

南京大学物理学院
近代物理实验

近代物理实验
X 荧光分析
实验报告

姓名	杨峻
学号	111120174
院系 班级	物理学院 5 班
报告日期	2014 年 4 月 30 日

§1 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. 运用莫塞莱定律，从实验中推出屏蔽常数。
3. 研究对多道分析器的定标，以及利用 X 荧光分析测量未知样品成分及相对含量的方法。

§2 实验原理

以一定能量的光子、电子、质子、 α 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，同时一定几率发射特征 X 射线。 $L \rightarrow K$ 产生的 X 射线叫 K_{α} 系，L 层有三个子壳层，允许跃迁使 K_{α} 系有两条谱线 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 。 $M \rightarrow K$ 产生的 X 射线叫 K_{β} 系，M 层有五个子壳层，允许跃迁使 K_{β} 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。

X 荧光分析中激发 X 射线的方式一般有三种：

1. 用质子、 α 粒子或其他离子激发；
2. 用电子激发；
3. 用 X 射线或低能 γ 射线激发。

轻便型仪器常用放射性同位素和 X 光管作激发源。

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 产生 X 射线的。

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。

本次实验使用的是用正比计数管作探测器的 X 荧光分析系统，如图 1 所示。为防止探测系统中脉冲叠加，除适合选择放射源强度外，前置放大器和主放大器要有抗堆积措施。激发源为 X 光管，样品被激发出的特征 X 射线，由探测器进行检测。按入射光子的能量高低转换成相应幅度的电脉冲输出，这些电脉冲经过放大、成形等信号处理过程后，将其幅度变换成数字量进行技术分类，并输出到显示器上。

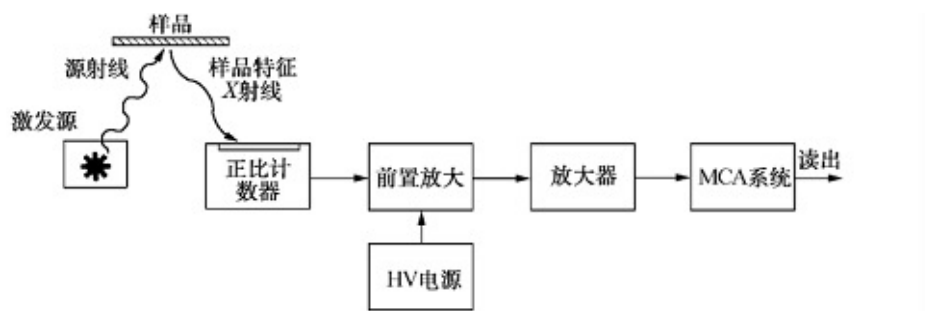


Figure 1: XIX 装置示意图

§3 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。实验中未采用，略过。
 - (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，峰不重迭的元素，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
2. 样品测量 X 荧光分析可以同时测出样品中所含元素种类和各元素绝对或相对含量。所含元素种类可以由测出的特征 X 射线能量与已知的各元素特征 X 射线能量值相对照识别出来。元素绝对含量可由下式计算：

$$W = \frac{N_i A}{n_0 \sigma_i \epsilon_i T N_0 \frac{\Omega}{4\pi}} \quad (1)$$

其中 N_i 为所测元素的一个特征峰计数（扣除本底后的峰面积）， A 为该元素的原子量， n_0 为入射粒子数， σ_i 为特征 X 射线产生截面， i 表示 KX 射线或 LX 射线，

ϵ_i 为探测该特征峰处的效率、 T 为该特征 X 射线在样品中的透射率，对薄样品近似为 1。 N_0 为阿伏伽德罗常数， Ω 为探测器对样品所张立体角。样品中 A、B 两种元素的含量比可由下式计算：

$$\frac{W^A}{W^B} = \frac{N_i^A A^A \sigma_j^B \epsilon_j^B}{N_j^B A^B \sigma_i^A \epsilon_i^A} \quad (2)$$

样品中元素的含量亦可以根据前述标准样品测得的定标曲线，用同样测试时间比较测出。对峰重叠的谱，需要用曲线（常用高斯线）拟合法，算出峰面积 $N_i N_j$ 。

3. 验证莫塞莱定律 1913 年莫塞莱 (H.G.J.Moseley) 发现元素的特征 X 射线频率 ν 与原子序数 Z 有下列关系：

$$\sqrt{\nu} = AZ - B \quad (3)$$

式中 A、B 是常数；对一定范围内的元素，A、B 不随 Z 改变。用数种纯金属样品，测出它们的特征 X 射线能量验证上述关系。

§4 数据处理

1. 标定 X 荧光分析仪的能量

Table 1: 样品能谱峰值对应的道址

	Pb		Cu	Zn	Fe	Mo	Y
道址	209	251	152	167	121	349	300
能量	10.5515	12.6137	8.04778	8.63886	6.40384	17.47934	14.9584

在确定具体的线系及其对应的能谱的时候有几个注意点，首先时确定样品铅的特征能量，由于激发的电子能量为 30KeV，所以排除了铅的 K 线系。实验测得峰 1 和峰 2 的面积比值为 80% 左右，查阅数据手册可知为 $L_{\alpha 1}, L_{\beta 1}$ 。

Fe 的线系为 $K_{\alpha 1}$ ，Zn 的线系为 $K_{\alpha 1}$ ，Cu 的线系为 $K_{\alpha 1}$ ，Mo 的线系为 $K_{\alpha 1}$ 。

根据上面的实验数据做出的曲线如下：

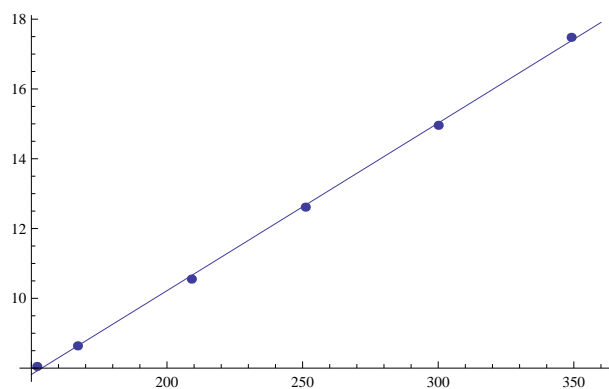


Figure 2: 样品能谱峰值对应的道址关系图

设道址数为 n ，对应的能谱峰值为 E ，由上图做出的拟合关系曲线为

$$E = 0.611541 + 0.0480391n$$

2. 莫塞来定律 $E \propto \nu$ 所以根据莫塞来定律有 $\sqrt{E} = CZ - D$ ，下面的表格只包含各种样品的 K 线系。

Table 2: 莫塞来定律

	Cu	Zn	Fe	Mo	Y
元素序号 Z	29	30	26	42	39
\sqrt{E}	2.8369	2.9392	2.5306	4.1808	3.8676

做出拟合曲线

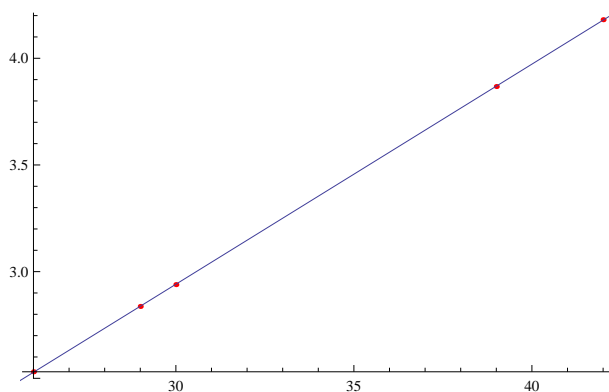


Figure 3: 样品能谱峰值对应的道址关系图

拟合的函数为 $\sqrt{E} = -0.153797 + 0.103157 \cdot Z$

3. 区分 Y_2O_3 和 TiO_2 两个样品

- 样品一道址 300。把峰值带入到拟合的方程，得到 $E = 15.023271$ ，再带入莫塞来定律，计算出原子序数为 39.06，所以可以判断出样品一中含有元素 Mo。
- 样品二样品二在进行 X 荧光分析实验的时候并没有出现明显的峰，可能的原因如下：
 - Ti 的原子序数为 22，根据计算出现峰值的道址 80，并不在量程范围内，所以屏幕上没有测到相应的峰值。
 - 样品中的 Ti 含量过少，峰值出现的并不明显。

4. 鉴定日常生活用品中所含的元素用一元硬币进行测量，测得的道址为 141。根据前面拟合的公式可以计算出相应的能量为 7.38505keV。使用莫塞来公式计算出原子序数为 28。查找元素周期表可以知道一元硬币中含有镍 (Ni)。

§5 思考题

1. 测量样品与标准样品计数率相差很大，对测量有何影响？

测量样品与标准样品计数率相差很大对实验没有影响。因为无论是定标还是样品中成分测量都是关于多道分析仪道址与能量的关系，与计数率无关。只有在未知未知样品中不同元素相对含量的计算中才用到计数率，但与标准样品中计数率无关

2. 液体样品如何用 X 荧光分析测其成分？用何方法？要注意什么？

首先测定容器的成分，记录特征峰的位置。然后测量盛有液体的容器的谱。将两者进行比较即可确定液体的成分。需要注意的是：容器对 X 射线的吸收和散射应尽量小，这样才能得到待测液体明显的特征峰。