

# 高能量分辨率的 $\mu$ -XRF 实验分析

胡朝晖 刘世杰 刘平生 冯国华 韩 勇

(中国科学院高能物理研究所核分析研究室, 北京 100080)

**摘要** 由 X 射线聚焦透镜联合 X 射线机形成的 X 射线微束与平面晶体波长色散位置灵敏谱仪(PSS)构成的高能量分辨率的  $\mu$ -XRF(micro-X-ray fluorescence)分析实验装置取得初步实验结果. 在实验中, 得到被分析元素的计数率与 X 射线机功率成线性增长, Ti  $K\alpha$ 和 Cr  $K\alpha$ 的能量分辨率分别达到 16.6 和 23.6 eV 并能分辨开不锈钢中 Cr  $K\beta$ 和 Mn  $K\alpha$ 峰, 和同步光微束与 PSS 结合的结果相比较, 表明用这装置实现高能量分辨率的元素分析是可行的. 同时讨论了目前存在的问题及解决的可能性.

**关键词** 位置灵敏谱仪(PSS) 高能量分辨率 X 射线聚焦透镜  $\mu$ -XRF

X 射线分析技术, 包括 X 射线荧光(X-ray fluorescent, XRF)分析和粒子激发 X 荧光(particle induced X-ray emission, PIXE)分析, 随着组成它的激发源和探测器的发展而发展. 近 10 多年来, 可提供空间分布信息的高空间分辨率的微束和具有高能量分辨率的探测器已成为它的主要发展方向.

基于 Bragg 定律建立的位置灵敏谱仪(PSS), 以其高能量分辨率和实时测量整个探测能域内谱线的能力 引起人们关注, 已用于对元素分析、化学态和原子物理的研究<sup>[1~4]</sup>. 然而, PSS 的应用发展则因下列原因而受制约: (1)所用平面晶体无聚焦功能, 衍射效率很低; (2)好的能量分辨率(full width of half maximum, FWHM)要求狭窄的入射光束(常用的线宽度 $\sim 100\ \mu\text{m}$ )并通过一定衍射光程(通常  $> 30\ \text{cm}$ )<sup>[5,6]</sup>. 这样的几何条件不仅使在用非聚焦激发束时绝大多数束流被浪费, 而且所形成的极小的探测立体角使得 PSS 的探测效率比 Si (Li)探测器低 3~5 个量级<sup>[7]</sup>, 并因此导致非常低的计数率. 由于这两种原因本身不能被改变, 因此要推广 PSS 的应用, 唯有提高激发束流源的面密度, 强流微束就成为理想的激发源. 由此, 文献[8]提出强流离子微束与 PSS 联合的设想, 并在其后研制了我国首台 PSS<sup>[9]</sup>. 这样的联合既能保证 PSS 有足够的计数率, 又可同时得到高能量分辨率与高空间(位置)分辨率(即所谓“双高”分析)的信息, 使 X 射线分析技术提高到一新水平.

国际上, 微束发展较快, 有以电磁聚焦原理建起的离子束微束(常称为核子微探针, nuclear microprobe)<sup>[10]</sup>和用狭缝或聚焦方法形成的同步光微束( $\mu$ -SRL, synchrotron radiation light)<sup>[11]</sup>及由 X 射线导管(X-ray guide tube)或基于全反射原理的毛细管型(capillary) X 射线聚焦透镜联合 X 射线机形成的台式 X 射线微束<sup>[12,13]</sup>. 近几年来, 随着强流微束的出现, 使离子微束与 PSS 联合实现了高能量分辨的  $\mu$ -PIXE (micro-particle induced X-ray emission)分析<sup>[14]</sup>. 在我国, 这些微束技术也已建立起来. 在 BEPC (Beijing electron-positron collider)国家实验室的同步光源上, 用狭缝形成的强  $\mu$ -SRL 和北京师范大学丁训良等研制成的毛细管型 X 射线聚焦透镜, 已达到束斑  $\sim 50\ \mu\text{m}$ , 增益  $> 10^3$ <sup>[15]</sup>, 为实现“双高”分析提供了必要条件. 用自研制的 PSS 与 $\mu$ -SRL(宽度  $40\ \mu\text{m}$ )联合实现了高能量分辨 $\mu$ -SRXRF (micro-synchrotron radiation X-ray fluorescence)分析后, 又与 X 射线聚焦透镜形成的 X 射线微束结合实现了高能量分辨率的 $\mu$ -XRF 分析的初步研究, 证实了“双高”分析的可行性.

## 1 实验装置

图1为 PSS 与 X 射线微束联合的高能量分辨率的  $\mu$ -XRF 实验装置原理图. 其中, X 射线微束是由中国科学院高能物理研究所同步辐射室的旋转阳极靶 X 射线机(日本 Rigaku 公司)与北京师范大学丁训良教授提供的 X 射线聚焦透镜构成. 本实验中, 用铜靶管射出的 X 射线束斑点为  $0.2\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$ , 经 X 射线聚焦透镜后的焦点  $\phi$  约  $50\text{ }\mu\text{m}$ , 构成本实验中固有的空间分辨率; 所用 PSS 由平面晶体、电荷分配型的流气式位置灵敏正比计数器(position sensitive proportional counter, PSPC)和信号处理系统组成, 其中, 信号处理器由日本法政大学长谷川贤一教授提供.

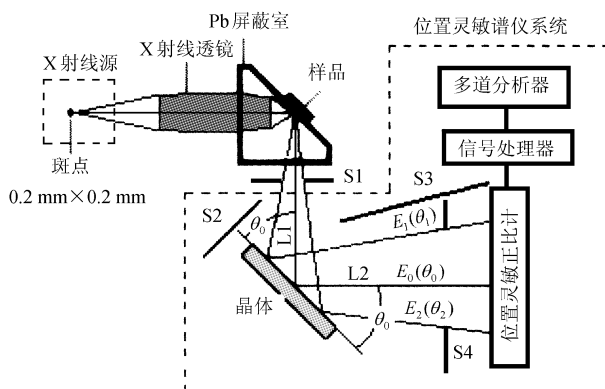


图1  $\mu$ -XRF 实验装置原理概图

Pb 室和光栏 S1~4 作屏蔽用

在本实验中, PSS 是工作在大气条件下并用了大小不同的两个 PSPC. 这两个 PSPC 输入窗均用约  $2\text{ }\mu\text{m}$  的镀铝麦拉膜做成, 其面积一为  $60\text{ mm} \times 18\text{ mm}$ , 用于测量 Ti K X 射线; 另一为  $100\text{ mm} \times 18\text{ mm}$ , 用于分析不锈钢等样品. PSPC 的计数气体为 P10( $90\%\text{Ar}+10\%\text{CH}_4$ ), 约  $1\text{ cm}^3/\text{min}$  的气体流量使其工作气压略高于一个大气压, 工作电压为  $1.15\text{ kV}$ .

据 X 射线聚焦透镜的几何光学参数安装并调整好它, 形成强度和束斑均达到最佳状态的 X 射线微束, 并以  $45^\circ$  角入射到放在它焦点处的实验样品上. 所激发的 X 射线沿与微束成  $90^\circ$  的方向经  $17\text{ cm}$  射程入射到晶体 LiF (200) ( $2d = 0.4027\text{ nm}$ ) 上, 被衍射后, 再经  $17\text{ cm}$  射程入射到 PSPC 内. 入射 X 射线在 PSPC 内电离气体形成脉冲信号, 经信号处理器处理后送入 MCA (multi-channel analyzer), 就得到入射 X 射线的能谱. 当晶体设置在某一待分析元素特征 X 射线的 Bragg 角  $q_0$  时, 就可得到该元素高能量分辨率的能谱. 在本实验中, 将 LiF(200)晶体设置在  $43.1^\circ$ ,  $34.7^\circ$  和  $31.5^\circ$  上, 分别分析了 Ti 和 Cr 的 K 系特征 X 射线和不锈钢样品中元素.

## 2 结果与讨论

初期实验时, 用较低 X 射线机的功率 ( $20\text{ kV}$ ,  $10\sim 20\text{ mA}$ ) 分析了 Ti 靶. 尽管这时可测到 Ti K 线, 并有较低本底与较好 FWHM (约  $15\text{ eV}$ ), 但计数率太低, 无实际意义. 其后, X 射线机工作电压选用  $30\text{ kV}$ , 在  $0.9\sim 2.7\text{ kW}$  (电流  $30\sim 90\text{ mA}$ ) 间不同功率上分析了金属 Ti 样品. 这时计数率有明显的提高, 并且 Ti K $\alpha$  峰的净积分面积计数与功率成线性关系, 如图2所示. 其中, 除  $1.8\text{ kW}$  的计数外, 其他各功率点的计数误差都在一个标准偏差内.  $1.8\text{ kW}$  时误差较大, 可能是由于调整 X 射线机工作电流的误差所致.

本实验中, 在 1.5 kW 功率时, 先后分析了金属 Ti,  $K_2CrO_7$  (压片) 及不锈钢样品, 得到 Ti  $K\alpha$  的 FWHM 为 16.6 eV, 比 Si(Li) 探测器对 Ti 的 FWHM 高约一个量级; 测得 Cr 的 FWHM 为 23.6 eV, 用 Si(Li) 探测器分析不锈钢的成份时, Cr  $K\beta$  和 Mn  $K\alpha$  峰 (其能量差为 47 eV) 为合二而一的相互覆盖峰, 这里能清楚分辨, 分别如图 3 和 4 所示, 同时给出了  $\mu$ -SRL 激发同样品的实验结果.

图 3 和 4 表明,  $\mu$ -XRF 分析也能像  $\mu$ -SRXRF 分析一样, 可实现高能量分辨率的分析及具有排除相邻元素 X 射线间相互重叠干扰的能力.

另一方面, 上述结果也表明了  $\mu$ -XRF 分析还存在着尚待解决的问题, 如低的计数率、高的本底及由它们形成的高探测限, 但也显示出可能的原因和解决的办法.

低的计数率的出现, 除前面述说的 PSS 的固有原因外, 所用 X 射线机的功率小无疑是一重要因素. 由图 2 知, 只要提高 X 射线机的功率就可提高计数率.

至于本底问题, 由图 3 和 4 可见,  $\mu$ -XRF 谱的连续本底比  $\mu$ -SRXRF 的本底都高, 并且归一化的图 3 显示, 前者约比后者高一个量级. 这差别的主要原因可能与两实验中实验条件的差别有关. 众所周知, 在 XRF 分析中,

连续本底主要由被散射的原始 X 射线产生. 在  $\mu$ -SRXRF 实验中, PSS 的测量是在专门为其设计的一靶室内进行的, 其中配以合理的光阑有效地屏蔽了分析能域 ( $E_1 \sim E_2$ ) 外所有特征和散射的 X 射线. 而在  $\mu$ -XRF 中, 由于 X 射线机和 X 射线透镜几何条件的限制, 现有的靶室不能利用. 尽管实验时用 Pb 室和光栏 S1~4 非常仔细地作了屏蔽, 但终归因其简陋而不能完全屏蔽掉 ( $E_1 \sim E_2$ ) 外的所有 X 射线, 最终导致了高的本底. 不过, 从  $\mu$ -SRXRF 实验结果可得知, 只要采取必要的措施对散射 X 射线作有效地屏蔽, 就可能使  $\mu$ -XRF 谱的连续本底降低. 因为在这两个实验中, 激发源的能谱很相似, 如所用的白光束线的  $\mu$ -SRL 能谱范围为 3~30 keV, 坪中心位于 8 keV, 分别近似于在 X 射线机上用 30 kV 电子轰击铜靶所产生的韧致辐射能谱范围和 Cu  $K\alpha$  线的能量 (8.047 keV). 这样一来, 它们轰击样品及周围物质所产生的散射 X 射线能谱也应相似. 因此可以推断, 用同样的方法, 即根据 X 射线机及 X 射线透镜几何条件为  $\mu$ -XRF 装置专门设计一靶室, 也可以屏蔽掉 ( $E_1 \sim E_2$ ) 外的所有 X 射线, 使  $\mu$ -XRF 谱归一化的连续本底降低到与  $\mu$ -SRXRF 谱本底相同水平.

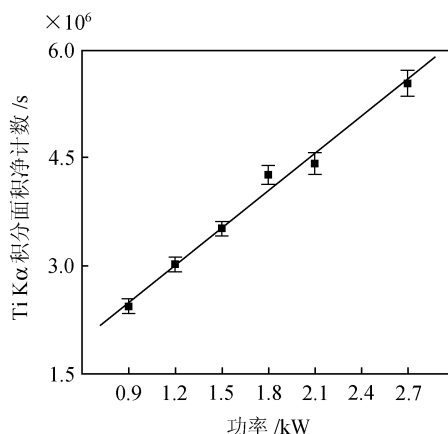


图 2 Ti  $K\alpha$  峰的净积分面积计数与 X 射线机功率的关系

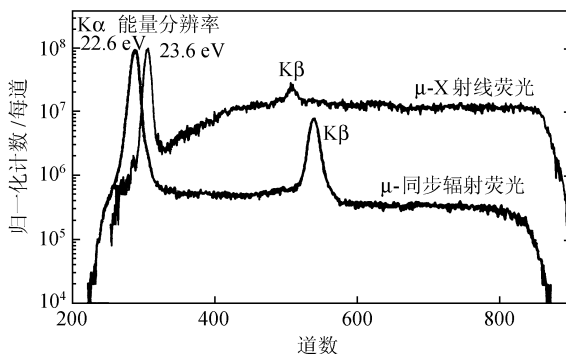


图 3 用  $\mu$ -XRF 和  $\mu$ -SRXRF 分别分析同一  $K_2CrO_7$  样品测得的 Cr K 线归一化谱

高的本底. 不过, 从  $\mu$ -SRXRF 实验结果可得知, 只要采取必要的措施对散射 X 射线作有效地屏蔽, 就可能使  $\mu$ -XRF 谱的连续本底降低. 因为在这两个实验中, 激发源的能谱很相似, 如所用的白光束线的  $\mu$ -SRL 能谱范围为 3~30 keV, 坪中心位于 8 keV, 分别近似于在 X 射线机上用 30 kV 电子轰击铜靶所产生的韧致辐射能谱范围和 Cu  $K\alpha$  线的能量 (8.047 keV). 这样一来, 它们轰击样品及周围物质所产生的散射 X 射线能谱也应相似. 因此可以推断, 用同样的方法, 即根据 X 射线机及 X 射线透镜几何条件为  $\mu$ -XRF 装置专门设计一靶室, 也可以屏蔽掉 ( $E_1 \sim E_2$ ) 外的所有 X 射线, 使  $\mu$ -XRF 谱归一化的连续本底降低到与  $\mu$ -SRXRF 谱本底相同水平.

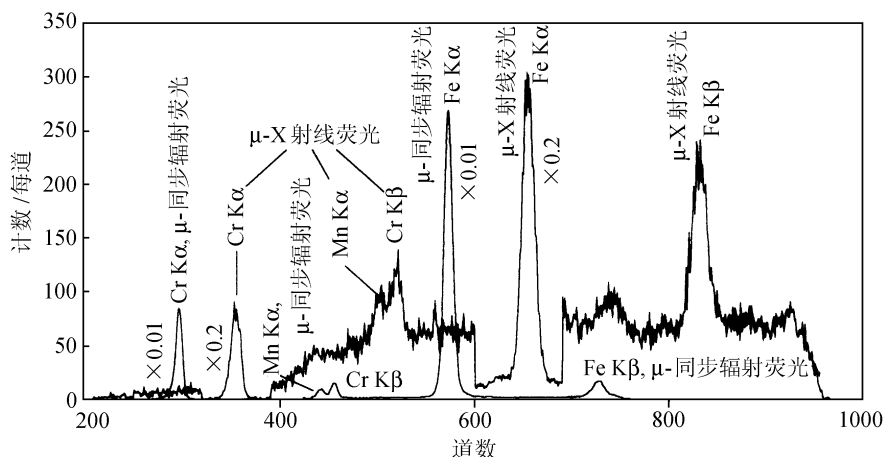


图4 用  $\mu$ -XRF 和  $\mu$ -SRXRF 分别分析同一不锈钢样品  
测得的 Cr, Mn 和 Fe 元素谱

两实验谱的元素峰位道数的差别由于在两实验中 PSPC 位置的不同而产生

为使用此  $\mu$ -XRF 分析装置作高能量分辨率的微量元素分析, 人们最关心的是它的探测限. 在 X 射线分析中, 通常定义最低探测限为  $DL$  (detection limit)  $= 3\sqrt{N_b}/N$ , 其中  $N$  为被探测元素峰的净积分面积计数,  $N_b$  为 FWHM 下的本底计数. 可见, 只要提高计数率和降低本底就能降低探测限. 按此公式, 对图 3 中 Cr 的两实验结果计算得知, 它们的探测限相差约一个量级, 即  $\mu$ -SRXRF 为 100 ppm 水平,  $\mu$ -XRF 为 1 000 ppm 水平. 如果为  $\mu$ -XRF 分析专门设计靶室能使其谱本底降一个量级, 又若将 X 射线机的功率提高一个量级(现在可达到的水平),  $\mu$ -XRF 分析的探测限就可能降低一个量级或更多一些, 即达到约 100 ppm 或更低的水平. 这样水平的“双高”分析将是非常有意义的, 尤其在矿物成分分析研究中. 并且, 随着 X 射线透镜性能的提高, 这探测限将可能进一步降低.

### 3 结论

新型高能量分辨率的  $\mu$ -XRF 装置测得 Ti K $\alpha$  的 FWHM 为 16.6 eV, 比 Si (Li)探测器对 Ti 的 FWHM 高约一个量级, 对 Cr K $\alpha$  的 FWHM 达 23.6 eV, 能分辨开不锈钢中 Cr K $\beta$  和 Mn K $\alpha$  峰, 并可与用  $\mu$ -SRL 激发同一样品的分析结果相媲美. 这表明, 在一定的 X 射线功率下, 这种实验装置能实现高能量分辨率的分析. 并预示着, 随着实验条件改善和功率的提高, 这一新型的  $\mu$ -XRF 分析装置, 将可为一些无大型设备(如离子加速器或同步辐射光)的实验室提供一个也能在 100 ppm 或更低探测限水平上进行“双高”微量分析的经济、实用的有力工具, 把 XRF 分析提高到一新水平, 为 PSS 的推广应用开拓广阔的前景.

致谢 感谢日本法政大学长谷川贤一教授的支持和帮助. 感谢北京师范大学丁训良教授提供 X 射线聚焦透镜并参与部分实验. 感谢中国科学院高能物理研究所同步辐射室形貌组的支持和物理一室实验气体组全体同志给予的帮助. 本工作为国家自然科学基金(批准号: 19392100, 19275049 和 19875064)和中国科学院核分析技术开放实验室资助项目.

### 参 考 文 献

- 1 Maeda K, Hasegawa K, Hamanaka H, et al. Development of an-air high-resolution PIXE system. Nucl Instr & Meth, 1998,

- B134: 418~426
- 2 Maeda K, Hasegawa K, Hamanaka H, et al. Chemical state analysis in air by high-resolution PIXE. Nucl Instr & Meth, 1998, B136~138: 994~999
  - 3 Budnar M, Kavcic M, Tadic T, et al. Use of high-resolution X-ray spectrometer for the study of chemical effects in X-ray spectra. Inter J of PIXE, 1996, 6(1-2): 51~58
  - 4 Cindro V, Budar M, Kregar M, et al. Double K-shell vacancy production in Ca, Ti, V and Cr bombarded by protons. J Phys B: At Mol Opt Phys, 1989, 22: 2161~2169
  - 5 Kishimoto S, Isozumi Y, Ito R, et al. A sample crystal spectrometer for low-energy X-rays emission from radio-active source. Appl Radiat Isot, 1989, 40(4): 229~307
  - 6 Hu Z, De Cesare N, Grassi D, et al. The energy resolution of a position sensitive spectrometer based on plane crystal. Nucl Instr & Meth, 1993, B74: 426~430
  - 7 Maeda K, Hamanaka H, Hasegawa K. High resolution PIXE using crystal spectrometer combined with position-sensitive detectors. Inter J of PIXE, 1996, 6 (1&2): 97~116
  - 8 胡朝晖. 核微探针和位置灵敏谱仪. 见: 李士, 主编. 应用核谱学. 北京: 中国科学技术出版社, 1994. 674~722
  - 9 胡朝晖, 刘世杰, 刘平生, 等. 高能量分辨率的平面晶体位置灵敏谱仪. 高能物理与核物理, 1999, 23(6): 723~727
  - 10 Watt F. The nuclear microprobe: A unique instrument. Nuclear Instruments and Methods, 1997, B130: 1~8
  - 11 Lee G E. Microbeam-forming methods for synchrotron radiation. X-Ray Spectrometry, 1997, 26: 315~326
  - 12 Rindy A. Progress in X-ray microbeam spectroscopy. X-Ray Spectrometry, 1993, 22: 187~191
  - 13 Pella P A, Lankosz M. Highlights of X-ray spectrometry for microanalysis. X-Ray Spectrometry, 1997, 26: 327 ~ 332
  - 14 Mokuno Y, Horino Y, Chayahara A, et al. High energy resolution PIXE with high efficiency using the heavy ion microbeam. Nuclear Instruments and Methods, 1997, B130: 243~246
  - 15 Ding X L, He Y J, Yan Y M. X-ray source for X-ray microfluorescence using a minolith X-ray focusing lens combined with aperture optics. X-Ray Spectrometry, 1997, 26: 374~379

(2000-01-17 收稿, 2000-03-20 收修改稿)