

## 实验6 能量色散 X 射线荧光分析

### 实验目的

- 1、了解荧光分析原理；
- 2、了解 Si-PIN X 射线能谱仪的工作原理、基本性能及使用方法；
- 3、利用 X 射线荧光分析作样品成分的定性分析。

### 实验内容

1. 用  $^{241}\text{Am}$   $\alpha$  源激发出来的 Cu 的 KX 射线测量 Si-PIN 谱仪的性能，调整谱仪至最佳工作状态；
2. 利用可变能量 X 射线源对谱仪进行能量刻度，调整谱仪至合适的工作范围；
3. 对 X 射线谱进行谱分析；
4. 对不同国家硬币的成分进行定性分析。

### 实验原理

荧光分析是近年来在科研及生产中进行物质成分的定性和定量分析的有力工具，它具有分析速度快、不破坏分析样品、灵敏度高、一次可分析多种成分等优点，因此在工业、医学、地址、考古、公安侦察等方面得到了广泛的应用。

#### 1. 特征 X 射线

原子物理中有关原子结构的量子理论中指出：

- (1) 原子只能存在一些不连续的稳定状态，这些状态各有一定的能量  $E_1, E_2, \dots$
- (2) 原子从一个能量为  $E_n$  的稳定状态过渡到另一稳定状态  $E_m$  时，它发射单色辐射  $h\nu=E_n-E_m$ 。

根据电子的壳层理论，电子状态是由主量子数  $n$  及  $l, m, m_l$  这四个量子数决定的，在原子中具有相同  $n$  量子数的电子构成一个壳层，当  $n=1$  称为 K 壳层， $n=2$  称为 L 壳层， $n=3$  称为 M 壳层…，每个壳层内电子总数为  $2n^2$ ，相应各壳层中的电子称为 K 电子、L 电子…，在一个壳层中由于  $l$  不同又分为  $n$  个不同的次壳层，对  $l=1, 2, 3, \dots$ ，称之为 s、p、d、f、…支壳层，见图 1。

特征 X 射线是由于原子内层电子的跃迁，而内层电子是填满的，因此要有跃迁，必须内层能级上有空位，如果用外来的入射粒子（例如加速器上产生的质子或  $\alpha$  粒子，扫描电子显微镜的电子束、X 光、放射源等）去轰击原子，使原子的内层电子获得足够的能量而脱出电子，这时核外电子轨道上出现了空位，根据电子能量总是处于最低态的原理，处于能量较高轨道上的电子就会自动地向这空位跃迁，在这跃迁的过程中按一定的频率放出光电子束，这种光电子所具有的能量即为两个能级的能量之差  $E=E_{\text{始态}}-E_{\text{末态}}$ ，这个能量一般为 keV 量级，属 X 光波级，故称为 X 光，不同的元素，X 射线都具有特定的能量，故称之为元素的特征 X 射线。

特征 X 射线是属于内层电子的跃迁，它须符合跃迁的选择定则： $\Delta l=\pm 1$ ； $\Delta j=\pm 1, 0$ 。一般把跃迁向 K 层时发出的 X 射线叫做 K 线，跃向 L 层时发出的 X 射线叫做 L 线，如此类推下去，还有 M 线、N 线…。为区分是哪个壳层跃迁来的电子，以及按特征线的强度排列起来又分别加上脚标  $\alpha, \beta, \gamma$  等以资区别，见图 1。

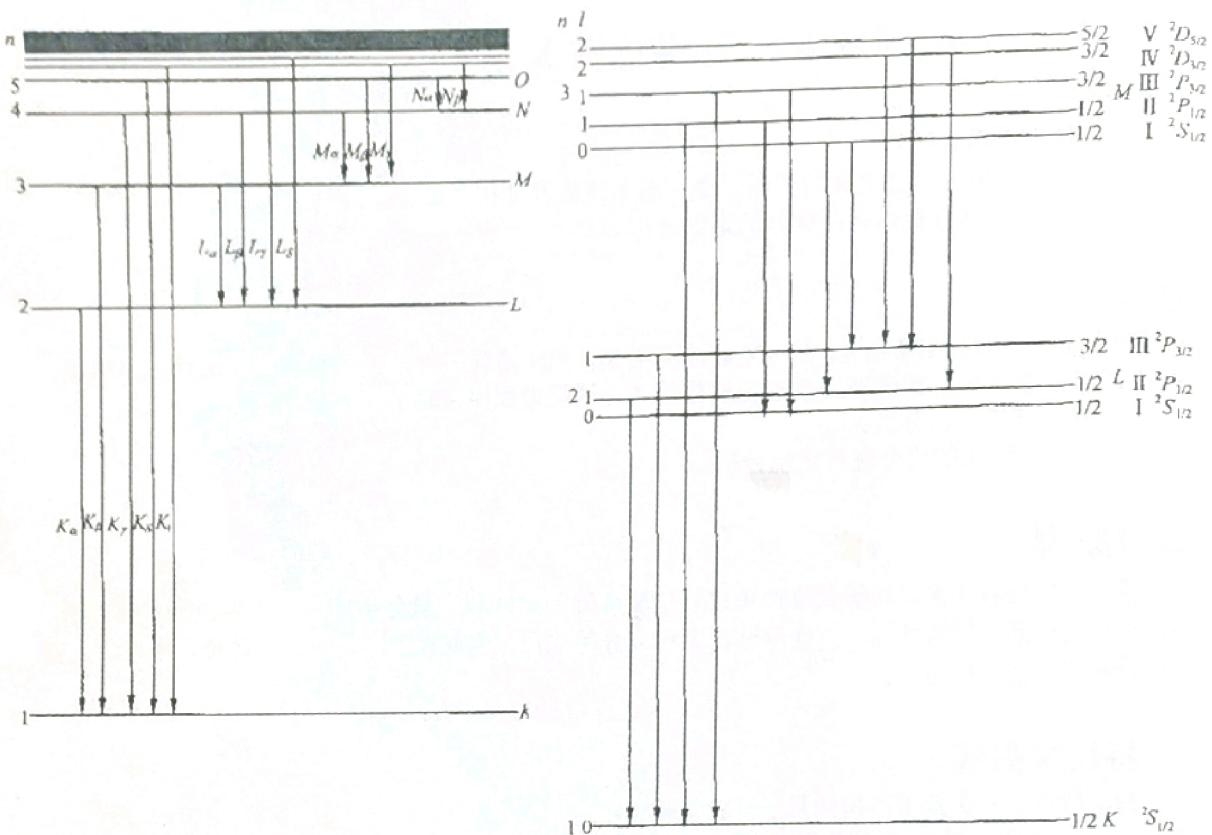


图 1 产生 X 射线的能级示意图

不同元素的不同壳层间跃迁发出的特征 X 线的能量可见核素手册，这里举出几种常用元素的特征 X 射线的能量值，见表 1。

表 1 几种常用元素的特征 X 射线能量值

Table I-2. Energies of x-ray emission lines (continued)

Element	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$	$L\alpha_1$	$L\alpha_2$	$L\beta_1$
22 Ti	4,510.84	4,504.86	4,931.81	452.2	452.2	458.4
23 V	4,952.20	4,944.64	5,427.29	511.3	511.3	519.2
24 Cr	5,414.72	5,405.509	5,946.71	572.8	572.8	582.8
25 Mn	5,898.75	5,887.65	6,490.45	637.4	637.4	648.8
26 Fe	6,403.84	6,390.84	7,057.98	705.0	705.0	718.5
27 Co	6,930.32	6,915.30	7,649.43	776.2	776.2	791.4
28 Ni	7,478.15	7,460.89	8,264.66	851.5	851.5	868.8
29 Cu	8,047.78	8,027.83	8,905.29	929.7	929.7	949.8
30 Zn	8,638.86	8,615.78	9,572.0	1,011.7	1,011.7	1,034.7
31 Ga	9,251.74	9,224.82	10,264.2	1,097.92	1,097.92	1,124.8
32 Ge	9,886.42	9,855.32	10,982.1	1,188.00	1,188.00	1,218.5
33 As	10,543.72	10,507.99	11,726.2	1,282.0	1,282.0	1,317.0
34 Se	11,222.4	11,181.4	12,495.9	1,379.10	1,379.10	1,419.23
35 Br	11,924.2	11,877.6	13,291.4	1,480.43	1,480.43	1,525.90
36 Kr	12,649	12,598	14,112	1,586.0	1,586.0	1,636.6
37 Rb	13,395.3	13,335.8	14,961.3	1,694.13	1,692.56	1,752.17
38 Sr	14,165	14,097.9	15,835.7	1,806.56	1,804.74	1,871.72
39 Y	14,958.4	14,882.9	16,737.8	1,922.56	1,920.47	1,995.84
40 Zr	15,775.1	15,690.9	17,667.8	2,042.36	2,039.9	2,124.4

41	Nb	16,615.1	16,521.0	18,622.5	2,165.89	2,163.0	2,257.4
2	42 Mo	17,479.34	17,374.3	19,608.3	2,293.16	2,289.85	2,394.81
43	Tc	18,367.1	18,250.8	20,619	2,424	2,420	2,538
44	Ru	19,279.2	19,150.4	21,656.8	2,558.55	2,554.31	2,683.23
45	Rh	20,216.1	20,073.7	22,723.6	2,696.74	2,692.05	2,834.41
46	Pd	21,177.1	21,020.1	23,818.7	2,838.61	2,833.29	2,990.22
3	47 Ag	22,162.92	21,990.3	24,942.4	2,984.31	2,978.21	3,150.94
48	Cd	23,173.6	22,984.1	26,095.5	3,133.73	3,126.91	3,316.57
49	In	24,209.7	24,002.0	27,275.9	3,286.94	3,279.29	3,487.21
50	Sn	25,271.3	25,044.0	28,486.0	3,443.98	3,435.42	3,662.80
51	Sb	26,359.1	26,110.8	29,725.6	3,604.72	3,595.32	3,843.57
52	Tc	27,472.3	27,201.7	30,995.7	3,769.33	3,758.8	4,029.58
53	I	28,612.0	28,317.2	32,294.7	3,937.65	3,926.04	4,220.72
54	Xe	29,779	29,458	33,624	4,109.9	—	—
55	Cs	30,972.8	30,625.1	34,986.9	4,286.5	4,272.2	4,619.8
4	56 Ba	32,193.6	31,817.1	36,378.2	4,466.26	4,450.90	4,827.53
57	La	33,441.8	33,034.1	37,801.0	4,650.97	4,634.23	5,042.1
58	Ce	34,719.7	34,278.9	39,257.3	4,840.2	4,823.0	5,262.2
59	Pr	36,026.3	35,550.2	40,748.2	5,033.7	5,013.5	5,488.9
60	Nd	37,361.0	36,847.4	42,271.3	5,230.4	5,207.7	5,721.6
61	Pm	38,724.7	38,171.2	43,826	5,432.5	5,407.8	5,961
62	Sm	40,118.1	39,522.4	45,413	5,636.1	5,609.0	6,205.1

一般特征 X 射线能量范围从几个 keV 到几十 keV 之间，它等于两个壳层中电子结合能之差，例如  $\hbar\nu=B_K-B_L$ ， $B_K$  和  $B_L$  为第 K 层和第 L 层电子的结合能。

由莫塞莱定律可知，特征 X 射线能量与元素的原子序数之间有一定的关系：

$$h\nu = R_y \times Z^2 \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

式中  $R_y$  是以能量为单位的里德堡常数，可算得  $R_y=13.6\text{ eV}$ ， $n_1$ 、 $n_2$  是跃迁壳层电子始态终态所处的主量子数，所以对于不同元素，其发射的特征 X 射线的频率是不同的。因此测定样品中发出的特征 X 射线的能量就可用来区分不同的元素，这就是用荧光分析作样品成分定性分析的原理。

## 2. 能量色散 X 射线荧光分析仪

能量色散荧光分析装置包括激发源、高分辨率的 X 射线能谱仪系统：

### (1) 激发源：

在能量色散 X 射线荧光分析中最常用的激发源是小型低功率 X 射线管，使用连续谱激发可以同时激发样品中的多种元素，而多元素的同时测定正是能量色散 X 射线荧光分析的特点，另外亦可采用放射性同位素源作为激发源，这在要求仪器体积小、重量轻又便于携带的场合下是很有意义的。

本实验配备了小型 X 射线发生器和  $^{241}\text{Am}$  放射源（衰变纲图见附录）两种激发源，可变能量 X 射线源（利用  $10\text{ mCi}$  的  $^{241}\text{Am}$  放射源放出的  $\alpha$  粒子激发六种金属片，退激过程放出各种元素的特征 X 射线）用于系统的能量刻度，小型 X 射线发生器用于激发真假 1 元硬币的 X 射线荧光。

本实验采用的 Mini-X 射线源为 AMPTEK 公司的产品，见图 2。电源参数为  $50\text{ kV}/80\mu\text{A}$ ，配有金靶或银靶，X 射线出射口装有 Be 窗。

### (2) X 射线能谱仪：

X 射线荧光分析方法能否进行定量分析，这主要取决于谱仪能否将各种元素的谱分解成各个独立的成分并分别测定其强度。

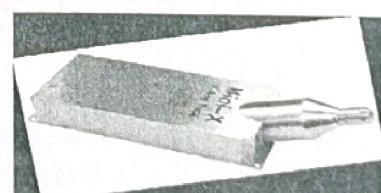


图 2 Mini-X 射线发生器照片

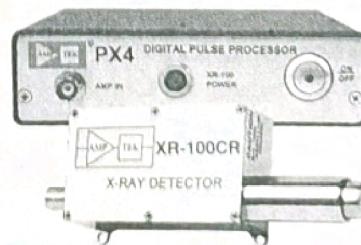


图 3 Si-PIN X 射线能谱仪照片

度，因此要求能量色散谱仪的分辨率足够高。为了达到高的分辨率，通常采用液氮制冷的 Si(Li) 探测器。近年来随着平面工艺的进步，研制成功的 PIN 型光敏二极管，采用半导体制冷就可以达到很高的分辨率，使得研制小型化的 X 射线谱仪成为可能。AMPTEK 公司的 X 射线能谱仪就由于其独特的设计和可靠性，成功地应用到火星表面的岩石和土壤的 X 射线荧光分析。我们在本实验中采用的 X 射线能谱仪系统就是 AMPTEK 公司的产品，能谱仪由 XR-100CR 型号的 Si-PIN 光敏二极管、PX4 数据处理及电源单元和电脑组成，见图 3。

#### ● Si-PIN 光敏二极管：

XR-100CR 是一个新型高效的 X 射线探测器、前置放大器系统，采用半导体致冷产生 Si-PIN 光电二极管工作时需要的低温。前置放大器中的输入级 FET 和一个新颖的反馈电路亦工作在两级半导体制冷产生的大约 -55°C 的环境下，一个内部温度传感器对温度进行监测。探测器安装在一个避光、真空密封的 TO-8 封装内，利用薄铍窗来实现对软 X 射线的探测，见图 4。

当 X 射线入射到探测器上时，根据入射 X 射线能量不同，能量损失可以通过光电效应或康普顿散射。对于低能的  $\gamma$  射线和 X 射线产生光电吸收的几率是很高的。探测器能够探测到光子的几率与探测器的厚度有关。详见后面的探测效率曲线，图 6。在硅半导体探测器中，X 射线与硅原子相互作用时每损失 3.62eV 的能量就产生一个电子空穴对。为了收集电子空穴对，通常根据 Si-PIN 探测器的厚度加 100—200V 的偏置电压。探测器高效率地将 X 射线光子能量转换为电荷并收集后，电荷前置放大器将探测器内产生的电荷转换为正比于 X 射线光子的输出脉冲，此输出为一个阶跃信号，后面的信号处理系统对该信号处理并转换为数字从而被计算机采集和处理。与通常的光反馈前置放大器不同的是，在 Si-PIN 探测器中是通过探测器体电容向输入级 FET 注入精确电量的脉冲来实现复位的。

XR-100CR 探测器对于 5.9keV X 射线的分辨率可达 149eV，打破了先前只能由昂贵的液氮制冷半导体探测器才能达到的水平。因此，Si-PIN 探测器在 X 射线能谱研究、X 射线荧光分析、质子束荧光分析等多个领域，甚至艺术领域，得到了广泛的应用。

下面给出 Si-PIN 能谱仪的主要性能：

#### (a) 能量分辨和线性：

Si-PIN 能谱仪的能量分辨率通常以  $^{55}\text{Mn}$  的  $K_{\alpha}$  线 (5.8keV) 的半宽度来表示，见图 5，为了说明峰形分布的好坏，有的还给出 FWTM 值。

对于性能良好的 Si-PIN 能谱仪系统，它的谱线展宽主要由电离统计涨落展宽  $\Delta_1$  和电子学噪声展宽  $\Delta_2$  两种因素产生，总的谱线展宽为：

$$\Delta = \sqrt{(\Delta_1)^2 + (\Delta_2)^2}$$

其中  $\Delta_1 = 2.35(\omega EF)^{1/2}$ ， $\omega$  是硅材料中产生一对载流子平均消耗的能量， $\omega = 3.72\text{eV}$  (-55°C) [1]； $F \approx 0.12$ ，称为法诺因子； $E$  是入射 X 射线的能量，对于 5.89keV 的 X 射线， $\Delta_1 = 120\text{eV}$ ，如果就目前  $\Delta_2$  能达到较高的指标 70eV 而言，Si-PIN 谱仪最好的指标约为 140eV，为了降低电子学噪声水平，前放输入级 FET 置于低温环境中，并使用新颖的反馈技术。

Si-PIN 探测器的能量线性是相当好的，在一定温度下硅中每产生一对载流子消耗的能量  $\omega$  与射线种类和能量的关系不大，而且探测器是平面结构，灵敏区中电场分布比较均匀，当电场足够大时，能保证载流子充分地被收集。

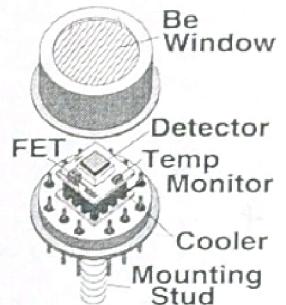


图 4 Si-PIN 光敏二极管

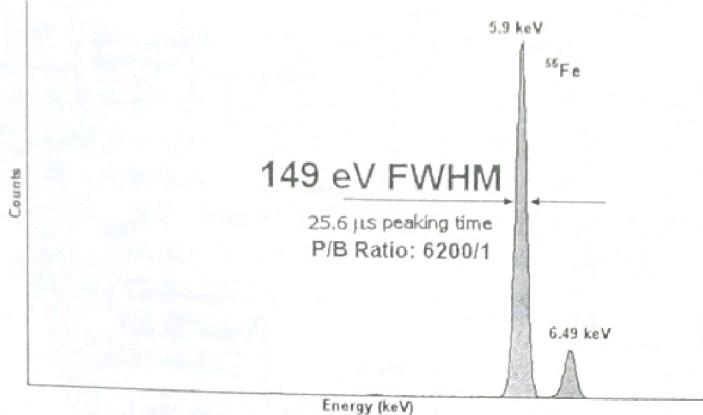


图 5  $6 \text{ mm}^2/500 \mu\text{m}$  Si-PIN 探测器对  $^{55}\text{Fe}$  放射源的测量谱

### (b) 探测效率:

在 Si-PIN 探测器中，探测 X 射线主要基于光电效应过程，通常以 X 射线谱的全能峰总计数与放射源发射的相应的光子数之比来表示 Si-PIN 的探测效率，亦称峰效率，图 6 是理论计算的 Si-PIN 探测器的效率，在 3-20keV 范围内的探测效率接近 100%，低能端效率的降低，主要是铍窗的吸收效应；高能端效率的降低是由于随着 X 射线能量的增高，光电效应截面下降，以及灵敏层厚度不够，有可能部分光子穿透出去的结果。实际应用中 Si-PIN 谱仪的探测效率，必须通过实验来确定。

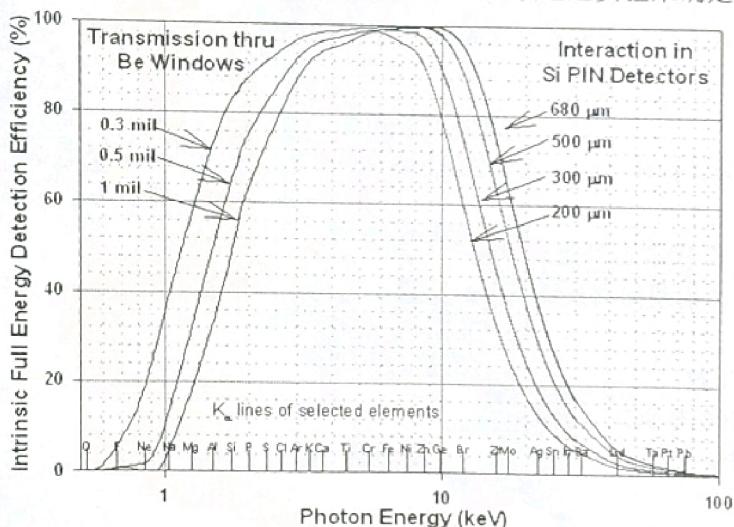


图 6 XR-100CR 探测器固有探测效率(入射到探测器表面并通过光电效应把能量沉积在探测器里的几率)

本实验采用的美国 AMPTEK 公司生产的 X 射线能谱仪系统，具有良好的能量分辨率与能量线性，探测器的面积为  $6\text{ mm}^2$ ，探测器厚度为  $500\mu\text{m}$ ，铍窗厚度为  $25\mu\text{m}$ 。由于铍窗很薄，使用中必须非常小心保护好铍窗。

### ● 数据处理系统:

通常情况下，探测器输出的脉冲经过放大器的进一步放大和成形后，输入到一个多道脉冲幅度分析器中累积，被累积的谱可在计算机的屏幕上显示，也可以被计算机存储起来并采用各种方法加以处理。

本实验中采用 AMPTEK 公司的 PX4 来完成脉冲处理，从而把探测器和计算机连接起来。它除了提供探测器正常工作所需的各种电源外，还包含了一个高性能的成形放大器和多道脉冲幅度分析器。脉冲处理技术和多道采用该公司的数字处理器 DP4。与传统的模拟脉冲处理技术相比，有几点优势：能量分辨更高、降低弹道亏损、允许的输入计数率范围更高、堆积判弃功能更好、稳定性进一步提高，而且能够在更宽的范围内调节成形时间。PX4 通过 USB 接口与计算机相连。图 7 是整个能谱仪系统的方框图。

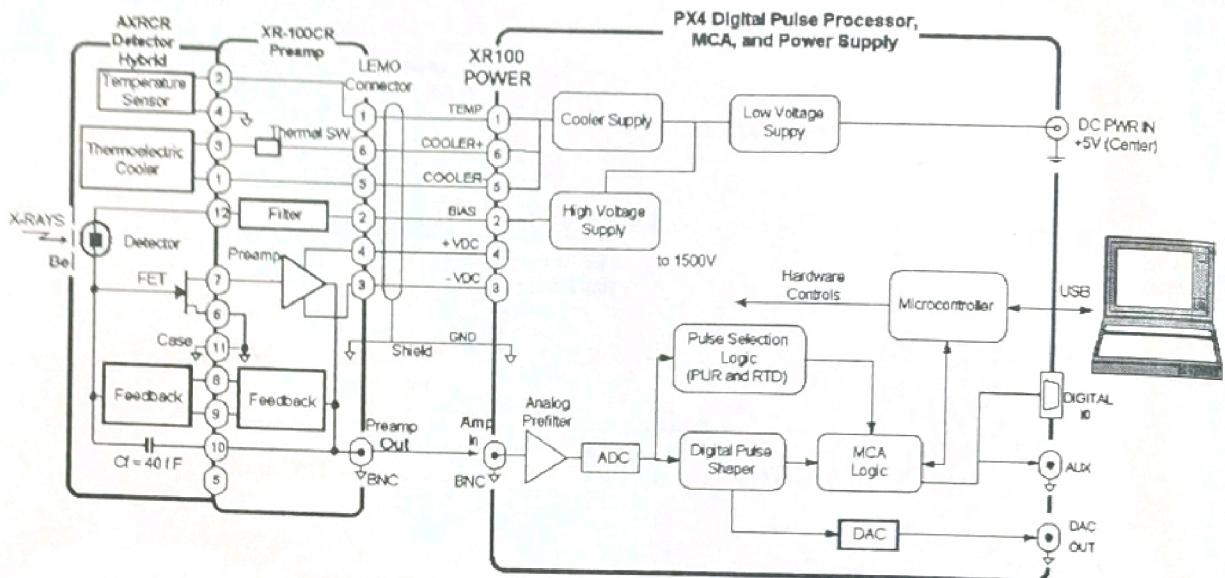


图 7 探测器、脉冲处理单元和电脑的连接方框图

通常能量色散 X 荧光谱仪采用一个软件包，可实现能谱的显示和识别（如能量、谱线、元素种类、积分和净计数等）、谱处理（如谱平滑、剥谱等）、定性分析以及根据操作者选择的方式定量分析来处理数据。

## 实验装置

$^{241}\text{Am}$  激发 X 射线源，1 个；

X 射线发生器，1 台；

XR-100CR 探测器和 PX4 脉冲处理单元一套，见图 2

（或 X-123 一体化 X 射线探测系统一个，见图 8）；

PC 机，1 台；

真假 1 元硬币，各 1 枚；

双踪示波器，TDS1001B-SC，1 台；

X 射线屏蔽罩，1 个。

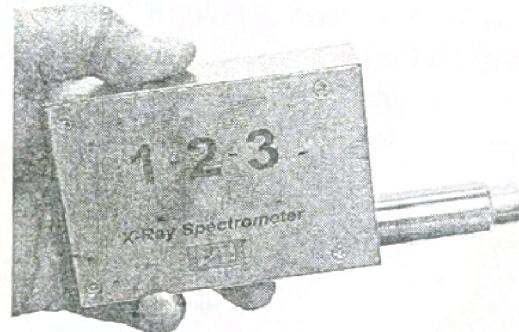


图 8 一体化 X 射线探测系统 X-123

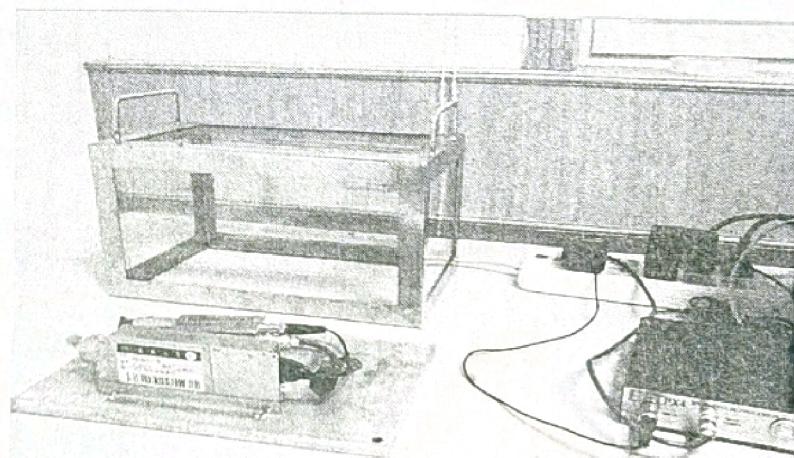


图 9 实验设备照片

## 实验步骤

1. 用可变能量 X 射线源（由  $^{241}\text{Am}$   $\alpha$  源激发各种金属材料发出特征 X 射线）的 Cu K 壳层 X 射线，测试谱仪的性能指标：

- (1) 连接好线缆，开启计算机，打开设备电源，运行控制和数据采集程序 ADMCA；
- (2) 调入参数文件（根据信号处理单元的型号和探测器尺寸选择相应参数文件），记录设备出厂时的默认工作参数（探测器偏压、探测器工作温度、成形时间、放大倍数等），放好放射源；
- (3) 选择合适的放大倍数，测量 Cu K 壳层 X 射线脉冲幅度分布谱，确定谱仪的相对能量分辨率。
- (4) 保持探测器温度、探测器偏压和放大倍数不变，改变成形时间，测量  $0.8\mu\text{s}$ 、 $2.4\mu\text{s}$ 、 $4.0\mu\text{s}$ 、 $5.6\mu\text{s}$ 、 $8.0\mu\text{s}$ 、 $11.2\mu\text{s}$ 、 $16.0\mu\text{s}$ 、 $22.4\mu\text{s}$ 、 $32.0\mu\text{s}$ 、 $44.8\mu\text{s}$ 、 $64.0\mu\text{s}$ 、 $89.6\mu\text{s}$ 、 $102.4\mu\text{s}$  的 13 个 Cu 的 X 射线谱。画出分辨率随成形时间的变化曲线，给出高能量分辨测量时成形时间的选择范围，并分析为何厂家的推荐值为  $25.6\mu\text{s}$ （能不能选择  $100\mu\text{s}$ ）。

2. 对系统进行能量刻度。选择合适的成形时间和主放大器放大倍数，使用可变能量 X 射线源（由  $^{241}\text{Am}$  激发 Cu、Rb、Mo、Ag、Ba、Tb）的六种样品的谱线，对谱仪进行能量刻度；

以上每个谱的测量时间可选为 2-5 分钟，由于放射源较弱，测得的幅度谱统计误差较大，利用数据获取软件直接读出谱线峰位和半高宽的误差较大，因此该实验的数据处理采用数据处理软件 origin 进行。有兴趣的同学可以对 ADMCA 直接读出的半高宽和经过 Origin 对谱线峰进行高斯拟合后给出的半高宽进行比较。

3. 用 X 射线发生器产生的 X 射线，激发硬币的 X 射线荧光谱线并进行测量，对其成分进行鉴定；

4. 利用 Origin 数据处理软件，对数据进行处理：

- (1) 画出 2 中各测量谱，用谱线拟合确定主要谱线的峰位；
- (2) 利用表 1 中的特征 X 射线能量值和 (1) 中所得峰位，用最小二乘法拟和求出能量刻度方程，并检查谱仪的能量线性；
- (3) 利用能量刻度公式，将 3 中测量谱的横坐标刻度为能量，用谱线拟合确定主要谱线峰位对应能量，与表 1 中的特征 X 射线能量值相比较，确定该样品为何种元素，并确定各谱线所对应的线系。

[1] 半导体核粒子探测器和电路。G. 迪恩利 等著。原子能出版社，1981 年。

## 预习思考题：

1. 能量分辨率的定义是怎样的？如何确定 X 射线能谱的能量分辨率？
2. 能谱测量系统的成形时间通常应该怎样选择？
3. 采用一系列能量的 X 射线进行能量刻度时，应该如何选择放大倍数？
4. 数据处理软件 origin 高斯拟合后峰的半高宽的定义是怎样的？
5. 如何根据 X 射线能谱确定样品的成分？

## 注意事项：

1. 避免放射源射线出口正对任何人员，将放射源放入盒子中时将射线出口朝下；
2. 实验过程中注意探测器散热，请将探测器放在铝板上；
3. 为了提高探测器效率，放好放射源后，探测窗对准放射源射线出口；
4. 为了保护探头前铍窗，不要取下探头的盖子（实验中 X 射线能量足够高，盖子不会使 X 射线强度衰减很多）；
5. 打开 X 射线发射器出束之前，必须放好 X 射线屏蔽罩。此罩为铅玻璃制品，很重，搬动时注意安全。
6. 注意改变成形时间后，应利用软件自动调整 slow/fast threshold 来去除幅度谱低端噪声的影响。