

## X 射线发射光谱测定法的发展趋势简介

李振坤 张聿照 郝冀方

李文弟

(中国科学院近代物理研究所 兰州 730000) (包头稀土研究院 包头 014010)

**摘要** 本文简要介绍在 X 射线发射光谱测定法(XRS)中的实验设备、研究方向和定量分析方法等的当前趋势。尽管 XRS 是核技术应用的一个老的领域,但在各种形式的 XRS 中,当前的进步是引人注目的。现在,XRS 是强有力的可实现的用于样品日常分析和物质精细结构研究的分析技术。

**关键词** 波散和能散 X 射线荧光, X 射线微荧光, 超薄窗材料。

1895年伦琴发现 X 射线到今天有近百年的历史,相继出现了各种形式的 X 射线发射光谱测定法(XRS)用于分析化学研究。它是强有力的可实现的分析技术,人们对其基本原理已经很清楚,对其局限性也有了深刻的了解。在过去的几年中,XRS 在实验方法、理论分析和应用都有较大的发展。

XRS 的研究可分为两个方面:波散 X 射线荧光(WDXRF)和能散 X 射线荧光(EDXRF)。目前,全世界大约有 4500 台 EDXRF 设备,其中 1500 台设备加上了电子或其它微探针,另有 14000 台 WDXRF 设备在运行。在过去的几年中,全世界在化学摘要和分析摘要等杂志上摘要 XRS 的文章每年大约 1300 篇,涉及到定量分析(如合金、表面薄膜、悬浮微粒、矿物、飞尘、地学和生物学样品分析)和分析化学精细结构研究<sup>[1]</sup>。近年,特别在脉冲等离子体、材料科学和天体物理等研究领域,对软 X 射线(其波长在 100 Å 到 1 Å 之间)的研究提出愈来愈多的要求。

根据不同激发方式和技术,EDXRF 中有以下几种型式:放射性同位素激发 XRF(ED-radioisotope),同步加速器激发 XRF(ED-Synchrotron),X 光管激发 XRF(ED-tube),微粒子束激发 XRF(ED-particles)和全反射 XRF(ED-tot. ref)。在 WDXRF 中有 X 光管激发 XRF(WD-tube)和微粒子束激发 XRF

(WD-particles)两种形式。

### 1 激发方式和应用发展趋势

目前,虽然放射性同位素激发方式的 XRF 分析设备十分普及,全世界约 3000 台正在运行,由于受到分析灵敏度不高等局限性,在 XRS 王国中的重要性降低了,但仍然是便携式 XRF 分析设备的主要组成部分。

利用同位素热中子源活化分析痕量稀土元素样品。中子活化产生的放射性核素经过三个衰变过程(中子俘获、内转换和  $\beta$  衰变)伴随着延迟的  $k$  壳层 X 射线发射,通常,这个核反应导致这些放射性同位素具有相对于粒子激发 XRF 和同位素激发的 XRF 较低截面,然而延迟 X 射线技术具有一个吸引力的特点是避免短寿命本底和  $\gamma$  射线的影响,具有最佳信噪比。1967年 Shenberg 等首先证明了这项技术的能力,1972年 Mantel 等在反应堆上实现了 59 个元素的测量。1991年南非的 A. E. Pillay 等报导了使用  $1\text{mg}^{252}\text{Cf}$  放射性同位素热中子源对稀土元素 Sm、Eu、Dy 和 Ho 的高精度分析,分析结果与 PIXE 相当<sup>[2]</sup>。

1948年 Friedman 等完成了使用 X 光管激发的第一个 WDXRF 设备,开始了 X 光管在 XRS 中的应用。目前,在 X 光管激发的 XRF 中,发展的趋势是 X 射线微荧光(XRMF; X-Ray Micro-Fluorescence)系统。

初级辐射用一小玻璃毛细管作为波导对其聚焦,在波导管里初级辐射全部被反射,能得到直径为 $5\mu\text{m}$ 的束流,现在束流直径为 $100\mu\text{m}$ 的XRMF系统已商品化.XRMF的主要优点是在样品中能量沉积小于质子和电子,因此有较小的热损伤和挥发,另外XRMF与电子探针比较,无需真空室,所以样品可在正常压力和温度下分析.日本福岗大学 Seiichi Yamashita 等1992年报导了X射线吸收精细结构(XAFS)谱仪,用于研究X射线吸收原子配位数和相关原子距离.该设备使用的X射线激发源是具有旋转阳极的X光管<sup>[3]</sup>.

同步加速器激发的XRF(SXRF)首次报导是在20年之前,现在每年大约发表100篇文章,全世界约有32台同步加速器在运行.加速器辐照具有高亮度、能量可调性、高极化度和脉冲束等特性,愈来愈被人们所重视.微探针SXRF(Microprobe SXRF)最新发展是单色、聚焦同步加速器辐照,应用于精确的定量元素分析,在微米大小的体积中,探测限可达 $1\text{fg}(10^{-15}\text{g})$ .利用同步加速器能量可调的特点,对选择性激发样品进行X射线发射谱(SIXES)的研究,实现了痕量元素( $10^{-10}\text{g}$ )化学态的分析,可调同步加速器辐照促进了X射线光谱学的发展.通过测定X射线吸收附近的精细结构(XANES)分析提供立体化学信息,特别是键角信息,而延长X射线吸收精细结构EXAFS(Extended X-ray absorption fine structure)分析测定原子距离和配位数<sup>[4]</sup>,在一个快速扫描的EXAFS中,应用于各种材料的结构或原子价态变化研究.在同步加速器辐照实验室,可提供更大速度、更好分辨率和更好的对比度,使层析X射线摄影学取得很大进步,X射线图像三维空间的分辨率达 $1\mu\text{m}$ .对SXRF最有希望的前景是微细样品分析或用聚焦微探针束,以 $1\mu\text{m}$ 的量级的高分辨率仔细研究样品<sup>[1]</sup>.

粒子激发XRF(即PIXE)的第一篇文章发表于1970年,现每年发表约130篇文章.该

领域最有刺激的发展是微型粒子激发XRF,可提供约 $1\mu\text{m}$ 的束流,与一好探测器联合使用,元素探测下限可达 $10^{-17}\text{g}\mu\text{m}^{-2}$ <sup>[1]</sup>.

XRF的发展趋势都着眼于X射线微荧光(XRMF)系统的建立和应用于痕量元素分析及物质精细结构研究.

## 2 关键部件的发展趋势

在WDXRF的研究中,当前主要致力于改善人造多层微结构的品质以代替常规的衍射晶体.特别对低Z元素的分析,高质量人造多层微结构是非常必要的.

对EDXRF,人们则致力于多年常温状态下工作的 $\text{HgI}_2$ 探测器研究,但目前看来,结果令人失望.超导隧道结和电荷藕合器件将来也许给出一个好的前景<sup>[1]</sup>.Si(Li)、Ge(Li)和HGe探测器的发展处于相对平稳状态.因而在EDXRF中,当前的焦点是超薄探测器窗的研究,以提高分析轻元素的设备性能.例如, $0.5\mu\text{m}$ 厚的聚合体量子窗和 $0.25\mu\text{m}$ 的超量子窗已被使用, $0.20\mu\text{m}$ 的对聚亚苯基甲基(Parylene-N)真空密封窗材料已用于C元素低能X射线荧光测量<sup>[5]</sup>.

在低能区,大约1960年已使用超薄窗流气式正比计数器,作为低能X射线的绝对计量技术,当X射线能量低于 $1\text{keV}$ 时,聚炳烯和Kim箔是合适的.

在XRF分析设备中,另一个关键问题是如何消除电子学设备的电荷堆积,以减少系统噪声<sup>[5]</sup>.

## 3 实验技术继续发展

最近几年最显著的发展趋势是WDXRF和EDXRF联合使用,用于样品的定性、定量分析,不仅解决了EDXRF分析系统低能区分辨差的问题,而且使WDXRF分析系统突破样品定性分析的局限.

过去几年全反射XRF(TXRF)分析技术

得到较快的发展. 这种技术的第一个优点是 由于特殊的激发——探测器几何形状, 谱本底令人注目地减少. 最佳性能的这种设备的探测器可达到 0.1ppb 或 pg 范围. 使用商品化、经济的 TXRF 模块, 将常规的 EDXRF 设备改造为 TXRF 设备, 通常的探测限在 0.1~1ng 范围. TXRF 的第二个优点是基体效应和元素间的效应本质上可以忽略. 在 EDXRF 定量分析中, 基体效应修正十分困难. TXRF 最适合于液体样品分析, 特别是仅有微升、极低浓度的液体样品分析. 因为 X 射线贯穿深度很低, 约  $10^{-9}$ m 范围, 所以 TXRF 可用于表面层的分析, 探测限  $10^{11}$ atoms/cm<sup>2</sup>, 如果与同步加速器联合使用, 对一些材料表面深度剖面研究也是可能的<sup>[1]</sup>. TXRF 要求分析表面平整的薄样品, 制靶较为困难, 因而使应用受到一些限制.

以 X 光管为 X 射线源的极化 X 射线 EDXRF 设备用于多元素 ( $22 \leq Z \leq 90$ ) 分析, 探测限为 15~0.3ppm 的研究成果已于 1991 年报导<sup>[6]</sup>. 混于样品中不作分析的轻元素散射本底严重影响感兴趣痕量元素 (1~2ppm) 的探测, 而极化辐射强有力地降低散射本底, 从而改善探测限. 极化 X 射线的基本原理是 Barkla 极化, 即当入射的电磁波 (X 射线) 的电场矢量有一个分量正交于散射平面, 通过散射过程在 90° 方向上产生极化辐射是可能的. 在这个方向的电磁波分量用来激发样品, 在理想情况下, 探测器探测不到散射本底.

以 X 光管为 X 射线源的、 $Z \geq 6$  元素的 EDXRF 设备已实验成功. 该设备致力于低 Z 元素的分析, Al 阳极的 X 射线源激发样品, C 元素的 K 壳层特征峰已经明显出现<sup>[5]</sup>. 该设备采取的措施有: (1) 大功率 X 光管, 最大电压 10kV, 最大电流 60mA. 在  $4\pi$  弧度上, X 射线产额可达  $5.6 \times 10^{14}$ /s; (2) 为了分析样品中的氧元素, 使用了溅射氩离子枪清洁样品表面的氧化物; (3) Si(Li) 探测器使用了超薄窗和一个积分陷波电路; (4) 不同材料阳极可交

替使用的 X 光管; (5) 为了减少激发源的低能韧致辐射, X 光管出射窗使用了与阳极材料相同材料薄窗, 例如 Al 阳极, 使用 2 $\mu$ m 厚的 Al 窗, Al 的特征 X 射线流量减少 17%, 但大大降低了低能韧致辐射本底.

#### 4 XRF 定量分析方法的发展

1951年, R. Castaing 首先提出利用一次 X 荧光强度修正基体效应的方法. 1966年, F. P. Paramonov 首次将该方法用于 XRF 分析, 至今 XRF 定量分析方法仍然不断研究、不断完善和出现新的分析方法. 用于生产过程自动控制的专家软件系统正在发展, 集 XRF 定量分析和生产过程要素控制为一身, 这将是 XRF 从实验室走向生产应用的发展趋势.

当前, XRS 设备制造商着眼于提供商品化的“XRF 分析系统”, 既包括 XRS 分析硬件又包括通用的实验数据收集和处理软件, 较有代表性的是美国 CANBERRA 公司将 AX-IL (Analysis of X-ray spectra by Iterative Least-square fitting) 软件包与 XRF 谱仪同时出售, 此用于 EDXRF 分析的软件包是比利时的 P. van Espen 等 1986 年研制成的. 1989 年, 瑞典的 A. Rindby 等报告了经十余年努力完成的、用于 EDXRF 能谱分析的 XR-FAES (X-Ray Fluorescence Automatic Evaluation System) 软件包. 1991 年, J. Boman 等对上述两个软件包作了详尽评论<sup>[7]</sup>.

在 XRS 实验室, 各自研究适于自身工作的定量分析软件, 从研究方法上基本可以分为下面四种方法<sup>[8]</sup>.

1) 经验系数法, 如 Lucas-Tooth, Pync 和 Brissey 经验系数法, 利用回归法确定基体影响系数.

2) 补偿法, 如康普顿修正法和附加内标法等.

3) 数学/理论影响系数法, 根据 XRF 理论计算影响系数, 如 Jongh 算法和最近的

Lachance 的三系数精典算法。

4) 基本参数法, 该算法对样品中每个未知元素的增强和吸收效应进行严格计算。

德国的 Norbert Broll 等, 1992 年对经验系数法和基本参数法做了评论, 推荐了有效影响系数法<sup>[9]</sup>。而 1993 年荷兰的 D. K. G. de Boer 等针对基本参数法精度不高的观点, 推出了改进的基本参数法分析程序 (FP-MULTI), 使其分析精度从 (5~10)% 提高到 1%, 为基本参数法正了名<sup>[10]</sup>。

除上述各种 XRF 分析方法之外, 1991 年意大利 Bologen 大学的 J. E. Fernández 等报导了计算机模拟 EDXRF 能谱的研究成果, 它的基础是 EDXRF 能谱的组成部分, 即瑞利散射、康普顿散射和光电效应受到探测器响应函数调制, 计算机模拟响应函数产生一个类似于多道输出信息<sup>[11]</sup>。

## 5 结束语

本文是在有限资料粗略调研基础上写成的, 加之 XRS 本身不断发展, 难免出现遗漏或错误, 但可给出如下概念: 首先, XRS 以其自己的特点, 在核技术领域占有它应有的地

位, 并不断得到深入发展。其次, 同位素和 X 光管激发的 XRF 分析技术是日常样品分析的重要工具, 特别 X 光管激发的 XRF 分析设备用于日常样品分析可替代 PIXE 分析技术。迅速发展起来的 X 射线微荧光 (XRMF) 技术在物质结构的精细研究中将大显身手。最后, 对 XRS 数理分析方法, 不断完善已有的方法, 新的分析方法也不断出现, 因而可说 XRS 这门老的学科正焕发出青春活力。

## 参 考 文 献

- 1 Van Grieken R, et al. X-Ray spectrom., 1991, 20:271
- 2 Pillay A E, et al. X-Ray Spectrom., 1991, 20:239
- 3 Seiichi Yamashita, et al. X-Ray spectrom., 1992, 21:91
- 4 Rindby A. X-Ray Spectrom., 1993, 22:187
- 5 Musket R G, et al. X-Ray Spectrom., 1990, 19:177
- 6 Heckel J, et al. X-Ray Spectrom., 1991, 20:287
- 7 Baman J, et al. X-Ray spectrom., 1991, 20:305
- 8 Vrebos R A R, et al. X-Ray Spectrom., 1991, 20:5
- 9 Norbert Broll, et al. X-Ray spectrom., 1992, 21:43
- 10 De Boer D K G, et al. X-Ray spectrom., 1993, 22:33
- 11 Fernandez J E, et al. X-Ray spectrom., 1991, 20:315

# Introduction of Developing Trends on X-ray Emission Spectrometry

Li Zhenkun Zhang Yuzhao Hao Jifang

(Institute of Modern Physics, Academia Sinica, Lanzhou 730000)

Li Wendi

(Institute of Rare Earth, Baotuo 014010)

**Abstract** This paper briefly introduces the developing trends of the experimental instruments, the study direction and the quantitative analysis methods on X-Ray Spectrometry (XRS). Although XRS is an old field in the application of nuclear technique, the recent progresses, in various forms of XRS, are dramatic. XRS is now a powerful and well established analytical technique for routine analysis of samples and study of material fine structures.

**Key Words** wavelength-dispersive and energy-dispersive, X-ray fluorescence, X-ray micro-fluorescence, ultra-thin-window materials.