



荣 弟 译

同位素源 X 射线荧光分析仪

原子能出版社

内 容 提 要

本书译自美国原子能委员会报告(ORO-3224-14)。

全书共分五部分：低能X射线的激发；携带式放射性同位素源X射线荧光分析仪的研制与评价；提高灵敏度主要因素的研究；不均匀效应的研究；进一步工作的建议。书的附录为正文作了补充说明。

本书可供从事地质、采矿、冶金、石油、化工、建材和海洋以及核工程技术等有关工作的专业人员参考。

同位素源 X 射线荧光分析仪

[美] J. R. 罗兹 著

荣 弟 译

张 晓 萍 校

☆

原子能出版社出版

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

(限国内发行)

☆

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ · 印张 $3\frac{7}{16}$ · 字数 75 千字

1977 年 7 月北京第一版 · 1977 年 7 月北京第一次印刷

统一书号：15175 · 094

定 价：0.35 元

译者的话

携带式放射性同位素源 X 射线荧光分析仪，可以用来直接测定岩矿样品中各种元素的含量。其元素分析范围从原子序数 16(S) 到 92(U)。特点是速度快，能立即获得分析结果。仪器轻便、操作容易、便于现场使用。如可以测定岩矿粉末样品，在岩矿露头、山地工程表面、钻孔岩心以及土壤成份分析中直接测量元素含量。也可以测定液体样品，作生产流程控制分析、海底物质成份分析等。

这个方法的实质，就是用放射性同位素源放出的 γ 射线(或韧致辐射)作为激发源，用以激发样品中的元素，使之产生特征 X 射线(即荧光)，再用探测器、滤光片以及一套信号处理和记录系统来测量、区分、并记录待测元素产生的二次特征 X 射线，根据测得的特征 X 射线能量及强度来确定其元素和含量。

本文是一个研究项目的总结报告，所列资料图表较多，但原理性叙述很少，不必要的部分已予删略。

由于水平有限，译文中难免出现不当之处，甚至错误，望读者指正。

目 录

一、绪言	1
二、低能 X 射线的激发	2
1. 氟靶研究	2
2. 其他研究	4
三、携带式分析仪的研制与评价	9
1. 样机的描述	9
(1) 具有两个滤光片探头的样机	9
(2) 选择设计的依据	12
(3) 多元素分析用的带六个滤光片的探头	14
2. 用途和现场评价	15
四、提高灵敏度因素的研究	22
1. 现有技术述评	22
2. 某些重要方面的实验研究	24
(1) 应用 Si(Li)探测器测量银矿	24
(2) 应用正比计数器测量	30
五、不均匀效应的初步研究	36
1. 现有理论的评述	37
2. 实验部分	42
六、结论和进一步工作的建议	50
1. 基础研究	50
2. 应用研究	50
3. 仪器研制	50
参考文献	51
附录	
I、携带式分析仪技术资料图表	54
II、湿混凝土中水泥含量的测定—— 一份可行性的初步研究结果记录	99

一、绪 言

本文是得克萨斯核子公司履行美国原子能委员会 AT-(40-1)-3224 合同的研究工作的总结。其主要目的是对所作的工作进行整理和简述。主要是详细地叙述了最后一年所获得的成果。

1964 至 1966 年进行的前一阶段的研究工作，主要与当时确定正确的研究范围有关，即与确定测定轻元素用的特征 X 射线激发技术有关^[1-5]。我们的研究表明，这种技术有可能应用于土壤和岩石分析方面，包括宇宙星球表面的遥测分析^[2]。

后一阶段(1966 年至合同结束)的研究工作，主要集中在便携式电池供电 X 射线分析仪的研究和评价上^[6-10]。根据早期工作所得出的结论，最先提出这个课题，并且考虑到尽可能利用放射性同位素 X 射线谱仪测定的独特性质。在对岩石、矿石粉末、合金和溶液的分析方面，研究了五十种左右可能的应用实例。该仪器可用于地质勘探和采矿现场，也可在实验室和工厂里，用于诸如常规流程监控、规格检验和合金的鉴定等方面。

在这个时期内，还进行了三个有关课题的研究。第一、研究改进放射性同位素 X 射线荧光分析灵敏度的因素^[11]。第二、研究了妨碍达到 ppm 级灵敏度的主要难点^[12]。第三、对 X 射线分析中不均匀效应的研究。

二、低能 X 射线的激发

1. 氙靶研究

氙靶作为激发能量大致在 0.7 到 7 千电子伏的特征 X 射线的激发是否可行, 是本研究工作的主要课题。我们采用带特殊铍窗(厚 0.0005 吋, 直径 0.5 吋)的充氙-甲烷流气式正比计数器, 并采用类似于图 1 所示设备的源-样品-探测器布置。在源、样品和探测器窗口之间适当地采用了氦、真空或空气光路。这个装置后来稍加改进, 使源和样品之间可加高压。

对表 1 所示氙靶的研究^[1,3]开始范围较小, 后来比较广泛。并测量了 X 射线谱和光子产额。所有测得的谱线都呈现出靶元素的特征谱线和连续的韧致辐射。铝样品用各种源所激发出来的铝 K 层 X 射线产额曲线见图 2。图上标有 K、L 和 M 的峰值说明, 当激发 X 射线的能量刚刚高于铝的 K 吸收限时, 得到的激发率最高。

对若干不同的样品^[1,3,4]进行了激发, 其中包括钛 (Ti K)、氯化钠 (Na K、Cl K)、镍 (Ni K)、聚四氟乙烯 (F K)、海洋结核 (Mg、Al、Si、Ca 和 Fe K)、和碳、硅和硫三者人工混合物(模拟含硫的煤), 以及 Fe_2O_3 、 MgO 和 SiO_2 的人工混合物(模拟岩石样品)。对更复杂样品, 曾作过基体效应的某些研究^[4]。很明显, 使用恰当的靶材料, 用氙激发的 X 射线源有可能在岩石分析中应用, 因为在岩石分析中的主要元素是 Mg、Al、Si、Ca 和 Fe。为此, 建议研制一种对宇宙物质进行分析的轻便仪器^[2]。

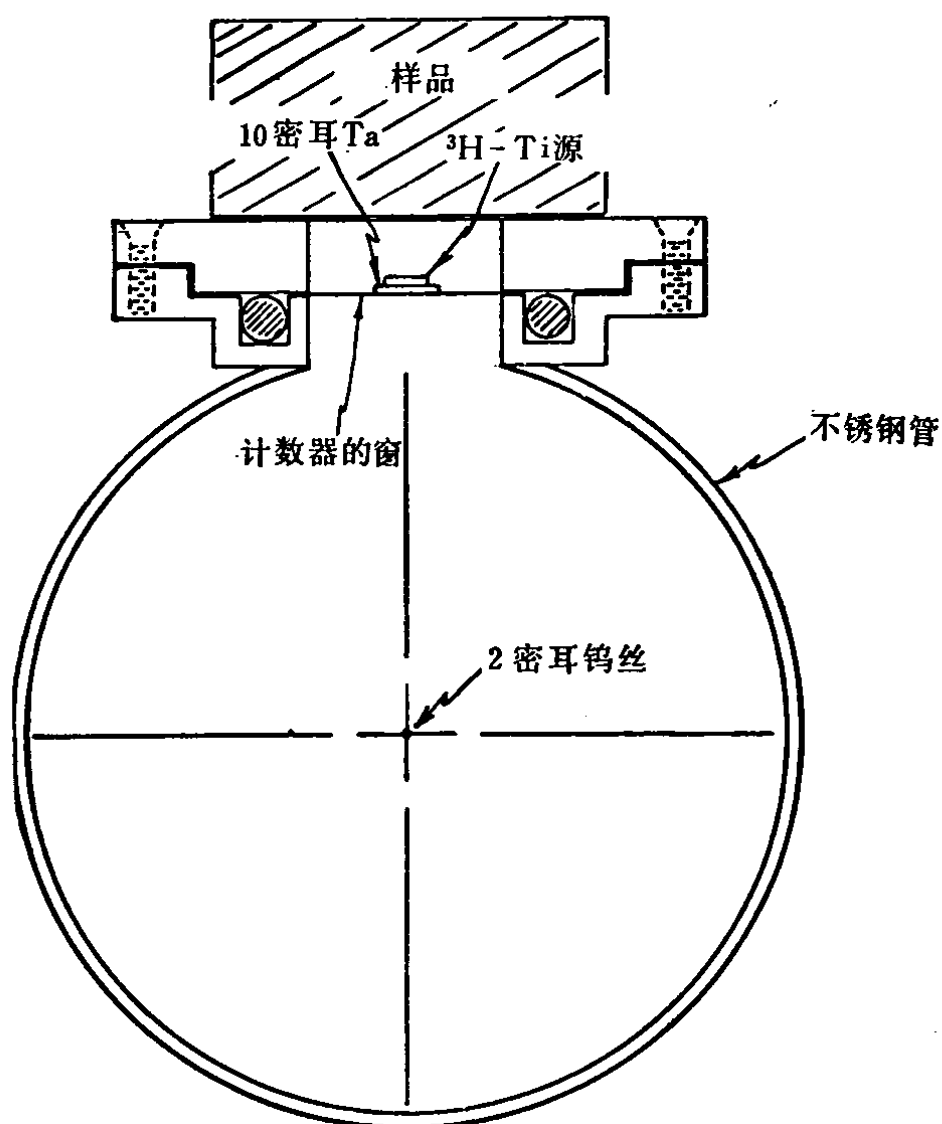


图 1 设备的几何布置(侧视图)

氚靶最吸引人的特点是通过选择靶元素而得到有选择性的和有效的 X 射线激发。然而，实际上所用的靶元素(见表 1)自托片材料的“剥落”，会使源的输出降低，并且有可能产生氚沾污的危险。这个问题经过努力看来是可以解决的。此外，所得到氚的比放射性只有 60 到 70 毫居里/厘米²，这比

表 1 氚靶以及有关的 X 射线数据

靶元素和原子序数	主要的特征辐射和能量(千电子伏)
Ti (22)	Ti K (4.51)
Y (39)	Y L (1.92)
Zr (40)	Zr L (2.04)
La (57)	La M (0.83)
Pr (59)	Pr M (0.93)
Gd (64)	Gd M (1.18)
Tb (65)	Tb M (1.24)
Ho (67)	Ho M (1.35)
Er (68)	Er M (1.41)
Tm (69)	Tm M (1.46)
Yb (70)	Yb M (1.51)
Lu (71)	Lu M (1.59)
Th (90)	Th M (3.0)
U (92)	U M (3.2)

注：铝 K 吸收限为 1.56 千电子伏。

市场上能买到的物理上稳定的 $^3\text{H-Ti}$ 和 $^3\text{H-Zr}$ 源的输出低一个数量级以上。

2. 其他研究

进行了其他一些工作，其目的在于提高这些源的物理稳定性或 X 射线激发能力。向一些不起反应的吸氚材料中注入氚核，可以在原为 1 毫克/厘米² 薄层上得到几百个毫居里/厘米² 的比放射性^[4]。使氚核注入达到更深，则有可能得到更高的比放射性，但是这样作需要的加速电压迅速提高，例如，将氚核注入到深 7 毫克/厘米² 的锆层，就需要加速到 1.4 兆电子伏。

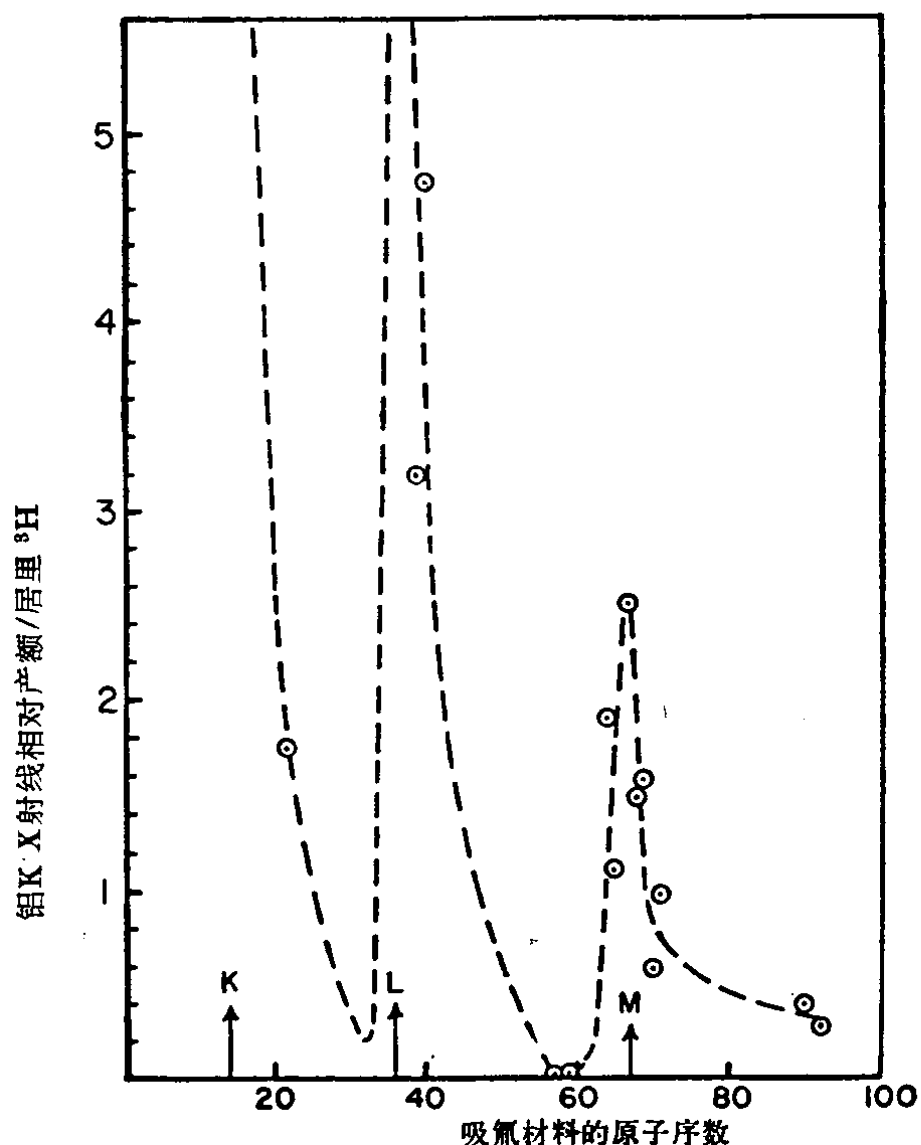


图 2 铝 K X 射线荧光产额与吸氚材料的原子序数的关系曲线(橡树岭国立实验室激发源)

注: 在无数据的地方, 曲线是表示估计的形状。

对标准的中心源和围绕探测器窗口排列的环形圆的几何形状作了比较。结论是源的强度提高十一倍, 能使信号强度提高大约四倍, 可以用提高源的有效面积的办法来提高信号强度。这与另外的研究工作结果相等^[13]。

使用空气和氦气光路条件下, 将从样品中所得到的特征

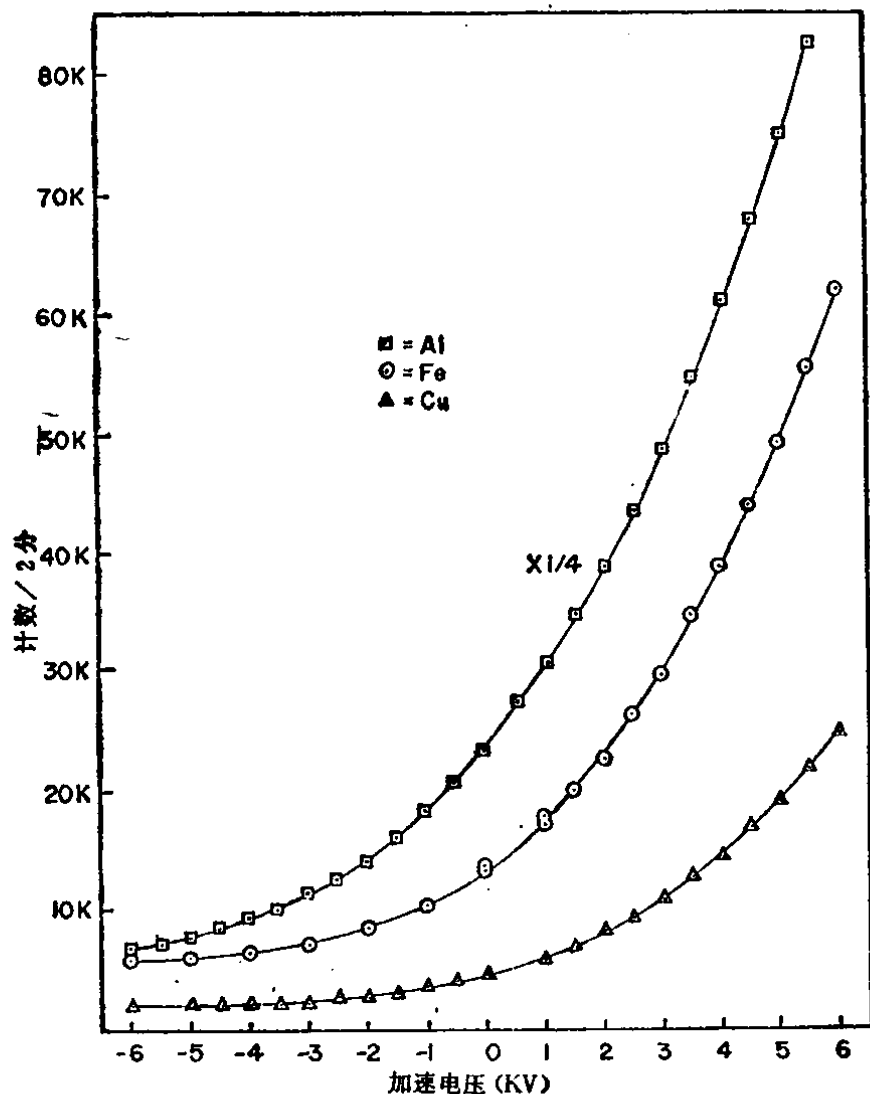


图 3 X 射线产额与加速电压的关系 (激发源—— $^3\text{H-Ti}$)

X 射线产额进行比较时，发现氦气光路下产额的增强只根据 X 射线衰减的不同来解释是讲不通的。我们对 β 粒子被加速而产生的重大的附加激发进行了研究(见图 3)。估计，当使用 6 千伏的激发电压，并且在源-样品-探测器之间是真空光路时，视被激发的特征 X 射线的不同，产额增强了 2—5 倍。这个问题值得进一步研究。

最后，对 X 射线能量的选择进行了研究。在分析大多数轻元素的实际例子中，需要分辨两个或更多的相邻 K X 射

线，并且在这个能量范围内所需要的分辨率为10—20%。正比计数器达不到这种分辨率，而轻元素的X射线滤光片易碎且制作困难。因此，考虑是否使用一个弯晶衍射谱仪。图4为我们所研制的这种摄谱仪的示意图^[4]。图5是用放在样品位置的 $^3\text{H-Ti}$ 源所获得的能谱。由图可见，其分辨能力是足够用的。但是当要用其激发样品时，所探测到的计数率太低，以至于不能实际应用。然而，这个有希望的初步的结果证明，以后有理由沿着这个方面进行进一步研究。

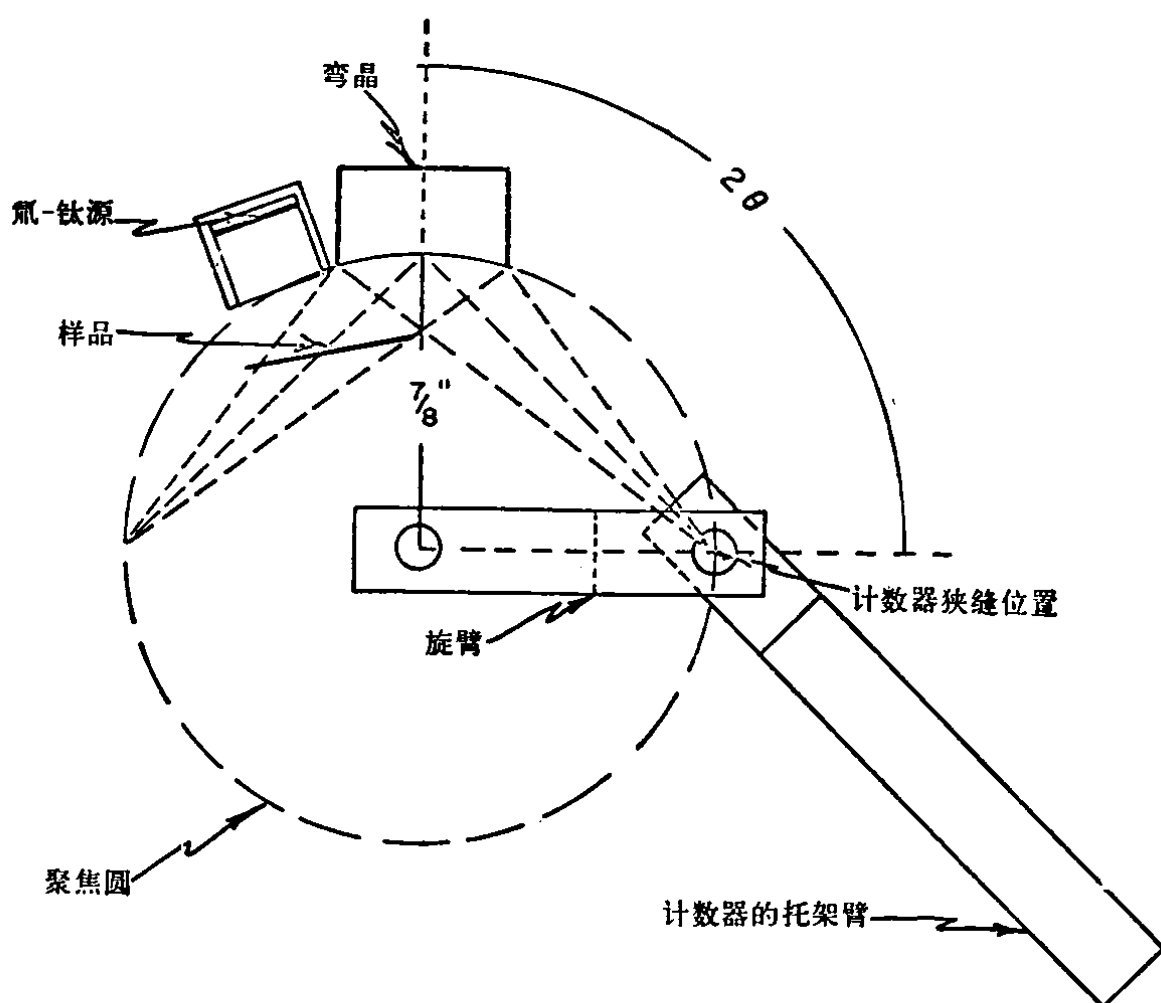


图4 弯晶摄谱仪几何布置示意图

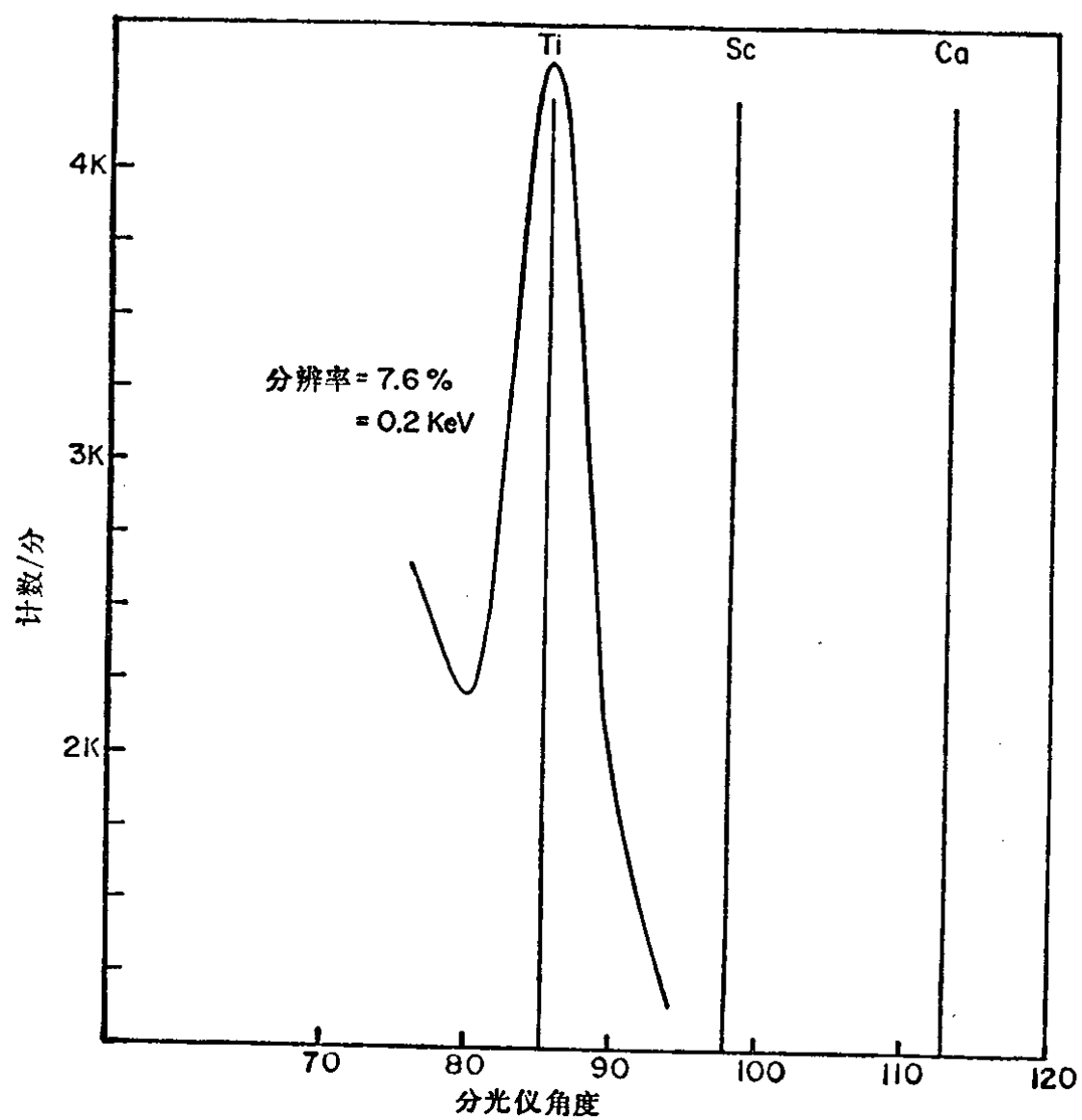


图 5 H^3 -Ti源的能谱
(弯晶, 准直狭缝 0.05 吋)

三、便携式分析仪的研制与评价

得克萨斯核子公司的这种便携式分析仪的研制，描述和初步评价，在文献[6—10]里已全部叙述了。这里仅对仪器略加描述和简要地评价。

本文只叙述合同期间所试制出来的样机。具有相同分析性能但稍有变更的改进型仪器，已由得克萨斯核子公司研制成功并已投产。

1. 样机的描述

(1) 具有两个滤光片探头的样机

如图 6 到图 10 所示，样机基本上由两部分组成：一是

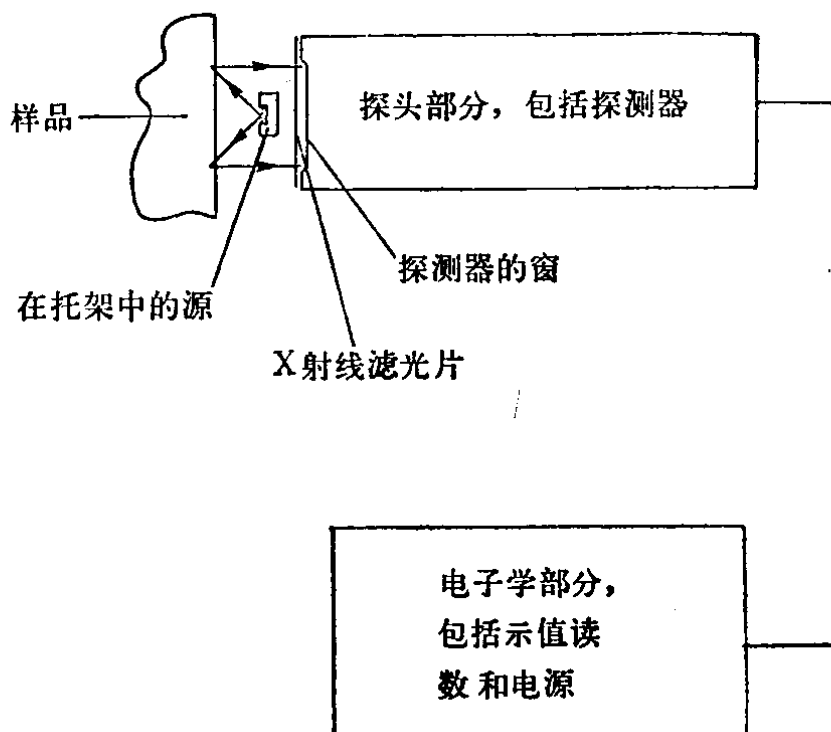


图 6 非色散放射性同位素源 X 射线光谱仪的基本布置

能够手提的探头，它包括放射性同位素 X 射线源、最多不超过一对 X 射线滤光片和闪烁计数器；另一个是电路部分，包括电源、放大器、单道分析器、可逆定标器和控制电路。电路部分重约十二磅，探头部分重 3 磅。由 10 块“D”号电池或一个直流变换器供电。使用标准干电池时，仪器在室温下每天工作八小时，电池寿命为 50 小时左右。碱性蓄电池或汞电池，分别有较好的低温性能和较长的寿命。

该仪器有两种操作方式。第一种是探头放在试验架上（如图 10），被分析样品放在测量孔上方（该孔的直径可用插进圆环的方法改变，由 0.9 吋变到 1.8 吋）。压下凸出在工作面上三只小脚中的任何一个，就可以打开放射源安全屏蔽—

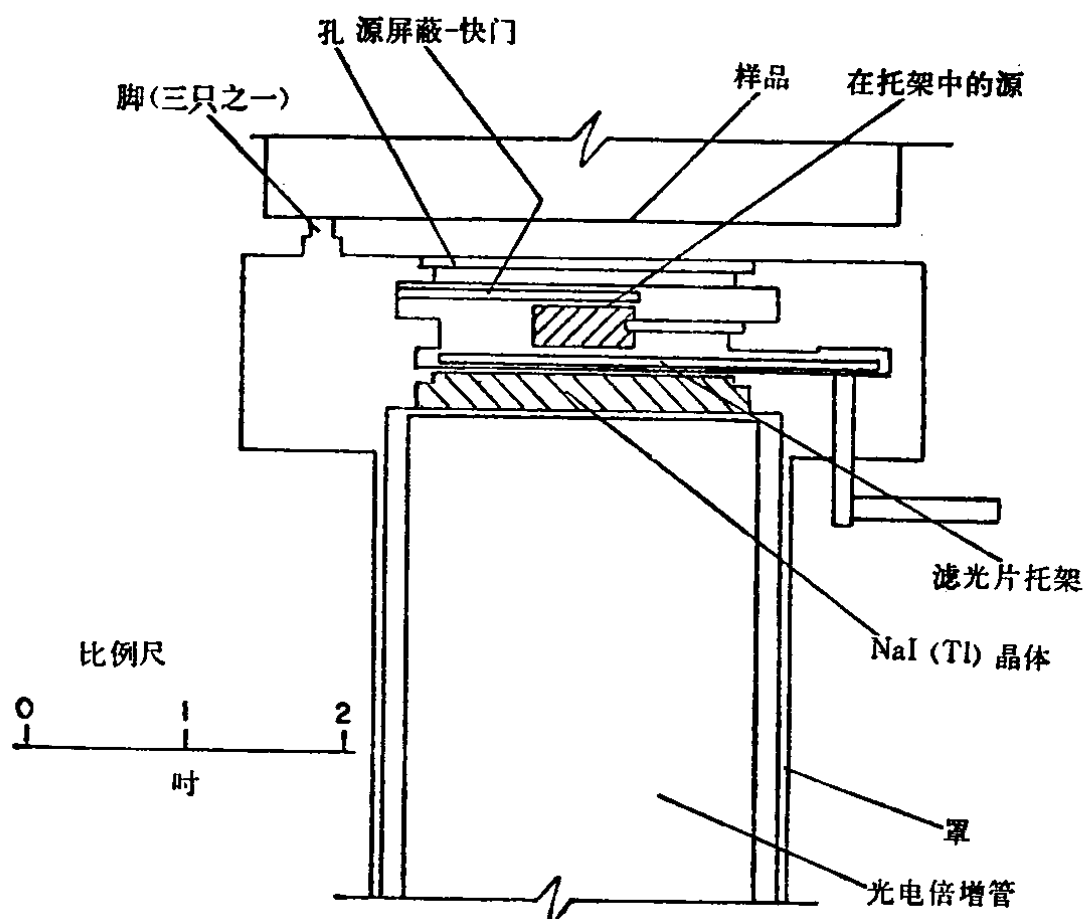


图 7 探头剖面图

快门(见图7和图8),使样品受到源所射出的X射线照射。当把盖子(见图10)固定在样品上方时,这步就实现了。因为这样做后,安装在盖子内侧的负载簧金属条把小脚压了下去,这种保险装置可以保证操作者的手部X射线剂量也很小。可以用这种操作方式来分析固体粉末,液体,以及有限尺寸的煤或合金样品。第二种操作方式,用于大面积的测量,如测量大块薄板和岩石表面那样大的样品(见图9)。在这种情况下,当探头放在被测表面时,可伸缩的小脚就被压下,这样就打开了放射源的屏蔽-快门。

这种仪器(利用一定的装置、放射源和滤光片)是专为对每个样品进行一个或两个元素的常规分析而设计的。在用滤光片的操作中,对样品接连进行两次计数:第一次是把“透过”滤光片放在测量位置上,并把定标器开关放在“向上”

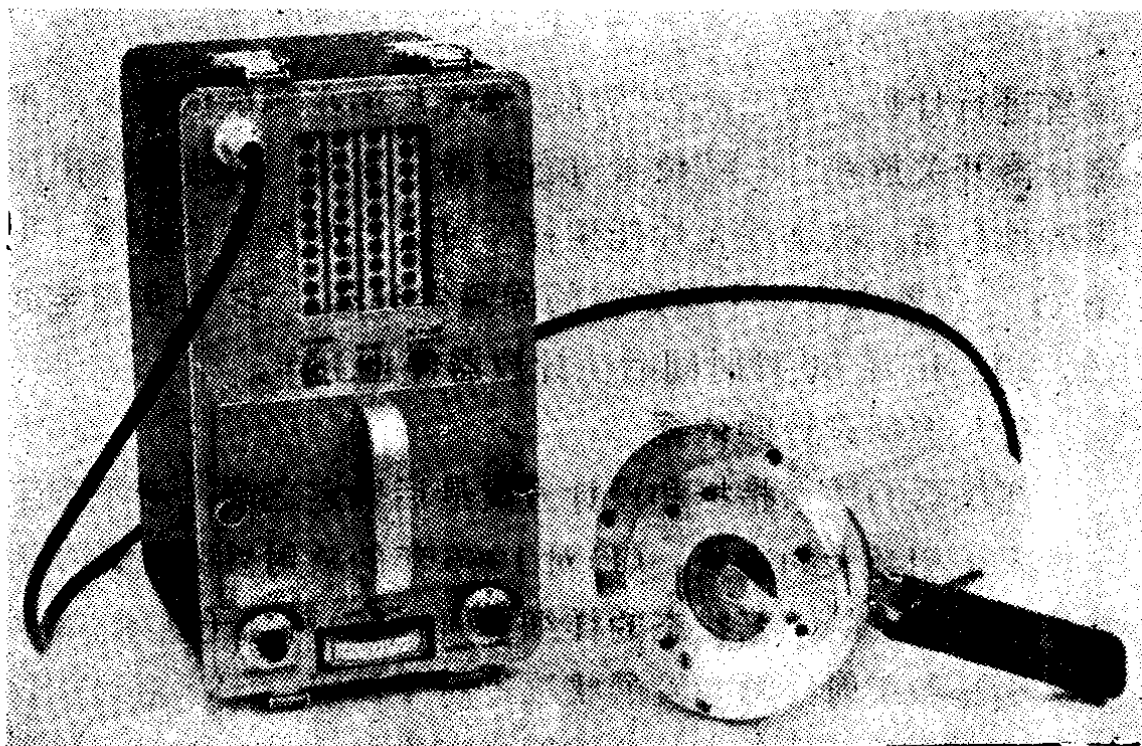


图8 便携式分析仪探头和电路部分的照片

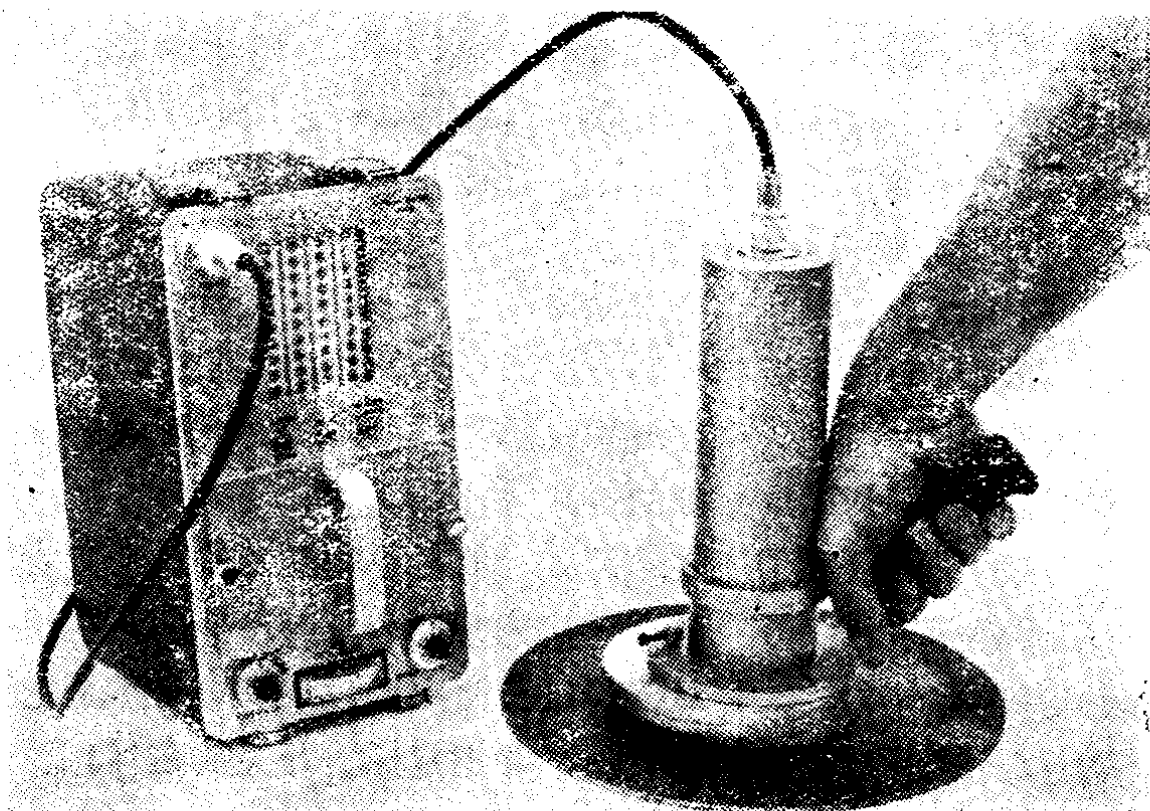


图 9 大面积分析操作方法示意照片

位置进行计数。第二次把“吸收”滤光片放在测量位置上，把定标器开关放在“向下”位置进行计数。于是，可直接读出所需的计数差。拨动滤光片托架杆即可进行滤光片的转换（见图 7）。仪器内有一个固定时间间隔定时器，它可在预定的 10、20、40 或 80 秒时间后使计数器停止工作。

(2) 选择设计的依据

在仪器的技术指标和设计方案最后确定之前，对下列工作投入了相当大的力量：（1）对 1966 年的放射性同位素 X 射线荧光光谱仪的工艺状态的详细调研；（2）对电子技术、X 射线探测器和 X 射线源的发展状况进行了调研；（3）对这种仪器适用范围的评述。作为这些研究工作的结果，得出了仪器的关键性参数，并作出了基本设计方案。主要的决定集中在

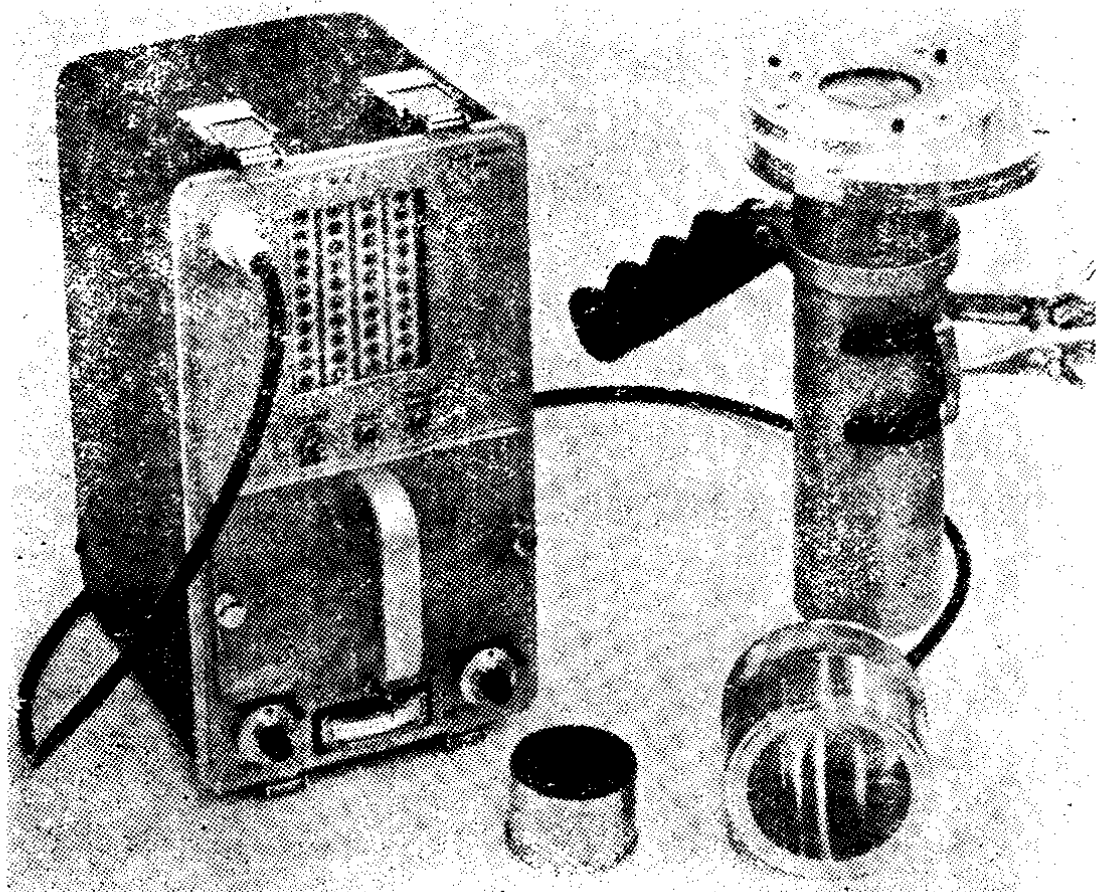


图 10 样品(粉末和液体)分析试验装置

通用的探头-样品几何条件，X 射线探测器的选择，单道脉冲幅度分析器的选择，以及优于其它数据处理和显示方法的可逆定标器的选择。重要的因素包括电源消耗以及符合几个准则的探头几何形状的设计。

选用 NaI(Tl) 闪烁计数管作探测器以及单道脉冲分析器，决定了分析的范围和所得到的灵敏度。最低可测量的特征 X 射线的能量是硫的 K X 射线 (2.31 千电子伏)。能量更低的 X 射线就不能穿透样品和探测器窗口之间的空气间隙。而且这也是用最好的光电倍增管从噪声中所能分辨出来的最低能量。单道分析器的主要用途是甄别掉散射 X 射线，特别是当应用单能激发源的时候，这样通过提高测量的信号/噪