

同步辐射 X 射线荧光分析

李学军 巢志瑜 冼鼎昌

(中国科学院高能物理研究所, 北京 100039)

同步辐射作为一种新型光源的出现,给 X 射线应用领域的各学科注入了新的活力,世界上许多国家纷纷建造同步辐射加速器并投入使用,使同步辐射的应用得到空前的发展,同步辐射 X 射线荧光分析就是其中的一个重要方面.文章讨论了常规 X 射线荧光分析的局限性,概略地描述了同步辐射在荧光分析方面的优越性,指出它为 X 射线荧光分析技术带来的新突破——痕量元素的检测和微区扫描分析,简要介绍了国际及国内同步辐射 X 射线荧光分析的水平及现状,并展望了以后的发展方向.

Abstract

The advent of synchrotron radiation sources has brought new energy into various fields of X-ray application, including X-ray fluorescence analysis (XRFA). In this paper, we discuss the shortcomings of the conventional XRFA, and the advantages of using synchrotron radiation in XRFA (SR-XRFA), as well as the significance of SR-XRFA in trace element detection and micro-area scanning analysis. A brief overview on the present status of SR-XRFA both in China and abroad is given, and the future development of SR-XRFA in China is discussed.

一、常规 X 射线荧光分析的局限性

经过二、三十年来的发展,常规的 X 射线荧光分析作为一种分析测试的手段已逐步走向成熟,正在科研和生产的各个领域发挥着很大的作用.但是,随着各应用领域分析测试要求的提高,常规的 X 射线荧光分析由于各方面因素造成的局限性越来越明显.

首先是常规的射线源的强度不能满足越来越苛刻的检测限的要求. X 射线荧光分析最初的射线源是同位素放射源,包括 α , β , γ 和 X 射线源,除了它们各自的特点外,最明显的不足就是强度不够.即使激发荧光效率最高的 γ 射线和 X 射线源,在 2π 立体角内的光子输出率也只有 $10^3 \sim 10^4$ 光子数/s. 这样的强度在分析岩石、矿物、材料等以重元素为基体的厚样时是可以的,但在分析基体以轻元素为主的溶胶、溶液和生物样品时是不够的^[1]. 现代的 X 光管和转靶 X 光机,光子输出率可达 $10^{11} \sim 10^{15}$ 光子数/s. 借此高强度的射线源, X 射线荧光分析基本上能够进行各种样品中微量元素的探测,检测限

达到 ppm 量级. 但是,生物医学、刑侦法学等对含量低于 ppm 的元素的分析,给 X 射线荧光分析的检测限提出了更高的要求,即痕量元素的检测. 而现有的常规射线源强度已经用到了极限,只靠对实验技术的改进已不可能对检测限作出可观的改善. 因此,必须借助于一种新的高强度的射线源,才能使检测限出现根本性的改变.

其次是常规射线源的角发散度太大,不适用于对元素的分布进行微区分析. 现代科学经常要求检测样品上元素的微区分布,这就给 X 射线荧光分析提出一个空间分辨率的问题,这是一个全新的性能指标. 我们知道,常规的射线源基本上都是各向同性发射的,只是在出射时由于源本身的自吸收,对其空间分布造成一定的影响,加上本来射线源的强度就不高,射线源的亮度(源单位立体角内发射的强度)就更低了,这样打在样品上微小区域内的射线强度也就十分有限. 所以常规的 X 射线荧光分析不能对样品上元素的分布进行微区分析.

二、同步辐射 X 射线荧光分析的新突破

同步辐射是一种电磁辐射,是带电粒子作加速运动时产生的^[2],最初是由于电子在同步加速器的磁场中偏转时带走能量而为人们所注意,所以称之为同步辐射^[3]。同步辐射具有很多的优良特性,可以代替许多常规光源进行各种实验^[4]。它在荧光分析方面的应用,及时地解决了分析测试对常规方法提出的挑战。同步辐射 X 射线荧光分析的优越性,主要是由以下特点决定的:

1. 同步辐射的高强度(亮度)特性。同步辐射光源在 X 射线波段的强度(亮度)比常规的转靶 X 光机要高出三个数量级以上,这种高强度的光入射必然会提高出射荧光的强度,使得荧光分析的检测限有很大改善。图1是几种辐射源亮度的比较。

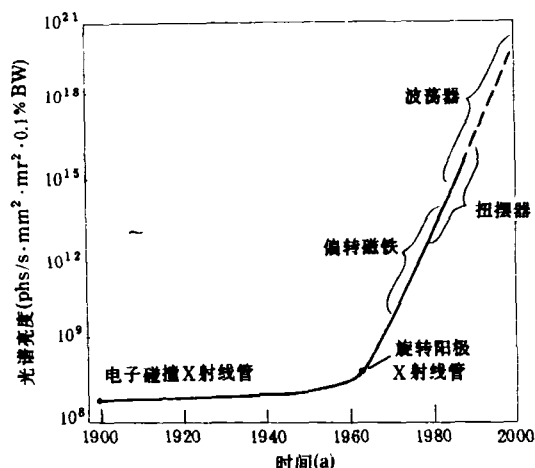


图1 几种辐射源亮度的比较

2. 同步辐射的高度准直性。它来源于两方面的因素:一是光源点的尺寸非常小,就是加速器储存环中电子束团在发光点处的空间弥散度($< \text{mm}$)和角散度($< \text{mrad}$);另一因素就是同步辐射光的发散度非常小($< \text{mrad}$)。同步辐射的高度准直性和高强度特性相结合,得到高亮度的特性,给荧光分析带来的最大好处就是可以提高扫描分析的空间分辨率。

3. 同步辐射的另一特性——宽频可调性

——对荧光分析也是有很大好处的。同步辐射具有广阔平滑的连续谱,可以从远红外一直覆盖到硬 X 光波段。图2为北京同步辐射装置(BSRF)的几种光源的能谱图。我们可以利用单色器从中选取适合需要的部分能谱,对样品进行选择激发,这样可以提高待测元素与其他元素荧光强度的相对比值,也就是说简化谱结构,降低谱本底,这对改善荧光分析的检测限当然是有利的。

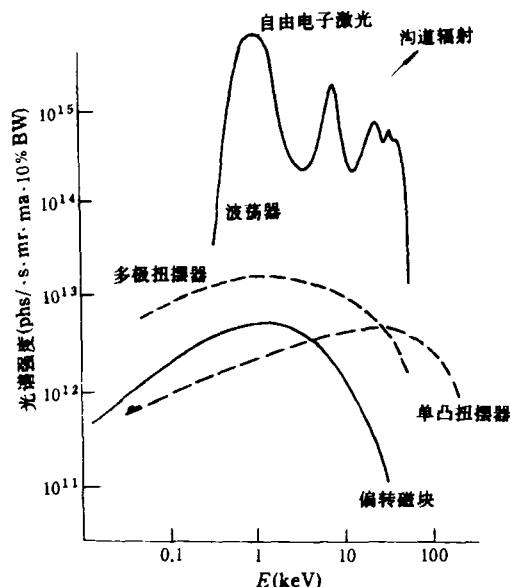


图2 BSRF的几种光源能谱图

4. 同步辐射的线偏振特性对荧光分析也是极为有利的。根据电动力学的推导可知,同步辐射光在电子轨道平面内是完全线偏振的^[3],如果用限束狭缝截取光束中心电子轨道平面附近的光,也可以达到很高的偏振度。利用这样的偏振光,再在与光束垂直的方向上放置探测器,可以使各种散射本底降到最小¹⁾,这也有利于检测限的改善。图3为在平行于电子轨道的各平面内光子入射和散射的强度示意图。

5. 同步辐射光源的各种参数可以经过计算得到。对荧光分析来说就是可以精确计算入射光的强度和能谱结构,这有利于提高无标定量分析的精确度和准确度。

1) 李学军,同步辐射 X 射线荧光微区扫描分析,硕士学位论文,中国科学院高能物理所,(1992)。

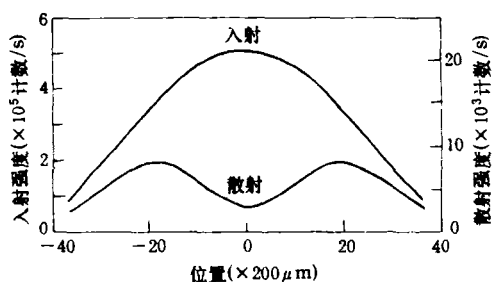


图3 同步辐射偏振对散射的影响

除此之外,同步辐射还有许多其他的优良特性,这里不再赘述,有兴趣者可参阅文献[3,4].

正是由于同步辐射具有很多方面的优良特性,它给X射线荧光分析从实验技术和性能指标上带来了突破性的进展——微区扫描分析的进行和检测限的大幅度改善.¹⁾虽然同步辐射X射线荧光微区扫描分析的空间分辨率远不如电子探针(20 Å)和质子探针(0.2--2 μm),但由于光子对X射线荧光的激发产额远比电子和质子要高(如图4所示),并且不产生韧致辐射,从而使荧光谱结构简单,本底很小,所以其检测限(可达ppb量级)远好于电子探针(0.1%)和质子探针(ppm量级),如图5所示.由于韧致辐射较小,对样品的辐射损伤和热损伤都很小,这比电子探针和质子探针(尤其是电子探针)要好得多,特别适合于生物样品及其他易损样品的分析¹⁾.同时同步辐射X射线荧光分析还具有制样简单、操作方便等优点,不象电子探针或质子探针那样必须考虑样品的大小和导电性.所以同步辐射在荧光分析中的作用一经被认识,便得到了极为广泛的应用¹⁵⁻¹⁷⁾.

三、同步辐射X射线荧光分析的现状

到目前为止,同步辐射X射线荧光分析得到了很大的发展,研究的内容越来越深入,应用的范围越来越广泛.据1986年的报道,在前苏联VEEP同步辐射加速器(第一代光源)上工作的荧光分析小组就有12个,分别利用准直白光或单色光,光源的可用能量范围达100keV.在美

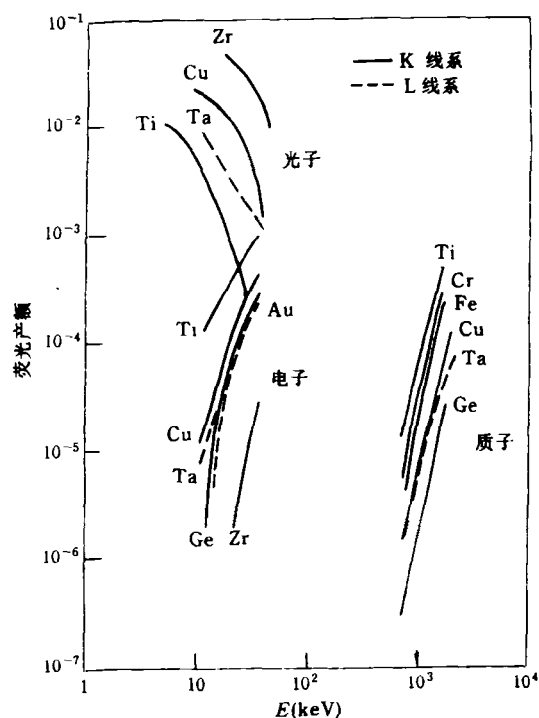


图4 几种粒子激发荧光的产额比较

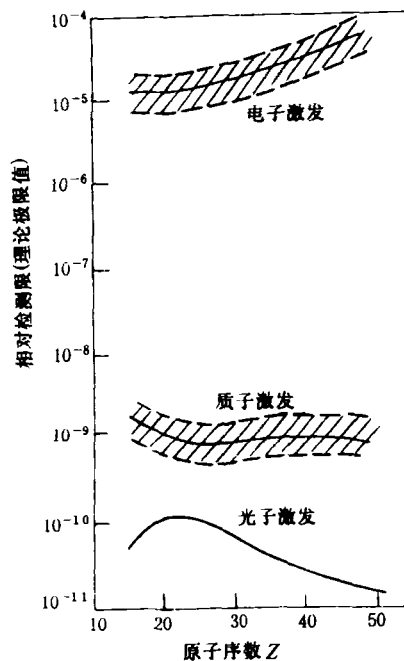


图5 几种荧光激发方式的检测限比较

国布鲁克海文国家实验室的NSLS同步辐射装

1) 郭显懋,基于加速器的光致激发X射线荧光分析方法及应用,博士学位论文,复旦大学,(1991).

置(第二代光源)上,X-26和X-14两条光束线专门用来开展荧光分析方面的工作,分别利用准直白光和双晶单色器加椭球面反射镜得到的聚焦单色光,其微区扫描分析的空间分辨率最好(达 $6\mu\text{m}$),可给出含量大于 1ppm 的元素的二维分布图^[7]。在英国 Daresbury 的同步辐射光源(经第一代改造而成的第二代光源)上,荧光分析的光束线采用椭球面弯晶聚焦,系统的空间分辨率为 $15\mu\text{m}$,检测限为 ppm 量级。日本筑波的光子工厂(第二代光源)的荧光束线,首先用双晶单色器对白光进行单色化,然后利用椭球面聚焦镜加针孔聚束,或用双椭柱面镜进行聚焦^[8]。另外还有使用准直白光的德国汉堡的DORIS等。正在建造中的第三代同步辐射光源如美国阿贡国家实验室的APS(7GeV),建在法国的欧洲同步辐射装置(6GeV),前苏联的新西伯利亚同步辐射加速器(2.5GeV),日本的SPRING-8(8GeV)等,都将X射线荧光分析列入了计划之中。

从上述所列的各大实验室的情况来看,同步辐射加速器已经从第一、第二代发展到了第三代;光束线也从准直白光到单色到聚焦;研究的对象也从开始的岩石、矿样、陨石、海底沉积物等体积较大、待测含量较高的样品,到后来的陶瓷、半导体等材料,现在已经扩大到宇宙尘埃、组织切片、生物细胞等分析区域小、待测含量低的样品;系统的检测限已经超过 ppm 量级到几十个 ppb ,目前正向 ppb 量级发展;空间分辨率也已达到 μm 量级。最近俄罗斯又有报道说,利用其精密的样品移动台和可调狭缝,空间分辨率已经做到了 50nm 。现在,同步辐射X射线荧光分析已经深入到地质矿物、海洋科学、天体化学、材料科学、生物医学、刑侦法学以及工农业生产的各个领域,在科学实验和工农业生产中发挥着越来越重要的作用。

四、国内工作的进展

我国集高能物理实验与同步辐射应用为一体的北京正负电子对撞机(BEPC)于1984年10

月破土动工。1986年10月我们在中国地质科学院岩矿测试技术研究所和高能物理研究所应用部的协助下,开始同步辐射X射线荧光分析的预研工作。1988年,以 12kW 转靶X光机模拟同步辐射光源,使用双轴衍射仪上的二维移动装置,配合Si(Li)探测器及多道脉冲分析仪,开始进行微区扫描分析(一维)的研究,并且成功地测量了太平洋底锰结核内各种元素的含量,研究了各元素之间的相关性^[9]。1989年,实现了微区的二维扫描分析,绘制出锰结核内多种元素的二维分布图^[10]。

1990年4月,国内研制的样品扫描台、多维自动调节平台及电离室束流监测系统等投入使用,同步辐射X射线荧光分析实验站初具规模。在4W1A光束线的荧光实验站,利用可调狭缝限束,对变质岩中含石榴石紫苏花岗岩进行了空间分辨率为 $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ 的微区扫描分析^[11],计数时间为 30s/pt ,绝对检测限达 10^{-10} — 10^{-11}g ,相当于国际上80年代的水平。1990年下半年,对运动员的头发进行了扫描分析,初步确定了运动员缺铁性贫血和运动量之间存在着正向相关的关系^[12]。另外还对卡林型金矿和哈图金矿等进行了扫描分析。

1991年上半年,在4W1A光束线的荧光站内对南丹铁陨石中的常、微量元素进行了扫描分析^[13]。通过检测分析得到的南丹铁陨石的Ga-Ge相关性方程与普通球粒陨石(I.群和II.群)相似,表明南丹铁陨石的母源物质可能具有球粒陨石的组成,且未经过完全的熔融而引起强烈的分异作用;对于出现的Cu-Ni之间的正相关性,我们判断这可能与冲击事件对Cu的选择性熔融有关,或者是与Fe-Ni相相邻的FeS相中的Cu被熔融而进入Fe-Ni相有关;根据Ni-Ca, Ni-Ge, Ni-Co和Ni-Au的相关图,判断南丹铁陨石似应划为I AB群而非III CD群,这就为南丹铁陨石的分类这一有争议的问题提供了新的证据;同时根据其中Ni的含量及铁纹石的晶片宽度,估算出南丹铁陨石的母体约为 300km^{14} 。

我们还利用狭缝限束对汽车的尾气处理器

进行了空间分辨率为 $10\mu\text{m}$ 的线性扫描,发现汽油防爆剂中的Pb,Zn等元素在燃烧排放时能吸附在尾气处理器的内壁,影响了处理器中Co,Sr等活性元素对尾气中有毒气体如NO,CO等的催化处理作用,导致尾气处理器的失效^[15]。另外,我们还与中国地质科学院岩矿测试技术研究所合作,研制和测定了岩石厚样标准及其微区的相关性^[16];与冶金部有色金属研究总院合作,测得了单晶硅中掺杂As的分布图。

1991年下半年,在4W1B光束线的EXAFS实验站,利用其单色器对荧光EXAFS进行了初步研究,测得了 $\text{Fe}^0, \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}$ 和 $\text{Ni}^0, \text{Ni}^{+3}$ 的K边及催化剂中 $\text{Pt}^0, \text{Pt}^{+4}$ 的L₁边荧光EXAFS谱。图6为 $\text{Pt}^0, \text{Pt}^{+4}$ 及其混合物的L₁边的EXAFS谱。从谱中可以看到,元素各价态间的化学位移清晰可见,这就为进一步研究在线测量化学位移和价态打下了一定的基础。另外,我们还对妇女怀孕期间及分娩前后头发中微量元素的变化情况进行了扫描分析,测定出孕妇在怀孕期间Ca和Cl元素呈低水平状态^[17]。

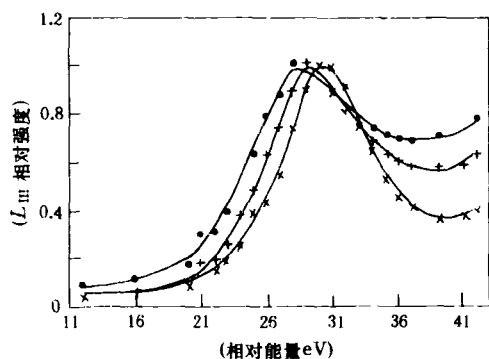


图6 $\text{Pt}^0, \text{Pt}^{+4}$ 及其混合物的EXAFS谱
($\bullet$: Pt^0 ; $\times$: Pt^{+4} ; —: $\text{Pt}^0 + \text{Pt}^{+4}$)

1992年上半年,我们安装了光学导轨和显微镜,用来进行调整对光,开始对生物细胞内微量元素的含量进行探索性实验。实验时我们采用新的样品框架结构,以减小散射的影响。利用标准薄膜作为定量分析的标样,首先进行多个细胞(上百个到几十个)的平均测量,然后再逐步提高空间分辨率,对单个细胞进行检测。以后还打算对细胞内亚细胞结构进行分析检测。我物理

们的实验取得了一定的结果,进一步的数据处理正在进行中。

和国际水平相比,我们国内的同步辐射X射线荧光分析还只是处于初级阶段,有待于进一步发展和完善。我们的加速器是与高能物理兼用的第一代同步辐射加速器。电子能量为2.2GeV,能散度为 $\pm 1\text{MeV}$,最大束流强度为100mA;4W1A光源点处电子束团的弥散度为 $0.78\text{mm} \times 0.28\text{mm}$,角散度为 $0.15\text{mrad} \times 0.02\text{mrad}$ 。插入件是一个单周期的扭摆器,其磁场 $B=1.8\text{T}$,同步光的发散度为 0.24mrad ,特征能量约5.8keV。扫描样品台和可调狭缝的精度分别为 $10\mu\text{m}$ 和 $5\mu\text{m}$,系统的最好空间分辨率为 $10\mu\text{m}$ 。对系统的检测限,我们曾利用美国国家标准局的厚样标准NBS-612和4W1A束线的白光进行过分析,当时储存环束流强度 $I=33.6\text{mA}$,采谱时间 $T=1000\text{s}$,分析结果如下:从Ca到Sr可以做到几个ppm,从Cl到Ca和从Y到Ag可以做到十几个ppm,原子序数最低的元素可以做到Si,从Si到Cl以及Ag以后的元素只能做到几十到上百个ppm,这是指厚样的情况。如果是薄样,由于基体的各种效应小,能谱本底低,检测限可以改善一个数量级;选择性激发的检测限比白光激发要好一、二个数量级。因此,同步辐射X射线荧光分析的最好检测限可以达到ppb量级。

五、发展与展望

关于同步辐射X射线荧光分析的发展前景,除了加速器的改进外,最近有人提出用多层膜做单色器,以全反射光纤聚焦系统代替现有的晶体或金属聚焦镜,以期光束性质的进一步改善。对实验设备来讲,提高样品台和可调狭缝的精度,结合光源亮度的提高,可以改善系统的空间分辨率及其微区分析时的检测限。同时,把常规X射线荧光分析的各种实验技术应用到同步辐射中来,也是其发展的一个方面,如波谱技术、全反射技术等。对光束性质(如光斑的大小、光谱的分布等)的准确测定,则是提高实验

尤其是无标定量分析实验的精确度和准确度的必需手段. 要加快实验和分析的速度, 则必须对系统有一个全盘的考虑和安排, 提高数据采集和处理的自动化程度. 另外, 把同步辐射 X 射线荧光分析应用到更广泛的领域中去, 如晶体材料、细胞科学、生物大分子等, 解决更多更有意义的问题, 做出更有水平的实验, 也不失为其发展的一个方向.

结合到国内的情况, 我们将尽快弥补在硬件方面的不足, 如增加聚焦设备以提高入射光的强度, 增加低真空以探测原子序数较低的元素所发射的荧光等; 提高现有设备的精度和使用效率, 如可调狭缝和扫描样品台的改进、提高系统自动化的程度等; 争取把全反射和波谱技术应用到同步辐射中来. 在考虑硬件的同时, 我们要充分发挥国内各方面大协作的优势, 多在软件上下功夫, 选出好的应用课题, 争取在有限的条件下, 做出有水平的工作.

- [1] 张家骅等, 放射性同位素 X 射线荧光分析, 原子能出版社, (1981).
- [2] 郭硕鸿, 电动力学, 人民教育出版社, (1979), 277—288.

- [3] H. Winik and S. Doniach, Sychrotron Radiation Research, Plenum Press, (1981), 1—24.
- [4] H. Winik et al., Appl. of Sychrotron Radiation, Proceeding of CCAST Symposium/Workshop, Gordon and Breach Science Publisher, (1989).
- [5] K. Sakurai et al., *Analytical Science*, 4(1984), 37.
- [6] R. D. Giauque et al., *Advances in X-ray Analysis* 28 (1985), 53.
- [7] K. W. Jones and B. M. Gordon, *Analytical Chemistry*, 61(1989), 341A.
- [8] A. Iida and Y. Cohshi, *KEK Preprint*, Feb. (1990), 89—193.
- [9] 安庆骧等, 光谱学与光谱分析, 10-5(1989), 46.
- [10] 巢志瑜等, 岩矿测试, 9-3(1990), 161.
- [11] 安庆骧等, 岩矿测试, 10-2(1991), 84.
- [12] 钱琴芳等, 核技术, 14-8(1991), 493.
- [13] 李学军等, 核技术, 15-8(1992), 485.
- [14] 李学军等, 空间科学学报, 12-3(1992), 214.
- [15] Xiao Yan an et al., Proceeding of International 4th. Beijing Conference and Exhibiyion on Instrumental Analysis (BCEIA), Science Press, (1991), C125.
- [16] An Qingxiang et al., Proceeding of International 4th. Beijing Conference and Exhibiyion on Instrumental Analysis (BCEIA), Science Press, (1991), C135.
- [17] Wu Yinrong et al., Proceeding of International 4th. Beijing Conference and Exhibiyion on Instrumental Analysis (BCEIA), Science Press, (1991). C139.

DZW 型微伽重力仪的原理和特点

胡国庆

(国家地震局地震研究所, 武汉 430071)

一、基本原理和设计思想

高精度重力仪是研究固体潮和地震前兆的一种手段. 在地球物理勘探领域内, 重力测量也是一种方法. 重力测量资料还可用于研究地球形状、地球内部结构、地极移动和地球自转速度的不均匀性等. 此外, 卫星和导弹轨道的精确计算, 也需要空中重力场的精确数据.

本世纪以来, 重力仪的精度由毫伽级提高到微伽级, 目前国际上普遍使用且精度较高的

重力仪有美国的 Lacoste 重力仪、大地动力型重力仪和前联邦德国的 GS-15 型重力仪, 这几种重力仪的精度达到了微伽量级.

DZW 型重力仪是我国自行研制设计的第一台高精度重力仪, 由于该仪器的精度很高, 故可精确地测出太阳和月亮等天体位置变化时引起的重力加速度的变化, 可精确地测出固体潮(地球陆地部分的潮汐), 从而得到地球动力学和地震学方面的信息. 该仪器的研制成功, 填补了我国地学仪器的一项空白. 该仪器经鉴定其主要技术指标达到国际同类仪器的先进水平.