

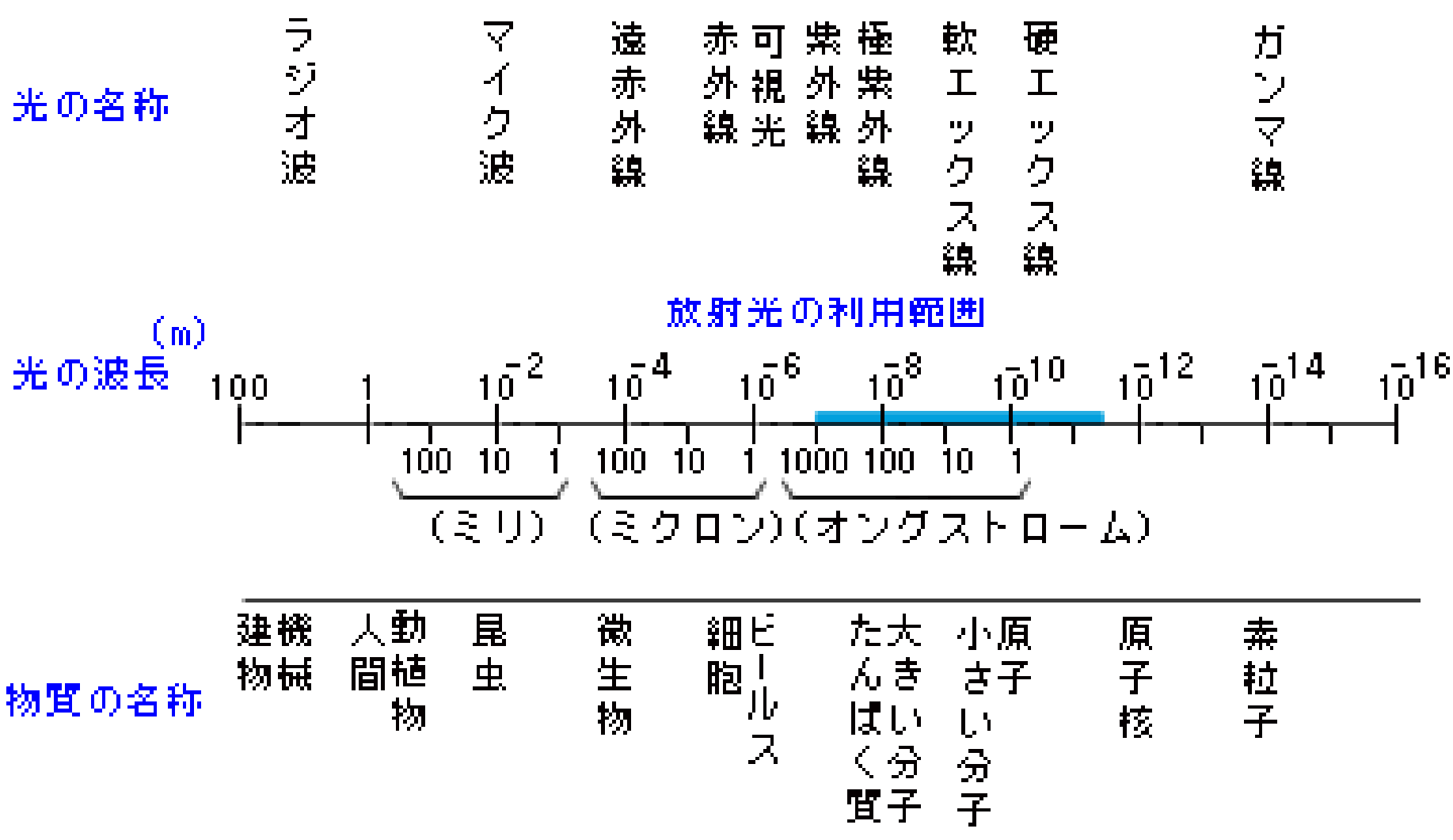
EDXRF分析仪及 有害物质测量

1. 关于荧光X射线

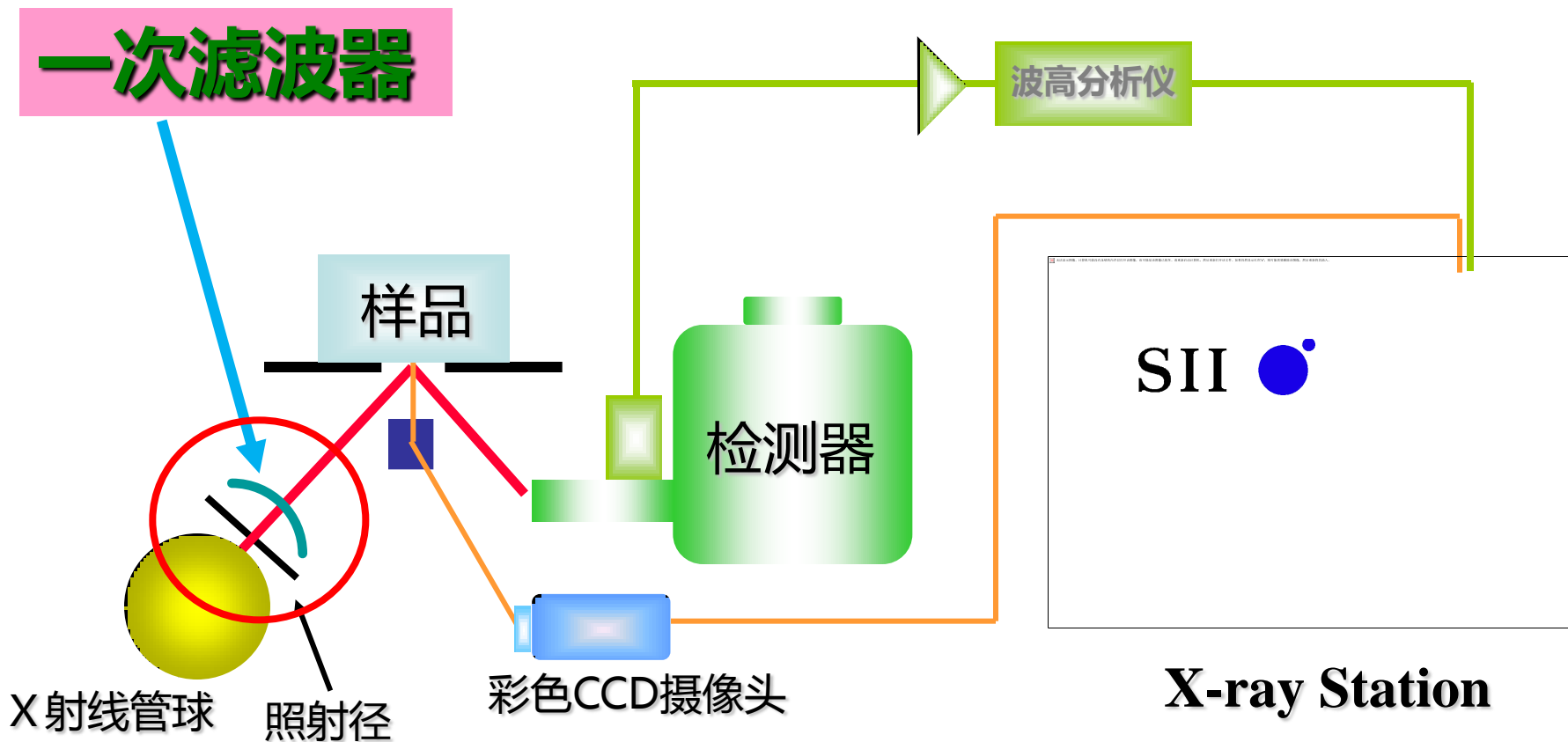
- 德国伦琴发现
(1895年)
- 伦琴照片是利用了X射线的透过能力及通过不同物质是透过能力不同的性质



电磁波的波长领域



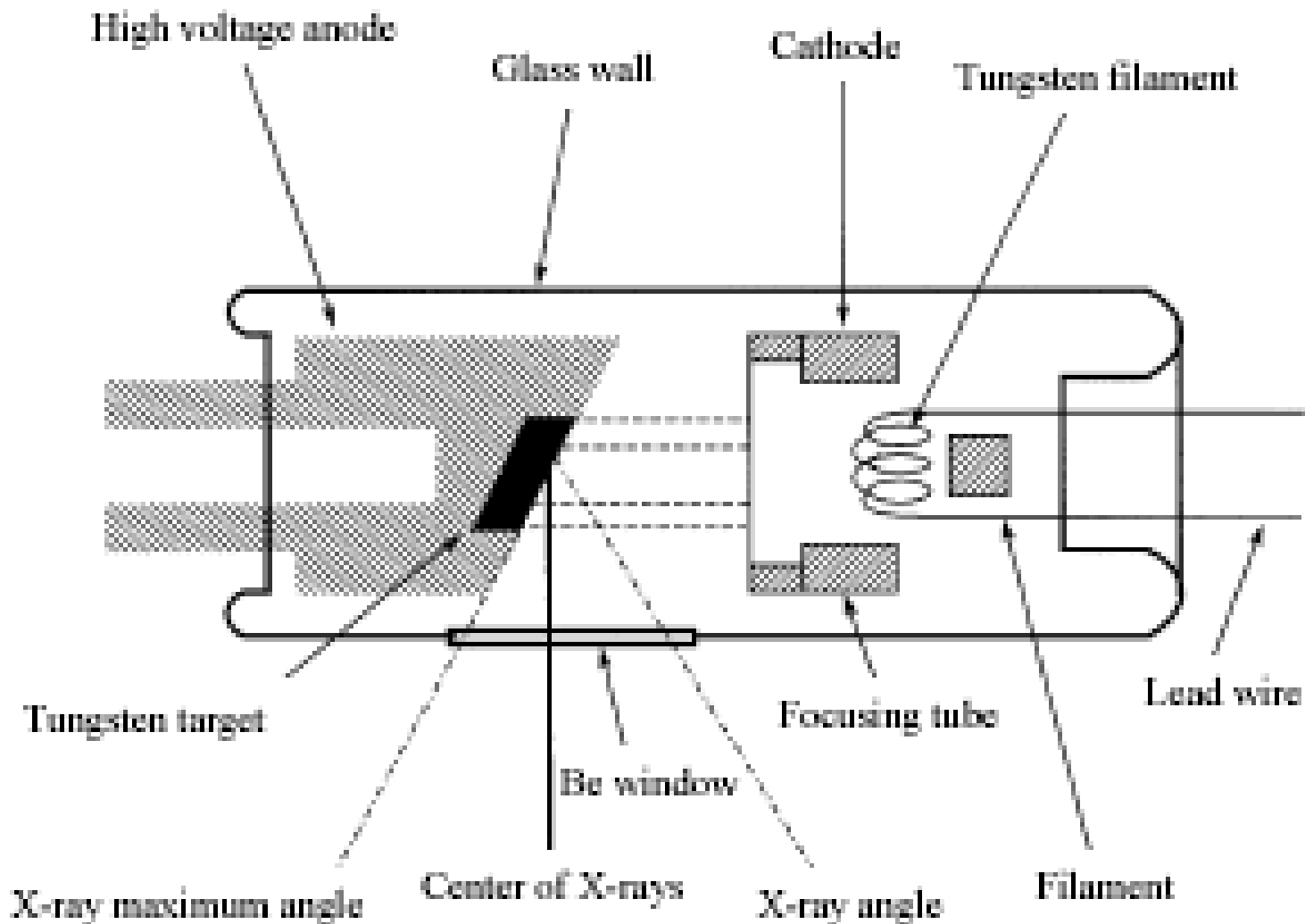
荧光X射线仪器的构成



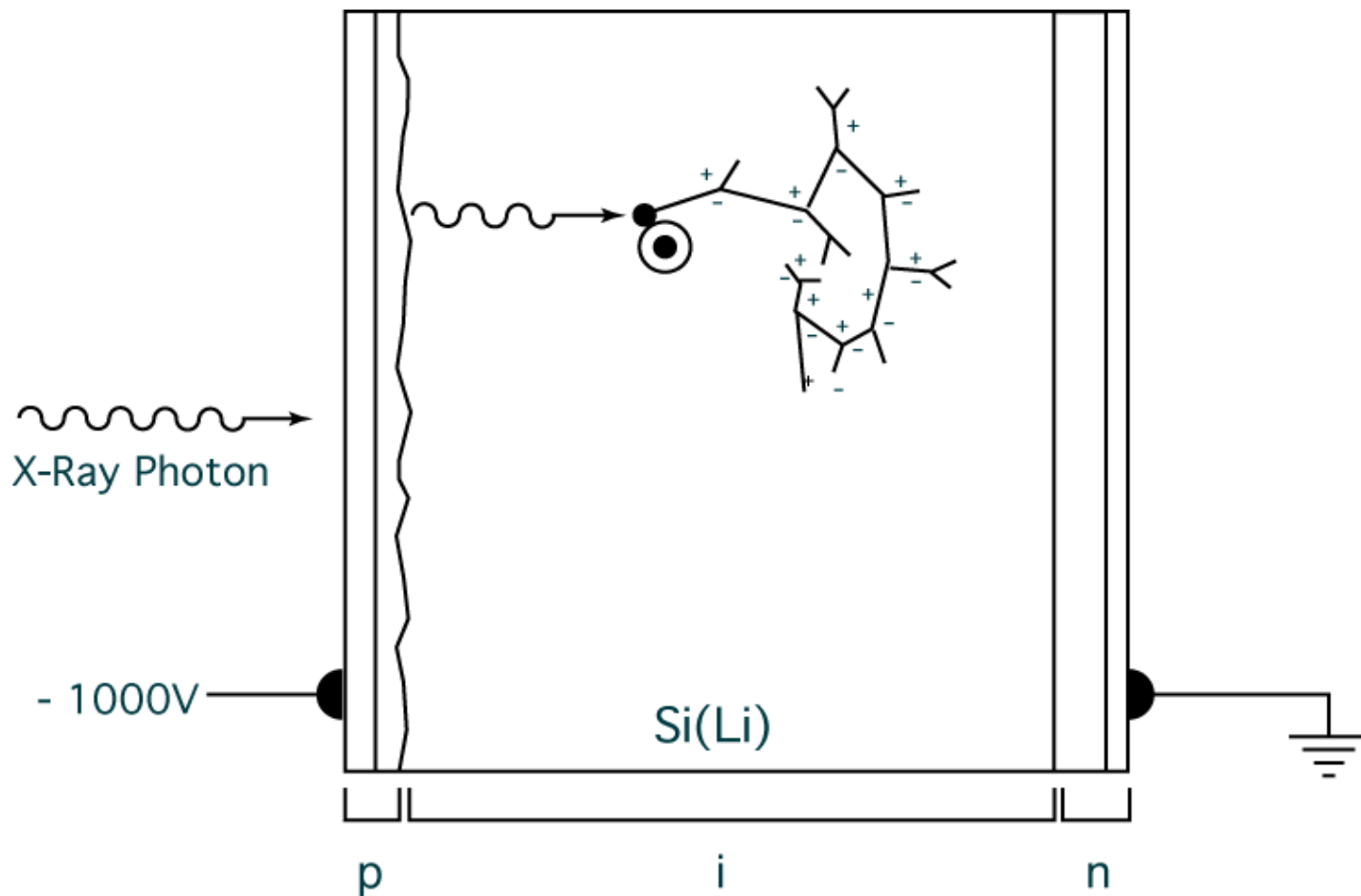
可选3种滤波器 (SEA1200VX为4种)

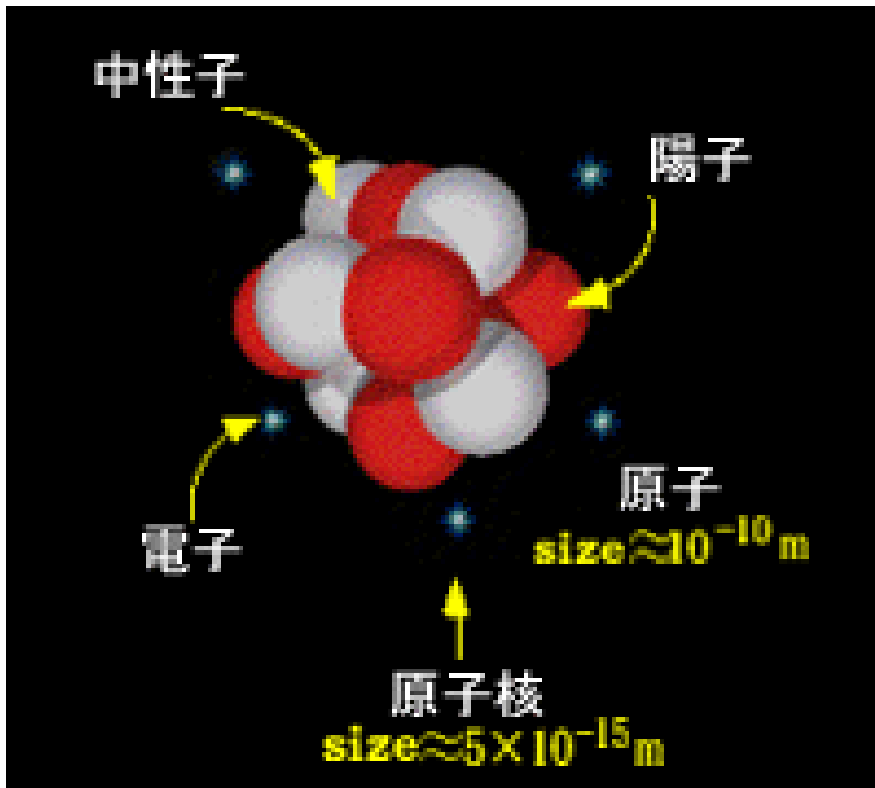
1 2 3

一次X射线的产生

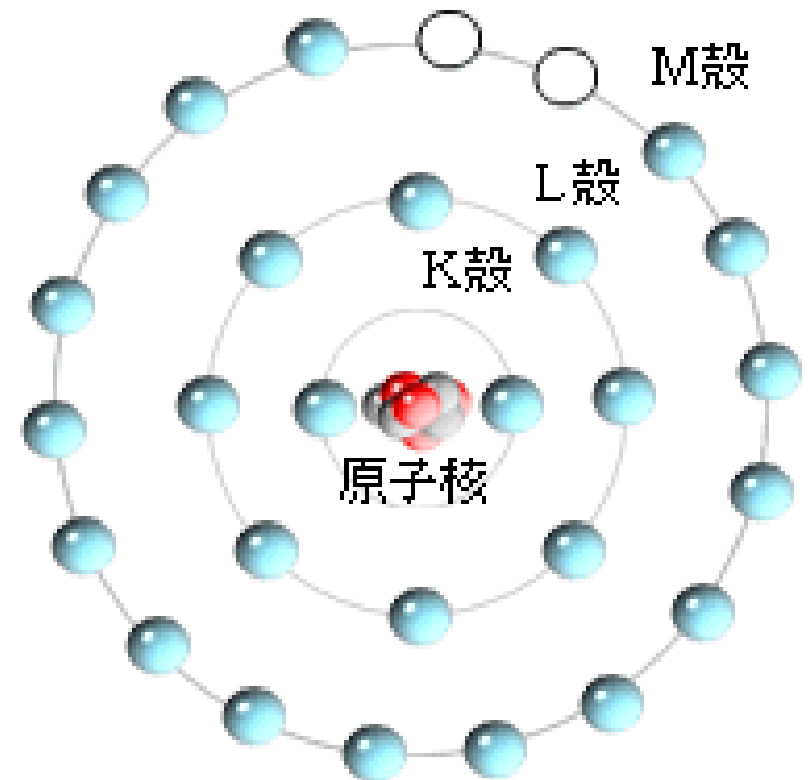


X-ray 检测器(半导体检测器)

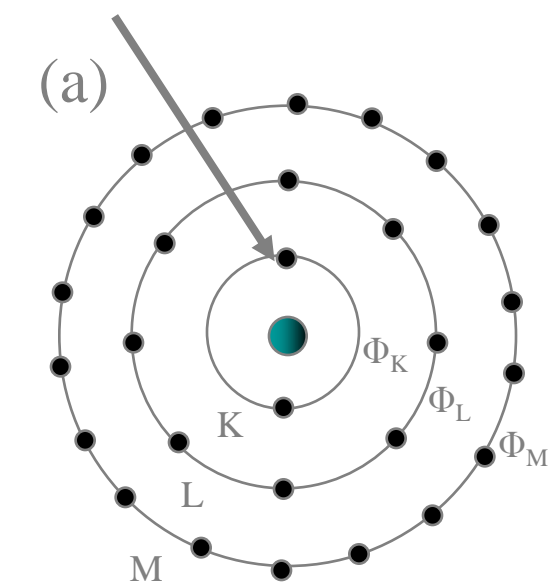




各层上存在的最大电子数为常数
电子是从里向外依次分布的

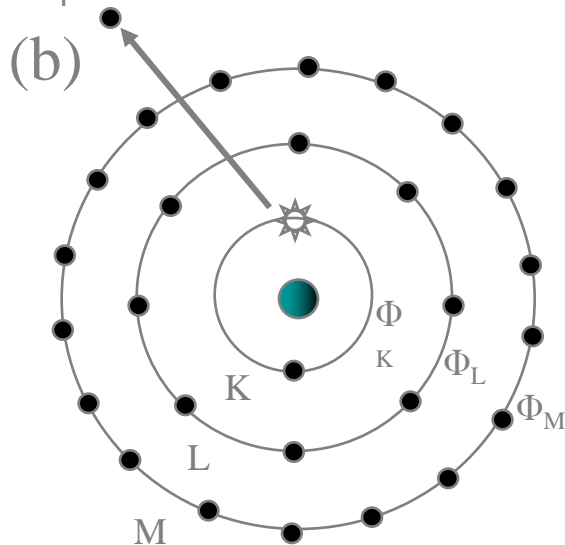


一次X射线



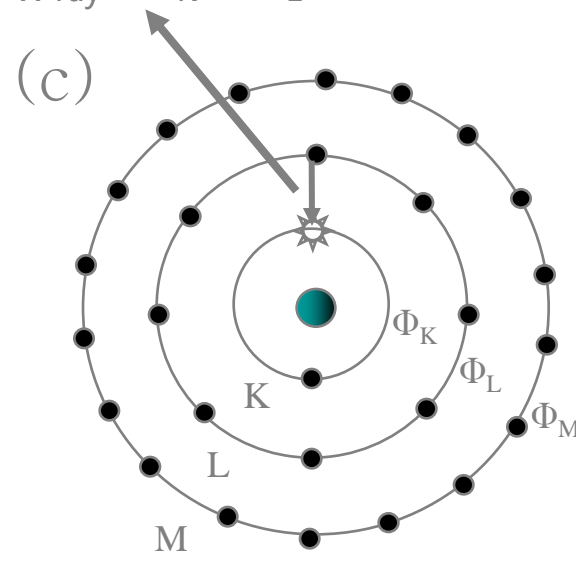
(a) 照射X射线

光电子
 $E_{pe} = E - \Phi_K$



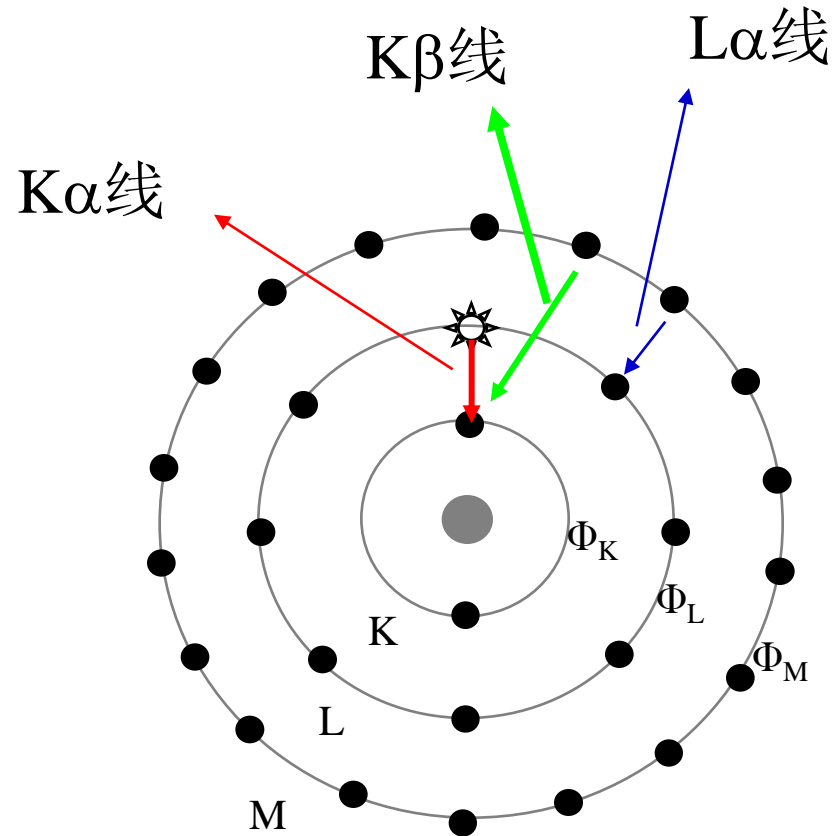
(b) 电子被激发

荧光X射线
 $E_{X-ray} = \Phi_K - \Phi_L$



(c) 电子的迁移

荧光X射线产生



相同元素的也能放射出具有不同能量的荧光X射线

特性X-ray Energies

Atomic No.	Symbol	Name	Energy (keV)				
			K α	K β	L α	L β	M α
13	Al	Aluminum	1.487	1.557	-	-	-
14	Si	Silicon	1.740	1.836	-	-	-
17	Cl	Chlorine	2.622	2.816	-	-	-
24	Cr	Chromium	5.412	5.947	0.573	-	-
26	Fe	Iron	6.400	7.058	0.705	-	-
28	Ni	Nickel	7.472	8.265	0.852	0.869	-
29	Cu	Copper	8.042	8.904	0.930	0.950	-
33	As	Arsenic	10.532	11.724	1.282	1.317	-
34	Se	Selenium	11.208	12.494	1.379	1.419	-
35	Br	Bromine	11.908	13.289	1.480	1.526	-
46	Pd	Palladium	21.123	23.809	2.838	3.021	-
47	Ag	Silver	22.103	24.932	2.983	3.185	-
48	Cd	Cadmium	23.108	26.084	3.133	3.355	-
51	Sb	Antimony	26.272	29.710	3.604	3.897	-
79	Au	Gold	68.130	77.843	9.704	11.481	2.121
80	Hg	Mercury	70.107	80.103	9.980	11.853	2.195
82	Pb	Lead	74.160	84.775	10.542	12.626	2.343
83	Bi	Bismuth	76.253	87.168	10.828	13.026	2.420

与利用电子线的分析方法(EPMA等)的比较

电子显微镜, EPMA

二次電子

荧光X線

(深さ方向: $\sim \mu\text{m}$)

電子線

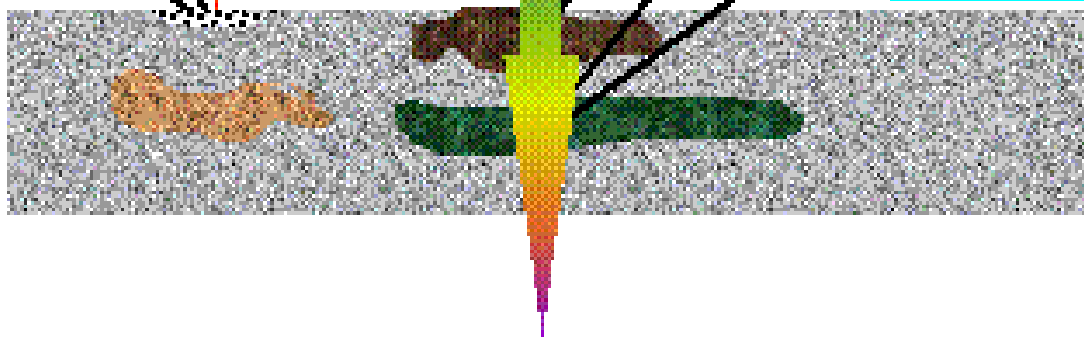
X線

荧光X線

荧光X射线

回折線

荧光X射线 ($\text{m} \sim \text{mm}$)



- 一次X射线能渗透到样品的一定厚度
- 渗透的厚度与X射线管电压有关

读出来的信息不仅是样品表面的信息

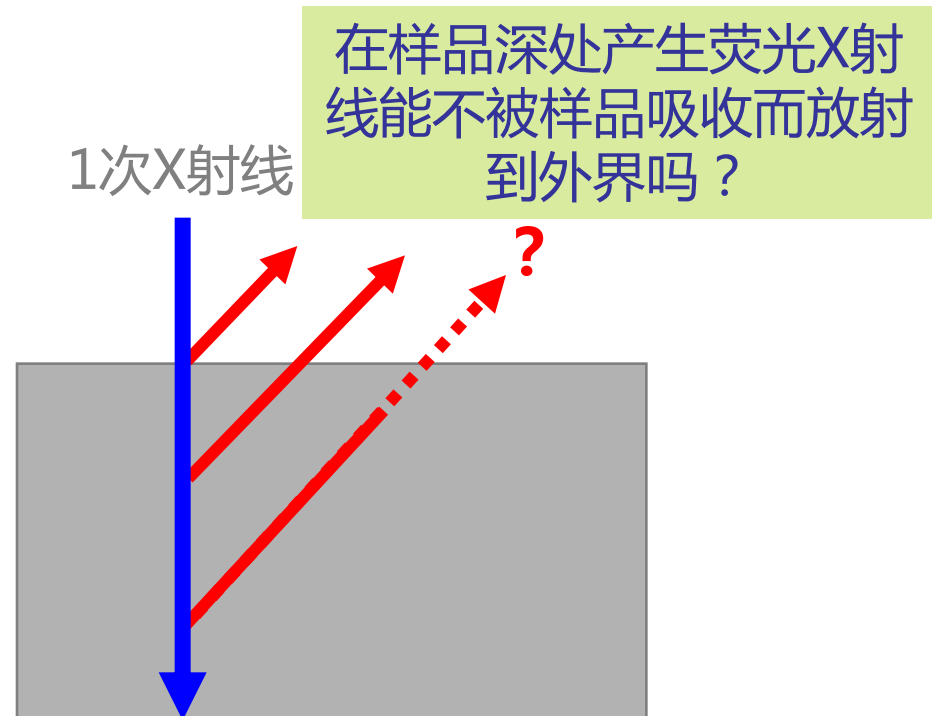


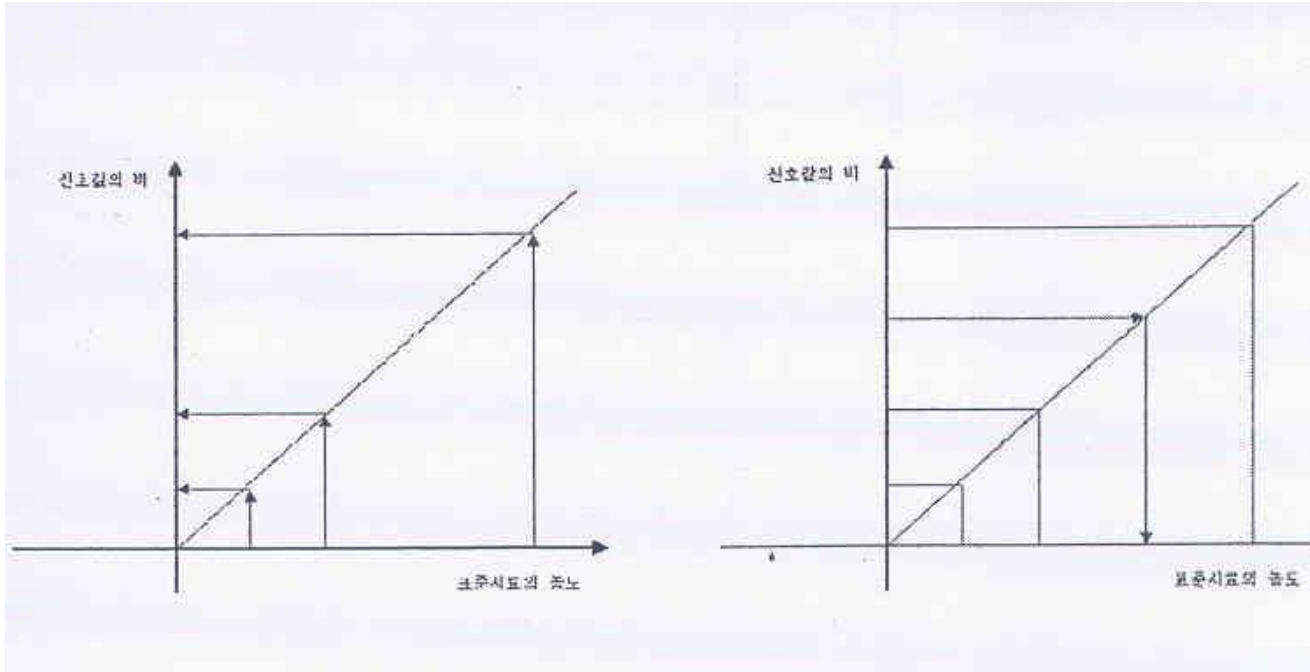
荧光X射线的渗透能力(2)

- 分析厚度与荧光X射能放射到外界厚度有关

镀金层渗透厚度

	分析線	渗透厚度(um)
Sn	K α	100
Ag	K α	100
Cu	K α	40
Pb	L β	50
Bi	L β	50
Zn	K α	40





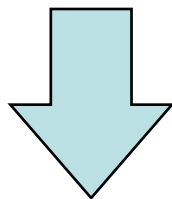
横轴表示标准片中有害物质的浓度, 竖轴表示样品中产生的有害物质的荧光X射线的强度, 并根据其两者的比例关系画出相对应的曲线.

当测量未知浓度的样品时得出的荧光X射线的强度从Y轴能表示在曲线上, 并在X轴上能找到相对应的表示浓度的一个点.

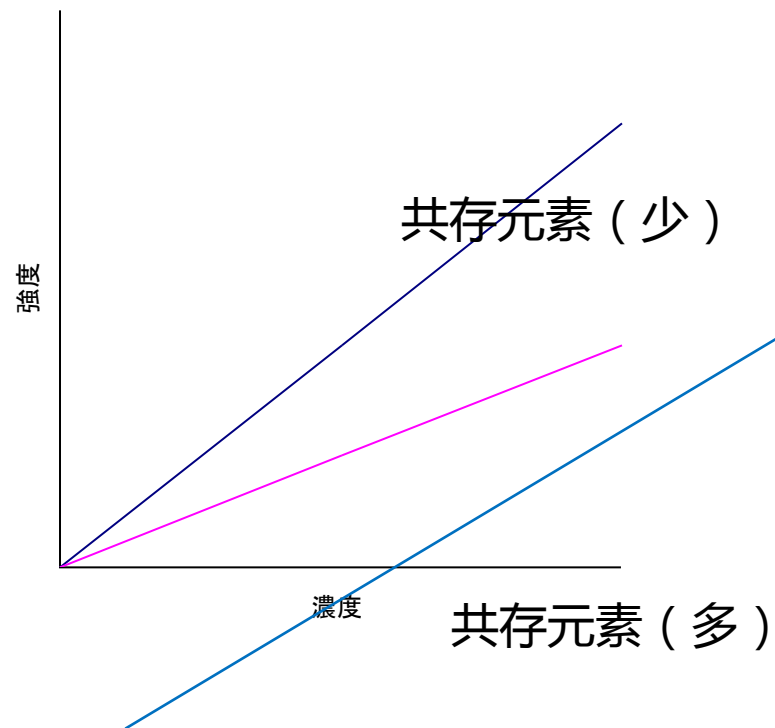
缺点: 样品材质发生变化时定量结果的准确度会降低.

检量线法的缺点

- 易受共存元素的影响
 分析线的重叠
- 共存元素的吸收作用及二次激发效应

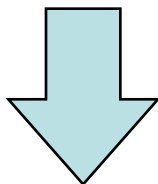


与标准片相比共存元素差距太大时
其测量结果不准确的情况也发生。



是一种根据理论得出结果的计算方法

能确定构成样品的所有元素及构成比例时
可以计算出各个元素的荧光X射线强度



反过来假设的构成元素及比例相对应的强度
与实际测出来的荧光X射线的强度相一致的
话可以判定假设时准确的

计算式当中已包含共存元素之间的相互影响关系

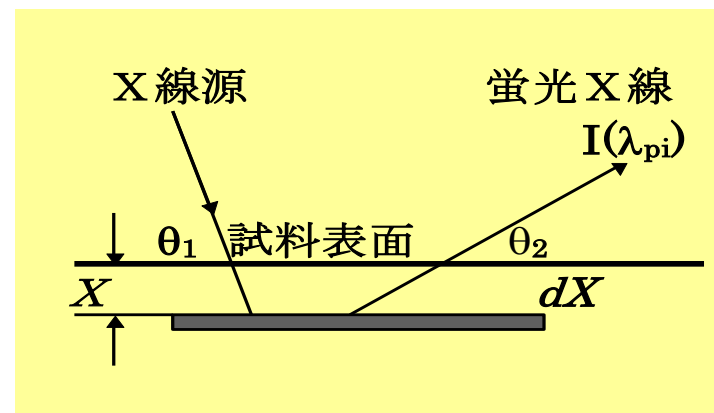


图1 . 1次荧光X線

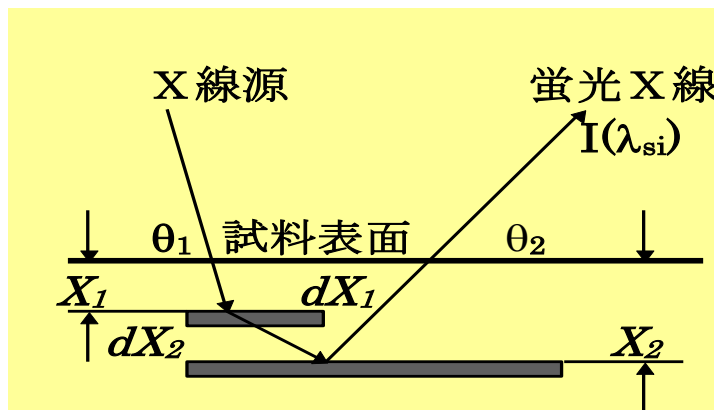


图2 . 2次荧光X射线

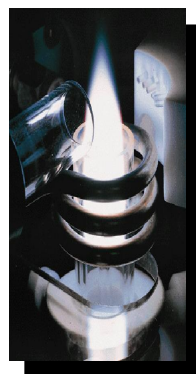
2. RoHS的其它分析方法

Pb, Cd, Hg, Cr 的精密分析

ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer) 精密分析

ICP-AES 测量原理

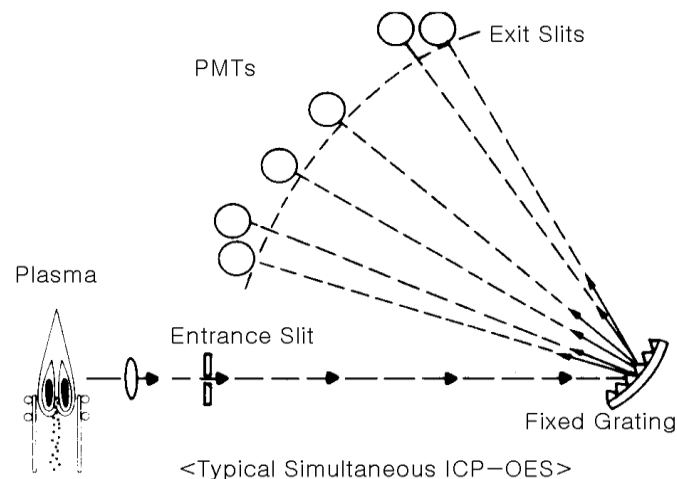
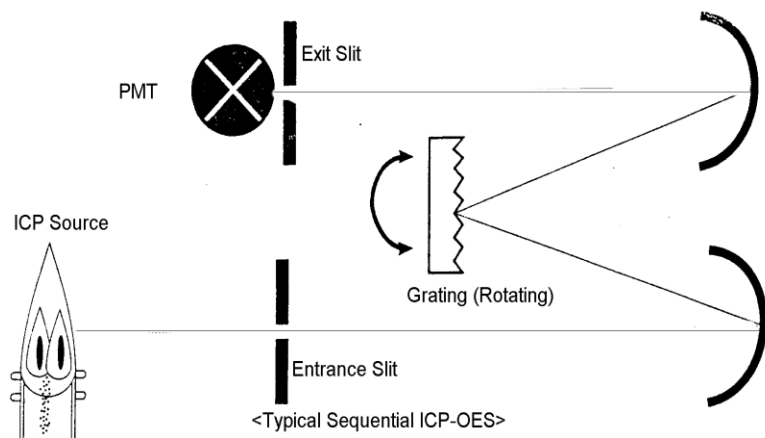
俗称电感耦合等离子体原子发射光谱仪,利用高频电场使样品中的原子产生电离效应,之后通过观察电离的原子从不稳定状态变成稳态时产生的光的波长及强度来对样品中的某种元素进行定性定量分析.利用 ICP 进行测量需要溶解,稀释等复杂的前处理过程.



<Plazma>

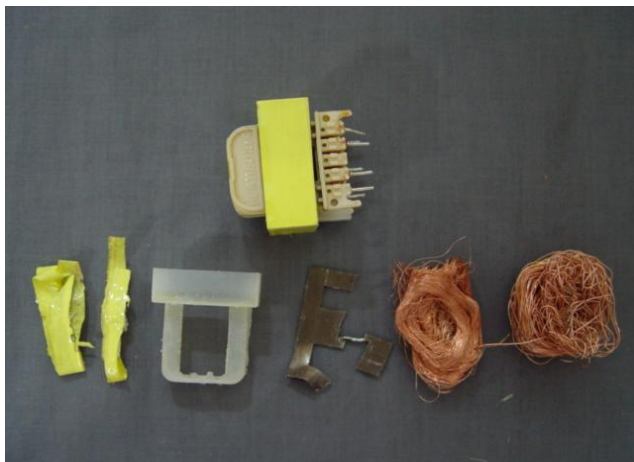


< ICP-AES 外观 >



分析方法：ICP-AES(1)

1. 分解样品：把样品分解为均质材质



◎均质材质 (Homogeneous materials)

:以物理机械的方法再不能分解为其他材质的样品

2. 称重：0.5 - 1.0 g 正确定量记录



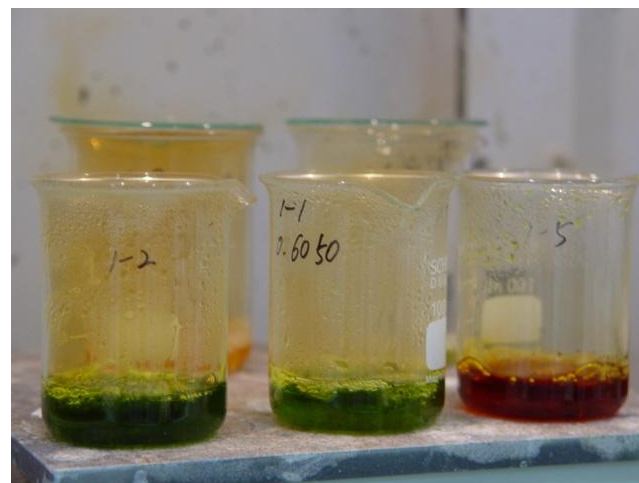
分析方法：ICP-AES(2)

3. 前处理：溶解为液态 (添加Acid)

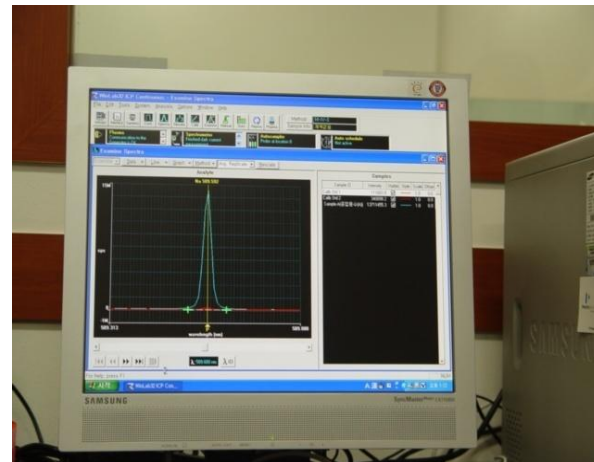


-把样品溶解为适合仪器分析的状态
(添加酸的试剂进行溶解)

-适用 ISO, ASTM, EN等国际试验规范



4. 稀释及分析



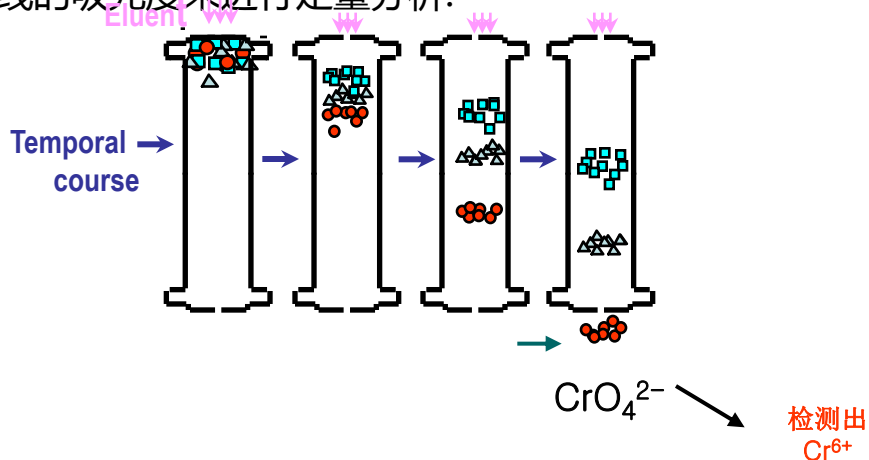
▪ 离子色谱法(IC) (Ion Chromatography)

- 外观



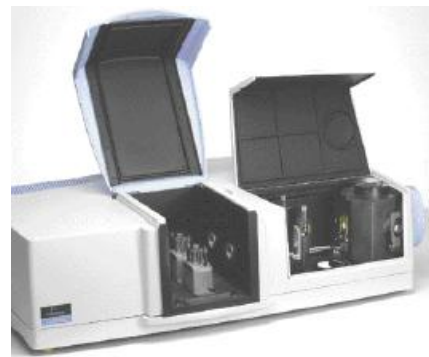
- 测量原理

✓离子色谱主要是利用离子交换基团之间的交换，也即利用离子之间对离子交换树脂的亲合力差异而进行分离，并根据分离物质的电导率，对紫外线的吸光度来进行定量分析。



▪ 紫外线/可见光光谱分析仪(UV/VIS) (Ultra Violet / Visible Spectrometry)

- 外观



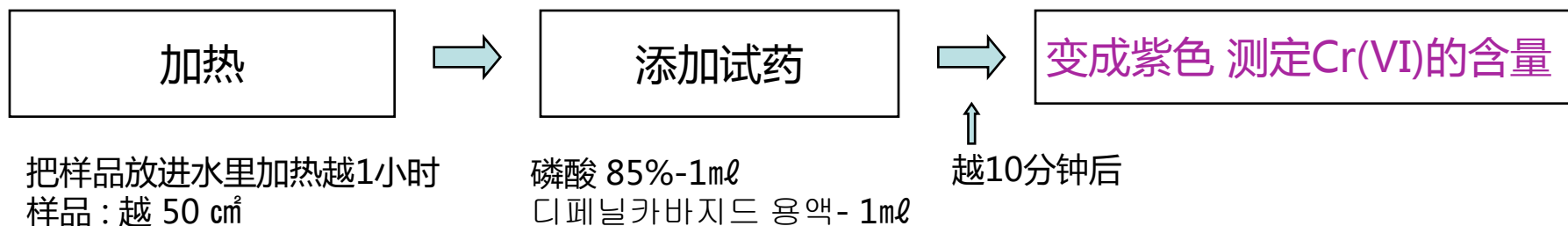
- 测量原理

从光源发出的光通过单色光栅后照射到样品并通过样品时某些特定波长的光会被样品所吸收，根据测量被吸收的光的强度来分析样品中特定成分的浓度。测量六价铬时可利用于六价铬相结合形成化合物并吸收特定波长(540nm)光的物质。

分析方法: UV/VIS

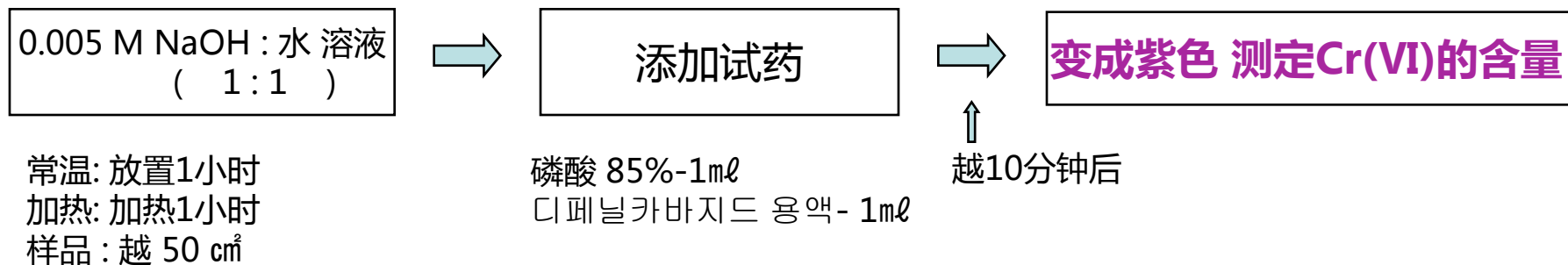
-热水溶出试验

含量低于 $1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时



- NaOH 溶出试验

含量大于 $1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时



分析方法：UV/VIS(前处理过程)



分解样品 - 把样品分解为均质材质



提取溶媒: NaOH + Na₂CO₃, H₂O, HCl + 乙醇



添加发色试药: 1,5-Diphenylcarbazide

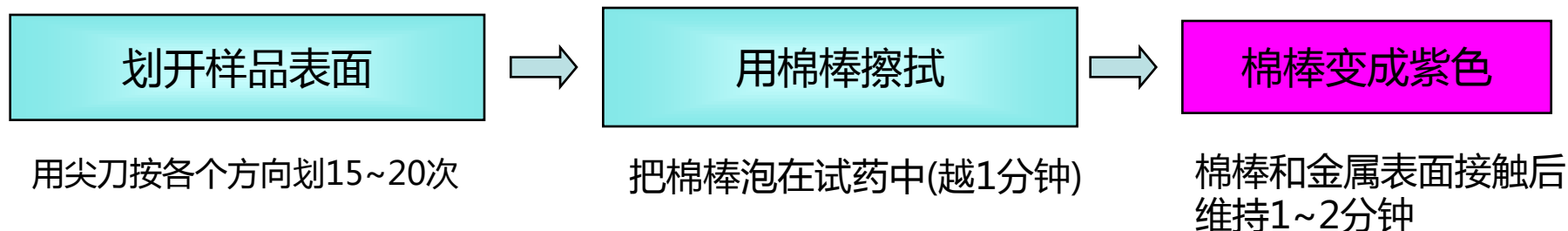


Extraction(提取) : 60分钟

Spot 实验法 – 能快速方便的判断Cr(VI)的有无

– 发色试药

- 1) Methanol 100ml+蒸馏水700ml+1.5 디페닐카바지드 용액0.5g을 용해시킨다.
- 2) 最终添加 H₂SO₄ 28ml,把溶液稀释成1L.(保存在深褐色容器里,有效期限为5天)
- 3) 配制好的试药用棉棒擦拭与测的样品表面或在样品表面上滴1~2滴试药.



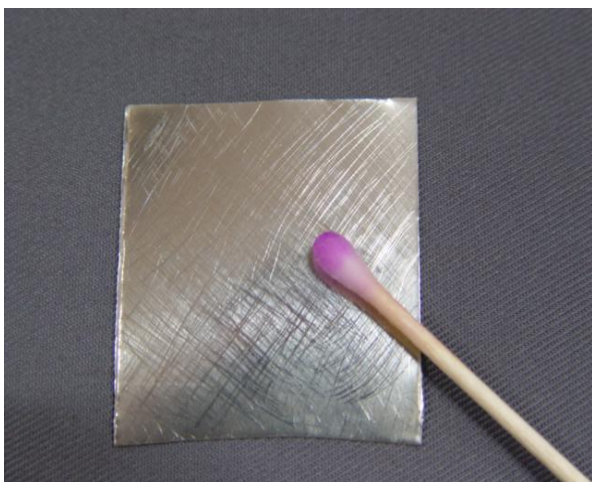
颜色	发色情况	测定范围	判断结果
0	无色	$< 0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2$	不含有Cr(VI)
1	浅紫色	$< 1\mu\text{g}/\text{cm}^2$	含有微量的Cr(VI),需进行定性分析(用热水加热溶出发)
2	深紫色	$>> 1\mu\text{g}/\text{cm}^2$	含有多量Cr(VI), 需进行定量分析(用NaOH溶出方法)

Spot Test (6价Cr)



Spot Test

- 配制试药 ▶ 划开样品表面 ▶ 用在沾有试药的棉棒擦拭 ▶ 观察是否变色



ED-XRF 有害物资分析仪及精密分析仪



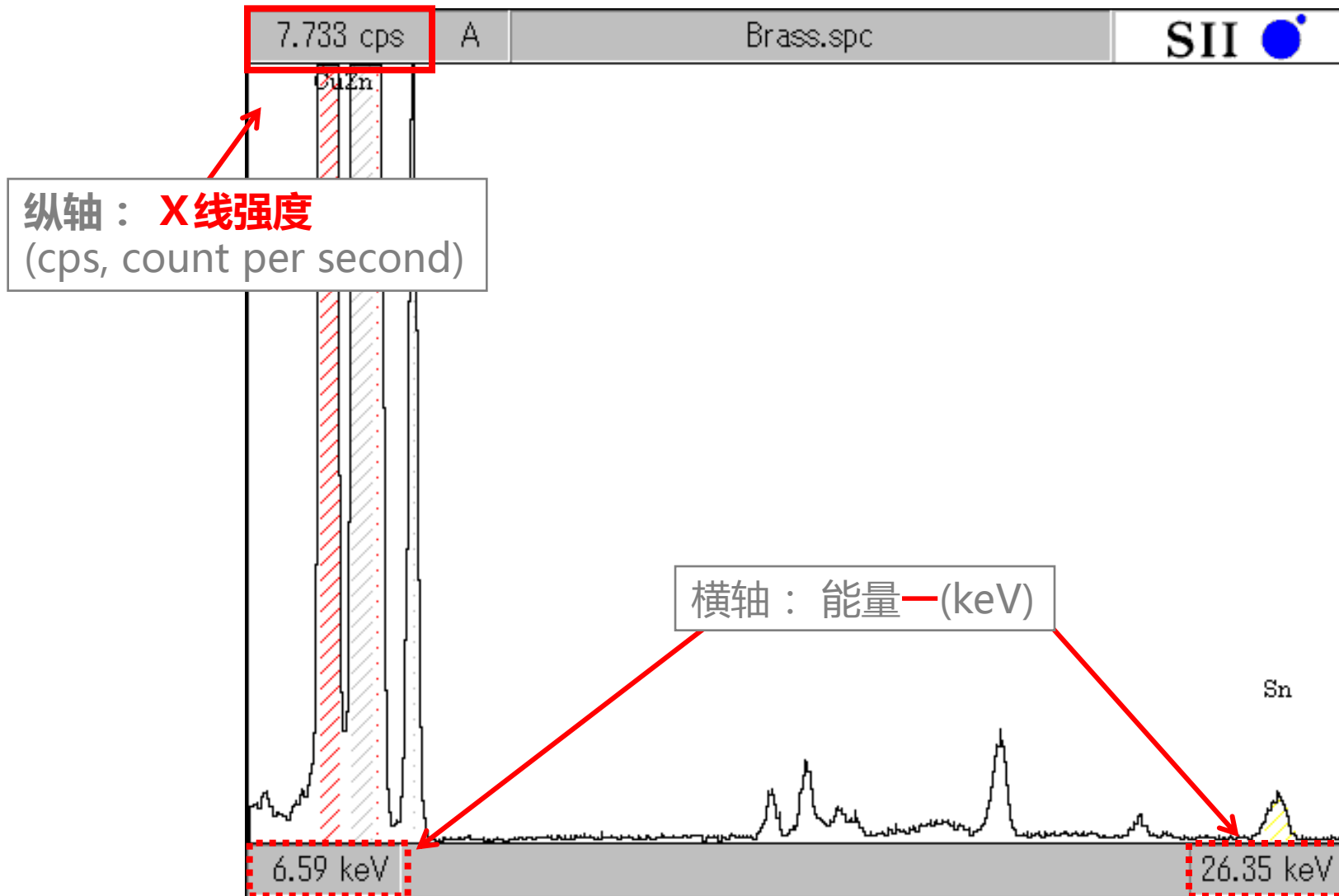
区分	ED-XRF 有害物质分析仪	精密分析仪
主用途	Screening 收入/出货 检查及 Lot别随时检查	精密分析 (主要在专门分析机关或实验室里使用)
设备	ED-XRF 有害物质分析仪	ICP-AES (Pb, Cd, Hg) UV-VIS (Cr+6) GC-MS (PBB, PBDE)
购买费用	越 6,000~6,500万元	总 3亿以上
测量时间	几分钟	几小时~ 几天 (托给专门分析机关时 几天 ~ 2周)
前处理	按情况分为均质材料	必须进行破坏性分解，并需要熟练地操作技能
必要性	使用简单方便，容易上手，可快速进行分析，因此能随时批量管理 疏忽管理时可伴随有害物质超标的隐患	需要对外发布或公认数据证书时 发生争执时具有权威的数据检查 超出Total Cr/Br的管理值，需要进一步进行精密分析的场所

EDXRF 分析仪比较

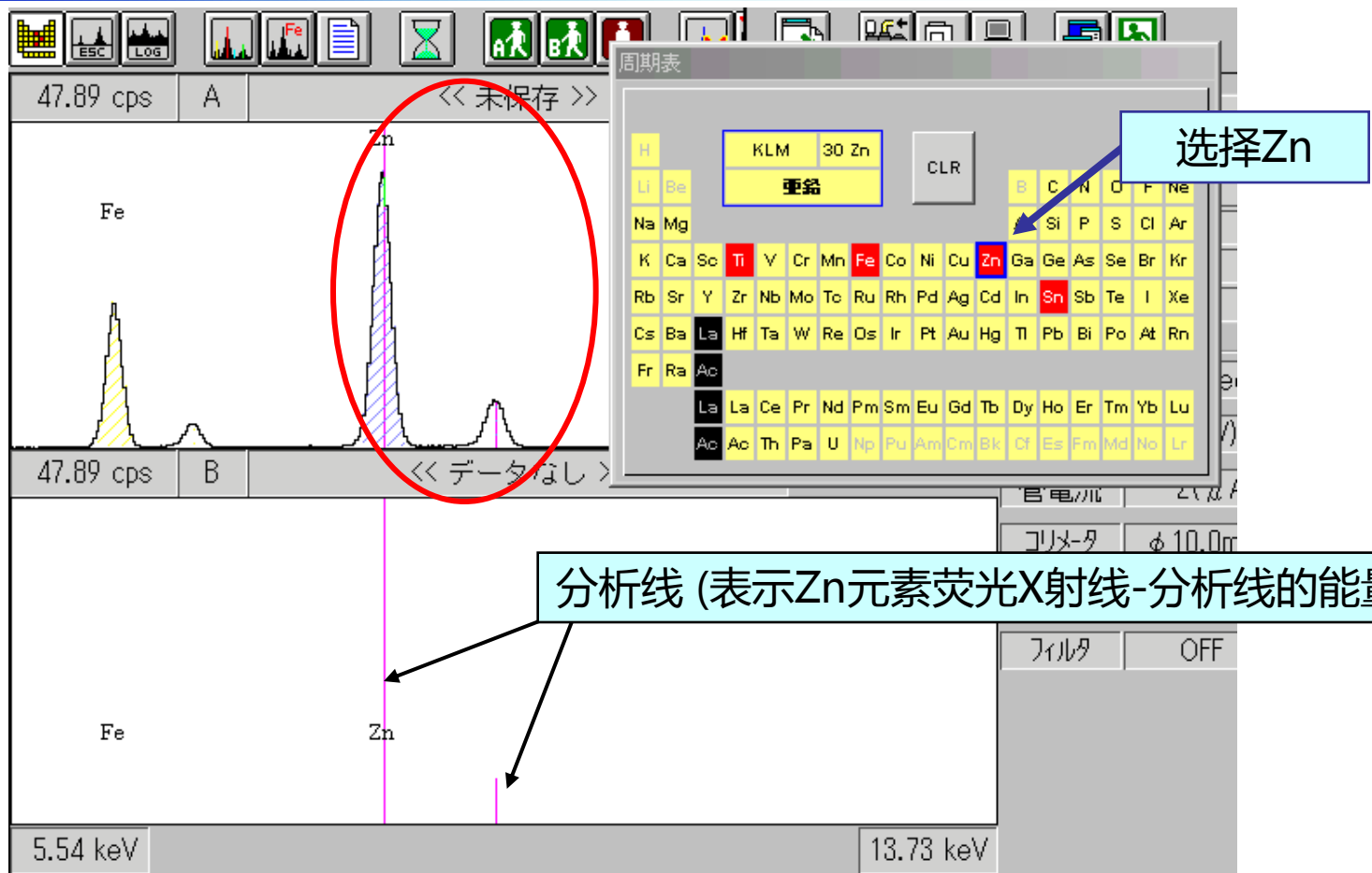
区分	检测界限(mg/kg)		是否适合于分析有害物资	비 고
	塑料基材	金属基材		
有害物质专用分析仪ED-XRF (SEA1000A)	数mg/kg	10 mg/kg	O	配备有利于检测有害物质的滤波器及具有补正功能的分析软件
一般ED-XRF	数百 mg/kg	100 mg/kg	X	可分析一般含有元素 不适合于分析有害物质
WD-XRF	数百 mg/kg	数 mg/kg	△ (可分析金属材料)	可分析金属材料的样品, 但塑料材质的样品因受到Back Ground的干扰难以进行分析
SEM-EDS	100 mg/kg	数百 mg/kg	X	同上

3. 「有」或「无」的 判定依据 . . .

分析能谱图的方法



定性方法



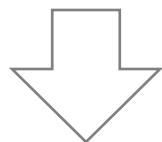
各个元素的荧光X射线的能量大小都是唯一的，因此在能谱图中波峰的最高位置与分析线的位置相重的话可判定肯能某个元素的存在。要是两个分析线都相重可确定某个元素的存在。

「有」和「无」的判定界限是？

<推想的方法>

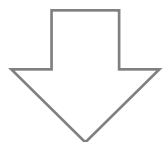
Back Ground强度发生变化

从统计学的角度考虑能否与Back Ground进行区别

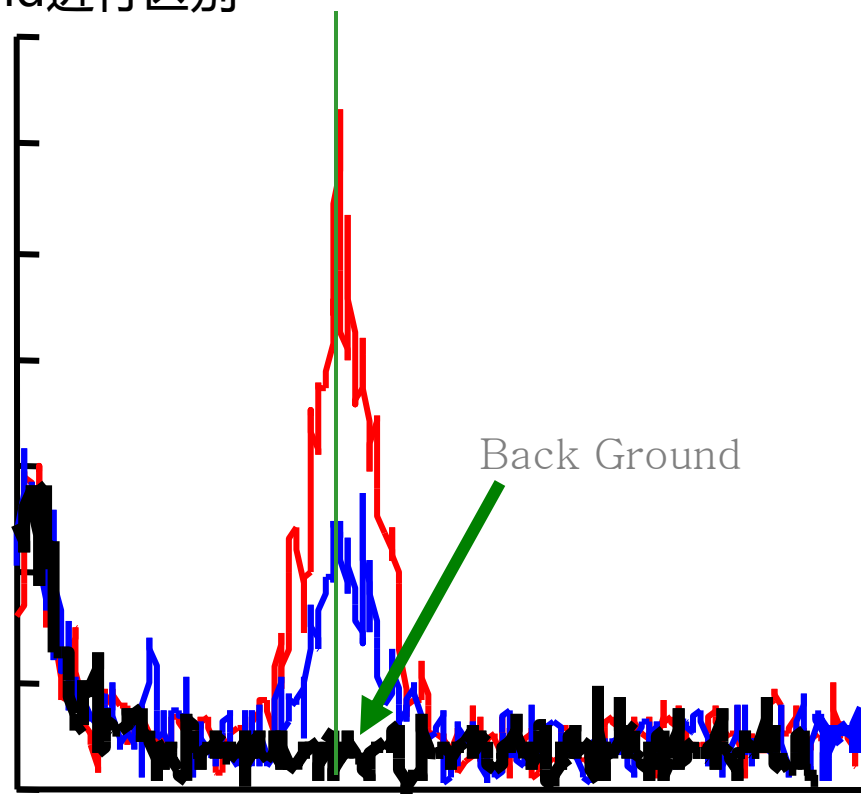


能得到Back Ground统计变动的3倍

(3σ) 以上的强度的时候

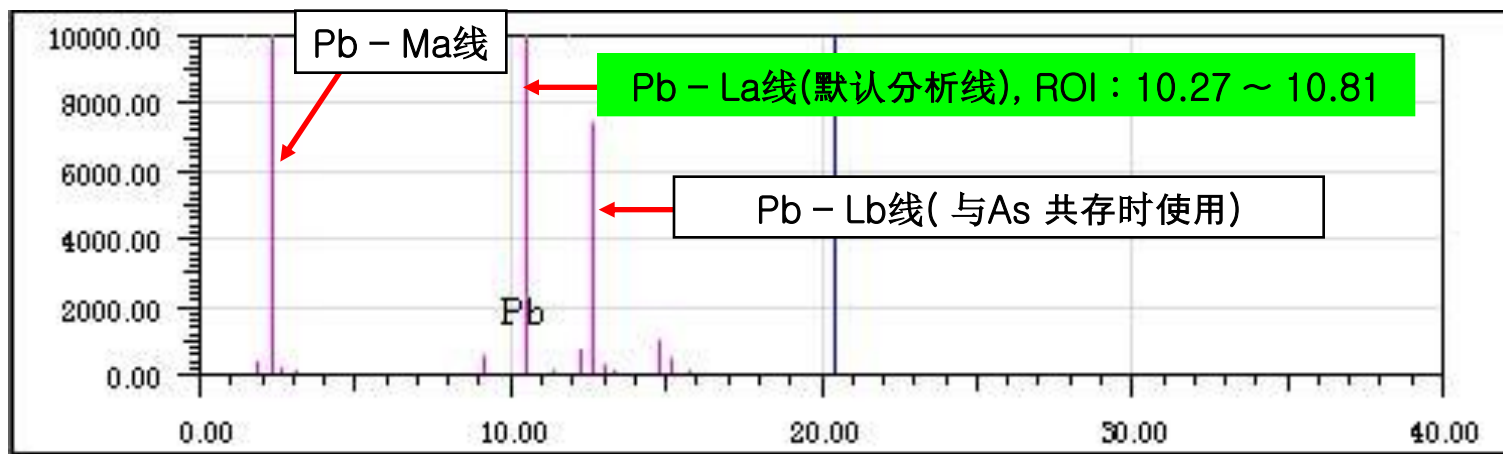


「有」 (可能性高)

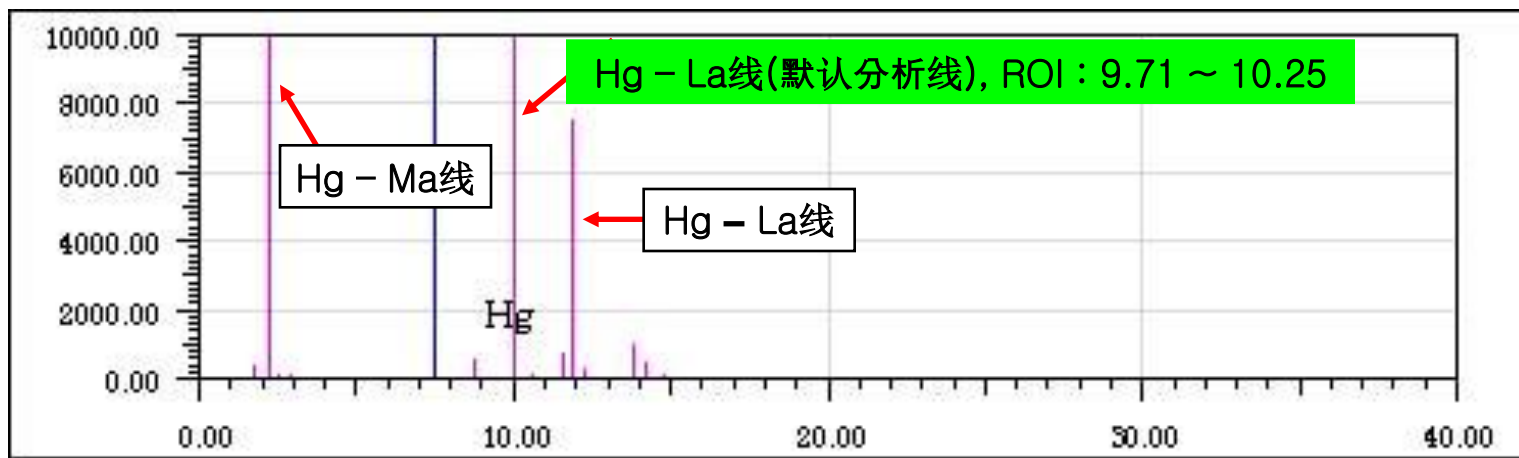


分析线的表示与理解(1)

◎ Pb的分析线: 在测量条件 1下进行定量

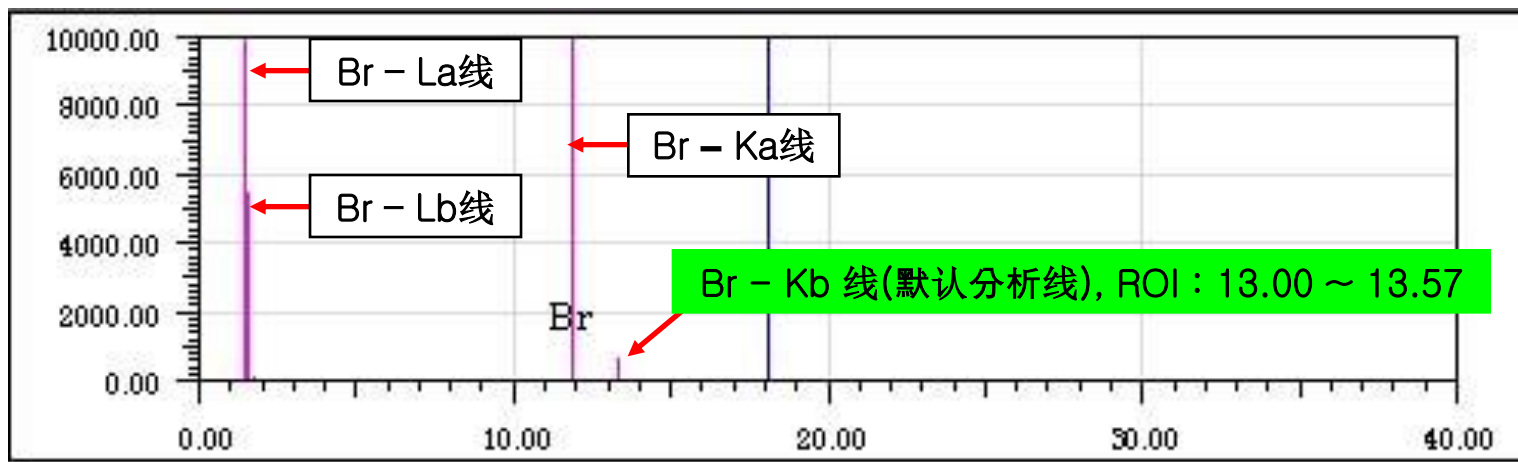


◎ Hg的分析线: 测量条件 1下进行定量

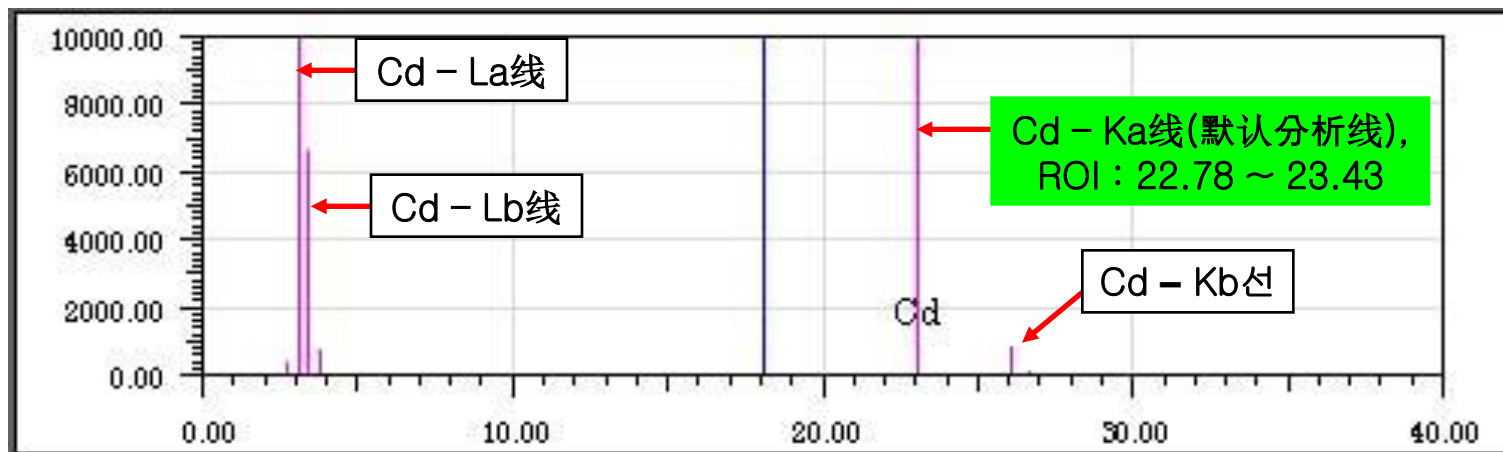


分析线的表示与理解(2)

◎ Br的分析线:在测量条件 1 下进行定量

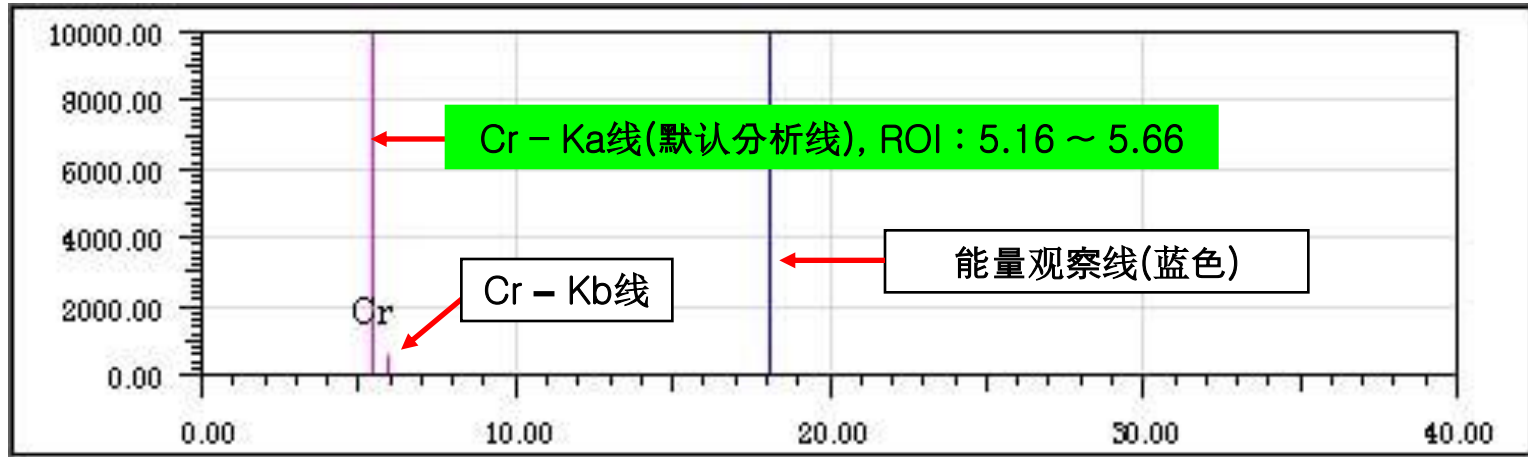


◎ Cd的分析线:在测量条件 2 下进行定量



分析线的表示与理解(3)

◎ Cr的分析线: 在测量条件3下进行定量(金属时在测量条件1下进行定量)



◎ 对分析线的理解

- 分析线的位置(能量)和高度(强度比)用不同的紫色垂直线表示 →
这是因为每个元素的特征X线(荧光X射线)的能量大小和可能产生的概率不同的原因
- 元素的分析线的种类和存在与否跟原子序号以及电子个数有关.
- 电子是从K层开始按 L, M, N 层的顺序一次分布的, 因此原子序号小的一些元素产生没有La, Lb, Ma 等分析线
- 像Pb一样原子序号比较大的元素能产生Ka, Kb, La, Lb, Ma等所有分析线,但 SEA1000A的管电压最高为50KeV, 因此不产生Ka(74.16Kev)和 Kb(84.77Kev).
→ SEA1000A能显示能量大小在0 ~ 40 KeV范围内的分析线.

分析线的表示与理解(4)

- 红线所处的位置表示各个分析线的能量大小 (X轴)
- 各个分析线高度不同的原因
存在某个元素时从元素周期表点击相应元素时出现波峰，此时各个波峰的有效面积(CPS)都不同→
这些比例关系保存下来肯当做定性分析参考→ 波峰有效面积(CPS)之间的比例以直线的高度比来表示
→ 使用者进行定性分析时可参考各个波峰之间的比例关系
例) 样品中存在Pb时, 从元素周期表单击Pb，根据显示的分析显得高度比可得出
Pb-La分析线高度: Pb-Lb分析线高度 = 越100 : 75 →
Pb的 La 线 CPS : Lb 线 CPS = 约100 : 75 时为,没有收到其他因素干扰的正常Peak Pattern.
- **非正常Peak Pattern: 共存元素的干扰**
(正常Pattern的Peak因受到共存元素特定 Peak的影响, Sum-peak/Escapе-Peak等干扰比原来的波峰变高的情况)
例) a. 受到As的影响，Pb-La Peak的大小为非正常→ 利用Pb-Lb进行定量
b. 受到Sb的影响，Cd-Ka Peak的大小为非正常(受到Sb的 Escapе-Peak 影响 →
Peak中心和Cd-Ka 分析线位置不完全一致→ 软件可识别Sb的 Escapе，在Soft-
ware 中能反映其干扰→ 可对Cd的浓度进行定量 (SEA1000A的优点)
- 没有命名的其他分析线可以不用考虑

分析线的表示与理解(5)

• **Pb-Ma, Hg-Ma, Br-La, Br-Lb, Cr-La, Cr-Lb, Cd-La, Cd-Lb** → 0 ~ 5.0 KeV 左右低能段范围内的分析线 → 进行定量分析时原则上才用感度最好的分析线 → 实际进行分析时几乎看不到 → 因su0所具有的能量太低，到达检测器之前在大气中散乱 → 不能用于定量分析。

- 可利用真空装置使检测器能测到此分析线，但把样品室变为真空环境需要一定时间并存在其他元素的很多散乱线等干扰元素，因此实际分析有害物质内有太大的意义

- 其他元素的低能段的分析线也相同，大部分在空气中散乱 → 不能使用于定量分析

∴ 0 ~ 5.0 KeV 范围内的 Peak，除了Cl(氯)之外没有太大意义即, 0 ~ 5.0 KeV范围内的分析线实际上是存在的，但进行分析时不采用次分析线，因此进行分析时可视为不存在此类分析线。

参考 1：蓝色的垂直线表示此位置能量大小 → 确认波峰位置能量的时候可点击欲知的位置即可看出此位置 的能量大小。

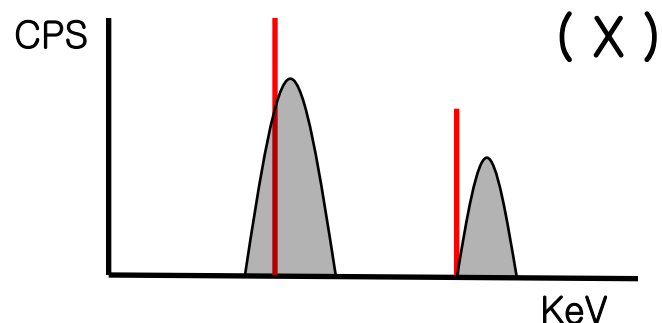
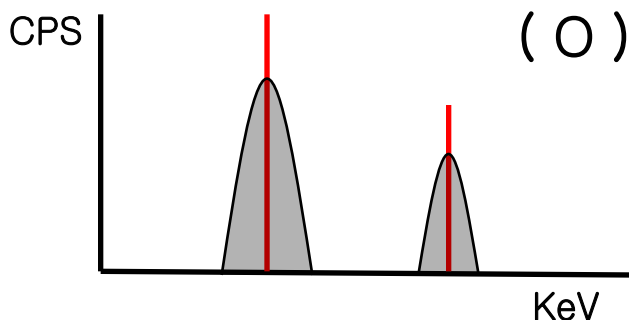
参考 2：对元素进行定量时在各个不同的最适条件下进行定量。

∴ 因此选中预分析的元素之后在最适条件下才能进行最准确的分析。

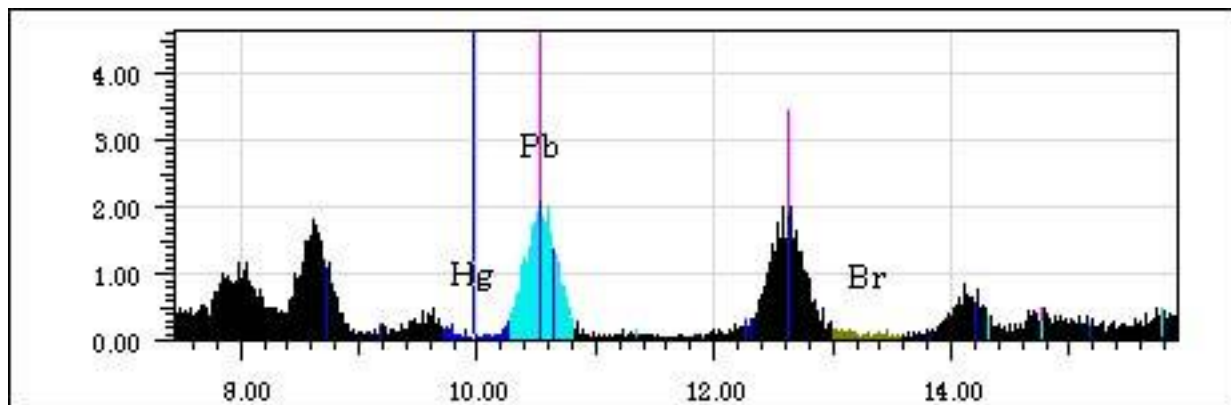
分析线和 Peak

◎ 确认分析线的位置与波峰的正中央位置是否一致？

A. 分析线位于波峰的正中央 → 波峰的正中央与分析线的位置一致 → 样品中存在该分析线所对应的元素

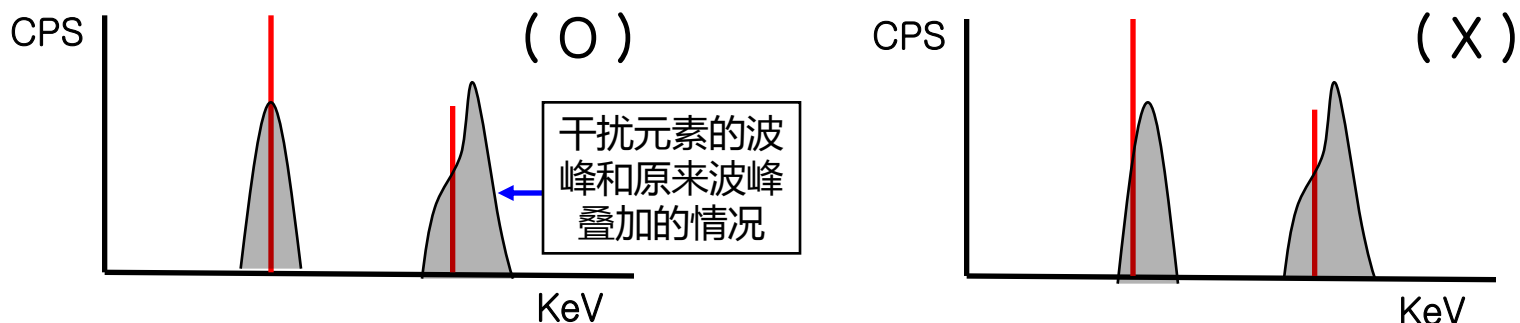


例1) Pb的 La和 Lb的高度为正常Pattern，并分析线都处于波峰的正中央的位置 → 一致，因可判定样品中存在Pb(O)

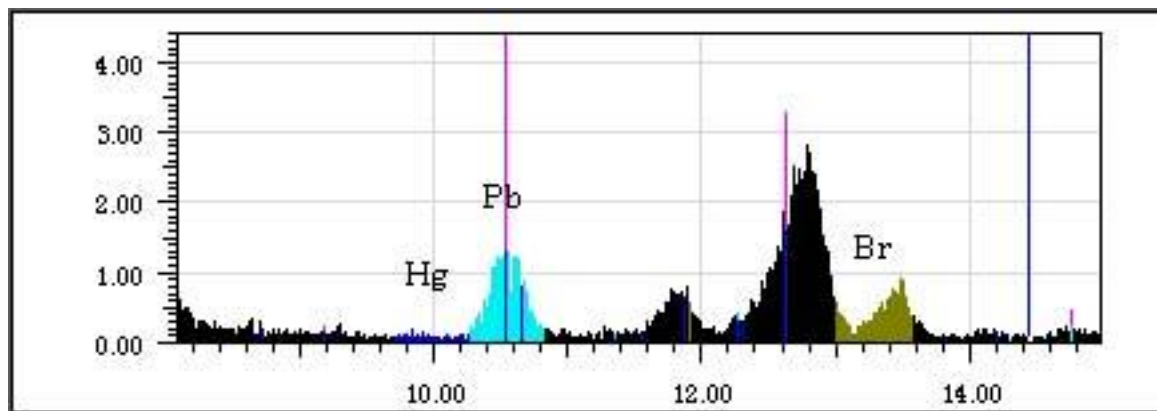


注意：分析能谱图时需要确认Y轴的CPS范围及X轴的能量范围！

B. 对应元素中一个分析线与波峰的正中央位置完全一致，但另一个无法确认 → 与共存元素的波峰哪一区分，但能确定干扰元素并波峰与分析线的位置一致的话 → 能确定与分析线相对应的元素确实存在



例1) Pb的 La线与 Lb 线的位置都有波峰, Lb线位置的波峰中心感觉有点偏离分析线, 这时因为受到了共存元素的干扰波峰的影响 → La线的位置存在以此为波峰 → 一致(O)

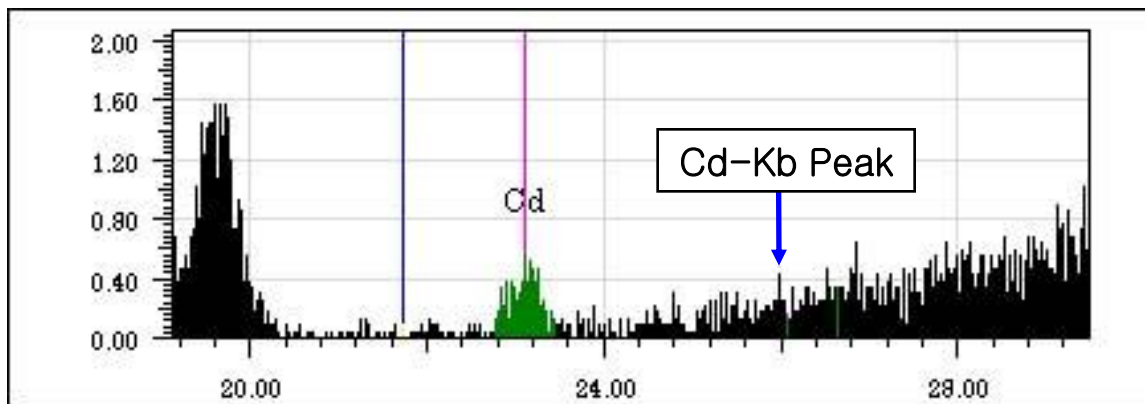


说明) 这是一个铁上面涂装的样品, Pb-Lb不正常的原因是与Fe的SUM- Peak出现了重叠的现象

这时定量Pb的分析线为La因此不影响定量结果

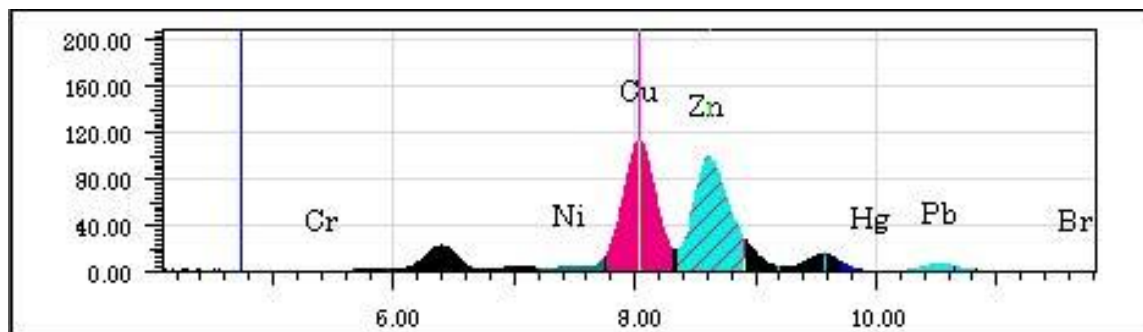
分析线和 Peak

例2) Cd-Ka线正好处于波峰的正中央, 但Kb线位置的波峰很难区分 → 一致(O)



说明) : Cd-Kb 波峰有效面积与 Cd-Ka波峰有效面积相比很小(10%以下)
∴ 判定Cd时候可以只考虑Ka线, 不用考虑 Kb线, 只要Ka线的位置正好与波峰中央一致的话可判定为含有.

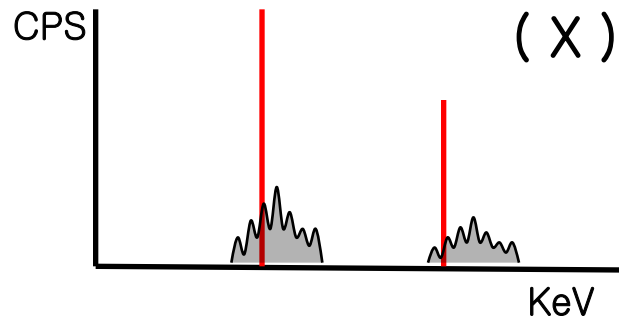
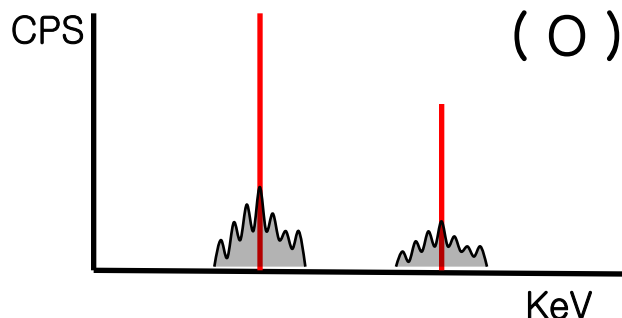
例3) Cu-Ka线正好处于波峰的正中央, 但Kb线未知的波峰难以区分 → Zn-Ka线位置的波峰右侧比左侧高一些 → Cu-Kb 线位置的波峰被Zn-Ka位置的波峰所埋没, 因此 Zn-Ka位置的波峰看起来右侧比左侧宽 → 与Cu一致 (O)



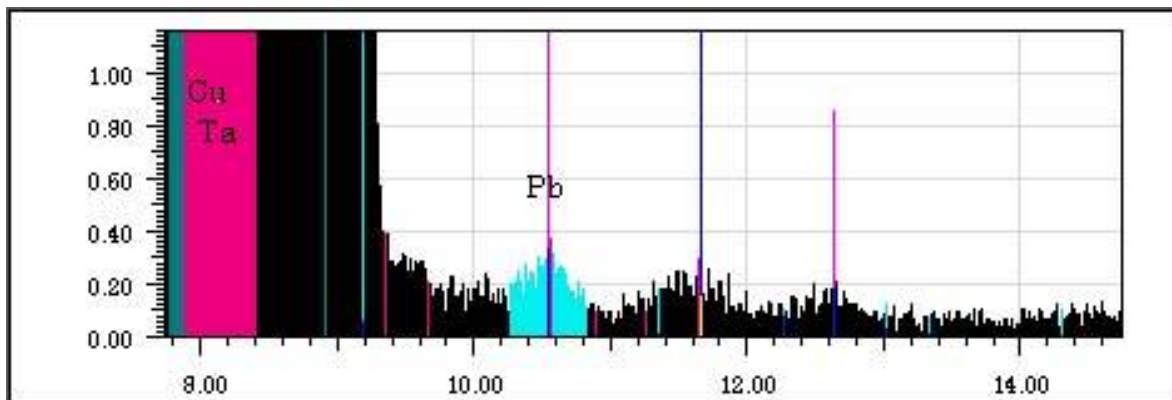
说明) : 测量的样品为黄铜, 样品中同时含有Cu和Zn.

SEA1000A分析有害物质时除有害物质外其他金属元素也进行定量分析.

C. 当某个元素的含量很低的时候波峰很矮也并不明显但分析线都正好处于波峰的正中央. → 是分析线所对应的元素- 一般在金属样品中含有微量的有害物质元素时经常能遇到此类事例

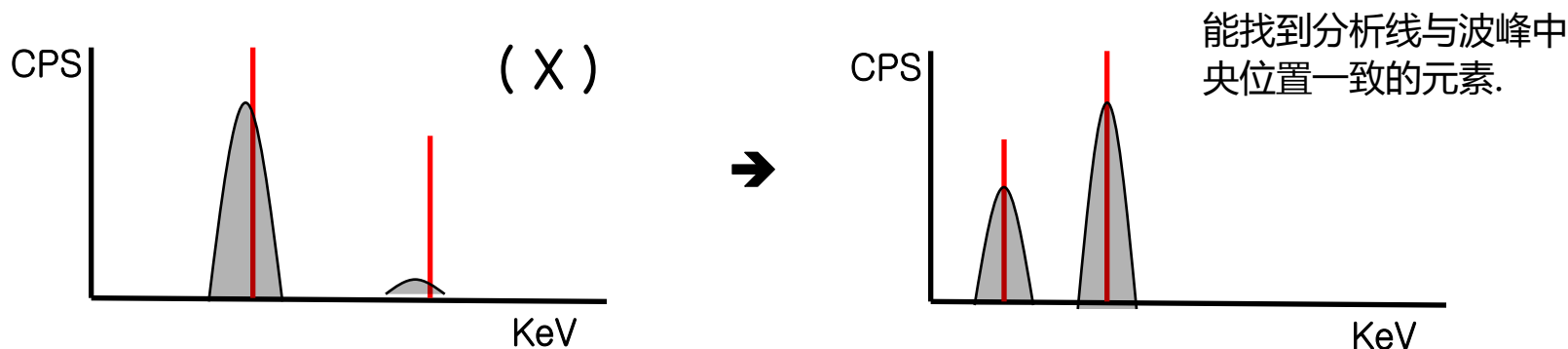


例1) Pb-La 线位置的波峰与 Back Ground相比不是很高并波峰形状也不明显 →
Pb-Lb 线位置的波峰也相同 →
但与Back Ground相比明显由突出的部分分析线的位置与突出部分正好一致 →
是Pb元素(O)

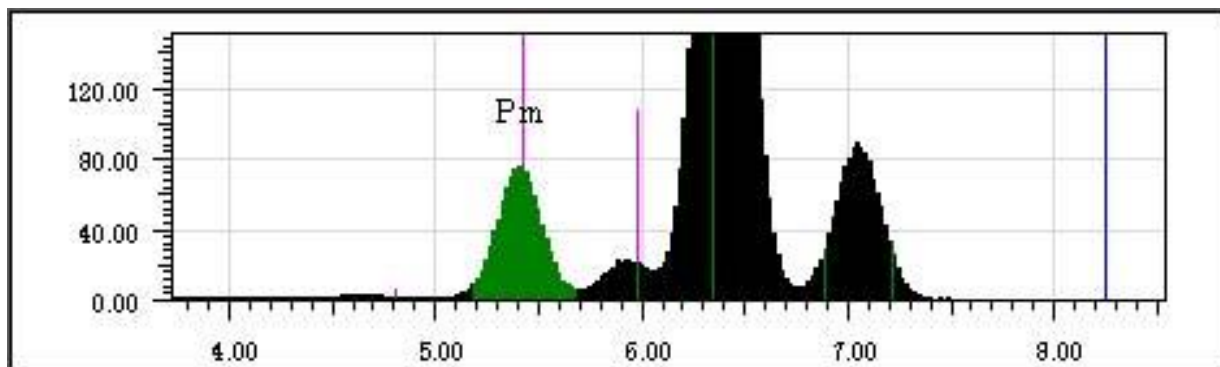


说明) : 金属样品的时候与主要成分相比有害物质的含量很低, 因此放射出的荧光X射线的强度也很低, 导致波峰很矮并不明显, 但分析线与波峰的正中央位置一致的话能确定含有此元素.

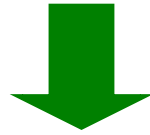
D. 相应元素的分析线的位置与波峰中央位置接近，但另一条分析线位置上即使没有其他元素的干扰，分析线也不出于波峰的正中央位置 → 不是次分析线所对应的元素 → 重新找相对应的元素。



例1) 仔细观察的话能发现Pm的分析线稍显往右偏移，不处于正中央位置，并波峰的高度比例也不遵守La与Lb分析线之间的高度比例。→ Pm (Promethium) 不一致(X)



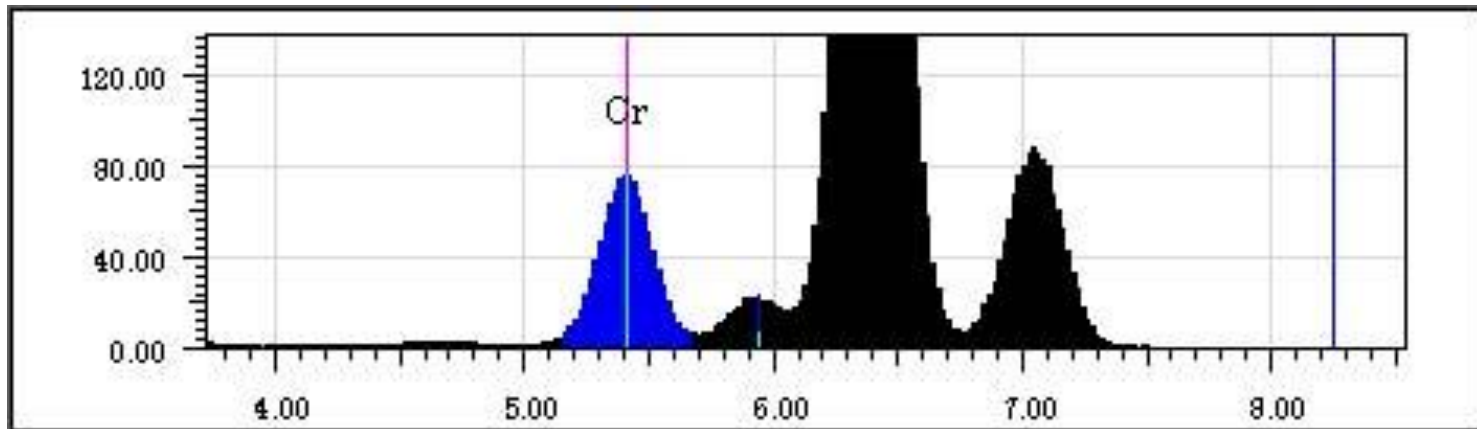
说明)：一般原子序号相差很大的元素之间产生的干扰，轻元素的K系谱线和重元素的L系谱线相邻所产生，但没有两个分析线都相重的时候仔细观察可辨别干扰元素。



例2) 对应元素的分析线位置和波峰中央不是准确一致,因此重新找更准确元素→
点击元素周期表中的任意一个元素利用键盘上的方向键 (←,↑,→,↓)移动每个元素
相对应的分析线找出最 正好分析线与波峰正中央的位置一致的元素→
找到此元素后进行放大再次确认.

按上述方法可确定次波峰为Cr 元素的波峰.(O)

- Cr-Ka 线处于波峰的正中央位置
- Cr-Kb 线也正好处于波峰的正中央位置并波峰高度比例也相当于分析线的高度比



ED-XRF分析仪测量原理本身就存在不可避免的以下干扰波峰 →
消除干扰因素的影响or 尽量得出最具有信赖性的结果



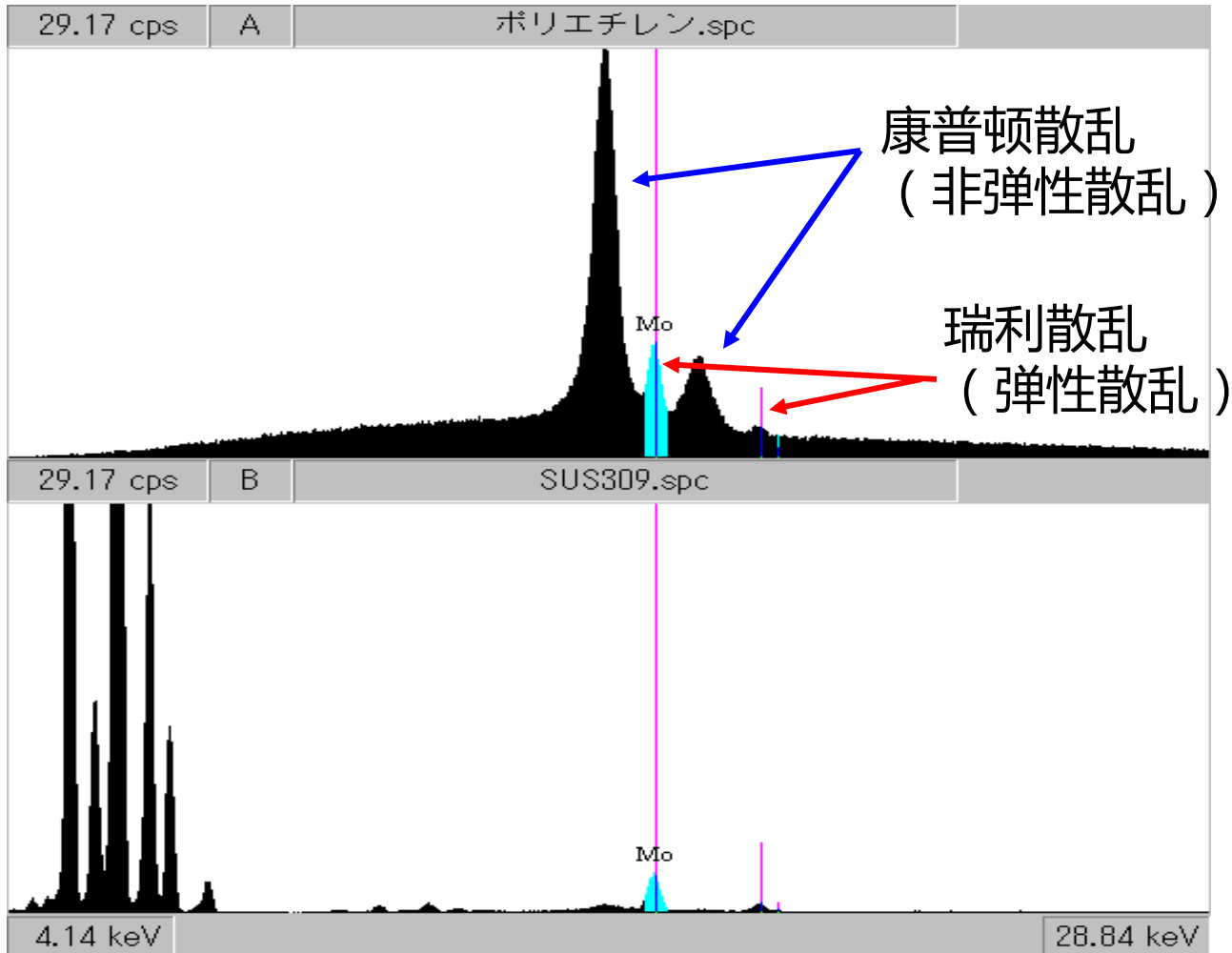
是表示ED-XRF 有害物质分析的性能(信赖性)的主要因素

◎ 干扰 Peak的种类

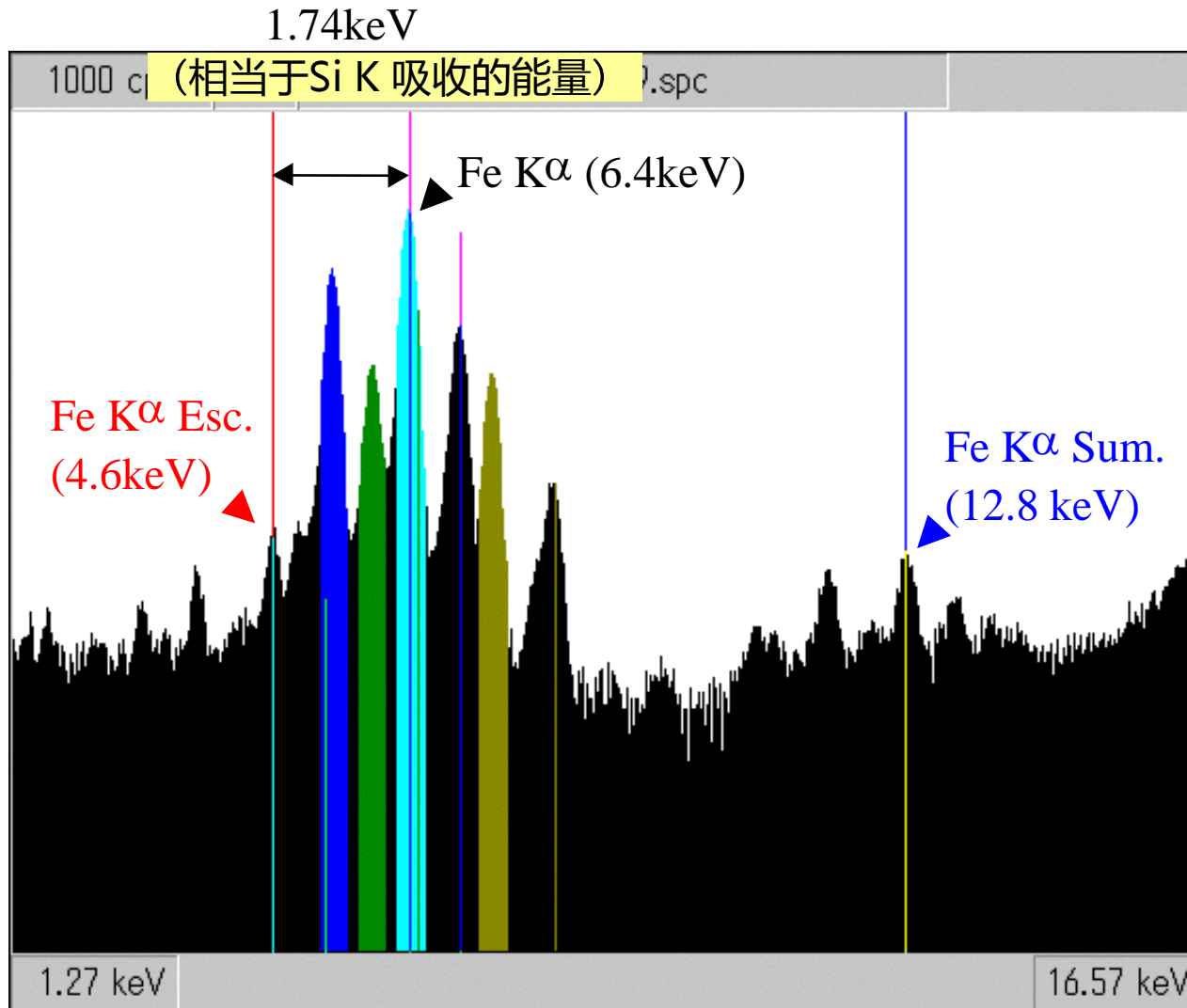
- 从1次X射线产生的干扰波峰
 - 弹性散乱 (瑞利散乱)
 - 非弹性散乱 (康普顿散乱)
- 从检测器产生的干扰波峰
 - ESC Peak(逃逸波峰)
 - SUM Peak(叠加波峰)
- 从样品结构产生的干扰波峰
 - 回折波峰 (几乎可以不考虑)
- 其他元素的波峰

弹性散乱和非弹性散乱

Mo靶材管球为例



逃逸波峰和叠加波峰



检测器的材质 = Si(硅)

Si的特征X线 中 Kb 线的能量 = 约1.8 KeV

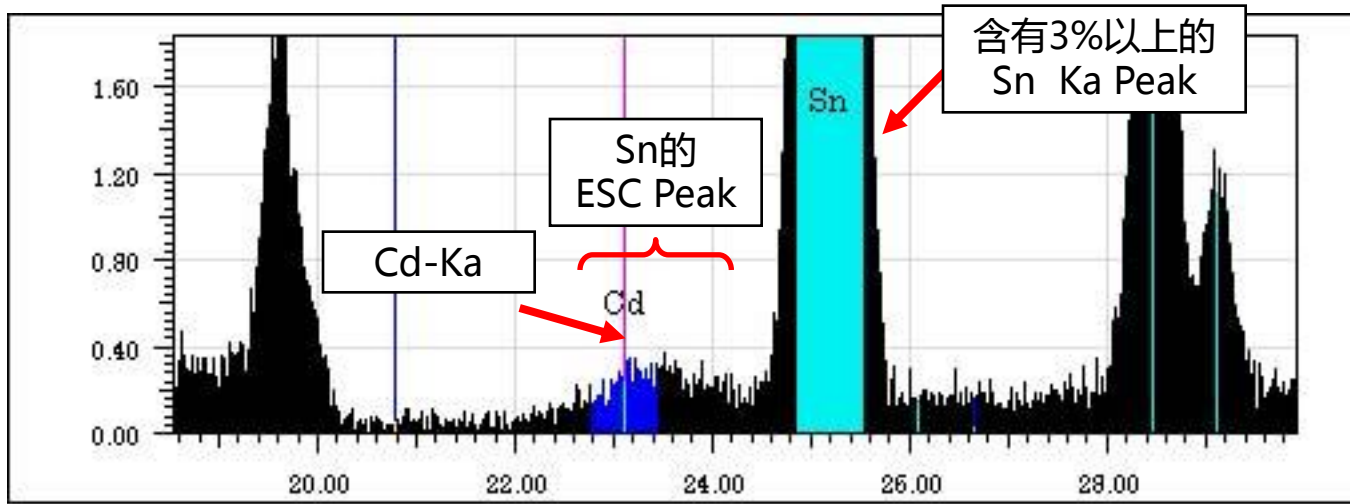


从样品中产生的荧光X射线被X-ray检测器检测到时其中的一部分会被Si吸收约1.8 KeV能量再被读出

1. 样品中某种元素的浓度非常高的时候会产生ESC Peak →
在能谱图上其位置在高浓度元素波峰 -1.8 KeV 的位置，形成小的 ESC Peak
(位于高浓度元素波峰的左边)
2. 低浓度元素的波峰产生不了 ESC Peak → 可以忽视
3. 高浓度元素的波峰与其ESC Peak相比相差很大
(ESC Peak 高度大概为1/数千 以下)
4. 以经验和数学计算为基础可消除ESC Peak的影响 → SEA1000A主要优势之一

参考：不能自动考虑 ESC Peak 干扰的仪器(其他品牌)也有，使用此类仪器的公司应注意

存在很多例子但实际进行RoHS分析的时候影响最大的例子是
样品中含有Sb(锑) 或 Sn(锡)的情况较多→
在 Cd-Ka Peak的右侧产生ESC Peak →
对Cd的定量分析由影响 (ESC Peak 的靠左的位置与 Cd-Ka 线的位置重叠)



与例子相同的时候不能自动考虑ESC Peak影响的仪器进算结果会无判定含有几百PPM的Cd.

SEA1000A → 计算程序中已经考虑到ESC Peak!!!的影响
→ 能获得更有信赖性的Data !!!

检测器处理速度= 约 1/1,000,000 秒
检测器还没处理前一个信号之前可能还会接受下一个信号

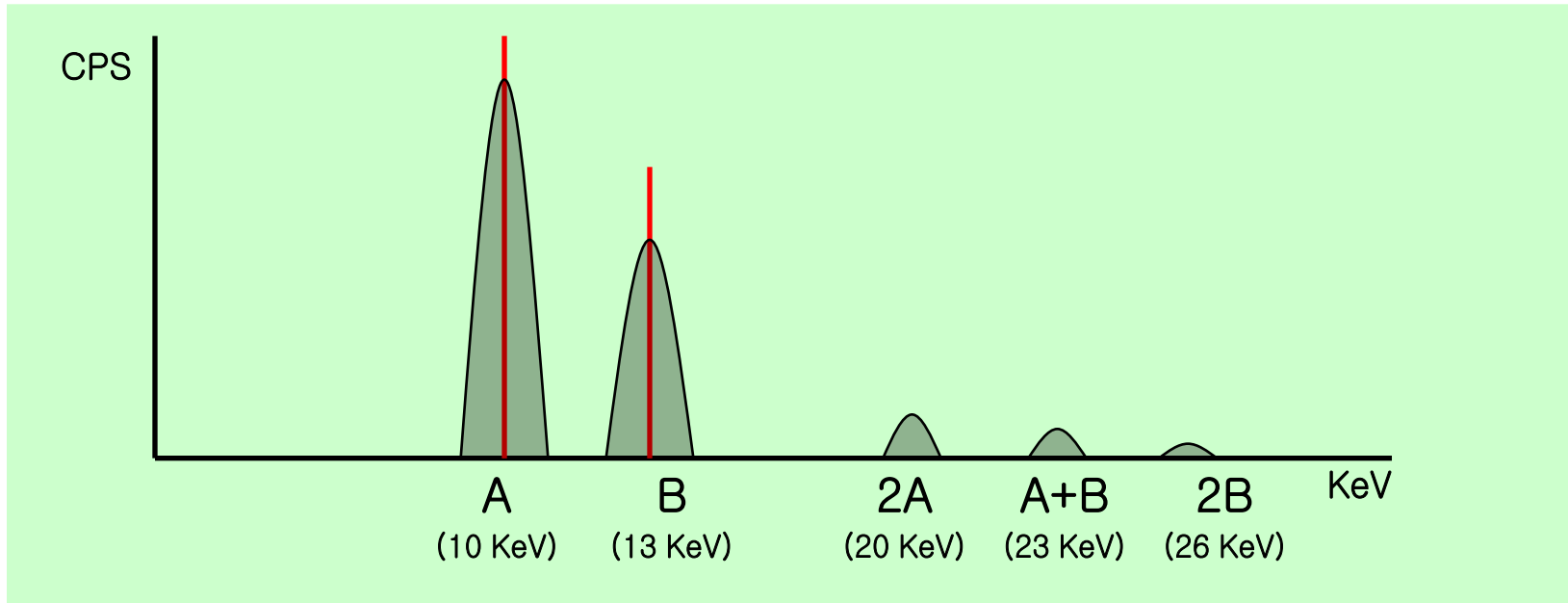


样品中产生的荧光X射线粒子非常多的时候,两个粒子被检测器误判为一个粒子进行处理,导致检测到的能量翻倍

1. 样品中某个高浓度元素的波峰很高时产生SUM Peak →
能谱图上其位置在性策划那个波峰的元素分析线能量大小 $\times 2$ 的位置
(在主 Peak的右侧远处)
2. 低浓度的元素的波峰产生不了 SUM Peak → 可忽略
3. 高浓度元素的波峰与其ESC Peak相比相差很大
(SUM Peak 高度大概为1/数千 以下)
4. 以经验和数学计算为基础可消除ESC Peak的影响 → SEA1000A主要优势之一

参考:不能自动考虑 ESC Peak 干扰的仪器(其他品牌)也有,使用此类仪器的公司应注意

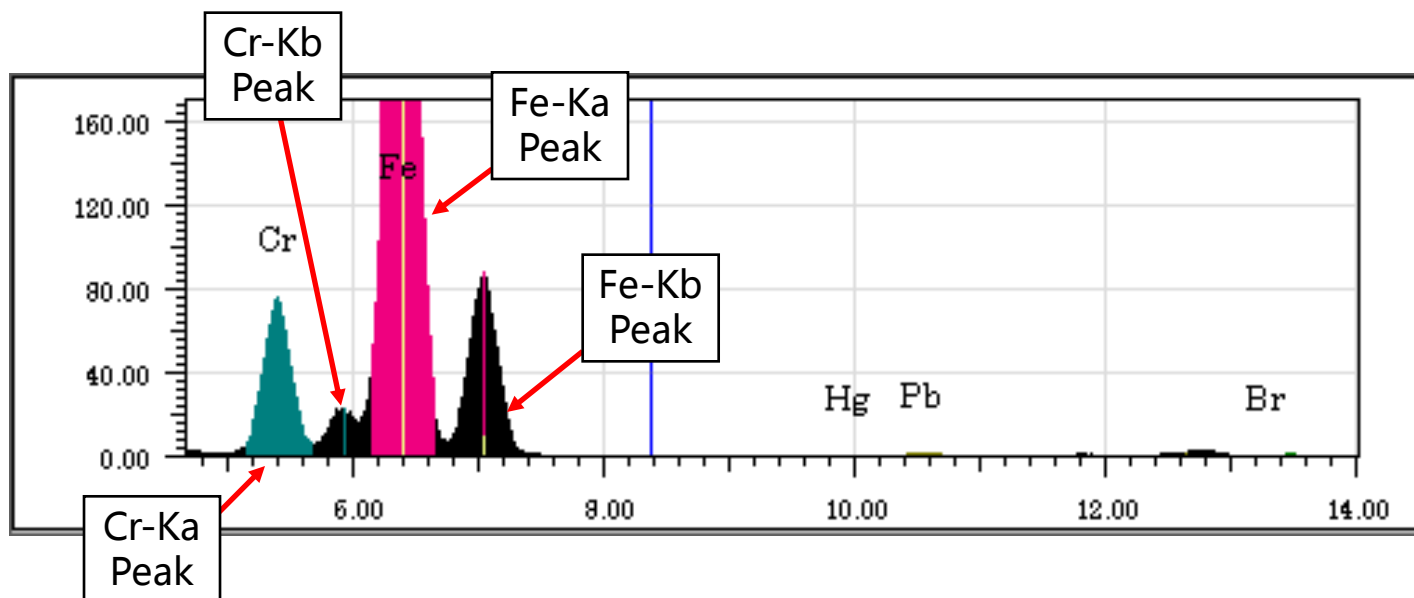
SUM Peak的概念(2)



说明：

- Peak A和 B 有可能是一个元素的波峰也有可能是不同元素的波峰
- SUM Peak 生成位置: 右侧远处
 - Peak A的能量2倍的位置(2A) 产生SUM Peak
 - Peak B的能量2倍的位置(2B) 产生SUM Peak
 - Peak A的能量和Peak B的能量加起来的位置(A+B)也产生 SUM Peak
- SUM Peak的大小与形成次波峰的缘原有波峰大小有关 (一般很小)
 $2A \text{ Peak CPS} > A + B \text{ Peak CPS} > 2B \text{ Peak CPS}$

SUM Peak的例(1)



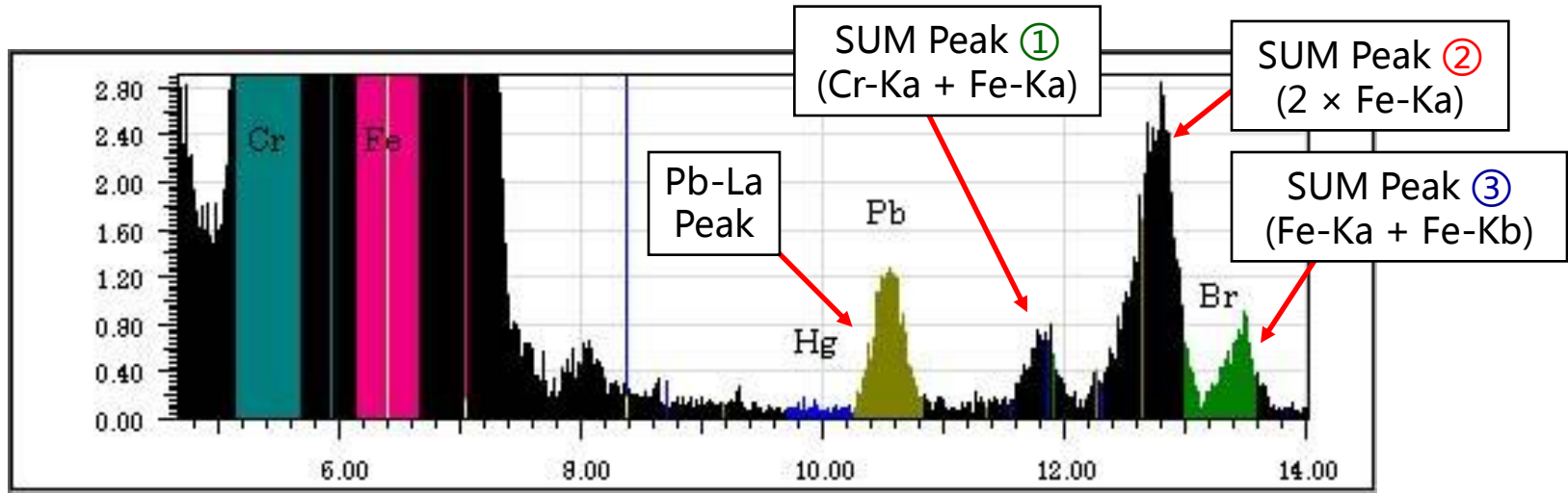
上图是 Fe(铁) 底材上镀 Cr(铬)的样品的能谱图.
从Y轴CPS可看出铁为主要构成元素.(数十%)



对能谱图的Y轴进行放大的话能看出以下的图片.



SUM Peak的例(2)

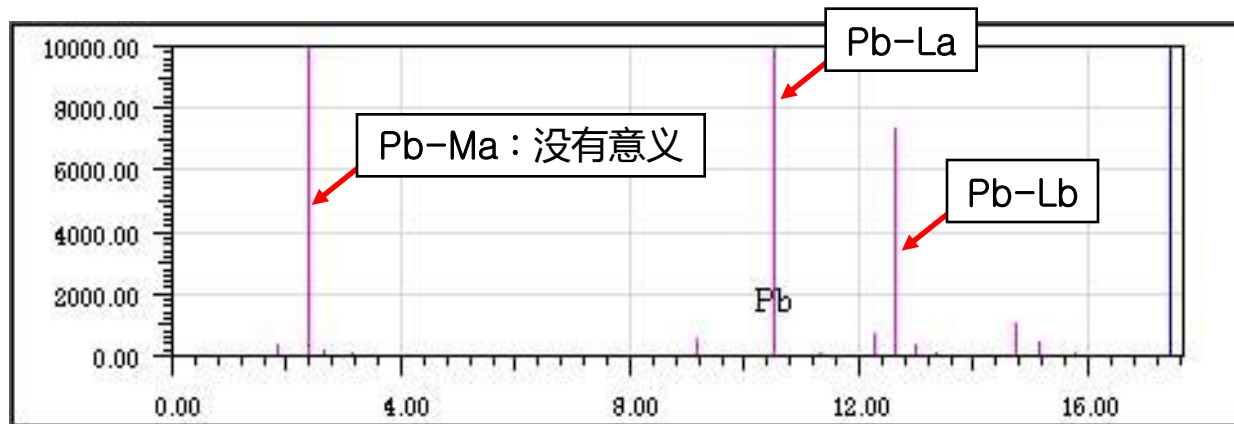


说明：

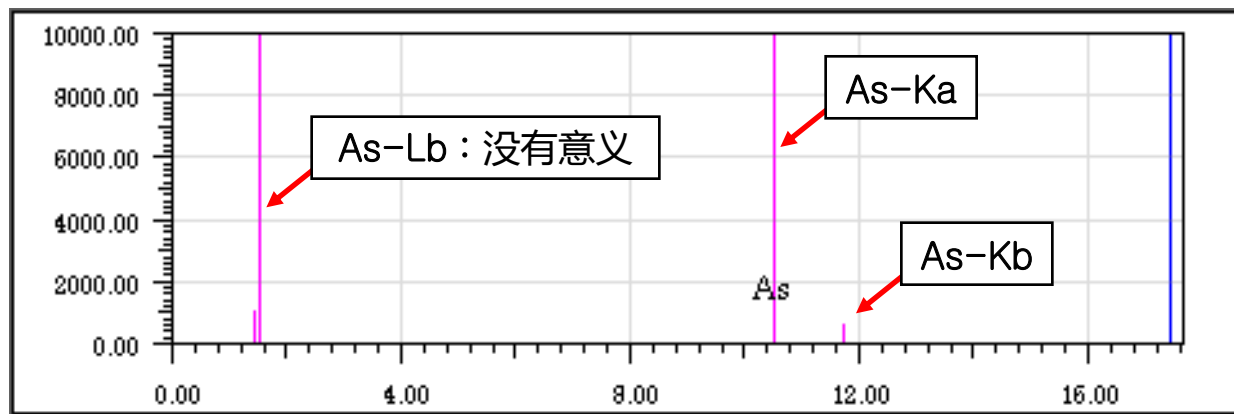
- 像前面所说明这个样品中存在大量的 Fe 和 Cr,因此出现有他们而来的很多SUM Peak.
- ① 和 ③ 的位置不存在其他波峰,因此波峰比较矮.
- ② 是位于 Pb-Lb 线靠右的位置,与其叠加表现的比较高,并且Fe的含量比Cr多,因此 Fe的SUM Peak 也高.
- ③ 虽然位于 Br-Kb线靠右的位置,但SEA1000A进行分析时能自动考虑 SUM Peak影响,因而对 Br的定量没有太大影响.
- ② 位于 Pb-Lb 线靠右的位置但没有影响到用于Pb定量的 La 线,因此对定量结果不产生影响.

Pb(铅)和 As(砷)的区分(1)

◎ Pb(铅)的分析线Pattern



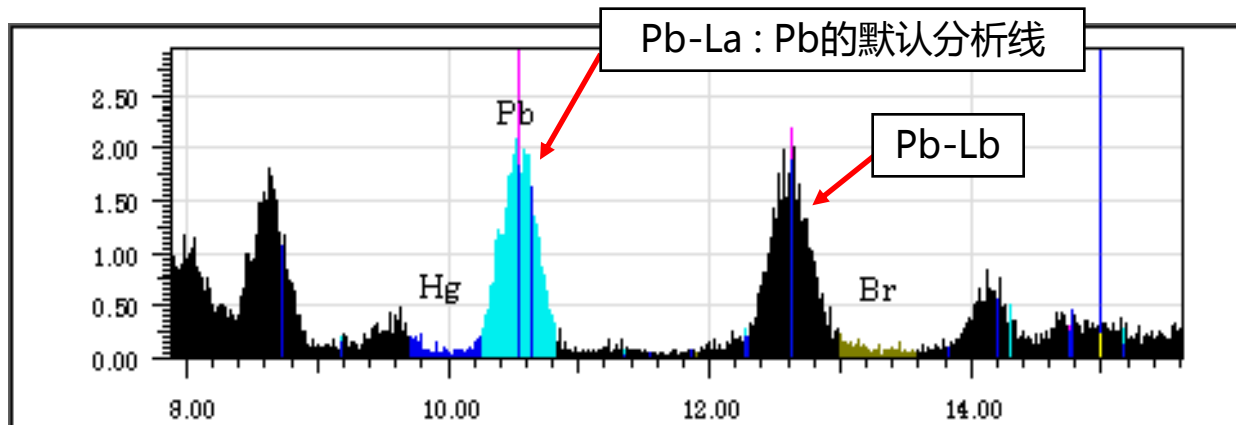
◎ As(砷)的分析线Pattern



1. Pb-La线和 As-Ka线的能量大小相似(分析线的位置)
2. 两种元素其它分析线的性质 都不同 (分析线位置/高度比)
3. 在定性分析模式下很容易进行辨别
4. 但Pb(铅)的默认分析线为La线,与As-Ka的位置非常靠近
 - As和Pb共存时对Pb的定量产生影响
 - 应把Pb的分析线换成Lb线,再次进行分析
 - 能得到排除As影响的更具有信赖性的结果**应注意分析线Pattern!!!**

Pb(铅)和 As(砷)的区分(2)

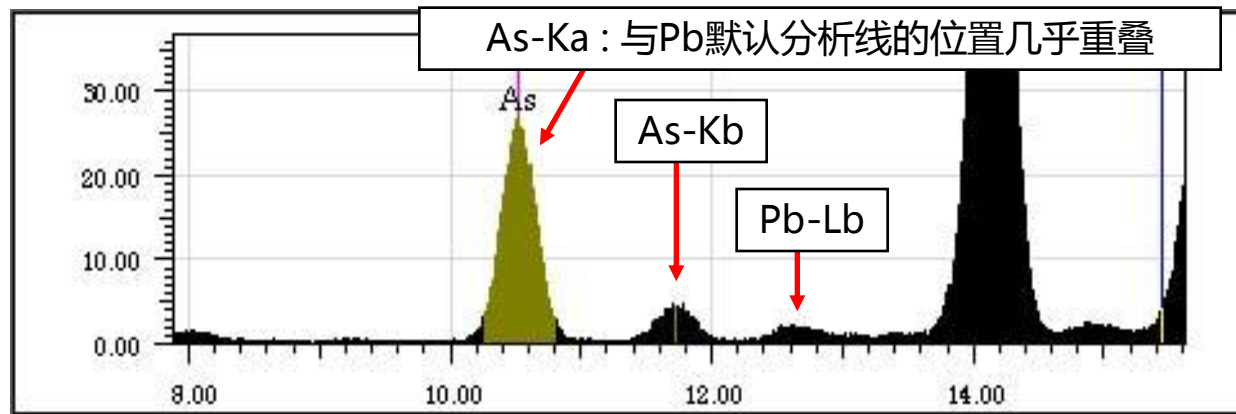
◎ 样品中只含有Pb(铅)的时候Spectrum



1. 上图是没有没有As(砷)的干扰,Pb的波峰也呈现出正常Pattern →用Pb-La线进行定量(O)

2. 下图是样品中Pb (铅)的含量低于As(砷)的含量时的能谱图→
用Pb-La 线进行定量 (X)
用Pb-Lb 线进行定量(O)

◎ As(砷)-大量, Pb(铅)-少量的时候Spectrum

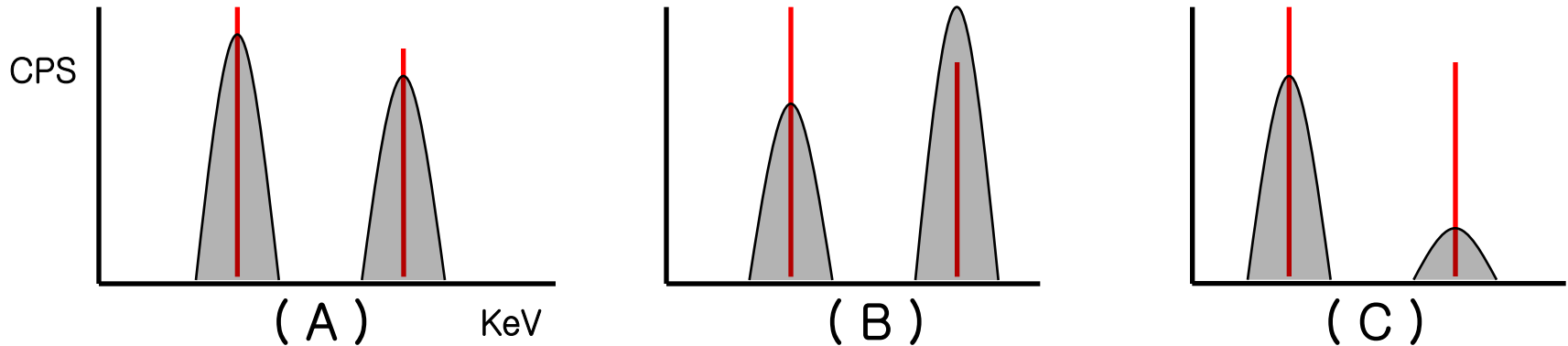


3. 因收到其他元素的干扰 As-Kb线也难以区分的情况也存在→根据 Pb的La线和 Lb线Pattern可判断出As有无.

应注意分析线Pattern!!!

需要确认含不含As(砷) 的情况

◎ Pb(铅) Peak Pattern



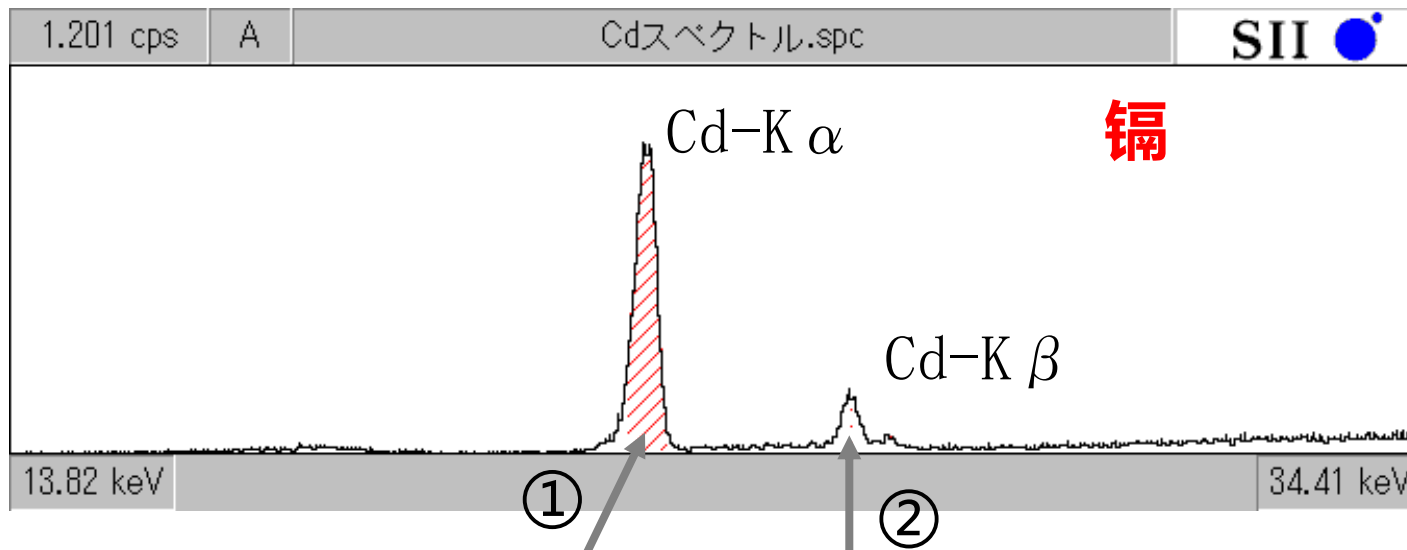
- (A)是典型的Pb Peak
- (B)是 因受到Fe和 SUM Peak 等元素的干扰Pb-Lb非正常的情况
→ 如果没有As-Kb可当做Pb的正常波峰 (与La线相比Lb线大小为 0.7 ~ 2.0倍的情况、)
- (C)是与受到As-Ka线的影响 Pb- Lb 线无变化, La 线变高的情况→
含有As→ Pb的分析线应变更为Lb线(在说明设定中进行变更)

◎ 需要确认含不含As(砷)的情况

- Pb的含量异常高的话首先需要怀疑
- Pb的Lb Peak与 La Peak相比低于70% 的情况
- 理论上样品的构成中不该含有Pb,但检测到Pb的情况 (实际 Pb的可能性也有)

Bonus Tip : Pb在左右测量条件中都是第一个进行测量,因此其他元素的测量没有结束从定性分析模式能对Pb进行确认!!!

如何辨别容易混淆的波峰(1)



出现在①附近的波峰 → 因为大致上重叠所以较难判断

PbSum波峰(是否有检测出大的Pb波峰?)

Ag/In-K α 波峰

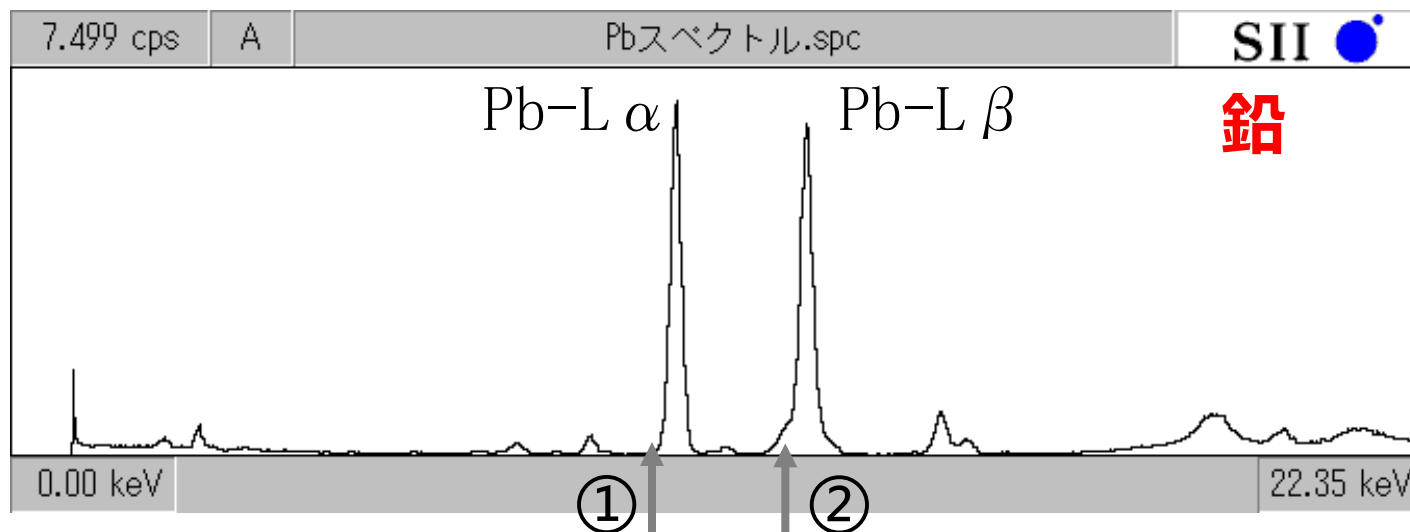
Sn/SbEscape波峰(是否有检测出大的Sn/Sb波峰?)

BrSum波峰(是否有检测出大的Br波峰?)

出现在②附近的波峰 → 因为没有完全重叠所以较易判断

根据Sn的背景 (是否有检测出大的Sn波峰?)

如何辨别容易混淆的波峰(2)



出现在①附近的波峰 → ②的附近是否有波峰出现？

As-K α (在塑料中出现的可能性低)

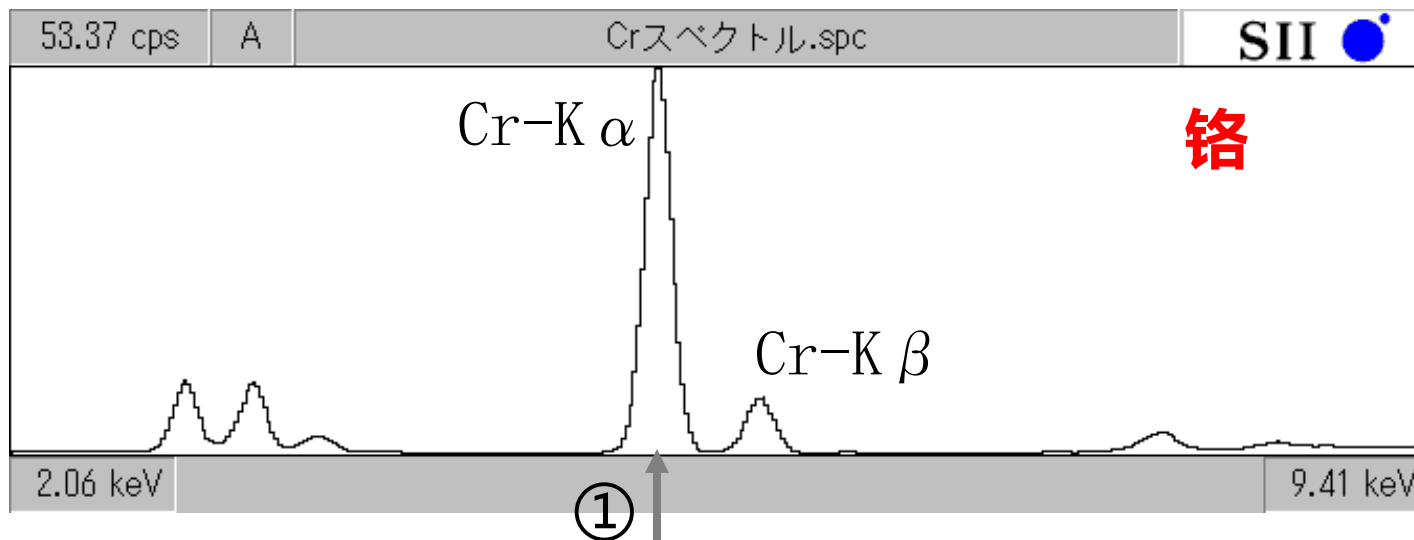
Bi-L α (因为与Pb的显示线的位置有些偏差所以较易判断)

出现在②附近的波峰 → ①的附近是否有相同高度的波峰？

FeSum波峰 (测定的样品是否是含有多量铁成分样品？)

Bi-L β (因为与Pb的显示线的位置有些偏差所以较易判断)

如何辨别容易混淆的波峰(3)



出现在①附近的波峰 → 通过干扰元素的其它波峰的有无进行判断

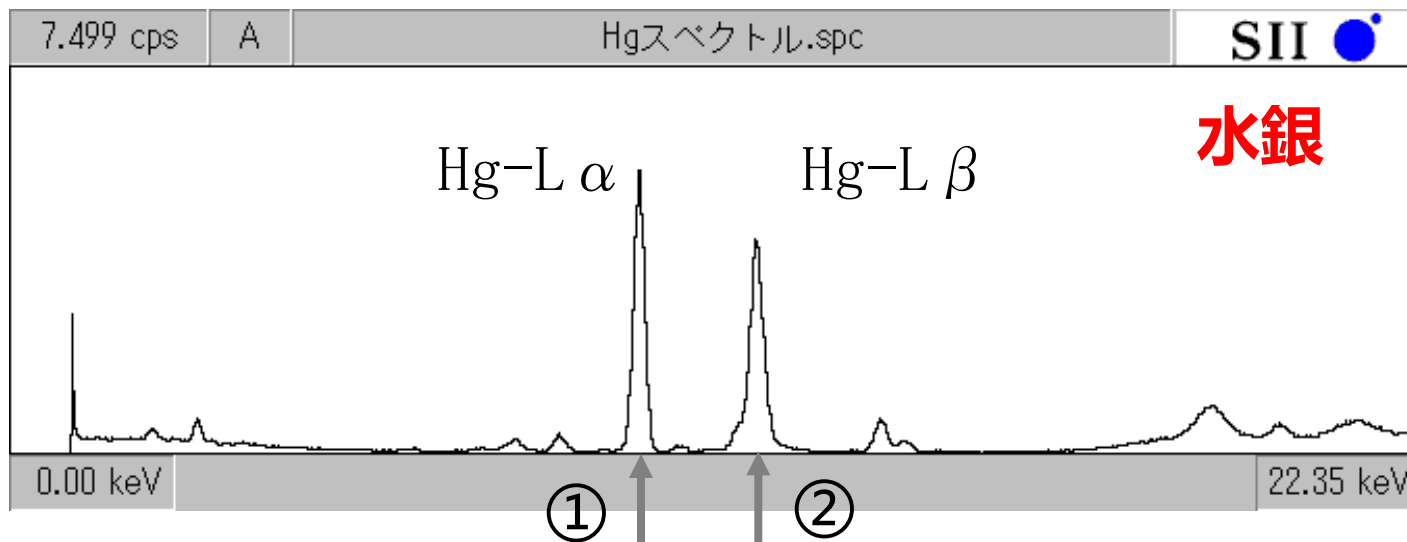
V-K β (无Ti-K α 、是否有检测出V-K α ?)

Fe-K β 的 Escape波峰 (是否有很大的Fe的波形存在)

Ba-L γ (是否有检测出Ba-K α , L α , L β ?)

这个波峰的有无是看用Cd用滤波器测定的背景

如何辨别容易混淆的波峰(4)



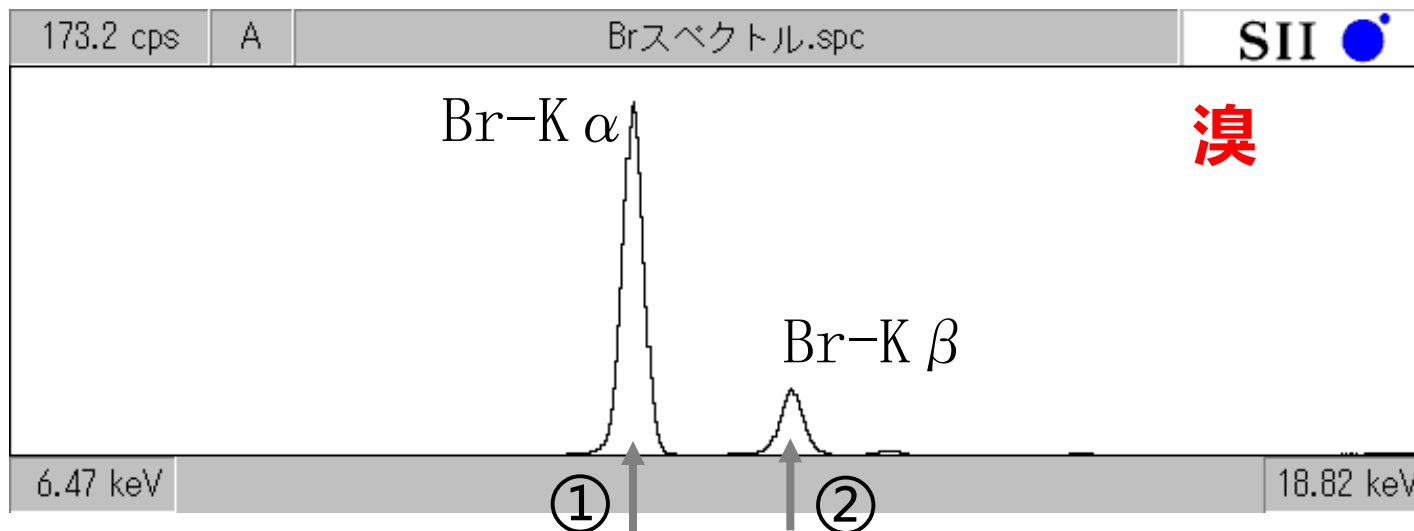
出现在①附近的波峰 → ②的附近是否有波峰出现？

- Ge-K α (因为与Hg的显示线的位置有些偏差所以较易判断)
- Au-L α (因为与Hg的显示线的位置有些偏差所以较易判断)

出现在②附近的波峰 → ①的附近是否也有相同高度的波峰？

- Br-K α (因为完全重叠所以用在①上是否有波峰来进行判断)
- Au-L β (因为与Hg的显示线的位置有些偏差所以较易判断)

如何辨别容易混淆的波峰(5)



出现在①附近的波峰 → ②的附近是否有波峰出现？

Hg-L β (是否有检测出Hg-L α ?)

Au-L β (因为与Br的显示线的位置有些偏差所以较易判断)

出现在②附近的波峰 → ①的附近是否有大的波峰？

Rb-K α (因为完全重叠所以用在①上是否有波峰来进行判断)

Au-L γ (是否有检测出Au-L β ?)

Y-Escape波峰 (是否有检测出大的Y波峰?)



4. 样品测量

可用荧光X射线进行测量的是

Cd (镉), Pb (铅), Hg (汞), Cr (铬), Br (溴)

⇒ 只能判断样品中有没有含有此元素

因此

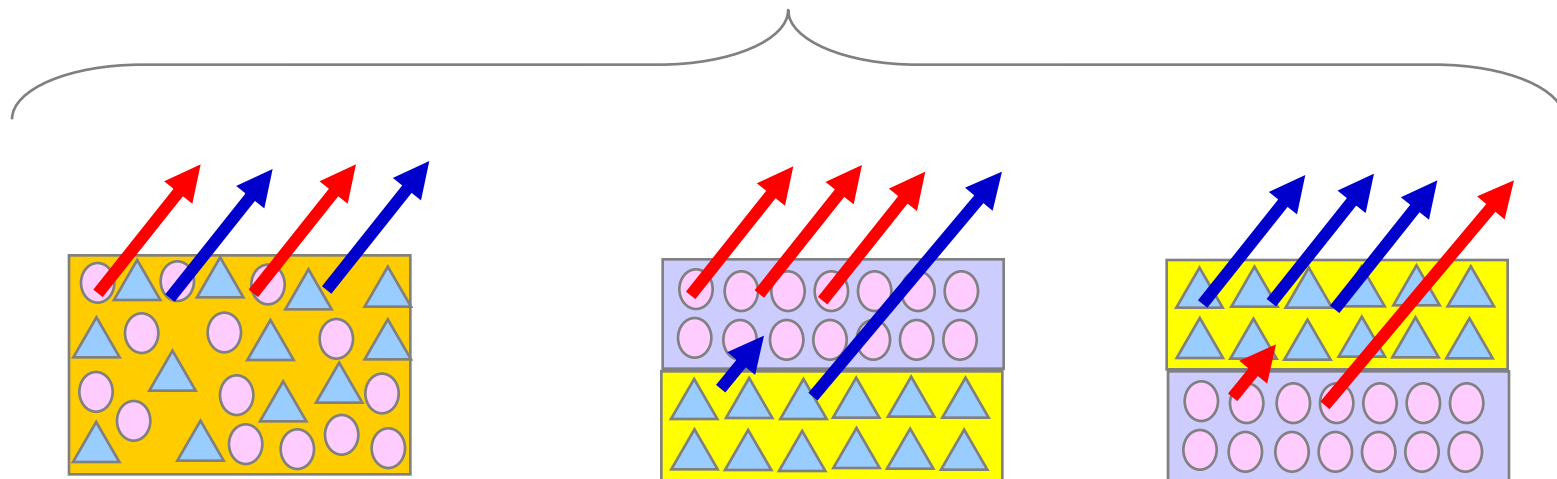
Cr的测量值 \neq 6价铬的含量

Br的测量值 \neq PBB, PBDE的含量

应注意此两种元素超标并不一定是6价铬,PBB,PBDB超标

样品中存在的元素分布均一

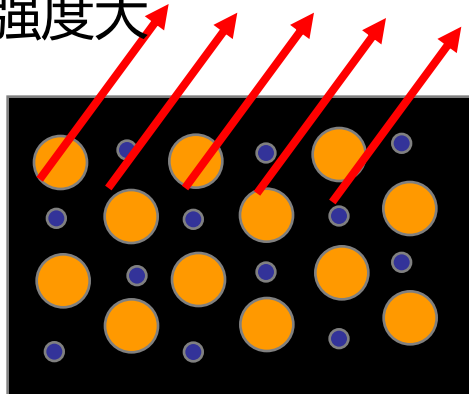
 放射的荧光X射线强度不同



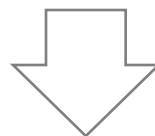


需要了解共存样品中元素的信息

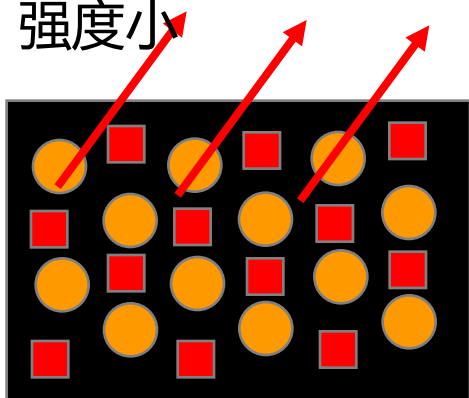
● 强度大



当样品中含有相同含量的有害物质时，样品中共存元素不一样会导致产生的荧光X射线的强度发生变化



● 强度小



解决方法

- 1) 侧有害物质的同时,检测其他元素的种类
→ 使用FP法
- 2) 共存元素的信息提前输进去
→ 使用检量线法



不同样品需要用不同的条件来进行测量

○纯金属样品（Al合金、Mg合金除外）

：使用金属条件测量（M1000.bfp 等）

-- FP法

○其他样品（包含塑料,金属的复合样品等）

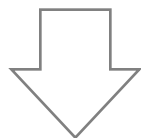
：使用非金属条件（P1000.bcc等）

-- 检量线法

需用 F P 法进行测量

< 适用 F P 法理由 >

- 共存元素的影响太大、不能用检量线法进行测量
- 标准片制作困难

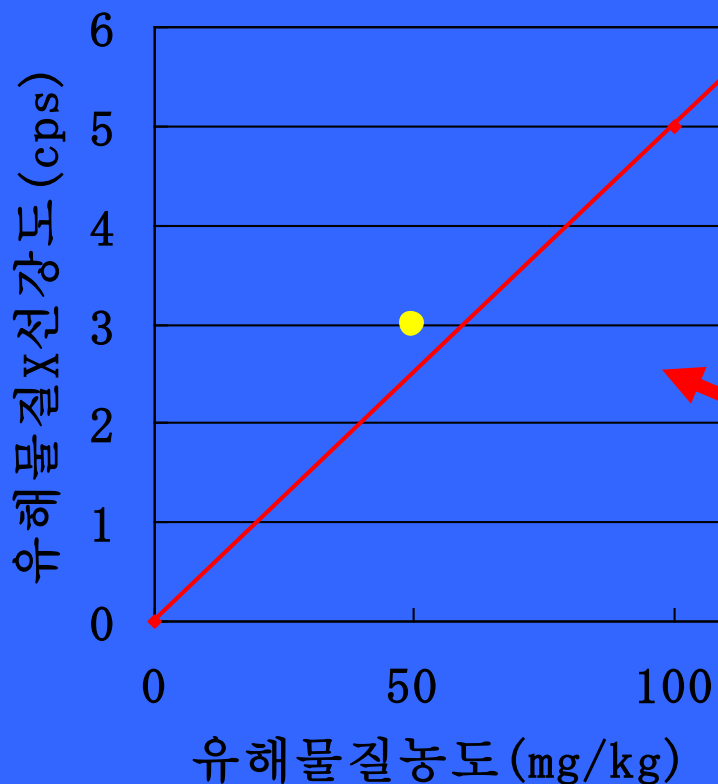


测量的同时自动检测共存元素并把其相互影响作用都考虑到计算当中



用检量线法进行测量

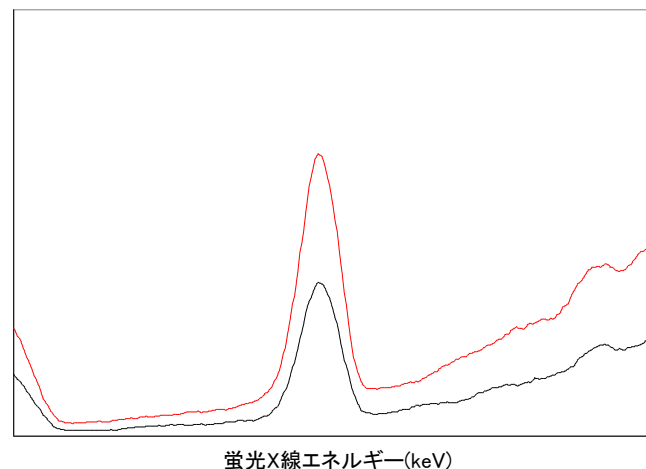
유해물질검량선



- 检量线法是根据已知标准物质的浓度与荧光X线强度关系曲线

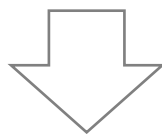


再根据实际测出来的荧光X射线强度计算浓度



【检量线法】以标准物质为基准求未知浓度的方法

用塑料材质标准片制作的检量线,测量其他材质的非金属样品,其测量结果只能当做参考值



玻璃、墨水、Al合金等样品的测量结果只能当做参考值

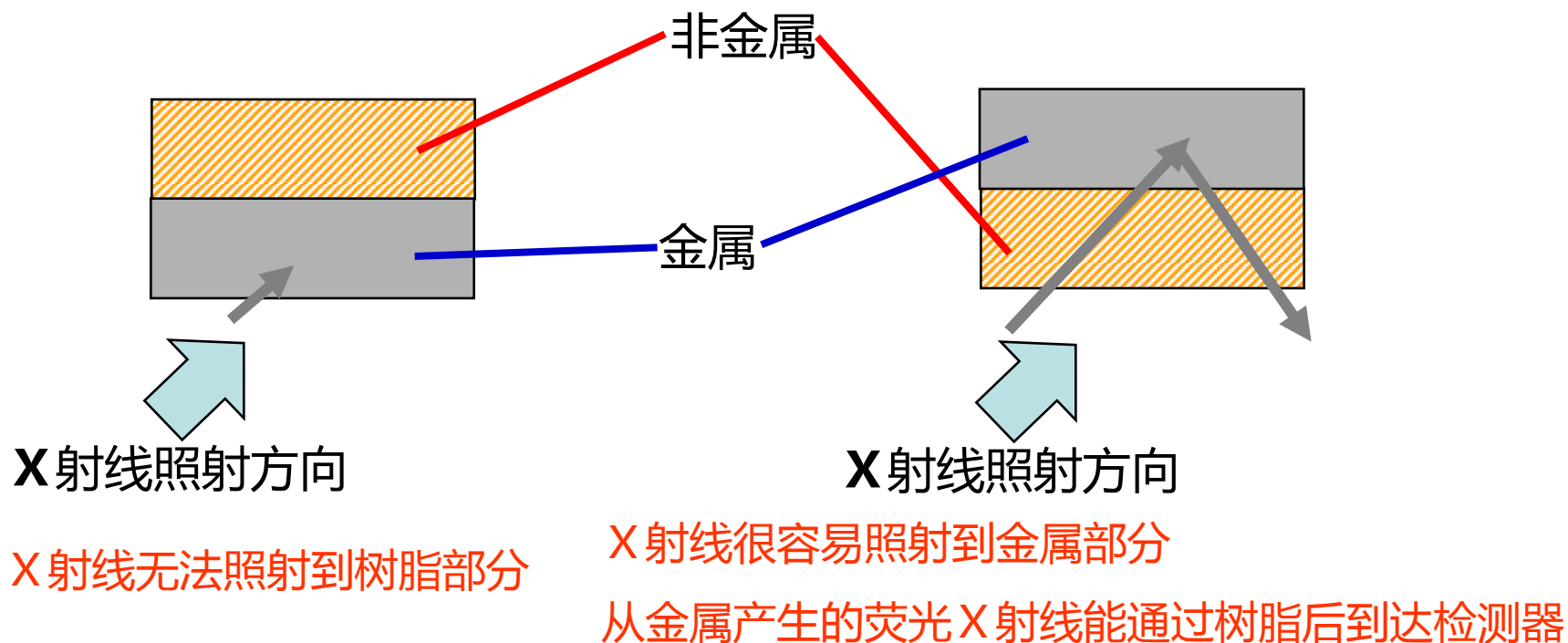
(参考:为什么非金属不用FP法测量)

1. 与铁系合金、铜系合金相比,共存元素的影响更接近于树脂
2. 在大气中进行测量时样品的主要成分不会被检测出来的可能性也有

5. 实际测量样品时需要注意的事项

首先直接进行测量判断有或无

直接进行测量时应注意样品的放置方向

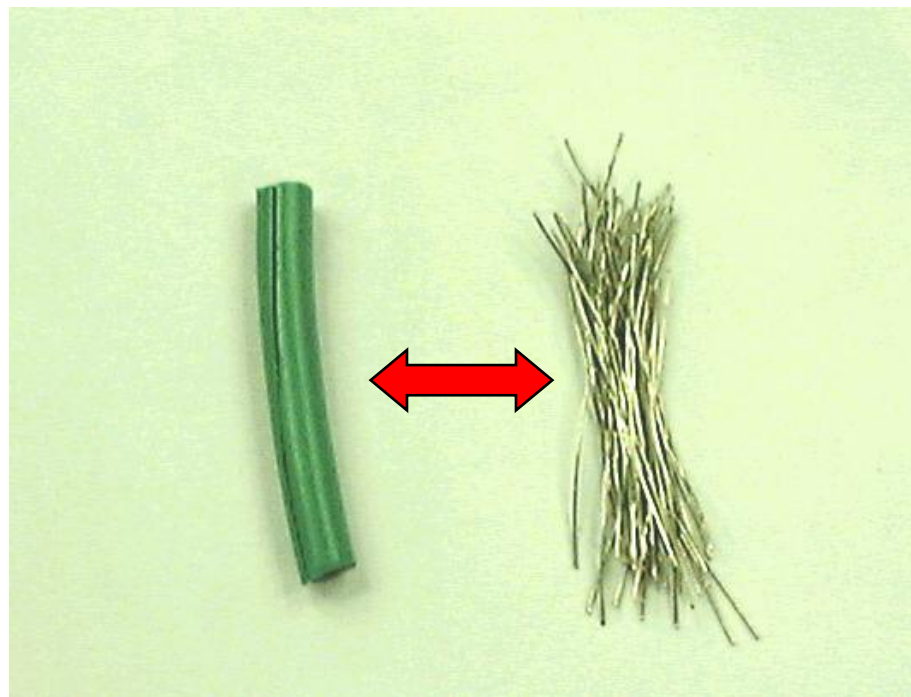


电缆内部只有金属线的场合

基本上可以直接测量

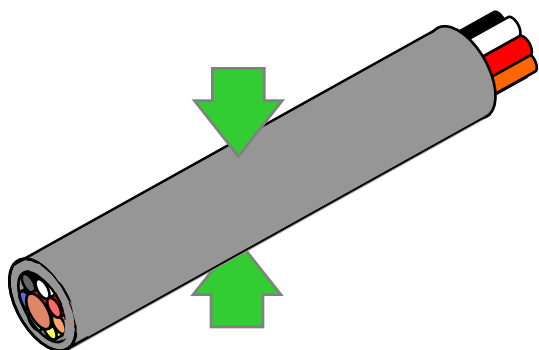
但能读出里面的信息因此测量结果只能当作参考值 (可判断有无)

为了提高准确度之后只对非
金属部分进行测量



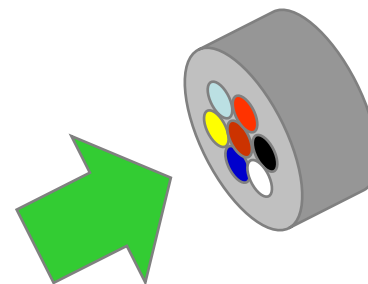
电缆中含有一层薄的被覆の場合

尽可能的非破坏方法



测量上下2个部位(比照射径大的时候
再测侧面2个部位，测4个以上部位)

破坏的方法及简单又准确



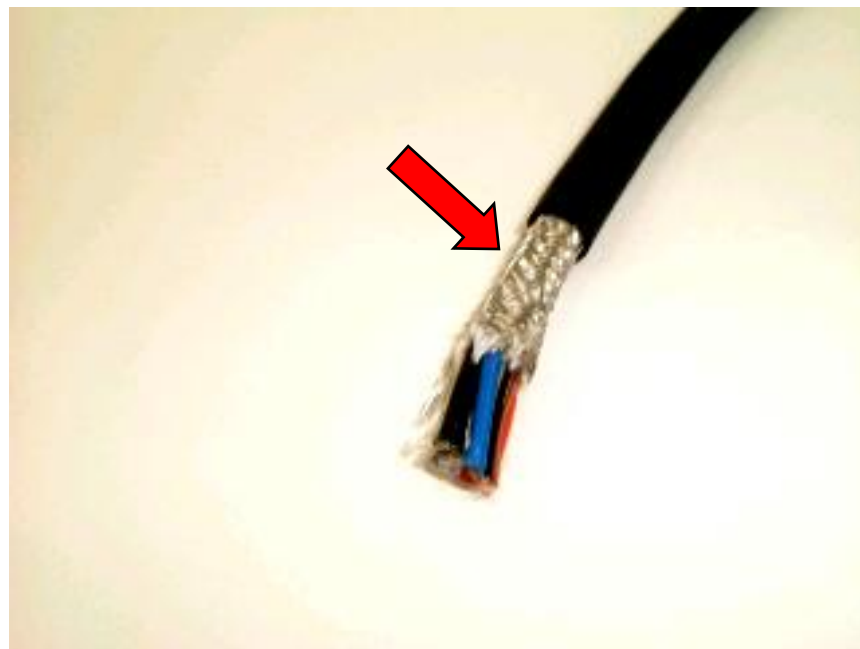
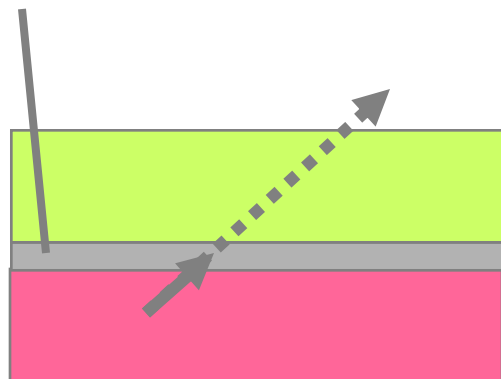
如图切割后测量横截面

电缆等的披覆材料(3)

电缆中为了防止干扰而裹的一层金属网

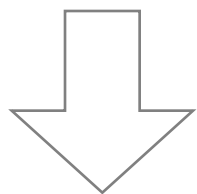
无法读出电缆内部信息，因此需要去除被覆线皮和金属网
或测量截面

金属网

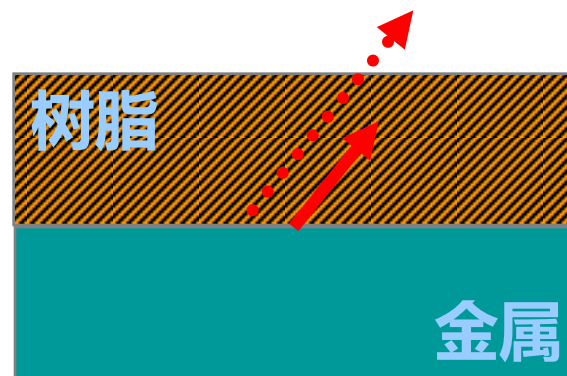


树脂部分厚的样品

树脂部分太厚的时候,从金属与样品中产生的荧光X射线可悲树脂全部吸收,无法检测出有害物质的情况也有



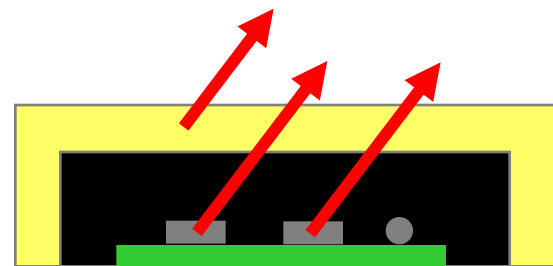
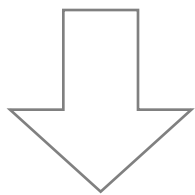
树脂部分厚度超过 3mm 以上的话去除树脂层厚对金属部分进行测量



需要注意基板上的 实装元件

有的时候可同时检测出集成电路元件中实装元件中含有的 Pb等物质

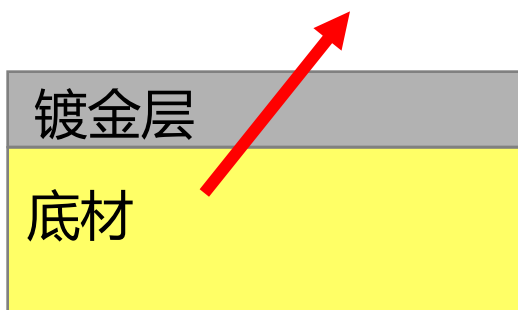
(这些是RoHS豁免对象)



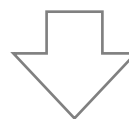
分离基板后再进行测量

同时测量时尽量测实装元件少的部位为好.

未经过分解直接进行测量得出的结果为底材和表面层的综合信息，因此只能当作参考值。镀金的样品具有以下情况因此需去除镀金层后再进行测量。

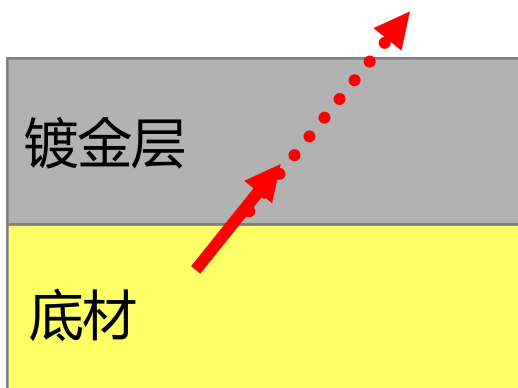


从底材产生的荧光X射线必须得通过镀层之后才能到达检测器。



通过镀层时会被**吸收**

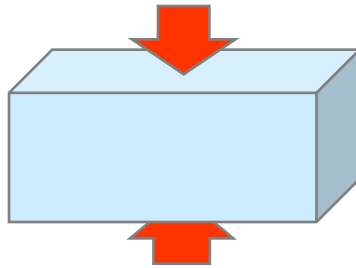
(镀层太厚的话完全被吸收的情况也存在)



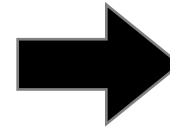
因此结果往往比实际含量少
(检测不出来的情况也有)

有很多空隙，因此相对其面积得到的强度很低
跌起来确保厚度
压缩样品尽量减少空隙

泡沫塑料

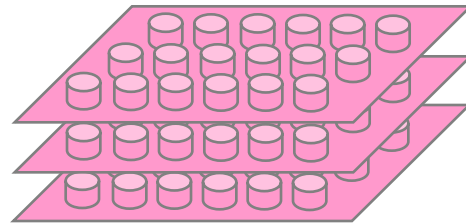


用钳子等工具压缩

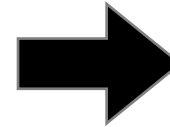


之后叠加确保厚度

Air Packing



叠加后确保厚度



之后挤压排出空气



(1) 玻璃

使用非金属条件进行测量

主要成分为氧化硅，因此测量结果只能当作参考值



(2) 墨水·油等液态样品

使用样品杯

使用非金属条件进行测量，但测量结果只能作为参考值
(因为测量时会受到溶剂的影响)

样品量为样品杯的一半以上

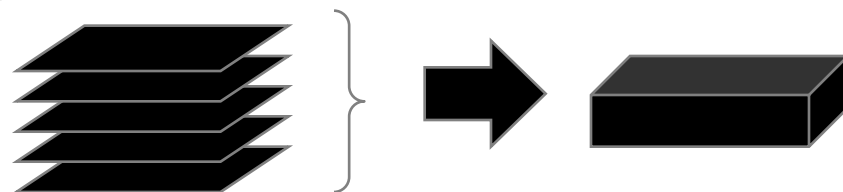


(3) 纸类

用非金属条件进行测量

切割之后叠起来确保厚度 (1mm以上为理想)

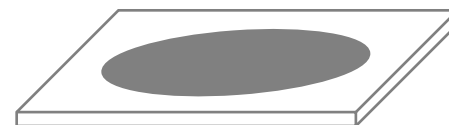
没有印刷面的话可当作非金属测量



(4) 印刷面的测量

同时读出纸张的信息，因此测量结果只能当作参考值

用于印刷的墨水颜料需用ICP等方法进行精密分析



(5) 难以判断材质的样品

因涂装，镀金等原因难以判断样品材质的场合、
缺乏对样品情报等场合

1. 先假设此样品为非金属样品，进行测量
 - 使用非金属条件进行测量
2. 具有涂装镀金等表面处理的样品，去除表面处理之后再行测量
3. 测量结果只能作为参考值

(1) PCB板或为了焊接元器件而使用的焊锡

测量在PCB板上的焊锡时读出来的信息不只是焊部分，也包括其他材质的信息，因此不能进行准确的测量。

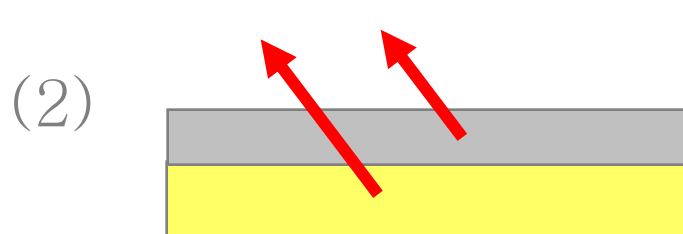
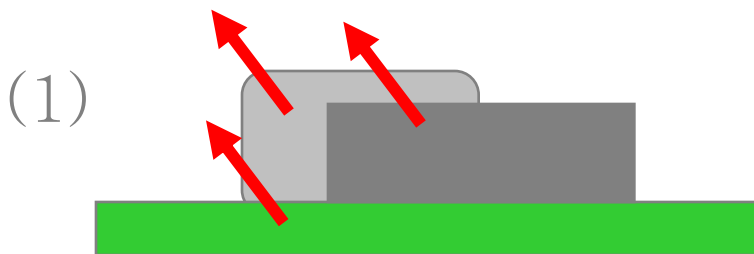
为了提高准确度可从PCB板上分解出焊锡来进行测量。

避开有绝缘陶瓷部分的地方。

(2) 无铅焊锡镀层

厚度仅为 $10\ \mu\text{m}$ ，因此浓度低于3000ppm就不能进行准确的测量。

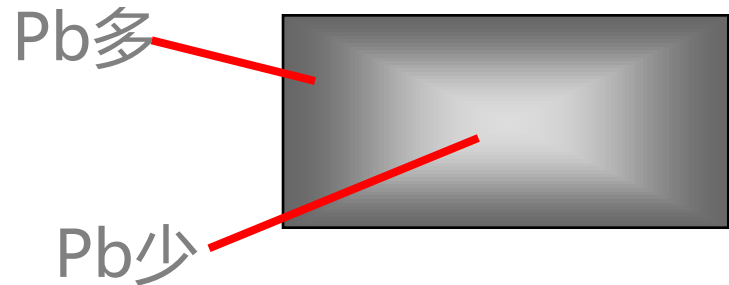
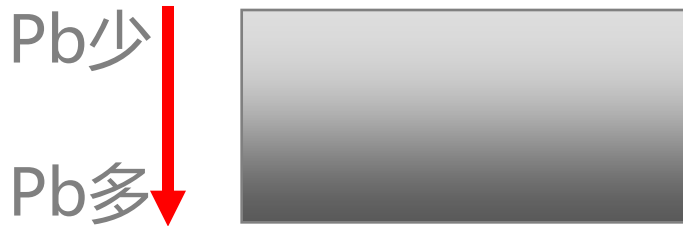
并测量Pb的同时读出底材的信息，因此不能进行准确的测量。



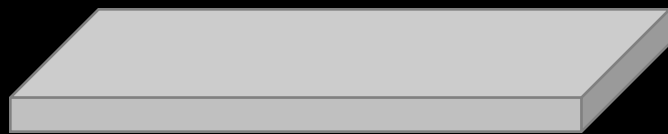
(3) 熔融状态的焊锡中的Pb

刚从热得容器中取出的焊锡在冷却的过程中会发生Pb分布不均匀的现象。随之根据测量位置所得出的数据也不同。

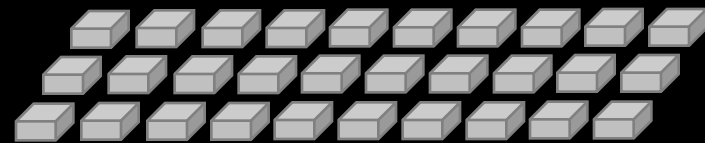
并且还得注意用EDXRF只能读出表面数10 μm 部分的样品情报。



为了得到能反映跟准确的平均值



冷却的过程中尽量向四处展开弄成薄片



之后切成小块并粉碎再进行测量

6. 利用荧光X射线的测量事例

测量事例 1 (塑料样品-截断的样品)

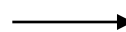
- 塑料配件

样品的能谱图



测量过程

用EDXRF进行测量：
检测出了Pb



用ICP进行分析

[定量结果]

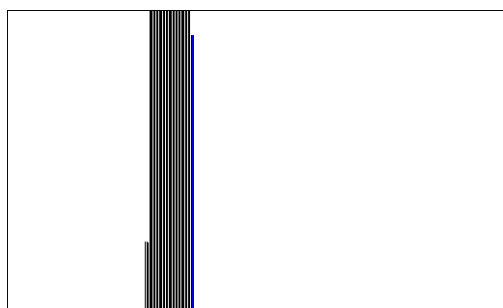
测定元素	EDXRF测量值：	ICP测量值：
Pb	538.3ppm	524ppm

测量事例 2 (塑料 + 金属的复合样品1)

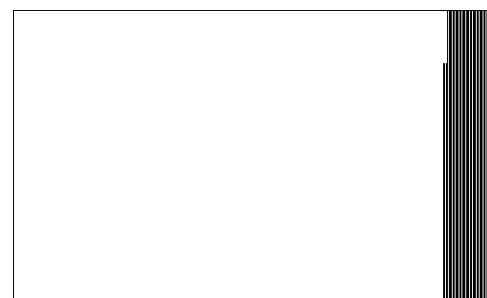
- 塑料绑线



分解为均质材质之前的能谱图

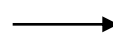


光测塑料部分的能谱图



测量过程

没有经过分解：检测出了Pb



分解之后光测量塑料部分：
Pb的含量在管制范围之内

[定量结果]

测定元素	EDXRF测量值： 分解之前	EDXRF测量值： 光测塑料部分
Pb	75.4ppm	2.7ppm

测量事例 3 (塑料 + 金属的复合样品2)

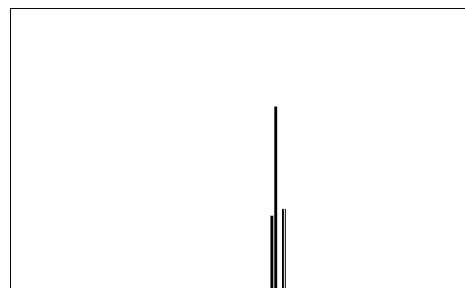
• 耳机插头



分解为均质材质之前的能谱图

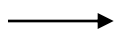


光测塑料部分的能谱图



测量过程

没有经过分解：
检测出了Pb



没有经过分解：
检测出了Pb



用ICP进行测量

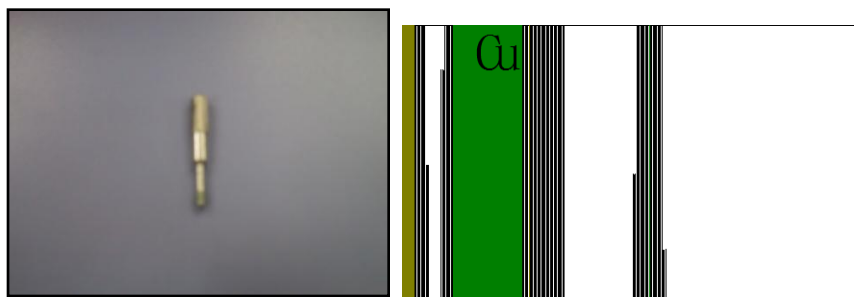
[定量结果]

测定元素	EDXRF测量值： 分解之前	EDXRF测量值： 光测塑料部分	ICP测量值： 光测塑料部分
Pb	196.2ppm	240.2ppm	249ppm

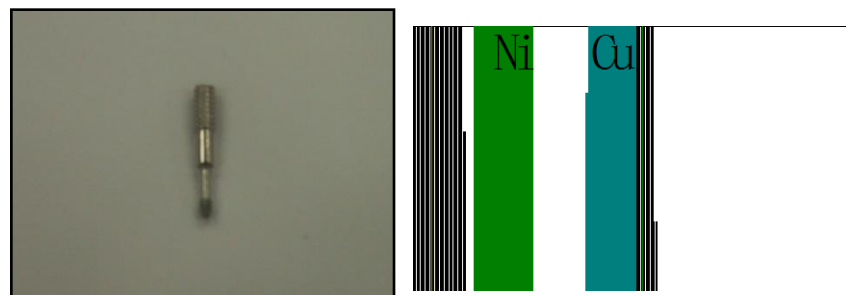
测量事例 4 (镀金的金属样品 1)

- 镀金的金属样品：底材里含有Pb的事例

去除镀层之前的能谱图



去除镀层后的能谱图



测量过程
[定量结果]

没有去除镀金层：
检测出了Pb

去除镀金层：
检测出了Cd

用ICP进行分析

测定元素	EDXRF测量结果： 去除镀金层之前	EDXRF测量结果：去 除镀层之后结果	I C P 测量值：去 除镀层之后测量
Pb	1371ppm	2224ppm	1927ppm

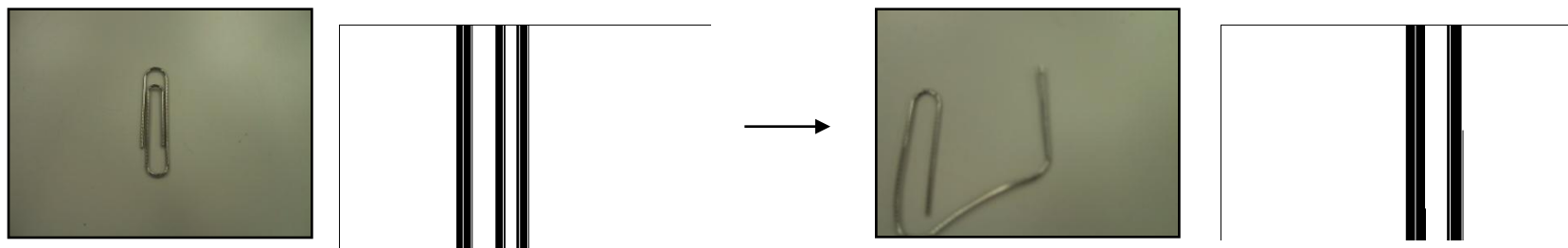
镀金样品有必要去除镀层后进行测量

测量事例 5 (镀金的金属样品2)

- 镀金的金属样品：底材里含有Cd的事例

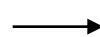
去除镀层之前的能谱图

去除镀层后的能谱图



测量过程

没有去除镀金层：检测出了Cd



去除镀金层：未检测出Cd

[定量结果]

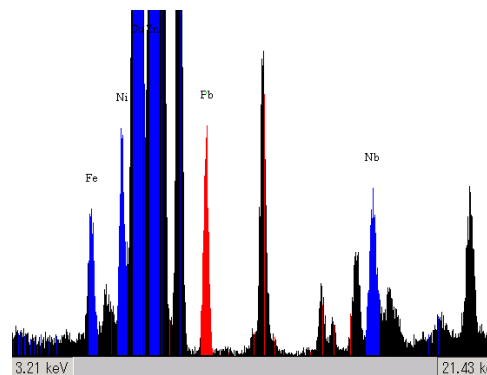
测定元素	EDXRF测量结果：去除镀金层之前	EDXRF测量结果：去除镀层之后结果	参考：为去除镀层用ICP进行测量
Cd	5879ppm	没有检出	441ppm

用ICP进行测量的结果浓度低是因为测了整个样品。用EDXRF进行测量浓度大是因为Cd主要含在镀层中即在样品表面，因此产生的荧光X射线的强度也较高，表现为浓度高。

测量事例6 金属样品(无表面处理)

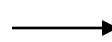
- 没有经过表面处理的样品中含有Pb 的事例

样品的能谱图



测量过程

进行测量：检测出了Pb



用ICP进行分析

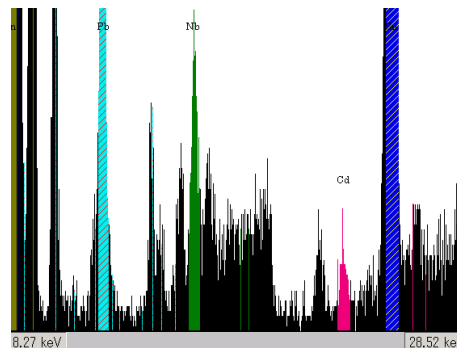
[定量结果]

测定元素	EDXRF测量结果：	ICP测量结果：
Pb	30320ppm	29870ppm

测量事例7 金属样品(无表面处理)

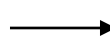
- 没有经过表面处理的样品中含有Cd 的事例

样品的能谱图



测量过程

进行测量：检测出了Cd



用ICP进行分析

[定量结果]

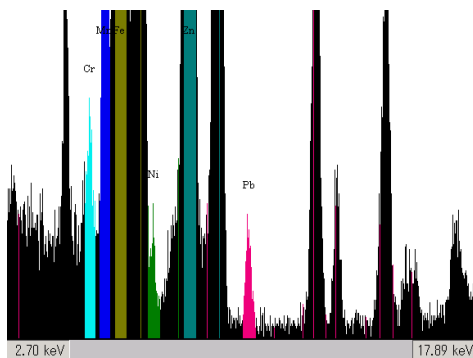
测定元素	EDXRF测量结果：	ICP测量结果：
Cd	95ppm	88ppm

测量事例8 (镀金的金属样品3)

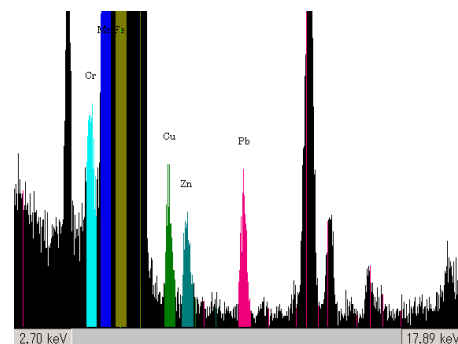
- 镀金的金属样品: 铁(Fe)底材中含有Pb的事例



去除镀层之前的能谱图



去除镀层后的能谱图



测量过程

没有去除镀金层：
检测出了Pb



去除镀金层：
检测出了Pb



用ICP进行分析

[定量结果]

测定元素	EDXRF测量结果： 去除镀金层之前	EDXRF测量结果：去 除镀层之后结果	I C P 测量值：去 除镀层之后测量
Pb	1349ppm	2783ppm	2498ppm

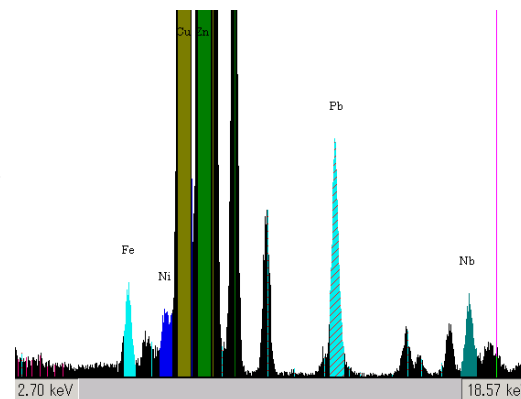
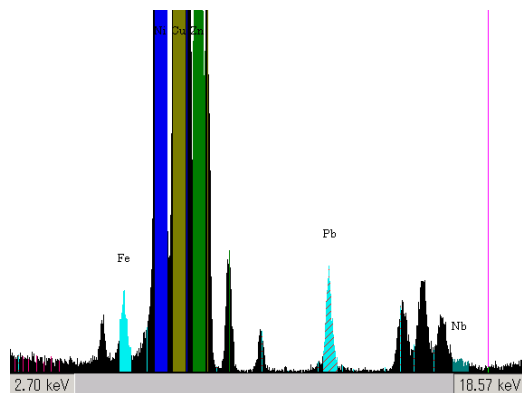
镀金样品有必要去除镀层后进行测量

测量事例9 (镀金的金属样品4)

- 镀金的金属样品: 黄铜底材中含有Pb的事例

去除镀层之前的能谱图

去除镀层后的能谱图



测量过程

没有去除镀金层：
检测出了Pb

去除镀金层：
检测出了Pb

用ICP进行分析

[定量结果]

测定元素	EDXRF测量结果： 去除镀金层之前	EDXRF测量结果：去 除镀层之后结果	I C P 测量值：去 除镀层之后测量
Pb	4431ppm	29496ppm	30398ppm

镀金样品有必要去除镀层后进行测量

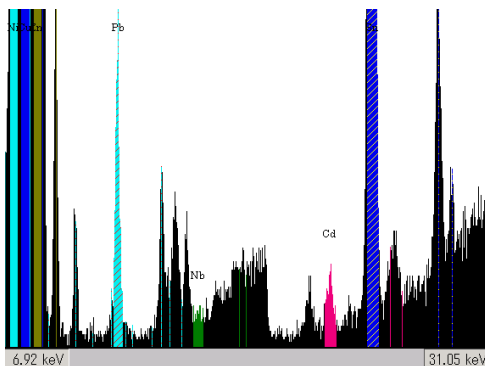
测量事例10 (镀金的金属样品5)

- 金属样品(镀金样品)：黄铜底材含有 Cd 的事例

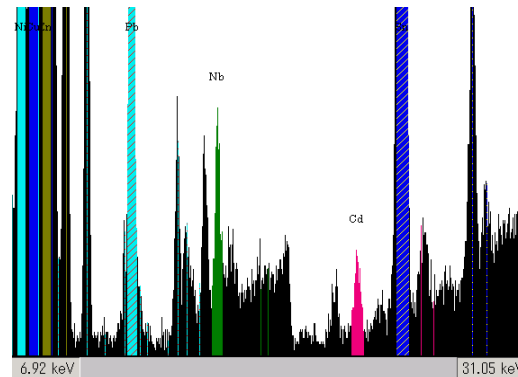


测量过程

没有去除镀金层的结果



去除镀金层之后的结果



没有去除镀金层：
检测出了Cd

去除镀金层：
检测出了Cd

用ICP进行分析

[定量结果]

测定元素	EDXRF测量结果： 去除镀金层之前	EDXRF测量结果：去 除镀层之后结果	I C P 测量值：去 除镀层之后测量
Pb	76ppm	113ppm	129.7ppm

镀金样品有必要去除镀层后进行测量

盈司电子科技(天津)有限公司

联系电话: (022)2374-1235/6/7(天津)

(0769)2313-4734/5(东莞)

E-mail: wwbmaster@asikorea.com.cn

东莞负责人 : 金 宰薰 科长

134-2488-5826

URL:<http://www.asikorea.com.cn>(中文)

<http://www.asikorea.co.kr> (韩文)



谢谢倾听

