

小型高灵敏全反射 X 荧光分析仪的研制*

田宇纮 王瑞光 王志国¹⁾ 刘 恺 郑素华

(烟台大学物理系,烟台 264005)

1)(中国科学院近代物理研究所,兰州 730000)

研制出一台由双激发源、双二次全反射光路、样品传输和真空系统、数据获取和分析系统组成的小型低功率高分析灵敏度的全反射 X 荧光分析仪。在 Cu 靶、Mo 靶和 W 靶(L 线系)X 光管激发下,分析灵敏度依次为 0.007ng、0.05ng 和 0.08ng,采用特殊的全反射光路后,在低功率运行条件下,同样能达到高的分析灵敏度,使体积小型化成为可能。两套激发源及相应的两套全反射光路的切换使用,对 $Z \geq 14$ 的元素均可进行有效的分析。对装置特点、性能测试及在不同领域的应用进行了介绍和讨论。

关键词 双二次全反射 双激发源 全反射 X 荧光分析仪

70 年代初,日本科学家 Yoneda 提出 X 射线光滑平面上的全反射原理和半经验公式以来,全反射技术的应用得到了迅速发展。80 年代,德国首先开发出实用性全反射 X 荧光分析仪,在常规能量色散 X 荧光分析基础上加上全反射技术,分析灵敏度提高了 3—4 个量级^[1]。由于其先进的分析性能和相对低的造价,使得该技术在原子谱仪领域处于领先地位,同时亦被誉为最具竞争力的分析工具之一^[2,3]。80 年代末,我们开始从事该技术的研究^[4,5]。目前一台小型高灵敏度和能覆盖所有 X 荧光分析元素的多元素 X 荧光分析仪已研制出来。

由于散射本底的影响,通常能量色散 X 荧光分析的灵敏度大约在 10^{-5} 左右,而在全反射光路条件下,谱上将不会出现散射峰及低能拖尾,这样在测量中就可极大的提高谱的峰背比,提高对元素的探测灵敏度,目前 TXRF 探测灵敏度大约在 pg 级。全反射公式为:

$$\Phi_c = (5.4 \times 10^{10} Z \rho \lambda^2 / A)^{1/2} \quad (1)$$

式中: Φ_c 为入射线与入射平面间的夹角(rad),称为全反射临界角; Z 、 ρ 和 A 分别为平面材料的原子序数、密度(g/cm^3)、原子量; λ 为入射线的波长(cm)。为满足全反射条件,反射面必须是光滑平面(平面度一般为 $\lambda/10 - \lambda/20$),样品用量必须少(一般 μg 或 μl 级),对入射线必须能精确控制。由于样品用量少,在分析中不需考虑通常 XRF 分析中的谱线增强或吸收效应的修正问题,因此定量性好,做好相对荧光强度校准曲线后即可进行定量计算。

* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期:1995-11-29 收到修改稿日期:1996-04-23

目前全反射X荧光分析技术除在元素分析领域的应用中得到迅速的发展外,在半导体材料表面污染监测,膜科学中膜厚和元素分布测量,材料的结构分析等领域的应用也得到迅速发展^[6]。

1 实验研究

1.1 结构设计

对小型化的全反射X荧光分析装置总体结构进行了认真的研究和论证,其中借鉴了德国 GKSS 研究中心 IXRF 研究组的经验。在小型化方面采用了独特的光路系统,在保证全反射条件下,可最大限度地利用初始光束。采用 Cu、Mo 和 W 靶 3 种 X 光管作为激发源,分别对全反射条件进行了测试研究。激发电压分别为 50、45 和 25kV,激发电流为 6—12mA, X 光管管座可同时安装 Mo 靶和 W 靶 X 光管(可换装 Cu 靶 X 光管),双管初始 X 光束经准直调整后,进入各自的二次全反射光路中的第一级反射器,经高能切割后,对满足全反射条件的光束经限束窄缝以小于临界角的角度打到第二级反射体上(样品托),对样品托上的样品进行激发,激发出的特征 X 射线被样品托上方的 Si(Li)探测器接收而被测量。

X 光管可以在高度和仰角两个方向进行精确调整。系统的调整首先采用激光器逆 X 光方向发出激光速进行初调,然后起调激发源经直接和必要的反射面初调,使两只 X 光管的 X 射线出口与全反射系统的几何位置一致,此后再用高度和角度调整器进行高度和角度微调,以确保最佳的全反射条件,高度调整步进为 $3\mu\text{m}$,角度步进为 $0.14''$ 。束流出口限束器窄缝为 10mm 长、 $50\mu\text{m}$ 或 $30\mu\text{m}$ 宽,依据工作目的而定,窄缝的平行度误差为 $\pm 1\mu\text{m}$ 。第一级反射器是由高性能的光学玻璃材料制成的,第二反射器由高纯石英玻璃制成。其平面度好于 $\lambda/15$ 。图 1、2、3 分别为 Cu、Mo 和 W 靶激发条件下的全反射 X 荧光实测谱,从谱中可以清楚地看到高能切割和切割点分别为 9、20 和 10keV(W 靶 L 线系激发)。我们在作全反射条件实验的同时,对最低探测限进行了测定,图中分别显示了 Co、Sr、Y 等元素的特征 X 射线谱。后面将对此项作详细讨论。

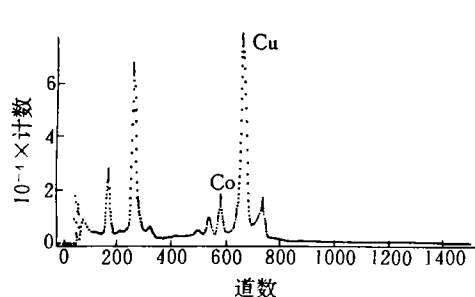


图1 Cu靶激发下X射线的全反射能谱图

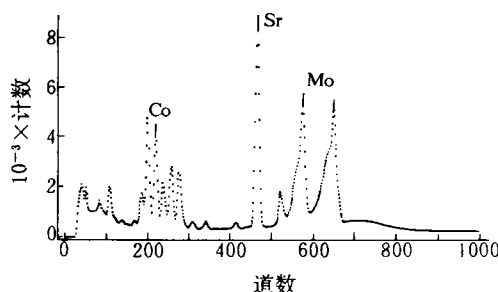


图2 Mo靶激发下X射线的全反射能谱图

由于 TXRF 分析是一种高灵敏度分析方法,污染问题必须予以考虑。因此,我们设计了真空室和相应的样品传输系统,真空室是由不锈钢制成的,采用动密封等技术,较好地解决了探头、样品传输等与真空室的联接问题,样品传输系统可保证 10 个样品依次进行分析。真空室的双路 X 激光速入射窗是由既能保证真空室的真空度的要求又在束流通过时不致产生明显

吸收的材料制成的。

测量分析部分包括分辨率为 175eV(对 5.9keV X 射线)的 Si(Li)探测器、谱仪放大器和微机多道系统,考虑到获取谱与分析谱及计算机其它工作之间的矛盾,我们选用自带 CPU 和内存的 4096 多道,以保证前后台操作和重新启动计算机等不对工作环境产生影响。事实证明这样选取是正确的。

采用 IAEA 制作的 Axil 软件包和自编的 C++ 软件包作为谱处理和分析软件。结果表明,两种软件均有很强的处理功能和良好的界面,并且有排列有序和调用方便的库文件、刻度文件和定量处理子程序,是一种较理想的通用 X 荧光分析软件包。

1.2 性能测试

分别用 Cu、Mo 和 W 靶 X 光管激发,激发电压依次为 25、45 和 50keV,激发电流均为 6mA,分别对 Co、Sr、Y 元素标准溶液进行测试,Co 元素含量分别为 0.0525、0.100、0.570、1.140、5.700ng/ μ l, Y 与 Co 相同, Sr 元素含量分别为 0.22、0.44、1.10、2.20、4.40ng/ μ l。探测下限采用式(2)计算。

$$MDL = \frac{3m}{N} \cdot \sqrt{\frac{B}{t}} \quad (2)$$

式中: m 为样品质量,ng; N 为样品特征线计数率, s^{-1} ; B 为本底计数率, s^{-1} ; t 为测量时间,s。测量时间为 1000s,测得的最低检测限为:Cu 靶,Co 元素为 0.007ng;Mo 靶,Sr 元素为 0.049ng,Co 元素为 0.08ng,Y 元素为 0.07ng;W 靶,L 线系,Co 元素为 0.08ng。图 1—3 也兼为灵敏度测试谱。

系统的精度、线性、不同元素计数比值的稳定性是定性和定量测量必须知道的。为此以 Mo 靶激发,对 4.4ng Sr 和 5.7ng Co 的混合样进行了测量,它们的计数列入表 1。考虑到计数的统计性,从表 1 中可以看出系统有较好的测量精度和稳定性。

表 1 Co 和 Sr 各次测量计数值

测量次数	Co	Sr
1	16087(1 $\pm$ 0.9%)	24539(1 $\pm$ 0.26%)
2	16046(1 $\pm$ 0.7%)	24584(1 $\pm$ 0.08%)
3	15607(1 $\pm$ 2.0%)	24605(1 $\pm$ 0.01%)
4	16115(1 $\pm$ 1.3%)	14593(1 $\pm$ 0.04%)
5	15781(1 $\pm$ 0.4%)	24694(1 $\pm$ 0.37%)
平均	15927(1 $\pm$ 1.4%)	24603(1 $\pm$ 0.23%)

系统的线性是在 Cu 靶激发下对 S 测试的,图 4 给出了 S 含量与相应计数的最小拟合曲线,从图中可以清楚地看出系统具有较好的线性,即有好的定量分析特性。

取一定量的 Sr 和 Co 混合标准溶液制样,样品转不同角度,分别对每一角度进行计数比的

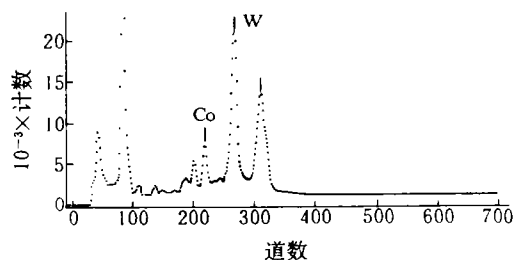


图 3 W 靶激发下 X 射线的全反射能谱图

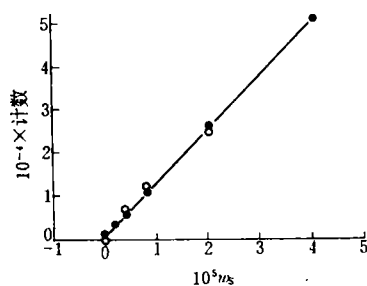


图4 S元素的校准曲线

计数时间为1000s

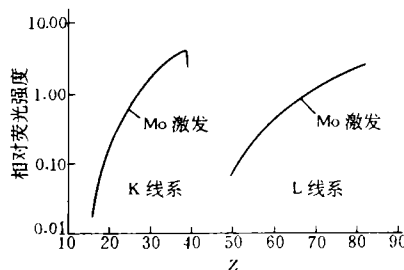


图5 灵敏度校准曲线

测定。在 0° 、 90° 、 180° 、 270° 、 360° 进行测量,比值分别为:1.91(1±1.5%)、1.92(1±1.1%)、1.98(1±1.9%)、1.91(1±1.6%)、1.99(1±2.4%)。考虑到测量时间为1000s的统计误差,说明样品均匀性很好。在Mo靶X光管激发,激发电压为45kV的条件下,测量S、Sr、Y、Pb、Cd、Hg、Sn混合标准元素计数,绘成相对荧光强度校准曲线示于图5。

对几种国产超纯石英玻璃和石英晶体材料进行了分析,结果见参考文献[7],据此选取合适的材料做成反射体。

2 应用研究

在自行研制的装置上,对不同类别的样品进行了测试分析,例如考古样品、自来水、石英材料、海产品、头发、矿样、超纯材料等。其中对考古样品和人发的分析是具有特色和实用价值的。考古样品是用古铜器在样品托上轻擦1cm长,做十字交叉擦,然后加上44ng Sr作为内标,测量1000s,测量结果采用已测得的相对荧光强度校准曲线进行计算,公式为:

$$m_x = C_x I_s m_s / C_s I_x \quad (3)$$

其中: m 为质量; C 为峰面积计数; I 为覆盖待测元素的归一化的相对强度; s 表示内标元素; x 表示待测元素。与此同时,用理论公式对结果进行计算,计算公式为:

$$m_x = C_x \sigma_s \omega_s p_s / C_s \sigma_x \omega_x p_x \quad (4)$$

其中: C 为特征峰面积; m 为质量; σ 为荧光产生截面; ω 为相对荧光产额; p 为X射线分支比。 s 和 x 意义同公式(3)。结果列入表2,从表2不难看出,Cu、Sn、Pb的含量比为62:14:2.1,实验值与理论计算值符合得很好,说明了方法的准确性。

表2 石铜器分析结果

元素	计算值 $w/\%$	实验值 $w/\%$	绝对值/ng
Cu	61.1±4.4	64.2±0.1	5670±7
Sn	13.4±1.1	14.4±0.2	365±14
Pb	2.21±0.17	2.21±0.01	199±1
Fe	0.39±0.03	0.55±0.01	42.5±0.8
S	2.50±0.27	1.90±0.07	255±9
Zn	0.09±0.01	0.12±0.01	11.8±0.4

续表 2

元素	计算值 $w/\%$	实验值 $w/\%$	绝对值/ng
K	8.04 ± 0.79	6.79 ± 0.11	744 ± 12
Ca	9.75 ± 0.81	7.76 ± 0.09	875 ± 10
V	0.95 ± 0.09	0.91 ± 0.02	91.7 ± 2.1
Cr	1.04 ± 0.09	1.02 ± 0.02	97.3 ± 1.7
As	0.013 ± 0.002	0.011 ± 0.001	1.13 ± 0.06
Ni	0.052 ± 0.006	0.049 ± 0.002	4.82 ± 0.23
Co	0.021 ± 0.003	0.020 ± 0.002	1.89 ± 0.15
Sr			44.0 ± 0.2

人发的无损快速分析提供了一种非常有意义的测量方法。截取 1cm 长的一根头发,洗去表面粘污后用超纯水冲洗,待干后放在样品托上加内标直接进行测量,测量谱图示于图 6。该方法类似于用同步辐射加速器进行的分析^[8]。表 3 给出了人发中各元素含量的分析结果。其绝对含量亦可通过与同一灰化样品绝对测量值的对比拟合曲线算出。

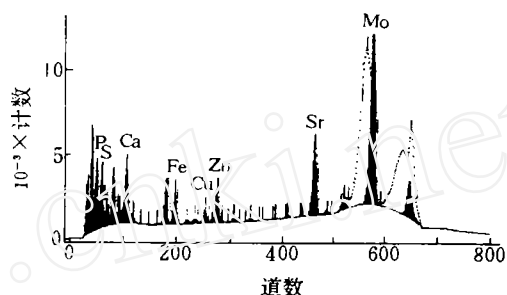


图 6 人发样分析能谱图

表 3 人发样分析结果

元素	质量分数 w	相对标准偏差/%	元素	质量分数 w	相对标准偏差/%
P	4.5×10^{-1}	0.81	Cu	1.5×10^{-3}	1.5
S	4.8×10^{-1}	0.50	Zn	1.8×10^{-3}	1.2
Cl	4.9×10^{-2}	0.40	Ge	3.1×10^{-5}	54
K	5.1×10^{-3}	3.9	As	4.4×10^{-4}	13
Ca	6.1×10^{-3}	2.9	Se	3.7×10^{-5}	24
Sc	6.4×10^{-4}	18	Br	5.0×10^{-5}	25
Ti	3.0×10^{-4}	20	Kr	2.5×10^{-4}	14
Mn	2.4×10^{-3}	1.7	Y	2.7×10^{-4}	4.7
Fe	2.3×10^{-3}	1.6	Zr	3.4×10^{-5}	9.5
Ni	2.2×10^{-4}	8.9	Sr		

注:均为 K_α 线系

3 结 论

采用特殊的光路系统和有效的装置配合,建立了小型全反射 X 荧光分析装置。除计算机和真空泵外,其几何尺寸为 $45 \times 55 \times 140 \text{ cm}^3$ 。系统配置双激发源、双二次全反射光路,能分析 $Z > 14$ 的所有元素,具有良好的多元素分析能力。在小束流运行条件下(6mA 激发电流),分析灵敏度达 1pg 或 10pg 级,达到了国内领先和国际先进水平^[9]。说明该设备具有较强的竞争能力。

装置运行的稳定性、刻度的线性和各元素峰比的精度,说明其具有良好的定量分析能力。多道系统采用自带 CPU、内存和滑尺匀道,使得其具有良好的操作性和线性。采用国际原子能委员会研制和推荐的高性能通用 X 荧光分析软件,具有良好的操作性能、通用性。用 C++ 语言

自编的软件是一种专用软件,亦具有良好的界面和适用性。

参 考 文 献

- 1 Srössel RP, Peang A. Determination of Trace Elements in Rain Water by TXRF. *Anal Chem*, 1985, (57): 2880—2885.
- 2 Szabina B, Török, René E Van Grieken. X-ray Spectrometry. *Anal Chem*. 1994, 66: 186R—206R.
- 3 Töly G, Klockenkämper R. The Role of Total-reflection X-ray Fluorescence in Atomic Spectroscopy. *Spectrochim Acta*, 1993, 48B(2): 111—127.
- 4 田宇红, 全反射X荧光分析技术. *核物理动态*, 1991, 8: 41—44.
- 5 田宇红, 郑素华. 全反射X荧光分析技术的建立——一种提高探测灵敏度方法研究. *核电子学与探测技术*, 1992, 12(增刊): 386.
- 6 田宇红, 王瑞光, 谭继廉. 全反射X荧光分析及应用. *核物理动态*, 1995, 12(3): 34.
- 7 田宇红, 谭继廉, 郑素华, 等. 全反射X荧光分析技术研究. *核电子学与探测技术*, 1995, 15(5): 265.
- 8 Kindby A, Engstrom P, Larsson S. Microbeam Technique for Energy-dispersive X-ray Fluorescence. *X-ray Spectrometry*, 1989, 18: 109—112.
- 9 Wobrauschek P, Kregsamer P. Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis Using Special X-ray Source. *Spectrochim Acta*, 1993, 48B(2): 143—151.

SET-UP OF A SMALL INSTRUMENT USING TXRF WITH HIGH SENSITIVITY

Tian Yuhong Wang Ruiguang Wang Zhiguo¹⁾ Liu Kai Zheng Suhua

(Department of Physics, Yantai University, Yantai 264005)

1) (Institute of Modern Physics, the Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

ABSTRACT

An analytical instrument using total reflection X-ray fluorescence (TXRF) technique with a small size and high sensitivity is developed. The X-ray tubes with Cu, Mo and W anodes are employed respectively as exciting source. Two double total reflection units with special optical path are designed. Minimum detection limits (MDL) at 0.007ng, 0.004ng and 0.08ng are reached in the condition of 6mA exciting beam and 25kV Cu anode, 45kV Mo anode and 50 kV anode respectively.

Key words Two double total reflection Two exciting source Analytical instrument using TXRF