

用 X 射线荧光分析技术 测定镀、包金层的厚度

邓艳丽 李卫华 刘宝生 刘际时

(中国原子能科学研究院核技术应用研究所, 北京, 102413)

把 X 射线荧光分析和低能 γ 射线散射技术相结合, 准确地测量了镀、包金制品的镀、包金层厚度。可测定的最大镀、包层厚度为 $70 \mu\text{m}$, 测量准确度好于 10%。

关键词 X 射线荧光分析 低能 γ 散射 镀、包层厚度

中图法分类号 O 434. 12

把 X 射线荧光分析技术和低能 γ 射线散射技术结合, 进行金制品和镀、包层厚度达 $70 \mu\text{m}$ 的镀、包金制品的甄别^[1]。为确定被测样品的实际价值, 应准确地测定镀、包金制品的镀、包层厚度。本工作只限于解决单元素材料(纯铜或纯银)衬底和单元素镀、包层(纯金)的镀、包层厚度测定。同时, 对非单元素材料衬底和成色金镀、包层情况下测定镀、包层厚度的可行性进行初步探讨。

1 原理

关于受激 X 射线荧光分析的基本公式和镀、包层样品 X 射线荧光分析的基本公式已在关于金制品和镀、包金制品甄别的工作中列举^[1]。使用 ^{241}Am 源作激发源测定镀、包层厚度 d 时, 需把 X 射线荧光分析和 59.5 keV 低能 γ 散射结合考虑, 得到 3 个对应的参数, 即归一化的金含量份额 I_{Au}^0 、金谱线强度与“剩余”康普顿散射谱线强度的比值 R_1 、金谱线强度与“剩余”瑞利散射谱线强度的比值 R_2 ^[1]。下面将分 2 种情况来讨论。

1.1 薄镀、包层

薄镀、包层是指镀、包层的厚度不能完全阻挡底衬材料产生的特征 X 辐射穿透镀、包层射至样品外并被探测器所探测。底衬材料特征 X 辐射穿透镀、包层的份额显然取决于镀、包层的厚度 d , 这一份额同时又决定了归一化金含量份额值 I_{Au}^0 , 从而可建立起 I_{Au}^0-d 的对应关系曲线, 这一曲线呈近似 $(1 - e^{-kd})$ 的形式。因此可由 I_{Au}^0 的值来确定 d 值。也可以用金谱线强度和底衬材料谱线的强度比值来确定 d 值。这是用 X 射线荧光分析技术测定镀层厚度另一方法。必须注意的是应首先判定样品是镀包金制品, 然后才能用 I_{Au}^0-d 曲线来确定镀、包层厚度。因为

邓艳丽: 女, 26 岁, 核技术应用专业, 助理工程师

收稿日期: 1996-01-15 收到修改稿日期: 1997-06-12

对金和与底衬材料相同的元素混合而成的金制品在 2 种材料为一定比例时也将得到同一个 I_{Au}^0 值。

1.2 厚镀、包层

厚镀、包层是指镀、包层的厚度达到或超过了某一厚度,在该厚度下,底衬材料的特征 X 辐射几乎完全被阻挡,探测器只测得作为镀、包层的金的特征 X 射线,已不能使用 I_{Au}^0 值来确定 d 。文献[1]表明,这时尽管 d 有不同的值, I_{Au}^0 值始终为 1。即使 I_{Au}^0 值都为 1,但 R_1 值和 R_2 值却随镀、包层厚度的不同而不同。因此,在纯铜或纯银为底衬,镀、包层为纯金的情况下, R_1 或 R_2 值可用于确定厚镀、包层的厚度。不同厚度的镀、包层直接影响 59.5 keV 低能 γ 康普顿散射“有效层”和瑞利散射“有效层”中金、银或金、铜各自的“有效含量”^[1],从而影响获取的能谱中康普顿散射谱线和瑞利散射谱线的强度,使不同厚度镀、包层对应不同的 R_1 值和 R_2 值。

2 理论计算结果及分析

理论计算使用的公式和采用的各种条件与文献[1]中的完全相同。只是在文献[1]中建立 $I_{Au}^0-R_1$ 和 $I_{Au}^0-R_2$ 曲线,而在本工作中建立的是 I_{Au}^0-d 、 R_1-d 和 R_2-d 曲线。

计算分别以铜、银为衬底的归一化金含量 I_{Au}^0 、金谱线强度与“剩余”康普顿散射谱线强度的比值 R_1 、金谱线强度与“剩余”瑞利散射谱线强度的比值 R_2 ,通过 I_{Au}^0 、 R_1 、 R_2 与镀包层厚度 d 的关系可得如下结论:

(1) 铜衬底或银衬底镀、包纯金的 I_{Au}^0-d 曲线基本呈 $(1 - e^{-kd})$ 的上升形式,但在铜衬底时曲线上升速度更快(图 1(a₁)、(b₁))。

(2) 在铜衬底镀、包层厚度 $< 5 \mu\text{m}$ 和在银衬底镀、包层厚度 $< 20 \mu\text{m}$ 的情况下,可用 I_{Au}^0-d 曲线来确定镀、包层厚度,并且可以得到较好的精度。

(3) 当镀、包层厚度大于(2)所给的范围后 I_{Au}^0 值趋于饱和,曲线平缓变化至与坐标近乎平行。由于统计涨落和测量误差,将带来 d 值的很大偏差,或根本不能判定 d 值。

(4) 纯铜衬底的 R_1-d 曲线随着 d 值的增大呈上升趋势,而纯银衬底的 R_1-d 曲线随着 d 值的增大呈下降趋势(图 1(a₂)、(b₂))。两条曲线都趋向纯金制品的 R_1 值。显然对某一个 d 值,使底衬材料为银、铜混合材料并调节银、铜比例,最终可将这 d 值对应的 R_1 值调整为与纯金制品的 R_1 值相等或相近。因此在只是纯铜底衬或纯银底衬的情况下, R_1 值固然可以用于确定 d 值,但对银、铜混合底衬材料而言, R_1 不是一个用于确定镀、包层厚度 d 的理想参数。

(5) 在铜衬底镀、包层厚度 $5 \mu\text{m}$ 和在银衬底镀、包层厚度 $20 \mu\text{m}$ 的情况下, R_2-d 曲线都呈近似双曲线的形式单调下降(图 1(a₃)、(b₃))。因此在这一镀、包层厚度区域可以用 R_2 值来确定 d 值。应该指出的是,随着 d 值的增大曲线渐趋平缓,因此由于统计涨落和测量误差引起的 d 值的偏差将随着 d 值的增加而逐渐加大,并可在一定的偏差范围内确定 d 值。

(6) 铜衬底和银衬底的 I_{Au}^0-d 曲线和 R_2-d 曲线在数值上和变化速率上都是不同的,可以利用 R_1 值在铜底衬时小于纯金制品的 R_1 值、在银底衬时大于纯金制品的 R_1 值来确定底衬材料。

3 验证实验结果及讨论

验证实验的几何安排、电子学框图、实验方法与文献[1]相同。验证实验得到的铜衬底和银

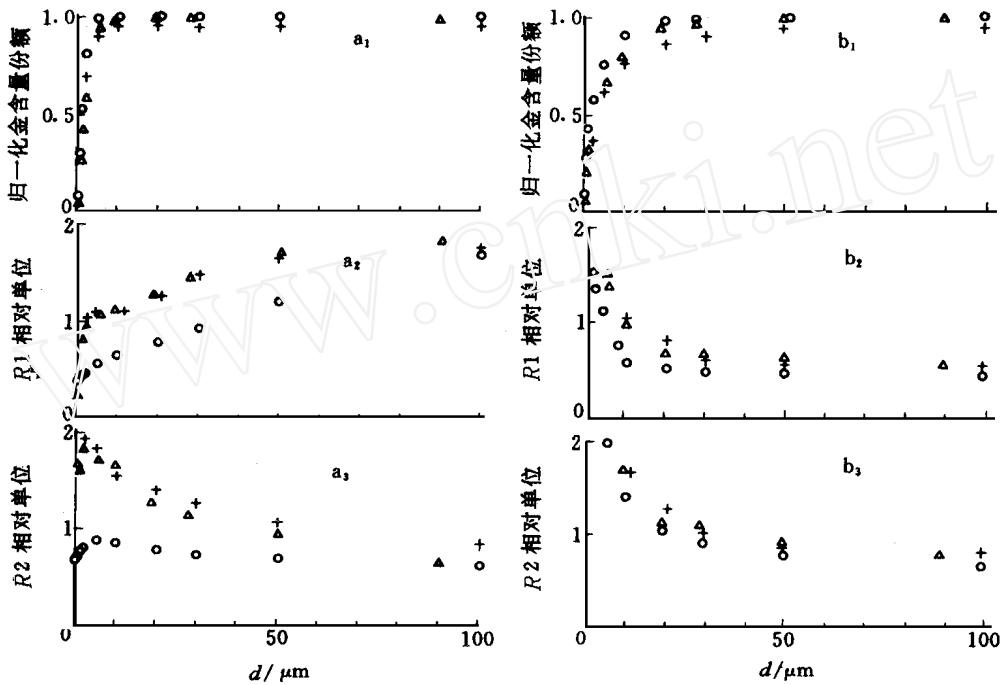


图 1 铜衬底和银衬底镀、包金样品的 I_{Au}^0-d 曲线 (a_1, b_1)、 R_1-d 曲线 (a_2, b_2) 和 R_2-d 曲线 (a_3, b_3)

Fig 1 Curves of I_{Au}^0-d, R_1-d, R_2-d of copper or silver liner samples plated or wrapped up by gold
 —— 镀包纯金样品理论计算曲线; Δ —— 镀包纯金样品实验曲线; + —— 镀包 22K 金样品实验曲线

衬底的纯金和 22 K 金镀、包层的 I_{Au}^0-d, R_1-d 和 R_2-d 曲线示于图 1。由图可看出以下几点。

- (1) 实验得到的 I_{Au}^0-d 曲线与理论计算结果相近, 只是上升速率略缓。
- (2) 实验得到的 R_2-d 曲线与理论计算结果变化趋向一致, 即在 $d > 5 \mu m$ 后都随 d 值的增大而降低, 只是实验曲线比理论计算曲线更陡, 即变化速率更大, 特别是铜衬底更为显著。这是由于在理论计算中未考虑康谱顿散射射线和瑞利散射射线对金特征 X 辐射的二次激发。实验的结果表明: 在用 R_2 值来确定 d 值时, d 值的偏差将好于理论计算结果的预计。
- (3) 实验得到的 R_1-d 曲线仍具有理论计算结果给出的特征。铜衬底的 R_1-d 曲线整体小于纯金制品的 R_1 值, 随着 d 值的增大而上升并趋向纯金制品的 R_1 值。银衬底的 R_1-d 曲线整体大于纯金制品的 R_1 值, 随着 d 值的增大而下降趋向纯金制品的 R_1 值。
- (4) 对镀、包 22 K 金的样品, 这 6 条曲线除了随着 d 值增大的趋向终点不同 (分别为 22 K 金的 I_{Au}^0, R_1, R_2 值) 外, 曲线形状、曲线整体大小、变化趋势及变化速率与镀、包纯金的样品相近。

4 确定镀、包层厚度 d 的方法

用不同镀、包金厚度的系列标准样品进行刻度, 得到铜衬底或银衬底曲线的数学表达式如

下:

$$d = f_1(I_{Au}^0) \quad (1)$$

$$d = f_2(R_2) \quad (2)$$

$$d = f_3(I_{Au}^0) \quad (3)$$

$$d = f_4(R_2) \quad (4)$$

式(1)、(2)适应铜衬底,式(3)、(4)适用银衬底。

当 $R_1 > R_{10}$ 或 > 0 , $I_{Au}^0 > 0.95$ 时,用公式(1);当 $R_1 < R_{10}$ 或 < 0 , $I_{Au}^0 > 0.95$ 时,用公式(2);当 $R_1 > R_{10}$ 或 < 0 , $I_{Au}^0 < 0.95$ 时,用公式(3);当 $R_1 < R_{10}$ 或 < 0 , $I_{Au}^0 < 0.95$ 时,用公式(4)。

在验证实验中,对铜衬底选用镀包层厚度为 0.12、1.20 和 5.50 μm 的 3 个点建立 $f_1(I_{Au}^0)$,用镀包层厚度为 9.40、28.00、90.00 μm 的 3 个点建立 $f_2(R_2)$ 。对银衬底选用镀包层厚度为 0.66、1.92、9.40 μm 的 3 个点建立 $f_3(I_{Au}^0)$,选用 9.40、28.00、90.00 μm 的 3 个点建立 $f_4(R_2)$ 函数。

作为方法的验证,对铜衬底镀包层厚度为 0.67、1.92、19.00、50.00 μm 和银衬底镀包层厚度为 0.12、1.20、5.50、50.00 μm 的 8 个镀包金样品,沈阳冶炼厂的 $\phi 0 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$ 22 K 的金制品标样,及中国人民银行监制的 5.5 mm \times 45 mm \times 1.5 mm 18 K 和 14 K 的金制品标样进行测定,结果列于表 1。

表 1 11 个被测样品镀包层厚度测量结果¹⁾

Table 1 Determined thickness of the layers of the eleven samples

标准样品 ²⁾	I_{Au}^0	R_2	是否镀包金	R_1	衬底材料	选用公式	$d/\mu\text{m}$
Cu(0.67)	0.2497	16.76	是	2.38	铜	式(1)	0.62
Cu(1.92)	0.5874	18.38	是	2.37	铜	式(1)	1.98
Cu(19)	1.0000	12.84	是	3.21	铜	式(2)	20.9
Cu(50)	1.0000	9.69	是	4.26	铜	式(2)	46.5
Ag(0.12)	0.0456	33.92	是	-5.64	银	式(3)	0
Ag(1.20)	0.3213	36.24	是	39.85	银	式(3)	1.35
Ag(5.5)	0.6728	23.40	是	13.67	银	式(3)	5.74
Ag(50)	0.9987	8.93	是	6.15	银	式(4)	52.19
22 K	0.9554	6.16	否				
18 K	0.8926	6.07	否				
14 K	0.7499	6.19	否				

注: 1) 纯金制品的 R_2 为 6.28, R_1 为 4.17

2) 括号内数据为镀层实际厚度,单位为 μm

结果表明:对薄镀包层样品,测量误差 $< 0.15 \mu\text{m}$;对厚镀包层样品,测量误差 $< 10\%$ 。因此,本方法是可行和有效的。

5 本方法对混合底衬材料及镀包成色金的适用性

实际上,在金制品测定的过程中,往往会遇到银、铜混合底衬和镀包成色金的腐品。

在文献[1]中对这一问题进行了讨论。根据成色低至 9 K 的镀包成色金样品的理论计算 $I_{Au}^0-R_1$ 曲线可知:如是银衬底,则 R_1 值大于同一 I_{Au}^0 值相应的金制品 R_1 值;如是铜衬底,则反之。因此,被测样品的 R_1 值向同一 I_{Au}^0 值的金制品 R_1 值趋近则表示底衬为混合材料。在用 R_2

值判明样品为镀、包金样品后, 样品的 R_1 值即反映底衬材料中的元素组份。

判定镀、包层为成色金可采用下述方法:

对厚镀、包层, 在底衬材料确定后, 根据 R_2 值可初步判明镀、包层是否为厚镀、包层。判明为厚镀、包层而获得的谱图上又有明显的铜、银谱线, 则表明镀、包层为成色金。

对薄镀、包层问题要复杂一些, 因为无法直接判明谱图上的铜、银谱线来自成色金镀、包层, 还是来自底衬材料, 还是同时来自两者。由于从市售的镀、包成色金制品来看, 镀、包金的成色几乎只是 22 K、18 K、14 K 三种, 金含量分别为 91.7%、75% 和 58.04%, 相差比较大, 因此可以先把被测样品认为是镀、包纯金的, 据此用镀、包纯金的 I_{Au}^0-d 方程算出镀、包层厚度后, 再用镀包纯金的 R_2-d 方程算出相应的 R_2 值, 与被测样品的 R_2 值进行比较, 如果二者有显著的差异, 则判定为镀、包成色金。因此, 对混合底衬材料及镀、包成色金样品, 本方法仍是可行的。

6 结束语

解决了对镀、包金样品的镀、包层厚度的测定。可测定的最大镀、包层厚度为 $70 \mu\text{m}$, 测定的准确度好于 10%。本方法也适用于以中等质量或小于中等质量的金属元素为底衬、以重元素贵金属为镀、包层的各种样品。

感谢黄小健、陈新源、田华阳等同志在工作上给予的支持。

参 考 文 献

- 1 邓艳丽, 刘宝生, 李卫华, 等. 用 X 射线荧光分析技术甄别金制品和镀、包金样品. 原子能科学技术, 1997, 31(2): 118

D I S T I N G U I S H I N G B E T W E E N G O L D S A M P L E S A N D P L A T E D - G O L D F A K E B Y X - R A Y F L U O R E S C E N C E A N A L Y S I S

Deng Yanli Li W eihua L i u B a o s h e n g L i u J i s h i
(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-6, Beijing, 102413)

ABSTRACT

X-ray fluorescence analysis combined with low-energy γ -rays scatter technique, the thickness of the layer of plated-gold or wrapped-gold samples can be accurately determined to all kinds of samples plated or wrapped by gold provided that the layer thickness is less than $70 \mu\text{m}$, and the accuracy is better than 10%.

Key words X-ray fluorescence analysis Low-energy γ -rays scattering Thickness of the plated-gold layer