

近二、三十年来，X射线荧光分析(简称XRF)已成为物质中元素含量分析的基本手段，已广泛应用于物理、化学、生物、医学、法学、地学、材料科学等学科及工农业生产中。

XRF是用X射线激发样品，并检测从样品中发射出的元素之特征X射线强度，分析样品中元素的含量。所谓特征X射线，是指每种元素的原子受激后会发射特定能量的X射线，它们是不连续的，是各自分立的。当原子内壳层中的电子受外来粒子作用而电离后，就会在内壳层留下一个空穴，于是较外层的电子就会跃迁到这个空穴，这就是所谓的退激发过程。在退激发过程中，便会有一定的几率发射这种元素的特征X射线。由于不同种元素原子壳层内电子的束缚能不同，其特征X射线的能量也不同。因此，可以通过测量这些特征X射线的能量来判别其发射的元素。

随着科学技术的进步，对物质中成分分析的要求也越来越高，痕量元素的检测限一再降低，而且要求知道被检测元素在样品中的分布及各种元素之间的相互关联，甚至对其化学状态等情况也要有所了解。

一般我们用于X射线荧光分析的激发源为X射线管或转靶X光机。从70年代后期发展起来的同步辐射光，代表着X光源的一新场的革命。利用同步辐射作为激发源的X射线荧光分析(简称SRXRF)可以得到相当低的检测限和微米量级的空间分辨率，而且使元素价态的分析变得简单易行，为X射线荧光分析开辟了一个新的领域。

同步辐射光是以接近光速运动的电子在作曲线运动时沿切线方向发射出来的。由于同步光源具有其特有的优良性质，所以，利用同步辐射作为XRF分析的激发源有几个极为突出的特点：

第一，同步辐射亮度高。以北京同步辐射实验室(BSRL)4W1A光束线为例，它的亮度比一般的X光机要高十万倍。高通量的入射光束可以得到更好的分析灵敏度。并使微米束X射线微探针荧光分析有了必要条件。

第二，同步辐射是很好的天然准直光源。其垂直方向的张角仅零点几个毫弧度，水平张角也仅为几个毫弧度。因此可用准直器或聚焦系统获得微米量级的

微X射线束，从而提高分析的空间分辨率。同步辐射的高亮度及天然准直的特性，使同步辐射微探针X射线荧光分析成为可能，甚至不需要任何聚焦系统。

第三，同步辐射是极化光，其极化方向为电子轨道平面。利用这种性质，在电子轨道平面内，垂直于入射光束的方向探测荧光信号，可大大地降低入射光在样品

中的康普顿(Compton)散射和瑞利(Rayleigh)散射本底。

第四，同步辐射光具有连续的能谱结构，其能量连续可调。可在一定范围内任意选用。由于原子的核外电子具有壳层结构，当外激发X射线的能量恰好等于某壳上电子的结合能时，这个壳层上的电子被激发的可能性最大，激发效率最高。而入射光子能量小于此壳层的结合能时，激发效率为零。(此结合能，我们称之为这种元素的这个壳层的吸收边)。因此，对于所分析的元素，可用单色器获得能量等于或稍高于此元素的原子某壳层结合能的单色光，来激发样品，可提高激发效率。对于干扰元素，我们可使入射光子的能量低于此壳层的结合能，减少这种元素的干扰。我们还可利用经双晶单色器单色后的高分辨(能量分辨率可达0.01%，相当于1—2eV的能量分辨)的单色光来扫过元素的吸收边，测量同种元素在不同价态下的吸收边的位移，从而确定元素在样品中的化学状态。与用透射方法测量吸收边相比，荧光方法具有样品制备简单、检测限低等优点。

基于同步辐射光源的这些优良的性质，同步辐射微探针荧光分析具有广泛的应用前景。首先，利用同步辐射激发X荧光分析的灵敏度高。利用同步辐射及X光管产生的X光作为XRF的激发源的实验结果表明，SRXRF分析比常规XRF分析的最低检测限至少可降低三个数量级。最低检测限(MDL)是标定XRF分析方法检测能力的量。对95%的置信度，有：

$$C_{MDL} = 3.29 \cdot C_i \cdot (N_b)^{0.5} / N_i$$

其中 C_i 为 i 元素的含量， N_b 为本底计数， N_i 为荧光光子的计数。

下表列出了用X光管和同步辐射激发XRF分析薄靶样品的最低检测限。

元素	X光管激发(克)	同步辐射激发(克)
Cu	2.2×10^{-8}	3.6×10^{-12}
Fe	1.8×10^{-8}	9.7×10^{-12}
Zn	2.1×10^{-8}	1.5×10^{-11}

SRXRF分析的最低检测限与质子激发X射线荧光分析(PIXE)的最低检测限相近。而比电子激发的情况

青年人应有的品德标准

天津大学物理系主任 马世宁

青年人要树立品德全面发展的最高标准：1. 为人要好至少三个数量级。

其次,从固有的特性来说,和其它任何荧光显微探针相比, X 射线微探针能提供最高的空间分辨率。这是因为低的散射截面限制了 X 射线束在垂直于入射方向上的离散,直接光致电离的 X 射线截面从数量上超过了由光致发射电子引起的二次过程的贡献。因此, X 射线在垂直方向上的离散是很小的。到目前为止,质子微探针的质子束直径可达 2 微米,从发展的眼光看,质子探针的空间分辨率也只能限于 1 微米,这是因为对于带电重粒子难以进行束的聚焦,以及质子束在样品中的多次散射的缘故。虽然电子束直径可以聚焦到 5 毫微米,但是由于在样品中的散射,电子束将离散而在厚样中产生大约 1 微米直径的 X 射线源。电子在薄样中的发散大约等于样品的厚度。

与带电粒子束激发 X 荧光分析相比,同步辐射激发 X 荧光分析还有辐射损伤小、样品制备简单、不需要

类进步的献身精神,体现个人与社会融洽关系,布鲁诺、居里夫人、白求恩、邱少云就是典型代表。2. 要有激情。知识的追求锲而不舍,爱的渴望,对人类苦难的极度同情。3. 自信而又胸怀若谷。傲慢出于浅薄,狂妄源于无知。4. 有强烈的自我反省能力和道德观。能检查自己的不足和错误。5. 宽容而又嫉恶如仇。勇者常思己过,懦弱只论人非,对人宽容才是强者。

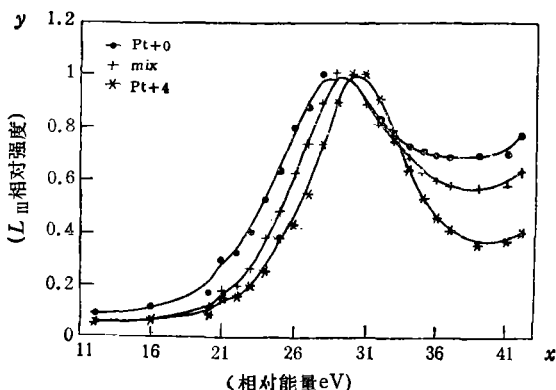


图 2 铂元素在四价、零价及四与零的混合价下的 L_{III} 吸收边,由此图很容易看出铂元素在不同价态下有一定的位移,测量此位移我们就可以判断铂元素的价态了。Pt+0 为零价, Mix 为混合价、Pt+4 为四价。纵坐标为 Pt 的 L 荧光峰的相对强度;横坐标为相对能量,单位为电子伏特。

真空环境等特点。同时,分析元素的价态,是带电粒子束所不擅长的,而利用同步辐射 X 射线荧光方法很容易实现。而且利用同步辐射荧光方法分析元素的价态,同其它方法相比,同样具有样品制备简单(基本上不需要特别处理)、检测限低、不需真空环境、可在微区上分析的优点。

自从 1989 年北京同步辐射实验室(BSRL)建成并逐步开放以来,X 射线荧光实验站在 4W1A 白光束线和 4W1B 单色光束线上做了大量的实验工作,测量了一些标准样品如头发、猪肝、茶叶、锰结核、岩石等,分析了卡林型金矿、太平洋底锰结核、变质岩、生物细胞、半导体材料中的掺杂元素的浓度与分布,运动员头发中含铁量与运动量的关系,孕妇头发中微量元素含量与妊娠的不同阶段的关系,Fe、Ni、Pt 的 K 或 L 吸收边的位移与其价态的关系等等一系列问题,绝大部分实验得到了良好的结果,如 1991 年初,在 4W1A 白光束线上,利用 20×20 平方微米的光束,研究了汽车尾气处理器的中毒元素铅、锌和活性元素钴、锑等在 240 微米厚的壁上沿壁厚度方向上的分布状况(见图 1)。图 2 为在 4W1B 单色光束线上获得的铂元素在零价、四价、及零价与四价的混合状态下的 L_{III} 吸收边的位移,从而证明了利用 L 吸收边的化学位移测定元素价态的可行性,为元素的价态分析提供了一种新的方法。

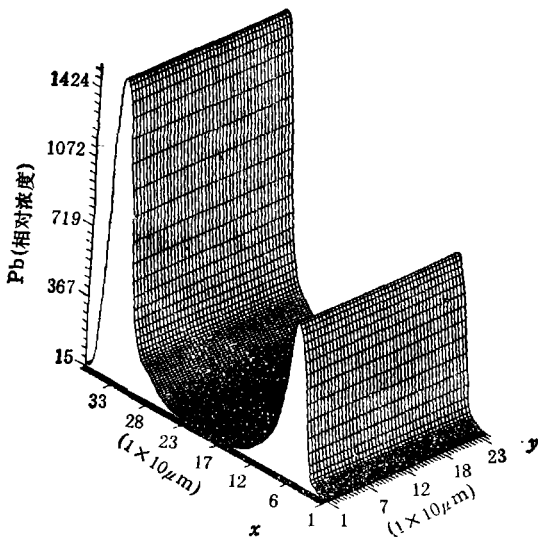


图 1 中毒元素 Pb 在厚为 250 微米的壁上的分布。汽车尾气处理器为窗灵子结构,其壁厚为 250 微米左右,此图为铅元素在壁的横断面上的分布,我们可以看出 Pb 元素主要集中在壁的表面。这用常规的 X 射线荧光分析方法是极难实现的。X 坐标为壁的厚度方向,Y 坐标为壁的长度方向,Z 坐标为 Pb 元素的相对浓度。