

全反射X射线 荧光分析

[德] 赖因霍尔德·克洛肯凯帕 著

原子能出版社

全反射 X 射线荧光分析

[德] 赖因霍尔德·克洛肯凯帕 著

王晓红 王毅民 王永奉 译
王毅民 李国会 吕维纯 审校

原子能出版社

图书在版编目(CIP)数据

全反射 X 射线荧光分析/(德) 赖因霍尔德·克洛肯凯帕著;

王晓红,王毅民,王永奉译. —北京:原子能出版社,2002.12

ISBN 7-5022-2678-8

I. 全… II. ①王…②王…③王…④王… III. X 射线荧光光谱法: 荧光分析 IV. 0657.34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 063542 号

Original English language title: Total-reflection X-ray fluorescence analysis/R. Klockenkämper

Copyright © 1997 by John Wiley & Sons, Inc.

内容简介

本书全面总结了全反射 X 射线荧光(TXRF)自 1971 年出现,1980 年第一台商品仪器问世以来,在理论、仪器和应用方面的进展,系统而详细地阐述了 TXRF 的原理、仪器装置和多方面的独特性能,特别着重其在各学科领域的应用并与其他原子光谱学方法作了多方面的对比。

本书是 TXRF 领域的第一部专著,可读性强,应用性也很强,是从事 TXRF 分析研究与应用人员的必读教科书,对其他分析人员和相关专业的研究者也是一本非常有价值的参考书。

原子能出版社出版 发行

责任编辑:谭 俊

社址:北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码:100037

河北省保定市印刷厂印刷 新华书店经销

开本:850×1168mm 1/32 印张:7.875 字数:212 千字

2002 年 12 月北京第 1 版 2002 年 12 月北京第 1 次印刷

印数:1—600

定价:28.00 元

译者的话

X射线荧光光谱技术经过半个世纪的应用与发展,已成为当今物质主、次和许多痕量组分高精度、高自动化的多元素分析技术。在现代科学的推动下,近20年来X射线光谱技术这棵常青树又长出两个新枝:一是以扫描核探针(SNM)和同步辐射X射线探针(SRXRM)为主的微区痕量元素分析及元素微区分布特征研究手段;二是全反射X射线荧光(TXRF)这种对极微量样品的超痕量分析技术。在王毅民研究员的建议与支持下,我们翻译了德国X射线光谱专家赖因霍尔德·克洛肯凯帕(Reinhold Klockenkämper)教授著的“Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis”一书。

在本书出版过程中,原子能出版社原副总编乐俊楚研究员、“岩矿测试”原主编邵济馨研究员给予了大力支持与帮助,在此表示衷心感谢。

由于译者水平所限,而且这又是该领域的第一本中文书,定有不妥乃至错误之处,敬请读者指正。

译者

2002年4月

中文版序

在当今众多的元素分析技术中,X射线荧光(XRF)技术是一种应用较早(20世纪40年代)、且至今仍在广泛应用的多元素分析技术。在其应用之初就像一把利剑解决了化学性质极为相似、困扰了分析化学家多年的矿石中 Nb 和 Ta, Zr 和 Hf 及单个稀土元素(REE)的测定问题;接着又在20世纪60至80年代解决了地质与无机材料分析中工作量最大、最繁重、最耗时的主、次量组分快速全分析的难题;在80、90年代大规模地球化学勘查和国际地球化学填图样品的多元素分析中,XRF又成为其最快速、最经济的主导方法,为高精度、海量地球化学数据的获取作出令地球化学和分析化学家瞩目的贡献。

但应该指出,与现代的其他多元素分析技术电感耦合等离子体光谱(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)和仪器中子活化分析(INAA)相比,XRF最明显的缺陷是灵敏度低、取样量大。然而,全反射X射线荧光(TXRF)的出现却使它一跃而又成了当今灵敏度高、取样量又小的微量(样品)和痕量、超痕量(元素)分析方法。从而又一次引起分析化学家对XRF技术的广泛注目。

Klockenkämper 教授的“Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis”一书全面总结了TXRF自1971年出现,1980年第一台商品仪器问世以来,在理论、仪器和应用方面的进展,系统而详细地阐述了TXRF的原理、仪器装置和多方面的独特性能,特别着重其在各学科领域的应用并与其他原子光谱学方法作了多方面的对比。该书是TXRF领域的第一部专著,可读性强,实用性也很强,是从事TXRF分析研究与应用人员的必读教科书,对其他分析人员和相关专业的研究者也是一本颇有价值的参考书。

Klockenkämper 教授是位资深光谱化学及应用专家,在 X 射线光谱分析领域有 30 多年的研究经历,特别是在元素微区分布研究和表面分析方面有很深造诣,并在 TXRF 领域作出重要贡献。

X 射线光谱学方法于 20 世纪 50 年代末引入我国,80 年代后得到迅速发展和广泛应用,目前已成为无机材料主、次和许多痕量组分(元素)最普遍、最重要的分析方法。TXRF 的应用领域与传统的 XRF 有较大差别,它主要是一种微量(ng 级)样品的高灵敏度(对 70 多种元素可达 $\text{pg}\sim\text{fg}$ 量级的检出限)测定技术,因而更多的是用于新材料(微电子)、环境科学和生物医学等高新技术领域。我国科学家虽自 20 世纪 80 年代就着手研究 TXRF 分析装置和实验方法,但至今还没有商品仪器问世,应用也较少。随着我国高新技术发展的需求,TXRF 商品仪器已开始引入,它的应用也将日益广泛。

中文本“全反射 X 射线荧光分析”一书的出版,将有助于这一 XRF 新技术在我国的应用与发展,为多彩的元素分析新技术再添一朵艳丽的新花,特别是在地学、生物、环境、新材料和刑侦等高新技术领域发挥重要作用。

王毅民

二〇〇二年四月于北京

前 言

过去十年间,全反射 X 射线荧光(TXRF)在元素分析方面取得了惊人的成功。它是一种应用广泛而又经济的多元素显微与痕量分析方法。与常规 XRF 相比,由能量色散派生的 TXRF 是一种类似于电热-原子吸收光谱(ET-AAS)的微量分析技术。这种技术同时实现了取样量小而探测限低,从而可在没有基体效应的情况下,进行简单而可靠的定量分析。和其他有远景的技术(如激光光谱)相比, TXRF 已经在一些实验室和工厂得到很好的使用。与 ET-AAS,电感耦合等离子体光学发射光谱(ICP-OES)和 INAA 这样的已公认的方法进行多方面的比较, TXRF 也具有相当大的优势,计算机控制的商品仪器的发展将进一步拓宽这一方法的应用。

TXRF 也成功地应用于平滑样品表面和分层样品的近表层分析,作为一种非破坏性方法,它特别适合于半导体工业中晶片的质量控制。除组成外,用可变掠射角测量,还可以测定晶片的纳米级厚度和密度。直接测量密度是 TXRF 专门和独有的特点。

多年来,作者已成为 TXRF 领域公认的专家,他论述了 TXRF 的原理与基础, TXRF 分析的性能和可能的应用,而且他还严格地评价了这一新方法的最近发展,而这一方法的分析应用至今还未被人们充分认识。我认为这本书之所以重要,是因为它阐明了 TXRF 正处于分析原子光谱学的前沿。

这本 TXRF 方面的第一部优秀专著,为这种强有力的分析手段的用户提供了有价值的参考书。TXRF 能经济可靠地测定许多无机

和有机体中 $\text{ng} \sim \text{pg}$ 范围的多种元素,因此像地学、生物、材料和环境科学以及医学、毒物学、刑侦和考古等许多学科可用 TXRF 来解决与超微量样品和超痕量元素分析方面的难题。

光谱化学与应用光谱学研究所前所长

Günther Tölg 教授

1996 年 2 月于德国多特蒙德

目 录

前 言

第一章 X 射线荧光基础	1
1.1 XRF 和 TXRF 的历史及关系	1
1.2 X 射线的性质和产生	5
1.2.1 线性光谱	6
1.2.2 连续光谱	13
1.3 X 射线的衰减	16
1.3.1 光电吸收	18
1.3.2 X 射线的散射	20
1.3.3 总衰减	24
1.4 X 射线偏转	25
1.4.1 反射和折射	26
1.4.2 外全反射	30
1.4.2.1 反射率	33
1.4.2.2 穿透深度	35
参考文献	38
 第二章 全反射 X 射线荧光的原理	40
2.1 X 射线的干涉	40
2.1.1 双束干涉	41
2.1.2 多束干涉	46
2.2 驻波场	50
2.2.1 厚衬底前的驻波场	50

2.2.2 薄层内的驻波场·····	55
2.2.3 多层或晶体内的驻波场·····	60
2.3 荧光信号的强度·····	62
2.3.1 无限厚的平滑衬底·····	62
2.3.2 衬底上的粒状残留物·····	64
2.3.3 衬底中的埋层·····	66
2.3.4 衬底上的反射层·····	68
2.3.5 周期性多层和晶体·····	72
2.4 强度计算模式·····	74
2.4.1 厚而平的衬底·····	74
2.4.2 衬底上的均匀薄层·····	78
2.4.3 多层的分层介质·····	81
参考文献·····	84

第三章 全反射 X 射线荧光仪器 ·····	87
3.1 基本仪器设置·····	88
3.2 高功率 X 射线源·····	90
3.2.1 精细聚焦的 X 光管·····	91
3.2.2 旋转阳极管·····	93
3.3 束调节单元·····	94
3.3.1 低通滤波器·····	94
3.3.2 单色器·····	100
3.4 样品定位·····	102
3.4.1 样品载体·····	102
3.4.2 固定角的调节·····	104
3.4.3 步进式角度变化·····	104
3.5 探测和记录·····	106
3.5.1 半导体探测器·····	107
3.5.2 记录单元·····	110

3.5.3 性能特征	112
3.5.3.1 探测效率	112
3.5.3.2 光谱分辨率	114
3.5.3.3 输入-输出产额	116
3.5.3.4 逃逸峰	118
参考文献	121

第四章 全反射 X 射线荧光定性定量分析基础 123

4.1 测量前的准备	124
4.1.1 清洗程序	124
4.1.2 样品制备	127
4.1.3 试样形式	132
4.2 谱的记录和解释	134
4.2.1 仪器装置	135
4.2.2 记录谱图	138
4.2.3 定性分析	139
4.2.3.1 元素测定	139
4.2.3.2 指纹分析	144
4.3 微量样品和痕量元素的定量分析	144
4.3.1 前提条件	146
4.3.1.1 净强度的确定	146
4.3.1.2 相对灵敏度的测定	147
4.3.2 用内标的定量分析	149
4.3.2.1 单一元素的标准加入法	150
4.3.2.2 多元素测定	152
4.3.3 条件和局限	154
4.4 表面和薄层的定量分析	157
4.4.1 记录角度相关的强度分布	157
4.4.2 杂质种类识别	159

4.4.3 薄层的表征	164
参考文献	167

第五章 全反射 X 射线荧光的性能与应用

5.1 分析应用的前提条件	171
5.1.1 仪器安装和维护	171
5.1.2 探测能力	173
5.1.3 可靠性	175
5.1.4 适应性	179
5.2 环境应用	181
5.2.1 水样	182
5.2.2 大气颗粒	185
5.2.3 植物材料	187
5.2.4 蔬菜和精炼油	189
5.3 医学和临床应用	190
5.3.1 血液和血清	190
5.3.2 细胞组织样品	192
5.4 工业应用	194
5.4.1 高纯试剂	195
5.4.2 高纯硅和二氧化硅	196
5.4.3 高纯铝	198
5.4.4 晶片材料	200
5.4.4.1 晶片杂质的直接测定	201
5.4.4.2 晶片杂质的 VPD-TXRF 测定	201
5.4.4.3 薄层结构	205
5.5 艺术考古和法医领域的应用	206
5.5.1 无机颜料	209
5.5.2 纺织纤维	209
参考文献	210

第六章 评述与展望	216
6.1 性能评价	216
6.1.1 优势与局限	217
6.1.2 TXRF 与相关技术的比较	219
6.2 趋势与展望	225
6.2.1 仪器改进	225
6.2.1.1 轻元素探测	225
6.2.1.2 同步辐射激发	227
6.2.2 熔蚀和沉积技术	228
6.2.3 掠出射装置	231
参考文献	234

第一章 X 射线荧光基础

X 射线荧光(XRF)是当原级 X 射线照射样品时,受激原子发射的二次 X 射线。该 X 射线可被探测,并以谱的形式记录下来。其中的峰,即谱线是各原子的特征,表明样品中含有相应的元素。因此,解谱即可对样品进行元素分析。

XRF 分析是发生在样品近表层约 $100\mu\text{m}$ 厚的范围内,通常并不损耗样品。这种分析方法不仅速度快,而且可广泛用于各类样品分析。固体样品无需或稍加制备后即可用于测定。除轻元素外,原子序数大于 11 的(大于 6 的元素也可能)所有元素都可被探测。该方法的灵敏度低至 $\mu\text{g/g}$ 级,基体效应被校正后,其分析结果的精度高,准确度也好。

基于上述原因,XRF 已成为一种著名的光谱化学分析方法。它在材料工业生产、矿产资源勘探以及最近在环境监测方面发挥着重要作用。估计在世界各地使用的 X 射线光谱仪约有 15000 台。其中,80%为用分析晶体的波长色散型仪器,采用 Si(Li)探测器的能量色散型仪器仅占 20%。然而,由于能量色散谱仪能快速获得全谱,所以,目前其发展速度为波长色散谱仪的 4 倍多。

1.1 XRF 和 TXRF 的历史及关系

光谱化学分析的奠基人是化学家本生(R. W. Bunsen)和物理学家基尔霍夫(G. R. Kirchhoff)。1859 年,他们用火焰蒸发盐,然后用光学光谱仪测定其中的某些碱金属和碱土金属。今天,光学原子光谱学已发展了许多新的高效分析技术,如:火焰原子吸收光谱(FAAS)或电热原子吸收光谱(ET-AAS)和电感耦合等离子体(ICP)

技术与光学发射光谱或质谱相结合的电感耦合等离子体光学发射光谱(ICP-OES)和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)。这些技术需要消耗样品,但是,非常适合于溶液的超痕量分析。

在本生和基尔霍夫的发现 35 年之后,1895 年伦琴(W. C. Röntgen)探测到一种未知的射线,称作 X 射线。接着,1913 年,莫塞莱(Moseley)的著名定律即特征 X 射线波长与产生该辐射元素的原子序数之间的关系^[1]奠定了 X 射线荧光分析的基础。19 世纪 40 年代中叶,第一台 X 射线光谱仪诞生。此后的几十年,X 射线荧光发展成一种强有力的光谱化学分析方法。但是,常规的 X 射线荧光不适合超痕量分析,而且复杂多变的基体效应将导致系统误差。为克服这些缺点,科学家虽已做出巨大努力,如:分离基体,制成薄膜和进行数学校正。可是,光学原子光谱的新技术在很多方面已超越了常规的 X 射线荧光技术。

然而,一个创造性的思想,即利用全反射束激发,使 X 射线荧光技术取得重要进展。早在 1923 年,康普顿(Compton)^[2]就发现了全反射现象,即在仅约 0.1° 的临界角以下,平面靶的反射率骤然增大。但是,直到 1971 年,Yoneda 和 Horiuchi^[3]才首先将这一效应用于 XRF 技术。一开始他们建议将少量样品放在平滑的全反射支撑物上进行分析,其后这种技术得到发展^[4-7],并称为全反射 X 射线荧光(TXRF)。

如图 1-1 所示,TXRF 是能量色散 XRF 的变种,但又与之显著不同。XRF 的原级 X 射线束以约 40° 角照射样品;而 TXRF 是以小于 0.1° 的角掠入射。也正是由于这种掠入射,整形成条状的原级束才被全反射。

今天,TXRF 主要用于微量(样品)和痕量(元素)化学分析。为此,先将少量溶液或悬浊液放在作为样品支撑的光学平面(如石英玻璃)上,液体蒸发后,残留物在固定的小掠射角下被激发产生荧光,其特征辐射用一 Si(Li)探测器记录成能量色散谱。样品载体的高反射率,几乎消除了载体的光谱背景,从而使探测限低至 $10^{-7} \sim 10^{-12} \text{g}$ 。

尽管这种方式做不到对整体材料的完全非破坏性分析,但是,它在超微量(样品)的超痕量(元素)分析方面提出了新的挑战。除了它的高探测能力外,它可用内标法简化定量分析。这是因为对少量残留物或薄层样品而言没有基体效应。

20 世纪 80 年代,表面和近表面分析开辟了一个新的应用领域。1983 年,Becker 等^[8]首次观察到在全反射范围内 X 射线荧光强度与角度的相关性。在随后的数年中,这种关系被用于研究表面杂质、薄的近表层和甚至吸附在平面上的分子。这种方法特别适用于半导体工业基本材料——晶片的检测。对于这类平面样品的检测不是分析其表面的污染,就是了解其近表层的结构。但是,这种分析方式不仅要在某一固定角度,而且要在全反射临界角周围不同角度记录荧光强度。由这些角度相关的强度分布,可确定顶层的组成、厚度甚至密度。全反射时原级束的穿透深度低,这就使得能对 1~500nm 范围的超薄层样品进行深度检测。这个方法是非破坏性的而且不需要真空,至少不需要超高真空(UHV)。

尽管全反射 X 射线荧光和常规 X 射线荧光在仪器方面有相似之处,比如都有 X 射线源、能量色散探测器和处理脉冲的电子学系统,但它们的应用却有很大差别。在样品制备和分析性能方面,对于痕量元素分析,TXRF 与 AAS 和 ICP 有许多共同之处,而对于表面和近表层分析又类似于 X 射线光电子光谱(XPS)、卢瑟福背散射谱(RBS)和二次离子质谱(SIMS)。事实上,TXRF 完全能与这些成熟方法相比,而且常常更有优势。

TXRF 取得这一进展的主要原因是其仪器特殊的几何布置导致原级束全反射。然后,全反射束与入射原级束相干,在表面上或近表层内产生驻波。TXRF 的独特性能就来自这种驻波的形成,通过驻波才能更好地了解这些特性。

掠入射的几何布置不仅限于 XRF 分析,它也可用于 X 射线反射(XRR)和 X 射线衍射(XRD)。早在 1931 年,Kiessig 就研究了沉积在厚衬底上的薄层样品的反射^[9];1940 年,DuMond 和 Youtz 观察到了周

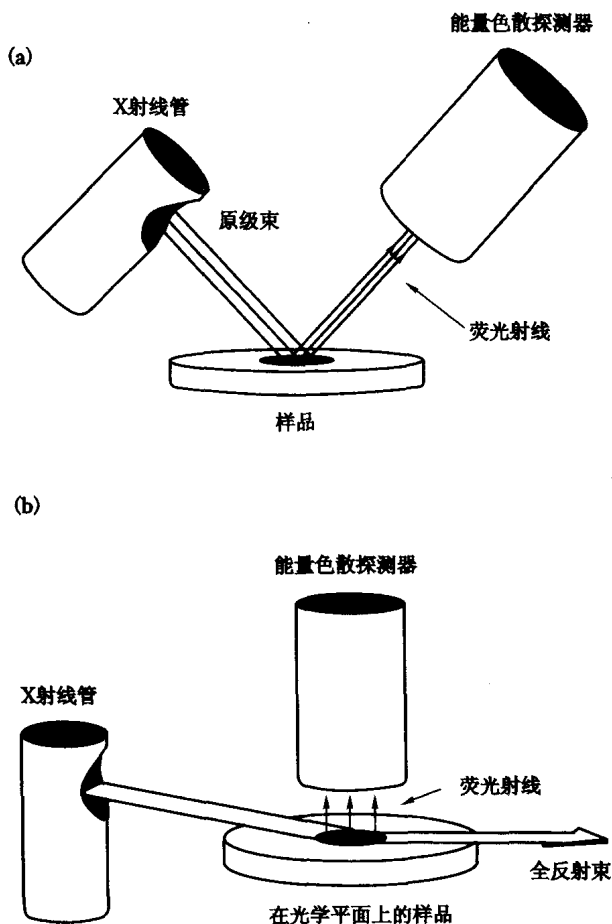


图 1-1 常规 XRF(a)和 TXRF(b)的仪器配置。

对比显示了激发和探测单元几何结构的不同

期性多层的布拉格反射^[10]；直到 20 世纪 70 年代后期，才发展了掠入射下的 XRD。本专著主要针对 TXRF 技术而不包括 XRD，但是，为了更好地理解乃至补充，本书也包括了一些 XRR 实验的报道。通常的