

# 全反射 X 荧光分析技术 (TRXF)

## —— 一种新的高灵敏度元素分析技术

田宇宏

(中国科学院近代物理研究所)

**摘要:** 全反射 X 荧光分析技术, 是一种在 X 荧光分析技术基础上发展起来的全新的分析技术, 其主要特征是通过反射技术去掉在通常 X 荧光分析中高能散射本底的影响, 提高了分析灵敏度、分析刻度简单, 分析样品量少(微克量级), 设备简单。于八十年代中期开始出现商品。

### 一、技术原理概述

X 荧光分析技术做为常量和痕量元素分析技术已有多年历史。并且由于其具有相当高的分析灵敏度, 可多元素同时分析, 对分析样品无损等优点, 使其在地质、冶金、环保、考古、生物医学、材料科学等领域得到广泛的应用。早期的 X 荧光分析技术, 主要用光子和电子作为激发源激发出 X 射线再用晶体或正比计数管和闪烁计数器探测 X 射线。随着技术的进步, 逐渐形成以对 X 射线光谱分析的波长色散 X 荧光分析技术和对 X 射线能谱分析的能量色散 X 荧光分析技术。前者有较好的元素分辨特性, 后者随着七十年代后高分辨的 Si (Li) 探测器的出现以及带电粒子束作为激发源, 使其元素分辨本领和探测灵敏度都有较大的提高。但就 X 荧光分析技术而言, 除应用能量色散的质子注入 X 荧光分析 (PIXE) 技术之外, 其分析灵敏度均在 ppm 级或以上, 而 PIXE 技术虽有较高的分析灵敏度, 但由于需要带电粒子产生设备, 因而需技术要求较高、造价较大的粒子加速设备 (加速器), 这也就限制了这种技术的广泛应用。为此, 以原有的 X 光管做激发源, 经过适当的改进发展一种既小型化、设备简单, 又有较高的分析灵敏度、刻度修正简单、用样量少的技术, 就非常具有吸引力了。全

反射 X 荧光技术就是这样一种分析技术。

全反射 X 荧光分析技术主要包括五个部分: X 荧光激发产生系统, 主要是聚焦型 X 荧光光管; 全反射 X 荧光光路系统; 样品传输系统; 样品准备系统和探测获取系统。我们这里主要叙述一下全反射的技术原理: 当用 X 光管或  $\beta$  放射源、低能  $\gamma$  射线作为 X 荧光激发源时, X 射线打在样品上除发生所需要的光电反应而产生需要的 X 荧光外, 还产生相干和非相干散射, 这些散射就形成了在通常 X 荧光分析中的高能康普顿本底, 而特征 X 射线就叠加在这样一个高能平台本底之上。这些本底就极大地限制了方法的最低探测极限。全反射 X 荧光分析技术采用特殊的光路限制、反射技术和薄靶技术, 使得初始 X 射线以及散射的部分不能进入探测器, 因而就消除了散射本底的干扰而提高探测灵敏度。其原理如图 1 所示。下面就消除康普顿散射作一简单地讨论: ① 在非相对论限制下, 康普顿散射截面为

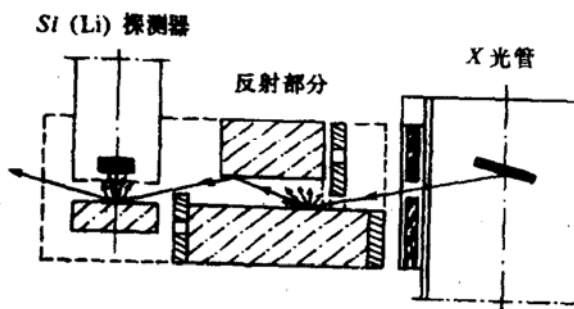


图 1 全反射 X 荧光分析原理

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{2} \left( \frac{e^2}{M_0 c^2} \right)^2 (1 + \cos^2 \Phi)$$

这里  $e$  为反射体电荷,  $M_0$  为反射体原子量,  $c$  为光速;  $\Phi$  为散射角。由此显见, 当我们把探测器与入射光间夹角定为  $90^\circ$  时, 探测器接收到的散射光最少。② 从经典的色散理论讲, 并且在忽略量子效应和共振现象时, 入射光打在样品平面上产生全反射的临界角  $\Phi_c$  是反射材料性质和光波波长的函数, 即  $\Phi_c = f(Z, \rho, A, \lambda)$ , 这里  $Z$  为反射材料的原子序数,  $\rho$  为密度,  $A$  为原子量,  $\lambda$  为入射波的波长。如果散射平面的平面度足够高, 满足上述条件就可以实现全反射, 如图 1 所示, 就可以避免散射部分进入探测器。图 2 给出了未采用该技术的 X 荧光谱图, 图 3 给出了在同样条件下, 采用全反射技术的谱图。两图都是以铜作为 X 激发源的靶材料而得到的。从图中我们可以明显地看到散射的康普顿本底被消除的情况。

当然全反射的实现除上述条件之外, 靶的情况也是极为重要的, 如果靶厚和粗糙, 则初始 X 射线经过样品散射后就不会形成特定的

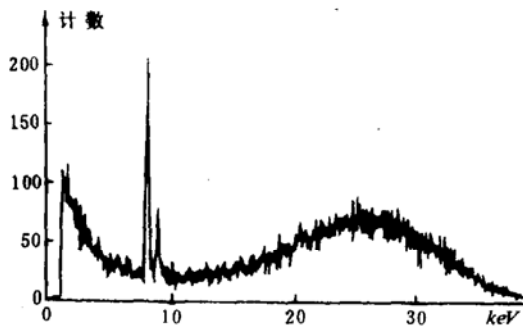


图 2 未采用 TRXF 技术, 铜激发的 X 荧光谱

散射角。因此样品的制备在全反射技术中也占有重要地位。一般的样品制备采用三种不同的方法。(1) 原样, 例如对雨水、海水、河水等样品, 可以采用原样经自然干燥后进行分析。(2) 预富集法, 即将原始样品经冷冻干燥后再溶于酸中制备样品。(3) 重新成形技术制

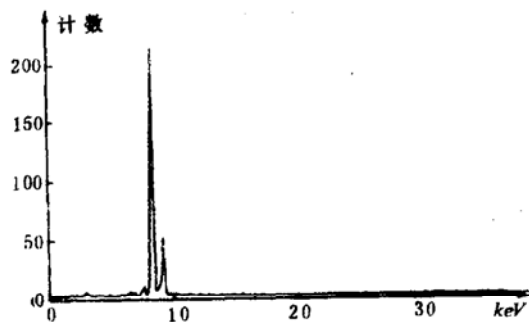


图 3 采用 TRXF 技术后, 铜激发 X 荧光谱

备样品。该技术是采用铵作为酸碱度调正剂, 醋酸作为缓冲剂调正酸碱度, 然后用二苯酸钠联二酸溶于甲醇中, 样品经萃取吸附于色层柱再用  $\text{CHCl}_3 / \text{CH}_3\text{OH}$  洗出作为样品。采用不同方法可以得到不同的分析灵敏度。但对于全反射技术而言, 为达到全反射, 样品用量一般控制在  $20\mu\text{l}$  或  $10\mu\text{g}$  之内。图 4 为 3 种不同的制样方法对雨水的探测极限。表 1 也给出了作者对河水采用原样法的探测结果。可以看到, 当采用 TRXF 技术后分析

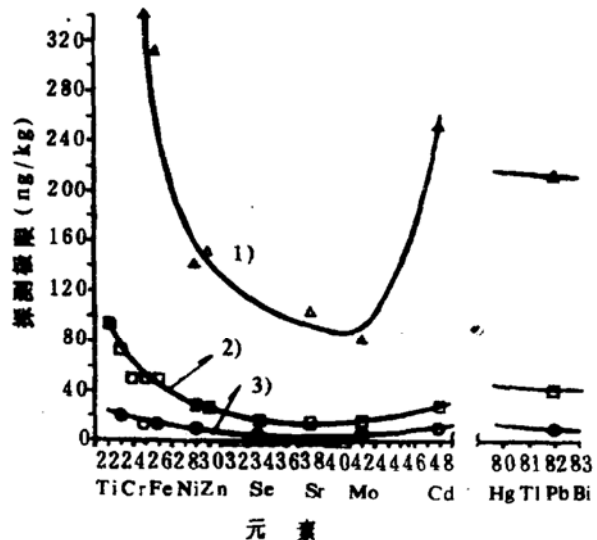


图 4 TRXF 对雨水的探测极限, 计数 1000 s

灵敏度得到大大提高, 分析样品量降低。又由于和通常 X 荧光分析技术一样, 上述实验的峰计数均以峰与本底比为  $3\sigma$  为依据的,

因此结果是可靠的。为验证方法的可靠性,作者在分析地质样品的同时,也在完全相同条件下对美国 NBS 标准样品作了分析,结果见表 2。从表 2 中可以看到,TRXF 分析结果与其他方法分析的结果有相当好的符合,故可得出 TRXF 方法本身是可靠的结论。上述实验均以三次独立实验的平均值为实验值的。

表 1 河水痕量元素 TRXF 结果

元 素	电子层	含 量 (ppb)
SI	K 1	155.527 ± 2.162
AR	K 1	10.317 ± 2.057
CL	K 1	1695.977 ± 336.599
S	K 1	7.145E 4 ± 901.602
K	K 1	1.528E 4 ± 199.342
CA	K 1	10.797E 4 ± 259.274
BA	L 1	81.695 ± 33.129
MN	K 1	194.709 ± 11.557
FE	K 1	118.375 ± 8.078
NI	K 1	9.780 ± 4.298
CU	K 1	12.601 ± 3.888
ZN	K 1	37.064 ± 3.441
PB	L 1	6.904 ± 4.907
AS	K 1	3.911 ± 3.113
BR	K 1	158.299 ± 3.397
RB	K 1	12.352 ± 2.118
SR	K 1	575.029 ± 5.233
CO	K 1	50.000 ± 5.740

表 2 NBS 标准参考物 1648 分析结果

元 素	实 验 方 法	
	TRXF (ppm)	NBS 结果 (ppm)
K	10904 ± 186	10500 ± 100
Cd	5854.8 ± 243	(6000)
Ti	3290 ± 69	(4000)
U	116 ± 31	140 ± 3
Ba	904 ± 116	(737)
Cr	350 ± 22	403 ± 12
Mn	778 ± 23	(860)
Fe	37909 ± 92	39100 ± 1000
Ni	90 ± 12	82 ± 3
Cu	580 ± 12	609 ± 27
Zn	4532 ± 25	4760 ± 140
As	119 ± 27	115 ± 10

Pb	6001 ± 46	6550 ± 80
Se	25 ± 4	27 ± 1
Br	394 ± 8	(500)
Rb	49 ± 7	(52)
Sr	221 ± 7	(190)
Zr	110 ± 32	

## 二、TRXF 技术的现状和发展前景

TRXF 技术已于近年开始应用于环境科学、地质科学等学科领域,分析了不同地区的雨水、河水、海水、飘尘、河底沉积物、矿物质等样品。成功地研究了潮汐河口有害元素的移运规律、河流中有害元素的沉积规律、森林地区对各种尘埃的吸收能力等,对环保措施的效果、港口航道的疏通方案的选择提供了依据。同时 TRXF 技术本身实现了无人自动操作,即在样品准备好并放入样品传输器中后,启动仪器便可自动分析并将结果除存入计算机外还给出打印结果。执行仪器自动分析任务的自动分析软件包,是由 GKSS 物理所自行设计的控制软件与 Link 公司或堪培拉公司的分析软件相联结而组成。

经济实用的 TRXF 分析仪已经开始得到了应用。从目前看,在未来,仪器本身将会有下述几方面的改进和发展。(1)由于 X 荧光分析的特点是不同激发源对不同的元素具有不同的灵敏度,因而在同一台设备上配置不同的激发源,同用同一电源并可自动切换,使得在分析灵敏度上由于使用不同激发源而得到互补提高。(2)X 荧光分析,特别是 TRXF 技术具有很高的分析灵敏度。但就 X 荧光分析技术而言,尤其能量色散分析,对轻元素不能分析或分析灵敏度过低是该技术的一大弱点。而一些轻元素如氧、氟、硅、钠、磷、硫等元素又是在应用中重要的待分析元素。因此,采用适当技术解决这一问题无疑是将 X 荧光分析技术引入一个新的阶段。对低能 X 射线的探测存在两个问题:一是在通常 X 荧光分

析中散射本底湮没了低能部分;二是由于探测器窗及气体的吸收,使得探测器探测不到低能X射线。对第一个问题TRXF技术已很好地解决了它。对第二个问题从目前实验室工作来看已基本解决了。其原理是将样品置于动密封的真空室中,并使得探测器表面与样品之间有一非常薄的、低能X射线能穿过的材料作为窗材料,使得探测器能够记录到低能X射线。其次,为进一步解决由于动密封真空室内存在一定气体,所形成的压力梯度对探测低能X射线的影响,在探测器侧面加上若干小孔,使之窗物质—碳膜两边保持压力平衡(没有压力差),从而使进入探测器四周的气体再被吸附剂吸收而不能到达探测器表面。采用这种技术分析溶解在tride stilliertem水溶液中的牙膏样品,便可以知道氧、钠、硅、磷等元素的含量。从实验中可知该种方法对某些元素的最低探测极限是:氧为108ng,氟为30ng,Na为5ng,Mg为2.3ng。实验是采用Cr靶做激发源,高压为15kV,电流为28mA,测量时间为1000s的条件下进行的。(3)全反射X荧光分析技术目前探讨的均以X光管激发而言,但本文作者从方便实用和造价角度考虑,采用放射源做激发源设计了一套全反射系统。通过在该系统上的核实,以<sup>241</sup>Am做源,对Y样品及Cu、Pb、Cr、Ca、Sn等混合样品的测试,使得其分析灵敏度相对普通源激发X荧光分析而言提高了2—3个量级,这无疑地也可能是全反射应用的一个前景。(4)对空气飘尘,固等固态样品采用通常的级联碰撞收集器的办法直接收集到TRXF的样品托上。这样就大大地减化了制样手续,由于在取样过程中采取了一定的技术方法,使得所取样品的微粒的尺寸在2—4 $\mu$ m和0.5—1 $\mu$ m之间,而且在样品托上的分布是均匀的。在这样条件下TRXF的分析谱有很好的峰康比,象S、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Hg、Pb、Se、Br能被有效地测量到。例如,当V的浓度为2.7ng/m<sup>3</sup>和Pb

为30ng/m<sup>3</sup>情况下被有效地探测出(取样时间为0.5h)。另外,作者也在利用同位素源作为激发源进行TRXF实验,并已取得了初步的实验结果,如果实验成功,则对于TRXF技术的进一步推广及小型化是有实际意义的。其次,还有人用极化X射线经过全反射进行X荧光分析的研究,也给出了较好的实验结果。

TRXF技术是一项正在国际上快速发展的有意义的新的分析技术,它较好地解决了做为分析仪器有关对分析灵敏度、分析元素范围、分析速度的要求。并且其设备简单,造价相对低廉,使用操作方便。因此,在今后它必将成为元素分析领域中的一项具有竞争力的分析手段。在该工作中,机械设计部分由郑素华同志负责完成。

#### 参考资料

- [1] W. Michaelis, A. Prange, GKSS 86/E/61
- [2] R. — P. Stössel, W. Michaelis, 2nd Int. Conf. Environmental Contamination, 23—25 Sept, 1986, Amsterdam
- [3] Tian Yuhong, 全反射X荧光技术分析十二种地质样品和水样品,第四届全国X荧光分析会议,武汉, 90.10.
- [4] H. Schwenke, J. Knoth, W. Michaelis, Proc. 4th Int. Conf. on Nuclear Research, April 14—17, 1980, Columbia, Mo, USA, Conf. — 800 433, P. 313
- [5] H. — V. Fanger, H. Kuhn, W. Michaelis, A. Müller, R. Riethmüller, Wat. Sci. Tech. Vol. 18, Plymouth (1986) 101
- [6] A. Prange, R. Niedergesäss and C. Schnier Coastal and Estuarine studies, Vol. 36, 1990, 429—436
- [7] Michaelis W, Knoth J, Prange A, Schwenke H. (1984) 33rd Annual Denner Co; Advances in X-ray analysis Vol 28, Plenum Press, New York Landon pp 75—83
- [8] C. StRELi, H. AIGINGeR and P. WoBrauschek spectrochimica Acta, Vol. 44B No. 5 pp491—497. 1989