

单色光激发的轻元素 X 射线分析

刘世杰 胡朝晖 姚 英 王德武

(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

摘要 利用同步辐射单色光和质子激发的 X 射线作为可选择能量的单色光源, 对 K、Ca、Ti 轻元素进行 X 荧光分析. 实验结果表明, 它不仅可以降低韧致辐射本底, 还可用通过选择合适的激发能量排除某些元素的干扰, 从而使 K、Ca、Ti 元素分析灵敏度得到明显的提高.

关键词 单色光 X 射线荧光分析 灵敏度

1 引言

七十年代发展起来的粒子激发 X 射线分析 (PIXE) 是一种高灵敏度多元素分析方法^[1-4], 但是, 在能量色散的 PIXE 分析中, 由于以下几种原因往往影响了轻元素 ($Z < 20$) 分析的灵敏度: (1) 带电粒子在样品中产生的韧致辐射本底集中在 PIXE 能谱的低能端, 使轻元素的探测限变坏. (2) 中重元素的 L 线或重元素的 M 线对轻元素 K 线的干扰. (3) 真空靶室、探测器窗口等吸收体的吸收效应影响了低能 X 射线的探测.

利用可选择能量的单色光源进行 X 射线荧光分析 (XRF), 可以使上述问题得到部分解决. 目前可选用的较好的光源有两种: 一是单色的同步辐射光^[5,6]; 二是二次激发的单能 X 射线, 例如质子激发的某些元素的特征线^[7-9]. 这两种光源激发的 X 射线可基本消除韧致辐射本底. 与 PIXE 相比还可以减少样品的辐射损伤. 分析样品不必放在真空中, 这对于易挥发性样品分析是十分必要的. 使用可选择能量的单色光激发的突出优点还在于它能够排除一些基体元素的干扰, 这对于分析原子序数与基体元素非常接近的某些杂质元素是非常有利的.

本文报道了利用同步辐射单能极化光束和 PIXE 二次激发的单能 X 光进行分析的初步结果并与 PIXE 实验结果进行了比较.

2 实验

作为 X 射线激发用的单能极化同步辐射光由中科院高能所北京正负电子对撞机

(BEPC) 同步辐射装置的 4B9A 光束线提供. 图 1 给出 4B9A 束线光路示意图. 同步辐射光经过大型镀膜压弯铝柱面镜聚焦, 由 T 机构双晶单色器进行能量选择.

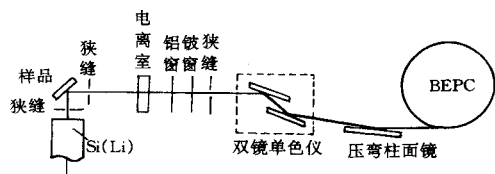


图 1 同步辐射光4B9A束线示意图

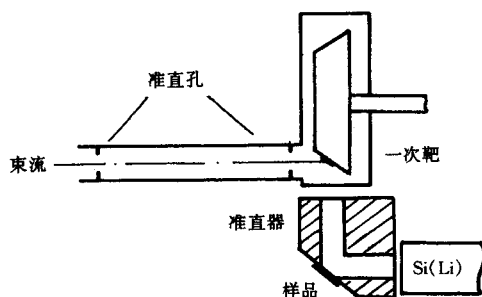


图 2 PIXE二次激发的实验装置图

其主要光学参数为: BEPC 运行能量在 2.2GeV 时(束流强度 40mA), 同步光特征波长为 2.28keV, 带宽为千分之一, 白光光子通量为 $3.5 \times 10^{10} / \text{s} \cdot \text{mrad}^2$; 单色器可调光子能量范围为 3.5—7.0keV, 能量分辨率 4×10^{-4} ; 本实验所用单色光能量为 5.89keV, 单色光光子通量在样品处等于 2×10^8 光子 / $\text{s} \cdot \text{mrad}^2$; 光源发散角水平方向为 5.5mrad, 垂直方向为 0.1mrad. 通过限制狭缝在样品处的束面积为 $2 \times 3\text{mm}^2$. 输出光束透过铍窗和铝窗以及监测光子通量的薄窗电离室后聚焦在距光源 29.5m 的样品上, 样品放置在与束流成 45° 的方向上. 因为极化的同步辐射光在电子运动的水平平面上有最大的强度, 所以 Si(Li) 探测器放置在这个平面上并与光束方向垂直.

PIXE 激发的 X 荧光(PX, X) 实验安排如图 2 所示. 由高能所 2.5MeV 静电加速器产生的质子束经 $\phi 5\text{mm}$ 准直孔打到高纯 Mn 或 Ti 靶上, 产生相应的特征 X 射线, 使用的质子能量为 2.4MeV, 束流强度为 200—300nA. 束流方向与激发靶成 45° 角. 激发靶安装在可旋转的靶架上, 在靶室外可方便地更换所需要的靶. 由激发靶产生的特征 X 射线通过 $\sim 20\mu\text{m}$ Mylar 薄膜密封窗后, 经 $\phi 5\text{mm}$ 准直管道沿垂直于质子方向入射到分析样品上. 由二次靶产生的 X 射线再经 $\phi 5\text{mm}$ 的准直孔沿与靶样品成 45° 方向进入 Si(Li) 探测器.

为了便于不同激发方式之间的比较, 还对样品进行了 PIXE 分析. 分析所用质子能量为 2.4MeV, 束流强度为 0.5nA.

实验样品为 FeS 矿石, 经粉碎研磨后压制成 1.5mm 厚薄片. 定量分析用相对测量法, 标准样品以 FeS 为主要成份, 均匀地混合已知含量的 K、Ca、Ti 等微量元素压制成同样厚度的薄片. 由于样品和标样的主要成份基本相同, 可以近似地认为在实验样品和标准样品中的质子能量损失、X 射线吸收、基本元素的荧光增强效应基本相同, 相对测量时这些因素对元素含量的测定基本没有影响.

3 结果和讨论

图 3 给出用 PIXE 方法测量的 FeS 矿石样品 X 射线能谱. 由于样品中 S 和 Fe 含量很高, 从能谱上可以看到很强的 S 和 Fe 的 X 射线峰. 在这两个峰之间还发现有三个小峰, 它们可能分别对应于 K、Ca、Ti 和 K_{α} X 射线. 因为 Fe 峰很强, 其逃逸峰(4.6keV)与 TiK_{α} 峰

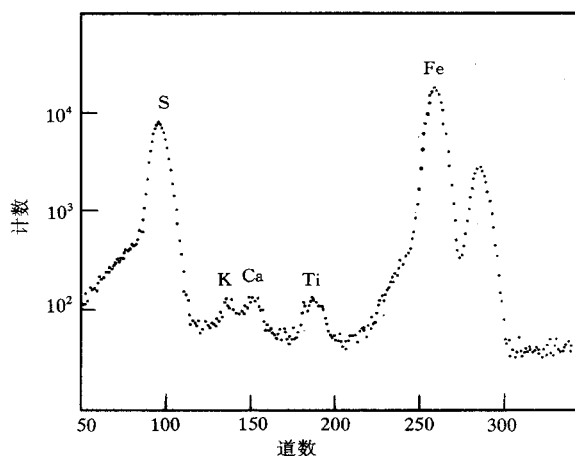


图 3 FeS 矿石样品的 PIXE 能谱

被抑制了, 它的逃逸峰也不可能出现. 在 170—200 道的能谱范围内可以清楚地看到 Ti 的 K_{α} 峰. 由于 Ti 的 K_{β} (4.931keV) 和 V 的 K_{α} (4.952keV) 相差只有 21eV, Si(Li) 探测器无法分辨开, 因此 195 道附近的峰为 Ti 的 K_{β} 和 V 的 K_{α} 合峰. 因为 Ti 的 K_{β} 和 K_{α} 强度之比等于 13%, 因此可从合峰中计算出 V 的 K_{α} X 射线强度. 由于 Fe 的 K_{α} 峰被抑制和韧致辐射本底的降低, K 和 Ca 的峰可以完全分辨开, Ca 的 K_{β} 峰也清晰可见. 低能部份的本底明显降低, S 峰的低能端比 PIXE 谱更清楚.

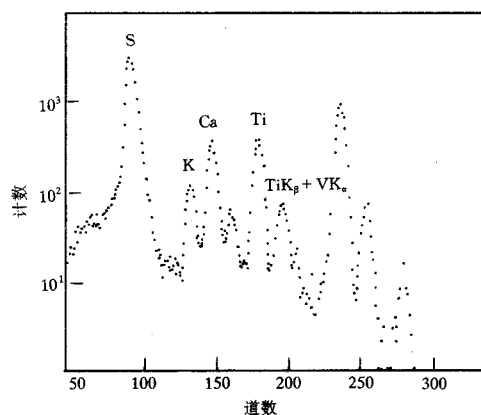


图 4 单能同步光激发的 FeS 样品 X 射线能谱

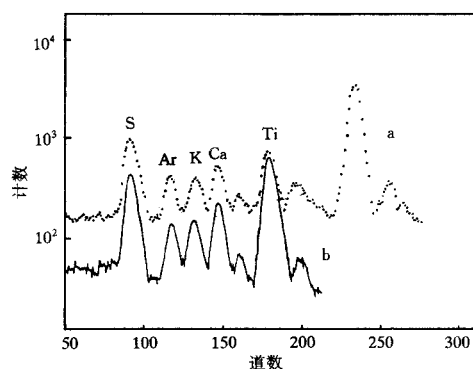


图 5 FeS 矿石样品的 (PX, X) 能谱

a) 为 Mn 做激发靶; b) 为 Ti 做激发靶.

图 5 给出 PIXE 激发的 FeS 矿石样品的 X 射线能谱 (PX, X). 图中能谱 a 和 b 分别为用 Mn ($K_{\alpha} = 5.89\text{keV}$) 和 Ti ($K_{\alpha} = 4.51\text{keV}$) 作激发靶的荧光能谱. 谱线 a 的激发能量与图 4 相同, 所以它们有相类似的能谱, K、Ca 峰可以分辨开, Ti 和 V 的峰也可清楚的分开. 在谱线 b 中 Ti 被抑制, 只存在 Ti 激发靶的特征 X 射线的散射峰. 在图 5 的测量中样品是放在大气的环境中, 没有通过高纯 N_2 保护, 空气中 Ar 被激发, 在能谱中有明显的 Ar 峰存在. 图 5a 和 b 是用相同的质子积分电荷数测量的, 两个谱相比较可以看出用 Ti 靶激发的 (PX, X) 能谱本底明显降低, 峰与本底的比有所改善. 因为 Ti 的 X 射线能量比 Mn 更接近 K、Ca

(4.5keV) 难以分辨, 所以从 PIXE 能谱很难断定 Ti 的存在. 由于较强的韧致辐射本底以及 Fe 峰的干扰, K 和 Ca 两个峰分辨也不清楚. 韧致辐射本底对 PIXE 能谱低能部份影响更为严重, 以致使 S 峰低能端的本底明显增高, 很难判断在这个范围内是否还会有其它轻元素存在.

图 4 给出了经过能量选择的单能同步辐射光激发的 FeS 矿石样品 X 射线能谱. 单能同步辐射光光子能量为 5.89keV. 由于选用的激发能量低于 Fe 的 KX 射线 (7.11keV), Fe 的 X 射线

元素的临界吸收能量,因此对这些轻元素的激发截面要相对的高些,所以用 Ti 激发束分析 K、Ca 等轻元素可有更好的灵敏度.由此可见,用可选择能量的单色光束进行元素的 X 荧光分析时,选择的能量越接近该元素的临界吸收能量对分析越有利.

X 射线分析的探测下限为在一定的计数时间内 X 射线净计数大于 $3\sigma_B^{[10]}$, σ_B 为本底计数的平方根值.可以对三种激发方式的探测限进行计算.由标样中某元素的相对含量、X 射线峰面积以及本底计数可以求出该元素的 X 射线分析相对灵敏度.表 1 给出在本文的实验条件下用三种不同激发方式对 K、Ca、Ti 三种元素的 X 射线分析相对灵敏度(ppm)的计算结果.用 PIXE 方法分析 Ti 元素的相对灵敏度的计算由于 Fe 的逃逸峰的干扰很难给出较准确的值.从表 1 中可以看出,对于 K、Ca 元素用同步光激发的相对灵敏度比用 PIXE 方法要好 7—10 倍,而用 Ti 做激发靶的 (PX, X) 激发方式比 PIXE 要好 4—5 倍.用 Mn 做激发靶比用 Ti 激发分析 K、Ca 元素的灵敏度要稍差些,但对于 Ti 元素却有较好的分析灵敏度.

表 1 某些轻元素在不同激发方式下 X 射线分析相对灵敏度

	靶元素相对灵敏度/ppm				靶元素相对灵敏度/ppm		
	K	Ca	Ti		K	Ca	Ti
PIXE	18	15	—	Ti (PX, X)	4.7	3.1	—
同步光	2.5	1.6	0.6	Mn (PX, X)	5.0	3.4	1.1

由于目前所用的同步辐射光 4B9A 光束线和用于 PIXE 激发的质子束流强度还没有达到实验的要求,测量条件也有待进一步改进,上述两种激发方式的探测下限还可以进一步降低.

4 结论

利用可选择能量的单能同步光和 PIXE 二次激发较之 PIXE 分析在下列方面有明显的优越性:

- 1) 由于降低了韧致辐射的本底,使得对轻元素分析的灵敏度大大提高,在本文的实验条件下可以提高 0.5—1 个量级.
- 2) 利用选择能量的激发可以排除某些轻元素的干扰,并且由于临界吸收截面的增强可以使某些感兴趣的轻元素分析灵敏度提高.
- 3) 这两种方法可以减少样品的发热,这对于一些热稳定性较差的样品的分析是很重要的.它还可以减少对样品的辐射损伤,对某些结构不稳定的样品的分析是十分有利.

当然,以上方法与 PIXE 相比要求加速器需要有较强的束流,这对于一般的小加速器有时还不能达到.使用同步辐射光则需要有高能加速器,这是一般实验室没有条件做到的.这两种方法尚不能完全取代 PIXE 的分析.

作者感谢中科院高能物理所 V_2 静电加速器组以及北京正负电子对撞机国家实验室同步辐射实验站提供的束流以及良好的协作.

参 考 文 献

- [1] Johansson T B et al. Nucl. Instr. Meth., 1970, **84**:141
- [2] Johansson S A E et al. Particle-Induced X-Ray Emission. New York: Wiley, 1988.
- [3] Moschini G et al ed. Proc. 7th Int. Conf. on PIXE and its Analytical Application. Nucl. Instr. Meth., 1996, **B109 / 110**
- [4] Duggan J L, Mogan I L ed. Proc. 10th Int. Conf. on the Application of Accelerators in Research and Industry. Nucl. Instr. Meth., 1989, **B40 / 41**
- [5] Hason A L et al. IEEE, 1983, **NS-30(2)**:1339
- [6] Jones K W et al. Nucl. Instr. Meth., 1984, **B3**:225
- [7] Mahrok M F et al. Nucl. Instr. Meth., 1984, **B4**:120
- [8] Peisach M et al. Nucl. Instr. Meth., 1983, **B3**:253
- [9] Nagashima S et al. Nucl. Instr. Meth., 1996, **B109 / 110**:243
- [10] Zhao Guoqing, Ren Chigang ed. Techniques of Nuclear Analyses. Peijing: Atomic Energy Press, 1989. 254—255
(赵国庆, 任焯刚编. 核分析技术. 北京: 原子能出版社, 1989. 254—255)

X-Ray Analysis of Light Elements by Monochromatic Light

Liu Shijie Hu Zhaohui Yao Ying Wang Dewu

(Institute of High Energy Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract As variable energy monochromatic sources both synchrotron radiation monochromatic light and proton induced X-ray emission were used to study X-ray fluorescence of K, Ca, Ti light elements. The results indicate that this method not only reduces the bremsstrahlung background but also eliminates the interference with some other elements by selecting appropriate exciting energy. Thus the analytic sensitivity of K, Ca, Ti elements are considerably improved.

Key words monochromatic light, X-ray fluorescence analysis, sensitivity