

# 近代物理实验报告 2.2: X 荧光分析

xy 学号 匡亚明学院

2019 年 2 月 29 日

## 1 引言

X 荧光分析是一种快速、无损、多元素同时测定的现代技术，已经广泛应用于材料科学、生物医学、地质研究、环境监测、天体物理、文物考古、刑事侦查、工业生产等诸多领域。

## 2 实验目的

1. 了解能量色散 X 荧光分析的原理，仪器构成和基本测量、分析方法。
2. 验证 Moseley 定律，并从实验推出屏蔽常数等。
3. 研究物质对 X 射线的吸收规律。

## 3 实验仪器

X 荧光分析仪、样品。

## 4 实验原理

### 4.1 特征 X 射线

以一定能量的光子，电子，质子， $\alpha$  粒子或其他离子轰击样品，将物质原子中的内壳层电子击出，产生电子空位，原子处于激发态。外壳层电子向内壳层跃迁，填补内壳层电子空位，同时释放出跃迁能量，原子回到基态。跃迁能量以特征 X 射线形式释放，或能量转移给另一个轨道电子，使该电子发射出来，即俄歇电子发射。另外还可能存在几率较低，主量子数相同，角量子数不同，亚壳层间电子的 Coster-Kronig 非辐射跃迁。测出特征 X 射线能谱，即可确定所测样品中元素种类和含量。

当原子中 K 层电子被击出后，L 层或 M 层的电子填补 K 层电子空位，同时以一定几率发射特征 X 射线。L $\rightarrow$ K 产生的 X 射线叫  $K_\alpha$  系，L 层有三个子壳层，允许跃迁使  $K_\alpha$  系有两条谱线  $K_{\alpha 1}$  和  $K_{\alpha 2}$ 。M $\rightarrow$ K 产生的 X 射线叫  $K_\beta$  系，M 层有五个子壳层，允许跃迁使  $K_\beta$  有  $K_{\beta 1}, K_{\beta 3}, K_{\beta 5}$  三条谱线。当原子中 L 层电子被击出后，M $\rightarrow$ L 跃迁产生的 X 射线叫 L 系。图 (1) 是特征 X 射线与电子跃迁能级示意图。

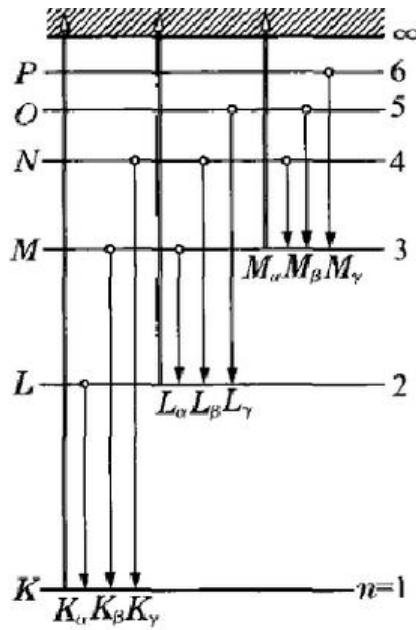


图 1 特征 X 射线系-跃迁能级示意图

图 1: 特征 X 射线系-跃迁能级示意图

特征 X 射线的能量为两壳层电子结合能之差，即

$$E_{K_{\alpha}} = B_K - B_L, E_{K_{\beta}} = B_K - B_M, E_L = B_L - B_M \quad (1)$$

所有元素的 K, L 系特征 X 射线能量在几千 eV 到几十千 eV 之间。

## 4.2 X 射线的激发

X 荧光分析中激发 X 射线的方式一般有三种：

### 1. 用质子、 $\alpha$ 粒子或其他离子激发

用质子激发特征 X 射线的分析技术 (常记为 PIXE) 是几种激发方式中分析灵敏度最高的，相对灵敏度达  $10^{-6} \sim 10^{-7}$  g/g，绝对灵敏度可达  $10^{-9} \sim 10^{-16}$ g，而且可以将质子束聚焦、扫描，对样品作微区分析。

### 2. 用电子激发

用电子束激发 (常记为 EIX)，目前主要用在扫描电镜与电子探针中。与 PIXE 相比，电子激发引起的韧致辐射本底比质子激发大，影响分析灵敏度。一般灵敏度比 PIXE 低 2 ~ 3 个数量级。另外这种激发方式不能在空气中进行，只适用于薄样品。

### 3. 用 X 射线或低能 $\gamma$ 射线激发

用 X 射线或低能  $\gamma$  射线激发 (记为 XIX)，常用 X 光管，放射性同位素作为激发源。这类激发用射线不易聚焦；分析灵敏度亦稍低，相对灵敏度一般为  $10^{-5} \sim 10^{-6}$ g/g，绝对灵敏度约为  $10^{-7} \sim 10^{-8}$ g，低于 PIXE 的灵敏度。

轻便型仪器常用放射性同位素和 X 光管作激发源。可选用的同位素源主要有  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{109}\text{Cd}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{153}\text{Gd}$  等。其中  $^{238}\text{Pu}$  在  $\alpha$  衰变后发出的  $^{234}\text{U}$  的 LX 射线，其能量为 11.6keV~21.7keV，能谱如图 (2) 所示。 $^{238}\text{Pu}$  的半衰期为 87.7 年，用得比较多。

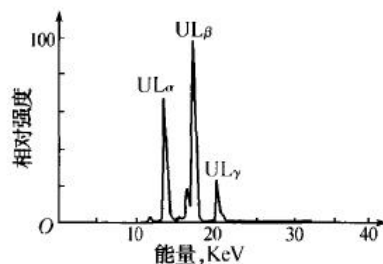


图 2:  $^{238}\text{Pu}$  源的 X 射线能谱

### 4.3 X 射线能谱

X 光管是通过加热阴极 K 发出的热电子在阴、阳极间高压电场加速下，轰击阳极 A(常称阳极靶)产生 X 射线的。图 (3) 是比较典型的 X 光管 (钨靶) 产生的 X 射线谱; 它由连续谱和特征谱组成。特征谱决定于靶材，其生成机理如前述。连续谱产生机理如图 (4) 所示。高速电子打入阳极靶，被靶中原子核的库仑场减速，发出轫致辐射。原子核的质量远大于电子质量，此过程中原子核的动能可忽略，因此，轫致辐射发出的光子能量  $h\nu$  应等于电子动能的减少，即，

$$h\nu = E_{ki} - E_{kf} = eV - E_{kf} \quad (2)$$

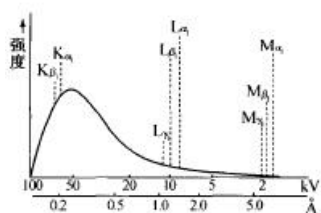


图 3: X 光管激发的 X 射线谱

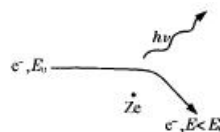


图 4: 连续谱产生机理示意图

当电子动能减少到 0 时，发出的光子能量最大，相应频率最高，波长最短

$$h\nu_0 = eV, \lambda_0 V = \frac{hc}{e} \quad (3)$$

由上式可知，连续谱有与加速高压成反比的短波限  $\lambda_0$ ，它与靶材和光管电流均无关。测出短波限，也可以推算出普朗克常数  $h$ 。在频率不太高时，连续谱的强度近似为  $I(\nu) = \text{常数} \cdot Z(\nu_0 - \nu)$ ，辐射的空间分布像偶极振子的辐射分布。频率高时偏向向前。

连续谱的强度分布与 X 光管阳极与阴极间电压  $V$ ，光管电流  $i$  和靶元素的原子序数  $Z$  有关，其关系为  $I \propto ZiV^2$ ，连续谱最大强度对应的波长  $\lambda_{I_{max}}$  约为短波限  $\lambda_0$  的 1.5 倍 ( $\lambda_{I_{max}} \approx 1.5\lambda_0$ )。

特征 X 射线强度，当 X 光管靶材一定后，与管电压  $V$  和管电流  $i$  的关系为  $I \propto (V - V_0)^n i$ ，其中  $V_0$  为激发电势，它对应于激发某线系所需的最低能量。当  $V$  是  $V_0$  的 2~3 倍时， $n \approx 2$ ，当  $V > 3V_0$  时， $n \approx 1$ 。

### XIX 能谱特征

XIX 技术中，入射光子除与样品中原子发生光电作用产生内壳层空位外，还可以发生相干散射和非相干散射（康普顿散射），这些散射光子进入探测器，形成 XIX 分析中的散射本底。另外，样品中激发出的光电子又会产生轫致辐射，但这产生的本底比散射光子本底小得多，且巨能量也较低，一

一般在 3keV 以下。所以 XIX 能谱特征是：特征 X 射线峰叠加在散射光子峰之间的平坦的连续本底谱上。如图 (5) 能谱示意图所示。a 峰是相干散射光子峰，b 是康普顿散射光子峰，c 是特征 X 射线峰，d 是散射光子在探测器中的康普顿边缘。

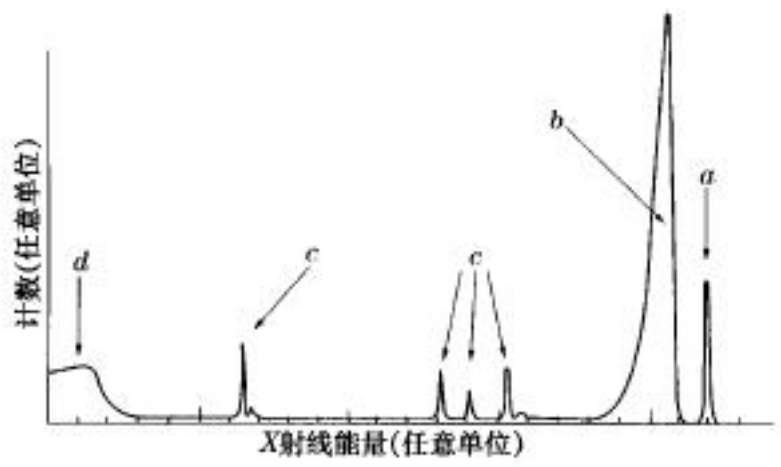


图 5: 光子激发的特征 X 射线能谱示意图

测量特征 X 射线常用 Si(Li) 探测器，它的能量分辨率高，适用于多元素同时分析，也可选用 Ge(Li) 或高纯 Ge 探测器，但均价格昂贵。另外还有电致冷 Si-PIN，CdTe，HgIz 等探测器在某些特定仪器中使用。

4.4 X 荧光分析

在 X 荧光分析中，对于轻元素（一般指  $Z < 45$  的元素）通常测其 KX 射线，对于重元素（ $Z > 45$  的元素），因其 KX 射线能量较高且比 LX 射线强度弱，常测其 LX 射线，这样测量的特征 X 射线能量一般在 20keV 以下。正比计数管在此能量范围，探测效率较高，其能量分辨率虽比 Si(Li) 探测器差，但远好于 NaI(Tl) 闪烁探测器，质量好的正比管 5.89keV 处分辨率优于 14%，能满足一般实验的需要。

用正比计数管作探测器的 X 荧光分析系统如图 (6) 所示。为防止探测系统中脉冲叠加，除适当选择放射源强度外，前置放大器和主放大器要有抗堆积措施。多道分析器适宜作多元素同时分析，数据可由计算机获取和处理。

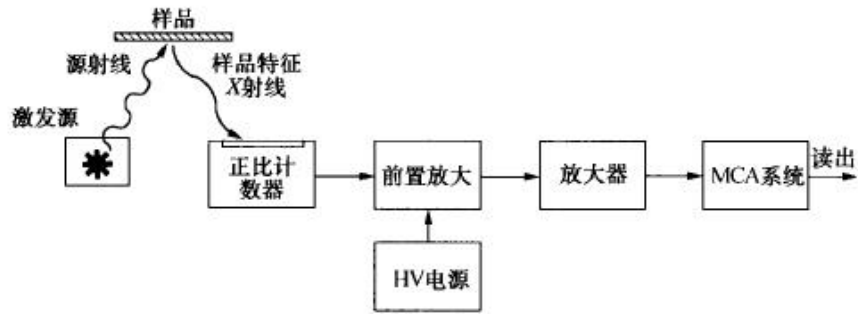


图 6: XIX 装置示意图

## 5 实验内容

1. X 荧光分析仪的能量、效率刻度仪器在实测样品前需要作能量和效率标定。常用的方法有两种：

(a) 用标准 X 射线源进行校刻

即用一组射线能量和强度已知的源，探测器对其张一固定立体角，在固定时间内测出对应能量的 X 射线峰和计数，作出能量效率校正曲线。常用的校刻标准源及其  $K_{\alpha}$  X 射线能量是  $^{54}\text{Mn}$ (5.41keV)、 $^{55}\text{Fe}$ (5.90keV)、 $^{57}\text{Co}$ (6.4keV)、 $^{65}\text{Zn}$ (8.05keV)、 $^{85}\text{Sr}$ (13.39)、 $^{88}\text{Y}$ (14.16)keV、 $^{57}\text{Co}$ (14.4keV)。

(b) 用标准样品进行校刻。可以选一组特征 X 射线峰相隔较远，峰不重叠的元素，以不同的相对含量制成一组样品，在与测试样品相同的几何条件下，测出各元素的特征 X 射线峰所在的道址和相应的计数。由特征 X 射线能量数据表查出标样中各元素特征 X 射线的能量，作出能量一道址曲线和相对含量—特征峰强度曲线。

本实验采用的是方法二。

2. 莫塞莱定律的应用

1913 年，莫塞莱 (H. G. J. Moseley) 从实验结果发现元素的同系特征 X 射线的频率 与原子序数  $Z$  有如下关系：

$$\sqrt{\nu} = \text{常数} \cdot (Z - \sigma) \quad (4)$$

其中  $Z - \sigma$  是多电子原子中，“指定电子”受到原子核与其余电子合作用的“有效核电荷”， $\sigma$  是实验得出的经验常数，称为屏蔽常数。图 (7) 是 K 系、L 系特征 X 射线的 Moseley 图。对

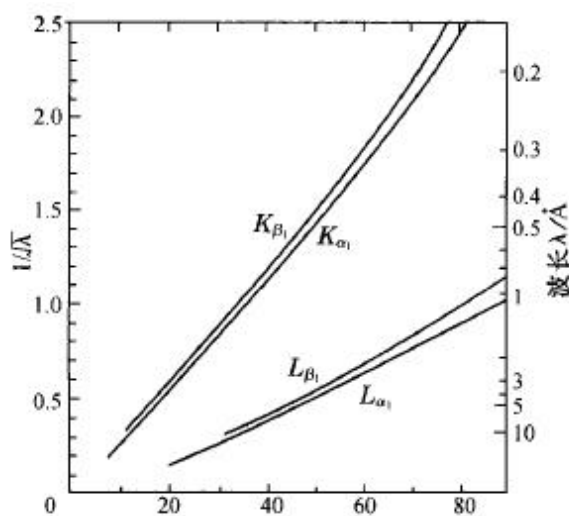


图 7: Moseley 图

于多电子原子、特征 X 射线能量等于跃迁电子初、终态壳层能量差，即

$$E = B_i - B_f = Rhc(Z - \sigma)^2 \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (5)$$

用数种单元素样品，测出它们的特征 X 射线能量，画出 Moseley 图，从实验上得出对应线系的屏蔽常数  $\sigma$ ，推算出里德堡常数  $R$ 。由元素特征 X 射线相应谱线在 Moseley 图上的位置，可以识别出该元素，即定出它的原子序数  $Z$ 。这是历史上第一个直接测定元素原子序数的方法，这也是特征 X 射线谱，被称为元素标示谱的原因。

## 6 实验数据

1. 实验数据如表 (1):

表 1: 实验数据及处理

样品成分	道址	线系	特征 X 射线能量 (keV)
Pb	270,322	$L_{\beta 1}, L_{\beta 2}$	10.5515, 12.6137
Mo	449	$K_{\alpha 1}$	17.47934
Cu	201	$K_{\alpha 1}$	8.04778
黄 Cu	208	$K_{\alpha 1}$	8.04778
镀 Zn 的 Fe	158, 217	$K_{\alpha 1}$	6.40384(Fe), 8.63886(Zn)
$Y_2O_3$	[279], 387(Y), 426(塑料)	$K_{\alpha 1}$	14.9584(Y)
$TiO_2$	14(O), 115(Ti), [157], 424(塑料)	$K_{\alpha 1}$	4.51084(Ti)

说明: 其中, Pb 的  $K_{\alpha}$  系对应的能量远远大于其它元素的  $K_{\alpha}$  系能量, 因此我们考虑 Pb 的  $K_{\beta}$  系, 发现与其它元素组成的特征峰强度曲线符合较好。表中的方括号部分是我们实验中测到的峰, 但是不能确定是哪种元素, 因此用方括号标出以示区别。“道址”一栏中的圆括号内是我们对观测到的特征峰的推测, 其中道址为 426、424 的物质为一极宽广的峰, 且仅出现在有塑料容器的  $TiO_2$  和  $Y_2O_3$  中, 因此我们猜测可能是塑料容器的影响。用自带的塑料尺测试后发现其特征峰曲线也符合这个特性, 所以我们暂时认为这个特征峰代表塑料。

2. 特征峰强度曲线

画出道址 (Channel) 与能量 (Energy) 的散点图, 并进行线性拟合, 如图 (8): 从图中可以看出,

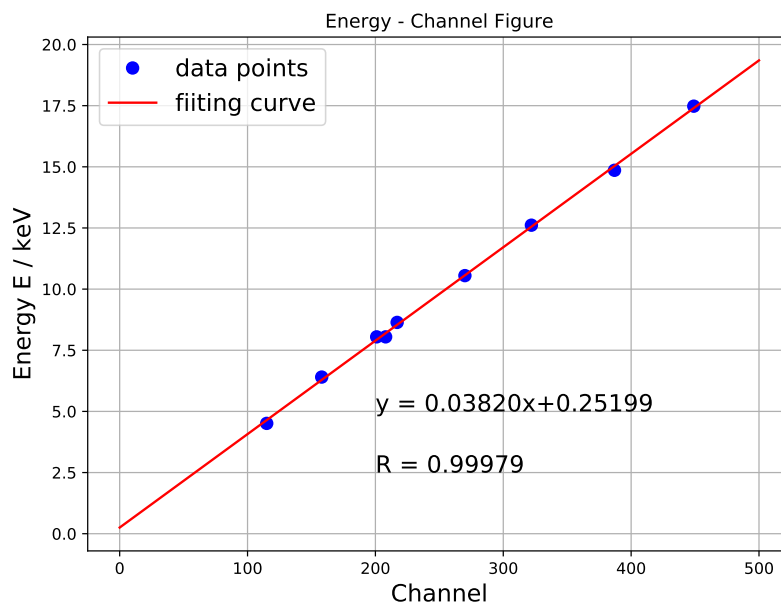


图 8: 特征峰强度曲线

拟合曲线的相关系数为  $R = 0.99979$ , 说明数据的线性非常好, 给出能量与道址的关系式:

$$E = 0.0382 * Channel + 0.25199 \text{ (keV)} \quad (6)$$

### 3. Moseley 定律的应用

根据上文式 (5)，可以推出：

$$\sqrt{E} = \sqrt{Rhc \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) (Z - \sigma)} = k(Z - \sigma) \quad (7)$$

对于  $K_\alpha$  线系， $n_f = 1$ ,  $n_i = 2$ ，可利用表 (1) 中的各元素的能量和原子序数拟合曲线来求出  $A$  和  $\sigma$ 。拟合曲线的结果如图 (9)：可见其线性也非常好。给出拟合曲线的方程：

表 2: Moseley 表

元素	Z	E(J)	$\sqrt{E}$
Mo	42	2.79669e-15	5.28838e-8
Cu	29	1.28764e-15	3.58838e-8
Fe	26	1.02451e-15	3.20096e-8
Zn	30	1.38222e-15	3.71782e-8
Y	39	2.39334e-15	4.89218e-8
Ti	22	7.21734e-16	2.68651e-8

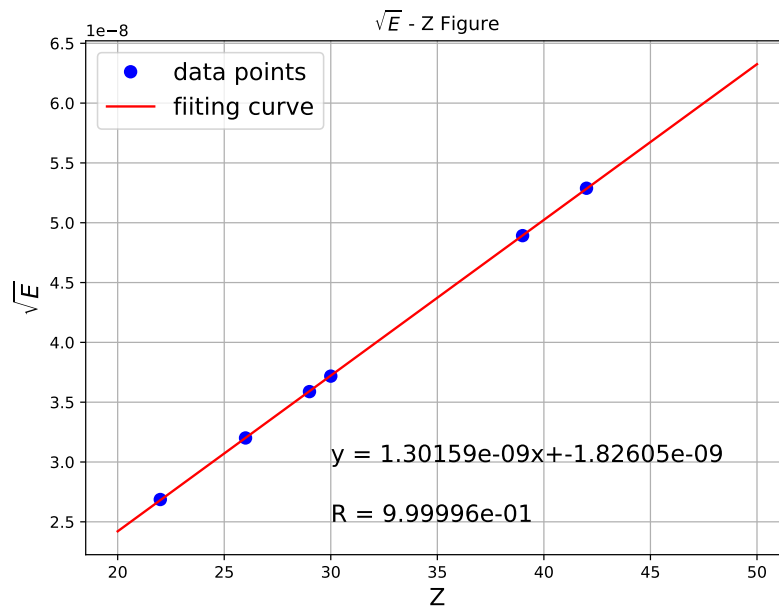


图 9: Moseley 图

$$\sqrt{E} = 1.30159 \times 10^{-9} Z - 1.82605 \times 10^{-8} \quad (8)$$

根据斜率  $k=1.30159 \times 10^{-9}$  和截距  $b=k\sigma=1.82605 \times 10^{-8}$ ，可以推出里德堡常量和屏蔽常数分别为：

$$R = \frac{4k^2}{3hc} \approx 1.1364 \times 10^7 \quad (9)$$

$$\sigma = \frac{b}{k} \approx 1.6069 \times 10^{-15} \quad (10)$$

理论上，有了这两个关系式，我们就可以用 X 荧光分析仪进行样品分析。

#### 4. 测量未知材料样品

我们选取了一个 25 美分的硬币和 1 元人民币硬币进行测试，其测量道址分别为：200，186。

代入公式 (6) 和 (8)，可以推出它们的材料结果如表 (3)：

表 3: 检测未知样品

样品	道址	Z	int(Z)	推测元素
25 美分硬币	200	28.7	29	Cu
	80	19.1	19	K
1 元硬币	186	27.8	28	Ni
	77	18.8	19	K

从表 (3) 中可以看出，两枚硬币的主要金属成分分别为 Cu 和 Ni，经上网查询，确实如此。但是还检测到了 K 元素，我们并不清楚其产生原因。猜测可能是硬币受到环境中的 K 元素污染导致。

## 7 误差分析

## 8 思考题

8.1 测量样品与标准样品计数率相差很大，对测量有何影响？

8.2 液体样品可以用 X 荧光分析测其成分吗？用何方法，要注意什么？

## 参考文献

[1] 黄润生. 近代物理实验. 南京大学出版社, 2 edition, 2008.