

X 射线荧光光谱分析的新进展

刁桂年

(深圳市普力伟科技有限公司 深圳 518057)

摘要 本文简要介绍伦琴发现 X 射线 100 年后 (1895~) X 射线荧光光谱分析的新进展。随着各种新型探测器 Si-PIN、SDD、超导隧道结、微热量计, 各种新型激发源从微型 X 射线管到同步辐射无电子 X 射线激光及各种新型光学器件 (Capillary) 的出现, 在世纪之交这一阶段 X 射线荧光光谱分析技术空前地扩展了其应用领域和应用能力。微区分析已可探测到原子数量级, X 射线全息术和 X 射线断层术已可识别单晶中的原子分布和单个生物细胞的图像。预计在新的世纪里 X 射线荧光光谱技术必将又更加飞速的发展。

关键词 X 射线 荧光光谱 光谱分析

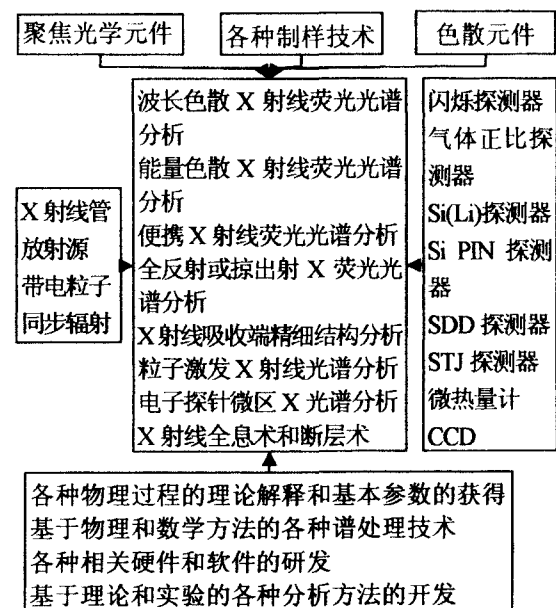
1 简单历史回顾

伦琴在 1895 年发现 X 射线。其后 1927 年用 X 射线光谱发现化学元素 Hf, 证实可以用 X 射线光谱进行元素分析。二次世界大战后, 1948 年美国海军实验室首次研制出波长色散 X 射线荧光光谱仪。20 世纪 50 年代只是在西方的一些大学和研究所中就此项技术的理论和实验进行研究。西方 60 年代中期才开始在工业部门推广这项技术, 我国在那时开始引进刚开始商品化的早期 X 射线荧光光谱仪。70 年代我国科学院、一机部、冶金部、地质部都曾组织力量研制过国产 X 射线光谱仪, 并设立丹东射线集团等专业组织。由于半导体探测器的出现, 70 年代开始出现能量色散 X 射线光谱仪。由于微型计算机的出现, 70 年代末到 80 年代初, 使 X 光谱分析技术无论在硬件、软件还是方法上都有突飞猛进的发展。进入 90 年代以来, 我国出现一些民营的研制、生产射线仪器的小企业, 各个研究所和大学也在 X 光谱分析的各个领域进行深入的研究, 如 X 射线吸收端精细结构分析、全反射 X 光谱分析、X 射线聚焦元件的研制, 以及 PIXE、同步辐射等, 都取得一定的成绩。国家也有科技创新基金等各种基金扶植新仪器的研发。与此同时在西方发达国家, 随着空间、生物、医学、环境和材料科学的发展, 其需求进一步刺激 X 射线光谱学的发展, 主要体现在各种新探测器、新激发源及相关元器件的开发上, 新器件的优越性又促成新的测试技术。X 射线光谱学又面临一个大发展的局面。这方面 Van Grieken¹⁻³ 等人已做详细的介绍。

2 X 光谱仪的基本配置

X 射线光谱仪除样品室外, 主要由激发和探测系统组成。仪器又大致分为波长色散型 (WD) 和能量色散型 (ED)。波长色散型是由色散元件将不同能量的特征 X 射线衍射到不同的角度上, 探测器需移动到相应的位置上来探测某一能量的射线。而能量色散型, 去掉色散系统, 是由探测器本身的能量分辨本领来分辨探测到的 X 射线的。波长色散型能量分辨本领高, 而能量色散型可同时测量多条谱线。

3 X 射线荧光光谱分析的相关技术



4 X射线管

传统波长色散 X 光谱仪需 3~4 kW 大功率的 X 射线管,所用的 X 射线管一般在 200~400W 之间,且不需要水冷,风冷就够。

能量色散仪器因其去掉色散系统,探测器离样品很近且增大探测立体角,故只需几瓦到几十瓦功率的 X 射线管就够。因其功率低散热少,只需自然冷却或风冷。

随着新型电制冷半导体探测器的出现及大规模集成电路的发展,能量色散型 X 光谱仪可以做得越来越小,因而刺激小型 X 光管的发展。此类小型 X 光管最近几年不断出现,并多采用新技术,如以激光代替热灯丝,将靶材镀在铍窗后面的透射靶等。其体积只有花生大小,功率只有几瓦,甚至不到一瓦。瑞典的一项专利⁴称,用 X 射线聚焦元件把小 X 射线管发出的射线从 SDD 探测器中间的小孔导出可制成把激发和探测集成到一起的 X 射线笔。几种市售的手持式 X 光谱仪已可得到。

5 离子激发 X 射线发射 X 光谱分析 (PIXE)

最著名的 PIXE 应用是轻便 α 粒子光谱仪被发射到火星上⁵,探测火星的岩石和土壤。

通常要用加速器把兆电子伏能量的质子或 α 射线束以几毫弧度的立体角入射到样品表面,可检测到 10^{10} 原子/cm²。

6 同步辐射源

同步辐射源可产生极强的单能 X 射线,对一些探测信号非常弱的应用领域提供有力的激发源。对微区分析及后面将提到的 X 射线全息术和断层术提供有力的保证。

正在研究的第四代同步辐射源——自放大受激发射无电子 X 射线激光。该同步辐射束由一系列极强的相干 X 射线脉冲 (100fs) 构成,每个脉冲可能有很大的涨落,但亮度上较第三代同步辐射源会有好多个数量级的提高⁶。

7 聚焦光学器件

单个及多个毛细管 (capillary) 已引入 X 射线光谱作为标准的光学器件,用以形成或聚焦 X 射线束,从而增强 X 射线通量。

解释毛细管工作机理的研究⁷,不仅考虑几何光学原理,而且考虑物理光学 (衍射)。根据该理论可

以提出计算焦点大小和 X 射线通量增益的方法。

8 Si 半导体探测器

8.1 Si (Li) 探测器

这是最早出现的一种半导体探测器。一般需要液氮制冷 (即便不工作也需要),这就使得其体积较大,且应用不方便。近年出现电制冷的 Si (Li) 探测器,但仍需制冷到 -90℃,且运输时也要维持离子真空泵的工作,仍不太方便。一般能量分辨率可达 150eV,可工作的计数率一般为几千 cps。

8.2 Si PIN 探测器

这就是前面提到的发射到火星上的探测器。主要的优点是电制冷,体积小重量轻。只需冷却到 -20℃。分辨率仍较差,一般为 250 eV,最新的可到 158eV。由于分辨率对轻元素更差,加之 Be 窗也还不够薄,所以轻元素的探测较差,一般可用在 Al 及以后的元素的探测。对中等以上的元素,其探测效率和分辨率还是足够的。

8.3 SDD 探测器

硅漂移室探测器 (Silicon Drift Chamber Detector) 是最近几年出现的新型半导体探测器,也是首先为空间科学开发的。其分辨率可与 Si (Li) 探测器相比,一般优于 200eV,最新的可达到 127eV。电制冷到 -10℃可实现所需的分辨率,也可在常温下工作,但分辨率较差。另一特征是其高计数率,一般可工作在 100000~200000cps 的计数率下,为缩短测量时间及提高测量精度提供保证。

8.4 CCD

受空间科学、软 X 射线及 X 射线偏振的刺激而发展。是与检测软 X 射线,易于制成多位元阵列。

CCD 的二维检测技术可检测单个 X 射线光子产生的电荷云的形状,以极佳的分辨率直接定量观测 X 射线偏振。

9 超导探测器

超导探测器是近几年的热门研究领域,有两种超导探测器已在研究中使用。

9.1 超导隧道结探测器 (STJ)

X 射线与超导体的相互作用导致 Cooper 对的破坏和过量准粒子和声子的产生,由超导-绝缘体-超导隧道结或其阵列探测这些准粒子的激发。与半导体材料产生电子-空穴对相比,由于超导的能量间距非常小,其可实现较好的能量分辨率和灵敏度⁸。

可提供较高的计数率 (10^4 cps),极佳的能量分

分辨率 (10 ~ 15eV)。这样的分辨率可与波长色散光谱仪相比。其理论检测限较常规 Si 半导体探测器高出约 30 倍。

STJ 需工作在 500mK 或更低的温度下。因而 STJ 探测器的重要部分是 He 低温恒温器。

STJ 的工作面积只有 $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ ，虽面积可增加，但分辨率要下降。可在探测器与样品之间使用 X 射线聚焦元件（多毛细管透镜），或使用阵列型探测器来增大探测立体角。

9.2 微热量计

微热量计是基于对在极低温度下热敏元件吸收 X 射线造成的温度上升的灵敏测量来工作的。可提供比 STJ 更高的能量分辨率 (2 ~ 5eV)⁹。由于吸收装置回复到平衡状态的过程很慢，因而最大工作计数率较低（约 500cps）。而且其需要工作在更低的温度下（约 70mK）。

10 全反射和掠出射 X 射线光谱分析 (TXRF & GEXRF)

入射 X 射线以低于临界角的角度照射到样品上，会形成全反射。而探测器则以很近的距离垂直对着样品接收荧光射线。全反射 X 光谱仪的这种几何结构保证低背景和高灵敏度。常规 TXRF 可达 100pg。而使用特殊 X 射线管或同步辐射源，则检测限可低于 100fg。

全反射 X 射线荧光的两个最主要的应用

- (i) 表面分析——硅晶片生产控制
- (ii) 痕量分析——环境、生物和工业分析

以低于临界角的角度测量样品发射的 X 射线光子，其结果与 TXRF 相似。这就是掠出射 X 射线荧光光谱分析。由于在样品表面的一个很小的角度内，入射及出射的 X 射线之间的干涉造成分析元素谱线的增强¹⁰，预计对层状表面的分析，GEXRF 将成为非常有利的工具。

11 X 射线吸收光谱分析 (XAFS)

主要依靠对 X 射线吸收端精细结构的测量来分析元素的价态及配位。因而需要高分辨率的波长色散双晶甚至三晶光谱仪。多次色散虽提高分辨率，但又降低谱线强度，因而又需要强的激发源。而第四代同步辐射 X 射线脉冲源提供足够的亮度。最重要的应用领域仍然是催化剂、元素和分子化学及材料科学。

12 电子探针微区分析 (EPMA)

小体积不均匀样品的分析，以纳米级的空间分辨率提供定量元素分布图。这种程度的空间分辨能力可检测到薄样中的几个原子，离人们追求的 ED 单原子检测已不远。

最近又引入高分辨 (STJ 或微热量计) 及薄探测器窗 (200nm 聚合物) 的应用。进一步扩展其对轻元素的应用，可测量到 C、O、N (即气溶胶微粒的主成分)。

已提出基于迭代逆蒙特卡罗算法的自动定量程序，该法已由测量气溶胶微粒中的 CaCO_3 、 SiO_2 、 NaCl 、 KNO_3 、 Fe_2O_3 和 BaSO_4 所证明¹¹。

13 X 射线全息术和断层术 (XFH & XFT)

X 射线全息术和断层术的最终目的是探索各种固体材料从原子尺度到立方厘米尺度的微观和宏观结构及定量元素分布而不损坏样品。这个领域的主要努力集中在达到最大的空间分辨率的同时扩展其尺度 (即体积)。由于最新研制成的二维探测和 X 射线聚焦技术，以及可以得到越来越多的基于同步辐射设施的强 X 射线源，X 射线全息术成为 X 射线荧光分析中最热门的领域。

13.1 X 射线全息术 (XFH)

从原子发射出的特征 X 射线波与其被相邻原子散射的部分相干涉形成 X 射线荧光全息图。在远场几何结构中探测 X 射线强度的空间调制 (即上述全息图)，记录的数千个强度图含有所研究晶体中原子位置的信息，因而借助适当的重构算法，可以披露出其二维或三维的微观结构。

有人用 CCD 相机和 $0.3 \times 0.3\text{mm}^2$ 的单能 X 射线束 ($E = 8.0\text{KeV}$) 加上 $50\mu\text{m}$ 的 Fe 吸收箔，高精度地测出 CoO 晶体中 Co 和 O 原子的位置¹²。

为全息成像使用第四代无电子激光 X 射线，能够对不能生成结晶的单分子、病毒和其他分子形式重构其原子分布图。

XFH 的定量特性意味着它可以在常规 XRD (X 射线衍射) 与 EXAFS (发射 X 射线吸收端精细结构) 之间构成一个桥梁，提供关于原子周围环境的信息。

13.2 X 射线断层术 (XFT)

最近几年才引进微区分析的 XFT 技术，在环境、医学和材料科学中对探索主量、痕量元素的二维和三维分布是最合适的技术。

它需要 (a) 一个高通量的尖锐且很好准直的 X

射线束, (b) 一个精密的 XY 及旋转移动系统, 在每次测量后改变样品的位置和方向, (c) 一个高性能的 EDX 探测器来记录发射的荧光和散射的 X 射线。它有点类似于医院用的 CT, 但提供的是样品中微区元素分布图。

日本一个研究组¹³测量甲状腺中碘的分布图。使用 37KeV 单色 X 射线, HPCe 探测器, 每步测量 5s, 每次移动 0.05mm (总 2mm), 旋转 3° (总 180°)。

德国一个小组¹⁴采用与断层成像相结合的 X 射线微区分析, 观测单个细胞的图像。由于单细胞中的蛋白质与水之间明显的吸收反差, 他们能够直观地重构细胞中蛋白质的结构达 30 nm 的尺度。

14 谱处理方法

探测到的 X 射线发射线的形状是由谱线的洛仑兹形状, 探测器的高斯响应, 辐射的俄歇效应, 不完全电荷收集和逃逸峰等效应的褶积决定的。在总的谱峰拟合算法中, 究竟引进几个效应, 至今仍有争论的。

各种数字滤波和反褶积算法是解谱的有力工具。

最近几年有人将“遗传算法”也引进 X 光谱用于解谱, 也取得较好的效果。该算法是基于对生命规律的模拟的一种概率算法。基因算法搜寻对一个环境的最适用解。该问题的所有可能的解称作总体, 总体的每个成员称作染色体, 染色体可由一个或几个基因构成。每个基因是必须拟合的模型的一个参数。总体的演变由一组进化函数控制, 在代与代之间交替时每个成员都以拟合函数来评估, 那样就产生一个可接收性的估价, 也就是解的品质, 确定其在下一代中生存的概率。

15 数据处理方法

虽然早在 20 世纪 50~60 年代, X 射线荧光光谱激发物理过程的理论描述就已提出。而且随着计算机的发展, 应用这个复杂的理论公式进行定量分析计算也不算困难。这就是所谓的基本参数法。但对激发源能量分布的描述及已获得的各种基本参数本身的误差, 仍制约着这种理论方法应该达到的定量精度。所以至今人们仍不断地努力从各方面改进这一珍贵的方法。有人提出不需要激发 X 射线束能量分布明确信息的特殊的基本参数法, 也有人提出可以克服形状效应的基本参数法。还有人指出要注意多电离现象的重要性, 因为由它产生的卫线和附加的吸收端跃变将影响荧光信号, 这将构成基本

参数法的一个重要误差源。

计算定量结果的几种常用方法

基本参数法

理论 α 系数法

经验系数法

——经典多元回归及偏最小二乘法

——人工神经网络

基本参数法是基于描述 X 射线荧光产生过程的基本物理公式来计算样品中元素的含量的。因而其可靠。早在 20 世纪 70 年代, 人们已提出基本参数法。毕竟算法比较复杂, 受当时的计算工具的限制, 只能脱机在大型计算机上进行计算得出结果。在 80 年代已将该法移植到个人计算机上。时至今日, 随着计算机技术的飞速发展, 连两磅重的手持式 X 光谱仪都可以采用此法。但该法必须考虑样品中的所有成分。

理论 α 系数法也是在 20 世纪 70 年代发展起来的, 也是受计算工具的限制, 人们总是寻找简单的数学模型, 而又依从 X 荧光的基本理论。这种方法有一个简单的数学模型, 但该模型的系数依据与基本参数法同样的原理算出。所以计算系数时复杂, 实际分析计算时简单。

经验系数法完全依靠数学方法基本不考虑其物理意义建立简单的数学模型, 因而应用方便。但一般需要的标样较多, 且被分析样品必须与已知标样相近。

总之, 经过半个世纪的发展, X 射线荧光光谱分析技术经历三次发展高潮。第一次是 1948 年 X 光谱仪的诞生。第二次是 20 世纪 80 年代的计算机化。第三次是最近几年来各种新器件、新技术的产生。使得 X 射线荧光光谱分析技术已在各种科研和工业领域得到广泛的应用, 而且正在向更深的领域发展。在新的世纪里, X 射线荧光光谱分析技术必然为经济建设和改善人类生活发挥越来越大的作用。

参考文献

- 1 Szabina B. Török, János Lóbör, Martina Schemling, et al. X-ray Spectrometry Anal. Chem, 1998 (70): 495R~517R
- 2 Imre Szalóki, Szabina B. Török, Chul-Un Ro, et al. X-ray Spectrometry Anal. Chem. 2000 (72): 211R~233R
- 3 Imel Szalóki, Szabina B. Török, Jasna Injuk, et al. X-ray Spectrometry Anal. Chem. 2002 (74): 2895~2918
- 4 X-ray pen. Swedish Patent 9501811-5; U.S. Patent 5, 633, 908
- 5 Rieder, R., Wanke, H., Economu, T., et al. J. Geophys. Res. 1997 (E102): 4027~4044

- 6 Norman, D. J. *Synchrotron Radiat.* 2001 (8): 49~54
- 7 Kukhlevsky, S. V., Flora, F., Marinai, A., et al. *X-ray Spectrom.* 2000 (29): 354~359
- 8 Kurakado, M. *X-ray Spectrom.* 2000 (29): 137~146
- 9 Bandler, S., Silverf, E., Schnopper, H., et al. *Nucl. Instrum. Methods A* 2000 (444): 273~277
- 10 Pérez, R. D., Sánchez, H. J., Rubio, M. *X-ray Spectrom.* 2001 (30): 292~295
- 11 Osán, J., Szalóki, I., Ro, C. U., Van Grieken, R. *Mikrochim. Acta* 2000 (132): 349~355
- 12 Kopecky, M., Busetto, E., Lausi, A., Miculin, M., Savia, A. *Appl. Phys. Lett.* 2001 (78): 2985~2987
- 13 Takeda, T., Yu, Q., Yashiro, T., et al. *Nucl. Instrum. Methods A* 2001 (467-468): 1318~1321
- 14 Weiss, D., Schneider, G., Vogt, S., Guttman, P., Niemann, B., et al. *Nucl. Instrum. Methods A* 2001 (467-468): 1308~1311

X-ray spectrometry at the beginning of new century

Diao Guinian

(Polywis Technology Ltd. Shenzhen 518057)

Abstract The article introduces the latest development of X-ray Fluorescence Spectrometry. With help of the new detectors, such as Si-Pin, SDD, STJ, microcalorimeter and new excitation sources from small X-ray tube to Self-amplified stimulated emission X-ray free-electron lasers and new optical parts (capillary), XRF has stepped to vast new application fields. Microanalysis has down to single atom size. X-ray holography and tomography explored atoms distribution in single crystal and imaged a single cell. At the beginning of the new century XRF faces a prosperous development.

Key words X-ray Spectrometry XRF

凌华测控技术开放趋势

2003年3月13日,国际知名工控厂商凌华科技,携手中国自动化协会、康拓公司及中国工控网在天鸿科园大酒店,共同举办“凌华2003测控技术先锋论坛”北京站活动。本次系列论坛活动从2003年3月5日,至5月22日结束,共历时三个多月,遍布广州、上海、沈阳、西安等全国18个城市,吸引全国各地近2000人报名参加,其中北京站报名人数近600人,300多人获邀请参加,堪称近两年国内测控业内的一场盛会。此次论坛活动规格很高,不仅邀请中国自动化学会、计算机协会、清华大学的测控专家到会,就当今测控最新技术和在不同行业应用等问题进行深入探讨,还现场展示并讲解一批国际领先的测控产品的技术特点和应用案例。中国自动化学会理事长戴汝为院士也专程到会表示祝贺。

在论坛活动中,龚炳铮研究员、阳宪惠教授、金以慧教授等应邀而来的中国自动化学会、中国计算机学会的行业专家,分别以“我国计算机应用的发展现状与趋势预测”、“现场总线的技术发展与应用动态”、“工业信息化中的测控技术发展趋势”为题目进行主题演讲,从专业的角度为现场听众描绘未来测控技术的发展方向和前景。他们认为,测控领域面临着新的发展机遇,开放化、标准化的测控技术和产品将是未来的发展趋势。与此同时,凌华科技还向用户展示并讲解采样率高达60MS/s目前亚洲最快的数据采集卡PCI-9820、新一代的测控平台PXI系统、存储速度可达40Mbytes/s高速采样存储解决方案、DAQBench开放式量测与组态软件等几款业界领先的产品和解决方案,为国内用户在测控产品升级改造方面提供更多的选择。

与会者纷纷表示,随着去年十六大的胜利召开,工业信息化作为“十五”的重点,被提上日程。测控技术作为工业信息化的一个重要组成部分,受到社会各界的广泛关注。凌华在这个时机举行如此大规模、高规格的巡回技术论坛活动,势必对国内测控产品技术的研发和应用,起到一定的推进作用,从而进一步提升国内相关行业领域的现代化水平。

凌华科技相关人士表示,凌华科技是国际测控领域重要厂商之一,同时也是摩托罗拉、SUN等国际知名企业的重要合作伙伴,拥有世界领先的技术和产品。自从2000年开始进入中国内地以来,凌华科技一直与中国自动化学会及计算机协会保持紧密合作,致力于在国内推广国际先进测控技术和产品,提升国内工业现代化水平。本次活动的成功举行,不仅再次表明凌华科技在测控领域的领导地位,也反映凌华科技对国内广阔市场前景的巨大信心。

关于凌华

凌华科技致力于量测、自动化及计算机通讯科技改进及创新,期能提供全球宽频通讯、网络、智能型交通系统、电力监控、半导体设备客户品质卓越、价格合理之解决方案。凭着对专业技术的执着与实践客户承诺的自我要求,推出业界多项创新性产品,获ISO-9001、ISO-14001、台湾精品等多项认证,为国内工业计算机业界导入6 Sigma并通过国际大厂专业稽核的生产体系。目前在美国、新加坡、中国北京、上海、深圳设有子公司,为当地客户提供快捷服务和实时支持。