XRF 结合 EDS 分析的优势，面分布分析不但可以标定出元素成分，还可以标定出元素在陶瓷碎片中的位置。为了更好的展示分析结果，几种不同的元素组合形式如下：



硅：灰色 锌：亮红色
镁：绿色

硅：灰色 铁：红色
锌：黄色 镍：绿色

磷：灰色 锰：亮红色
钙：蓝色 钒：黄色

图 4. 陶瓷碎片的 XRF 元素面分布组合

图 4 中陶瓷碎片样品的 XRF 元素面分布显示硅是材料的主要组成元素,而其他如锌、铁、镍、锰、钙以及钒都是样品中的微量元素。

以下的图片是陶瓷碎片样品通过 iXRF 软件 Iridium Ultra 采集及分析的全部元素的面分布。这个结果证明 EDS-XRF 在扫描电镜上的分析结合可以检测到其他单独的 EDS 无法检测到的微量元素。采集 EDS-XRF 全谱元素面分布须使用 Micro-X ray beam 以及自动 SEM 样品台。

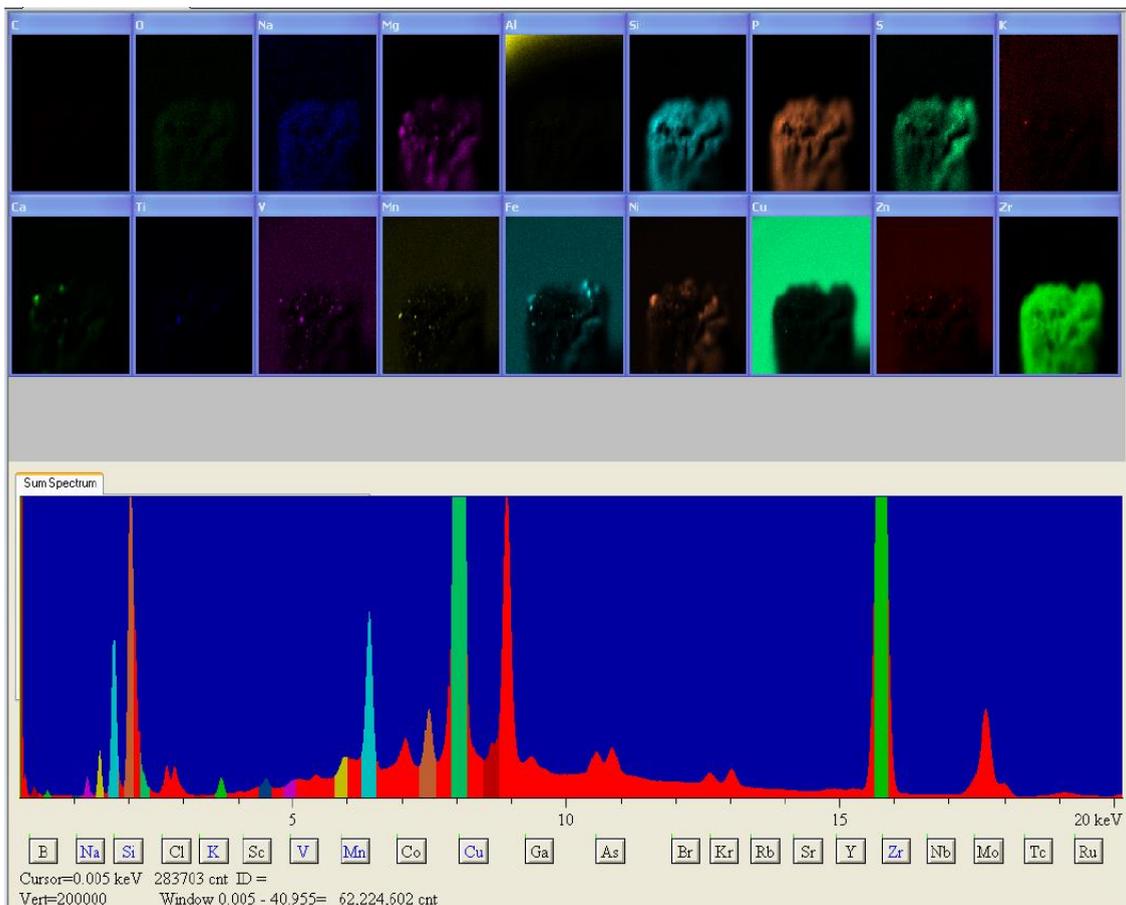


图 5. 陶瓷碎片的 EDS-XRF 全谱元素面分布

铅材料中的 EDS 与 XRF 分析比较：

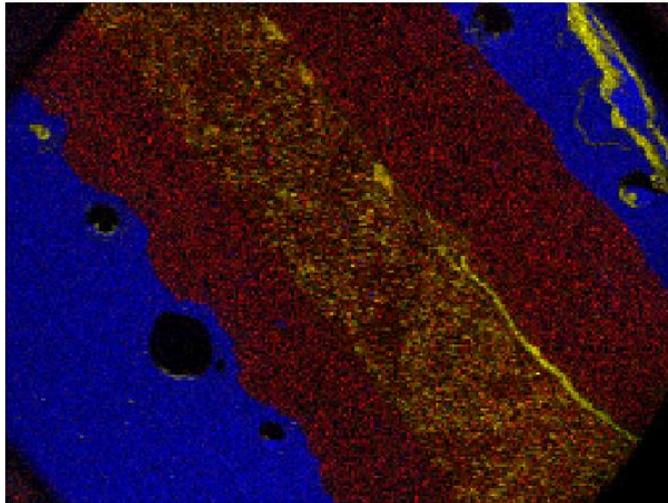


图 6. 铅样品的 EDS 面分布 (碳 : 蓝色 ; 铅 : 红色 ; 硅 : 黄色)

为了跟 EDS 的元素面分布比较，XRF 的元素面分布图片列与图 7 中. 铁、铜、锆、锡与铝几种无法被 EDS 检测的金属元素，却很容易被 XRF 检测。

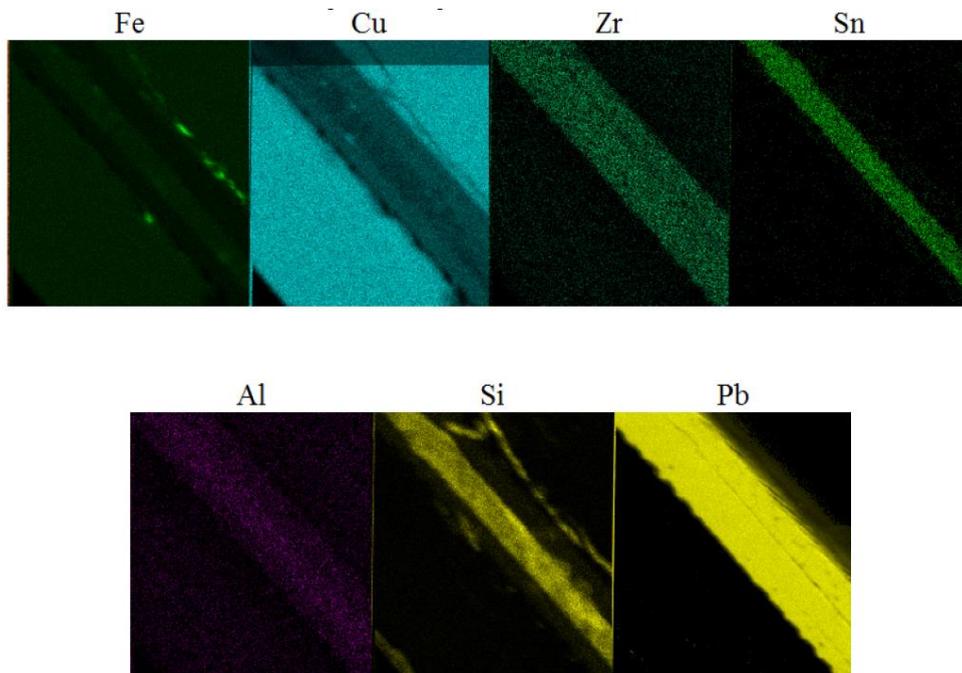


图 7. 铅样品的 XRF 面分布

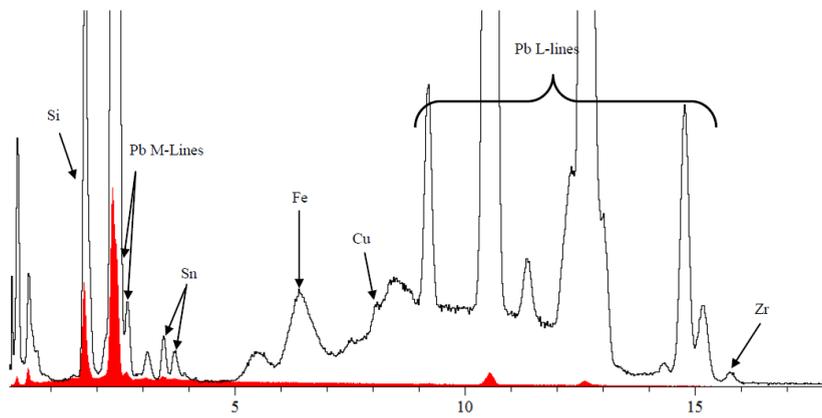


图 8. 铅样品的 EDS 和 XRF 图谱比较

铅样品的 EDS 和 XRF 也被采集并且叠加在图 8 中作为比较，EDS 谱在 20keV 电子束能量下激发，而 XRF 则在 50keV 的 X 射线管能量下激发。XRF 可以分析铅元素的所有 L 线系，而 EDS 只能分析其中两条。另外，XRF 可以检测到 EDS 不能检测到微量的锡、铁、铜及锆元素。

结论：

在扫描电镜中只需装一套 X 射线管，利用扫描电镜能谱 (EDS) 探头接受 X 射线信号，即可实现扫描电镜中的 XRF 分析，弥补 EDS 分析的不足。XRF 具有更好的峰背比、高灵敏度、不导电样品无须喷镀、低的 PPM 检测限、定量准确、简化重叠峰处理难度等特点，与 EDS 结合可实现全谱分析。在陶瓷地矿、微量元素成分分析研究领域具有优越的应用前景。