

同步辐射微束 X 射线荧光分析实验站*

吴应荣 巢志瑜 潘巨祥 洪蓉 肖延安
李光诚 黄宇营 赵利敏

(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

1996-05-16 收稿

摘 要

北京同步辐射装置微束 X 射线荧光实验站位于 4W1A 白光束线末端, 主要仪器设备包括: 束流强度监测用电离室系统、狭缝及激光对准光路系统、多维精密样品移动台及其步进马达驱动系统、体视显微镜及电视观测系统、Si(Li) 能量色散谱仪系统等。实验装置在微区荧光分析中具有很高的灵敏度(绝对检测限达到 10^{-10} — 10^{-13} g, 相对检测限为 $N\mu\text{g/g}$ — $NO.1\mu\text{g/g}$ 级, 在全反射 XRF 实验条件下, 相对检测限为 1—5 ng/g), 良好的空间分辨率(厚样几十 μm , 生物薄样 $200\mu\text{m}$)。本实验站在地学、生命科学、材料科学等方面开展了大量的研究工作。

关键词 X 射线荧光分析, 微区分析, 同步辐射, 痕量分析。

X 射线荧光分析法(XRF)是物理、化学、生物、医学、地学、法学、材料科学等学科及工业生产中一种重要的研究与分析手段。随着科学技术的进步, 对成分分析的要求也日益苛刻, 痕量元素的检测限一再降低, 而且要求给出被检测元素在样品中的分布及其关联, 甚至要了解元素的化学状态。由于同步辐射光源的高强度和极高化性、天然准直等特点, 使同步辐射 X 射线荧光分析法(SR-XRF)比常规 X 光源具有高得多的灵敏度和良好的空间分辨率, 在很多学科领域中可以满足上述要求, 本实验站就是为了适应上述需要而建立的。

1 同步辐射 XRF 分析的特点

用同步辐射光源代替传统的 X 光源, 既保留了传统 X 射线荧光分析法多元素分析、样品制备简单、样品不受破坏、可在大气环境中分析固体、液体、甚至气体样品的优点, 又由于它的高强度(比常规 X 射线源强 10^3 — 10^6 倍)、高准直性(垂直张角为零点几毫弧度), 有效地克服了传统 X 荧光法灵敏度低的缺点, 使得用微米 X 光束(即 X

*国家自然科学基金部分资助。

射线微探针)进行扫描荧光分析(即样品微区成分分布分析)成为可能.

同步辐射光源是一种很纯净的光源,它没有韧致辐射本底,被照射的样品所吸收的能量比用带电粒子(如电子、质子等)束激发所吸收的能量降低 $10^3 - 10^5$ 倍,极大地减弱了对样品的破坏(热损伤).分析工作可以在大气环境下进行,使对活生物、有机物或绝缘体(如地质样品等)的分析十分简便.

在储存环电子轨道平面内,束流中心同步辐射光接近 100% 极化,利用这个特性可以大大降低散射本底,提高信噪比(信噪比 $\propto 1/(1-P)$,其中 P 为极化度),降低检测限.图 1 是头发标样的同一被照区域在束流中心和离束流中心大约 0.1mrad 处得到的能谱的比较,可以看到在束流中心信噪比大约提高了八倍^[4].

同步辐射是宽带谱(图 2),利用单色器可对感兴趣的分析元素进行选择激发,提高激发效率,减少干扰,突出待测元素效应.

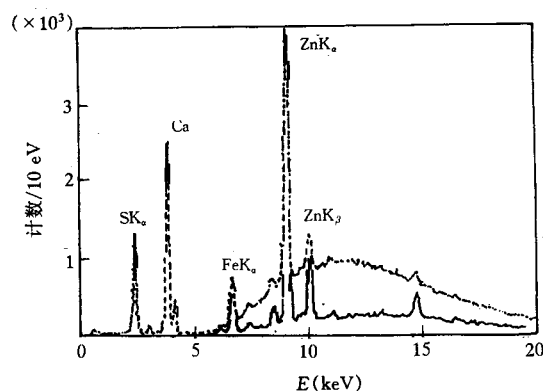


图 1 同一头发标样在束流中心(实线)和不在束流中心(虚线)的信噪比对照

利用元素的吸收边特性,以同步辐射单色光激发,可以测量价电子数与 X 射线荧光谱线位移的关系,从而确定待测元素的化学价态.

同步辐射全反射 XRF 技术进一步降低检测限,达到 ng/g 量级.对超纯材料中杂质及沿表面层深度的分布和水、液样、生物体液、细胞元素谱等痕量分析极有价值.

表 1 同步辐射和常规能量色散 X 射线荧光分析(EDXRF)达到的检测限

照射方法	相对检测限			照射面积 (mm ²)	绝对检测限 Zn(pg)
	Zn(ng/g)	Mn(ng/g)	Cu(ng/g)		
白光	550	410	440	3.5×10^{-3}	0.13
白光加吸收体	170	240	750	2.8×10^{-2}	0.34
反射镜加透射膜	100	140	470	4.2×10^{-3}	0.03
晶体单色器	60	70	200	1.1	4.70
常规 EDXRF	$1.9 \mu\text{g/g}$	$2.0 \mu\text{g/g}$	$8.8 \mu\text{g/g}$	3cm^2	40ng

国际上同步辐射微束荧光分析比较活跃^[1-3], 束线采用了各种聚焦系统, 束斑已到几个微米, 并正通过建造 6—8GeV 电子贮存环发展硬 X 射线波荡器(undulator)向亚微米进军. 同时采用 400eV 到几个 keV 软 X 射线波荡器来测量低 Z 元素的成分和分布. 国外绝对检测限已降到 10^{-12} — 10^{-15} g, 相对检测限最低可达几十 ng/g(表 1).

2 北京同步辐射装置微束 XRF 实验站

实验站位于 4W1A 白光束线的出口窗前, 离 4W1 Wiggler 光源 43m. 同步辐射光经过两个束线狭缝组及两个 $200\mu\text{m}$ 厚 Be 窗、一个 $50\mu\text{m}$ 厚 Al 窗, 由高真空管道出射到实验装置上. 在同步辐射专用光运行期间, Wiggler 磁场强度为 1.78T, 储存环电子能量为 2.2GeV, 流强为 20—60mA, 窗出口处的同步辐射能谱如图 2 所示.

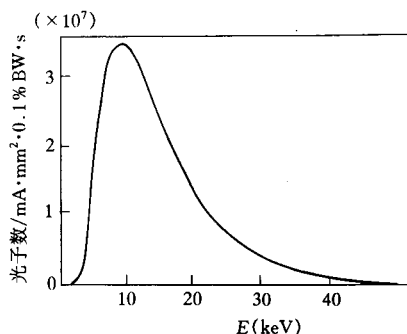


图 2 4W1A 光束线出口处的同步辐射能谱

建立北京同步辐射装置微束 XRF 实验站的主要目的是利用同步辐射光源的高强度和高级化性、天然准直的特点, 开展各种样品的微区成分分布分析. 为此, 建立了一套微束荧光扫描分析实验装置. 图 3 给出了实验站的装置示意图. 它包括:

(1) 半导体探测器及能量色散谱仪, 用于 X 射线荧光谱的采集和分析. 其中 Si(Li) 探测器晶体直径 6mm, 灵敏区厚度 2.6mm, Be 窗厚度 $25\mu\text{m}$, 能量分辨率 165eV(对 5.9KeV X 射线), 杜瓦容量 1.2L. 能谱仪由高压电源、前放电路、主放、ADC、多道分析器、DELL200 型微机及 EPSON FX-85 打印机组成.

(2) 多维样品移动台:

样品台 I: x、y 轴 最大行程 30mm, 步长 $5\mu\text{m}$.

z 轴 最大行程 100mm, 步长 $5\mu\text{m}$.

Φ 轴(转动) 行程 0— 360° , 步长 $(1/2000)^\circ$.

样品台 II: x、z 轴 最大行程 60mm, 步长 $1\mu\text{m}$.

y 轴 最大行程 25mm, 步长 $50\mu\text{m}$.

Φ 轴(转动) 行程 0— 270° , 步长 $(1/60)^\circ$.

(3) 电离室系统, 用于对同步辐射流强的监测. 电极宽度 22mm, 电极间距 10mm 聚脂膜窗厚 $50\mu\text{m}$. 该系统还包括 427 型电流放大器、F/V 转换器、974 定标器以及氩气流气系统.

(4)狭缝组及激光准直光路系统. 狭缝组分水平和垂直狭缝两组, 狭缝宽度分别为 $20\mu\text{m}$, $50\mu\text{m}$, $100\mu\text{m}$, $150\mu\text{m}$, $200\mu\text{m}$, 用户可根据实验对同步辐射束斑的要求任意选择搭配使用.

用同步辐射束斑校正过的激光束位置, 可以给出样品待测点应在的位置.

(5)体视显微望远镜及电视观测系统, 用于精确对准待测点及微区扫描范围, 并可在实验棚屋外观察.

本实验装置安装在 4W1A 白光束线上, 对厚样空间分辨为 $50 \times 50\mu\text{m}^2$, 绝对检测限为 $10^{-10} - 10^{-12}\text{g}$, 相对检测限为 $N\mu\text{g/g}$ 级. 对生物薄样, 绝对检测限为 $10^{-12} - 10^{-13}\text{g}$, 相对检测限为 $N - 0.1N\mu\text{g/g}$ 级, 空间分辨为 $200 \times 200\mu\text{m}^2$. 表 2 列出了一些元素的检测限.

表 2 一些元素的检测限(单位 g)

头发样品	Ca	Fe	Cu	Zn
	3.83×10^{-12}	1.7×10^{-13}	2.19×10^{-12}	3.10×10^{-12}
矿物样品	Mn	Fe	Cu	Zn
	5.2×10^{-11}	5.7×10^{-11}	4.4×10^{-11}	3.2×10^{-11}

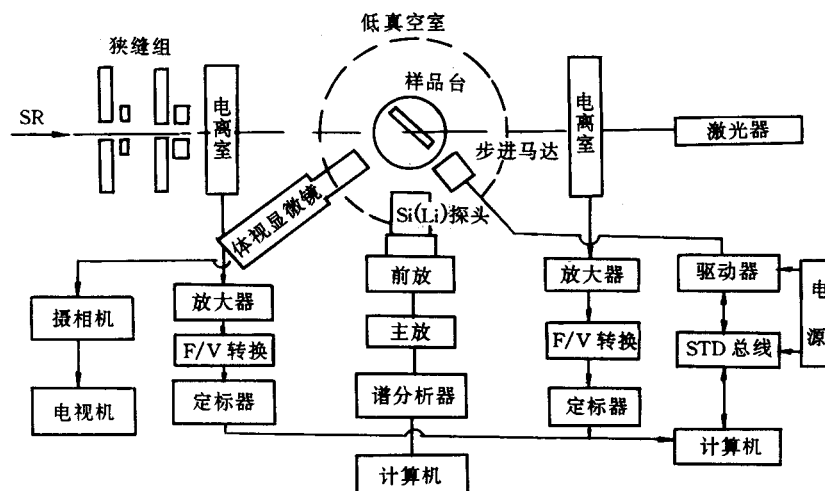


图 3 北京同步辐射 XRF 实验站布局图

为了探测低 Z 元素, 配备了超薄窗的能谱仪, Si(Li) 探头能量分辨率为 142eV (对 5.9keV), 灵敏面积为 30mm^2 , 计数率可达 $3 \times 10^4/\text{s}$, 可以测量 C—U 的各种元素. 探头头部很小 ($\phi 14.2\text{mm}$) 可以很靠近样品, 加大了探测立体角并减少了空气吸收, 加上五周期永磁扭摆磁铁可使同步辐射光强增加一个数量级, 估计今后对厚样的空间分辨可以下降到 $10 \times 10\mu\text{m}^2$ 左右. 同步辐射 XRF 检测限在同样取谱时间下降到 $1\mu\text{g/g}$ 左右. 还制作了用于测量低 Z 元素的低真空样品室, 真空度为 5Pa , 将空气对低 Z 元素软 X

射线荧光的吸收降到可以忽略的程度。

充分利用同步辐射光源的高强度和高准直、束流中心高极化度的特性^[4], 与 XRF 全反射技术相结合, 研制了同步辐射全反射 XRF 实验装置, 此装置与图 3 所示装置类似, 不同的是将样品制成溶液, 滴在经过严格抛光, 表面粗糙度为 10\AA 的单晶 Si 片中心(样斑位于转动台的轴心上), Si 片垂直放置, 转动 Si 片, 使初始入射的同步辐射白光绝大部分(如 22keV 以下部分, 见图 2)进入全反射状态, 从而使样品承托物(Si 片)引

起的散射最小, 使溶液检测限下降到 $1 - 5\text{ng/g}$ 水平. 图 4 为 ng/g 级水标样 GBW08608 全反射 XRF 谱图^[5].

利用这套同步辐射微束 X 射线荧光分析实验装置, 从 89 年至今, 做了大量有价值的研究工作. 在地质学方面: 对新疆哈图金矿进行分析研究, 揭示了金的赋存状态, 分析 Au 与有关微量元素的相关性, 得出了有关金矿的成因信息; 对大洋锰结核样品扫描分析给出元素分布, 为此种矿资源的成因、生长和大洋形成给出重要信息; 对单矿物(石榴石)环带结构研究的结果表明矿物生长过程是一个“递增变质过程”^[6]; 矿物包裹体中的元素研究, 对矿物形成时的物理、化学环境状况研究具有重要价值; 油田水、油、生油岩样品的分析, 为找油田提供信息; 等等. 在生物医学方面: 对细胞老化、缺氧及自由基损伤以及锌对细胞的保护作用的研究; 对胃癌病的胃粘膜、直肠癌切片进行癌变过程中各元素含量变化的研究^[7]; 孕妇怀孕期头发中微量元素的变化研究^[8]; 运动员头发中铁元素变化与运动量之间的关系及补铁效果的研究^[9], 以及头发扫描分析实验精度研究^[10]; 抗癌药物在鼠肾、肝中的分布研究^[11]等等. 在材料科学、天体物理化学、环境及考古等方面也都开展了研究.

几年的实验表明, 同步辐射微束 X 射线荧光分析装置是一个先进且有广泛应用价值的设备.

参 考 文 献

- [1] Atsuo IIDA, Yohichi GOHSHI, Trace Element Analysis by X-Ray Fluorescence, KEK Preprint 89 — 193 Feb. 1990.
- [2] A. Rindby, *X-Ray Spectrometry*, **22**(1993) 187.
- [3] D. K. G. de Boer, A. J. G. Leenaers *et al*, *X-Ray Spectrometry*, **24**(1995) 91.
- [4] 洪蓉, 吴应荣, 巢志瑜等, 高能物理与核物理, **17**(1993) 403.
- [5] 吴应荣, 潘巨祥, 肖延安等, 分析测试学报, **15**(1996) 6.
- [6] 安庆骧, 詹秀春, 巢志瑜等, 分析测试学报, **12**(1993) 6.
- [7] 郑树, 陈丽荣, 蔡心涵等, 科技通报, **10**(1994) 1.
- [8] 吴应荣, 巢志瑜, 洪蓉等, 光谱学与光谱分析, **12**(1992) 102.
- [9] 钱琴芳, 巢志瑜, 吴应荣等, 核技术, **14**(1991) 493.

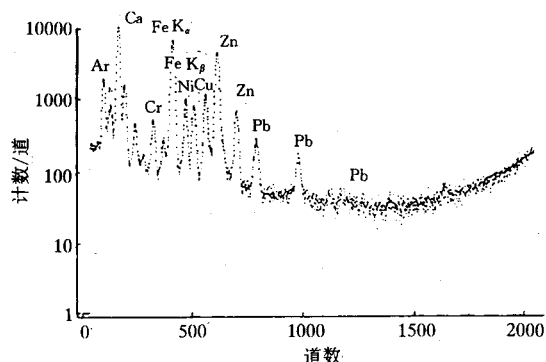


图 4 ppb 级水标样 GBW08608 全反射 XRF 谱图

- [10] 吴应荣, 巢志瑜, 洪蓉等, 核技术, 17(1994)226.
[11] Niangqing Liu, Chuangnong Zhou, Lingna Yan *et al*, NIM., 75(1993)571.

Microprobe X-Ray Fluorescence Experimental Station of Beijing Synchrotron Radiation Facility.

Wu Yingrong Chao Zhiyu Pan Juxiang Hong Rong Xiao Yanan,
Li Guangcheng Huang Yuying Zhao Limin

(*Institute of High Energy Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039*)

Received 16 May 1996

Abstract

The synchrotron radiation (SR) microprobe XRF experimental station of Beijing Synchrotron Radiation Facility (BSRF) is located at the end of the 4W1A white SR beam line. The major instruments of the station are: ion chamber system for beam intensity monitor; slits and laser collimation system; multidimensional sample stage and its stepping motor driving system; tele-microscope and video viewing system; Si (Li) energy dispersive spectrometer. The equipment has very high sensitivity (absolute MDL: 10^{-10} — 10^{-13} g, relative MDL: $N \times \mu\text{g/g}$ — $N \times 0.1\mu\text{g/g}$, and relative MDL for total reflection XRF is 1—5ng/g), good spatial resolution ($50\mu\text{m}$ for thick sample, $200\mu\text{m}$ for Bio-tissue). A lot of researches were performed on Geo-Science, Bio-Science, Material Science and so on.

Key words X-Ray fluorescence analysis, microprobe analysis, synchrotron radiation, trace analysis.