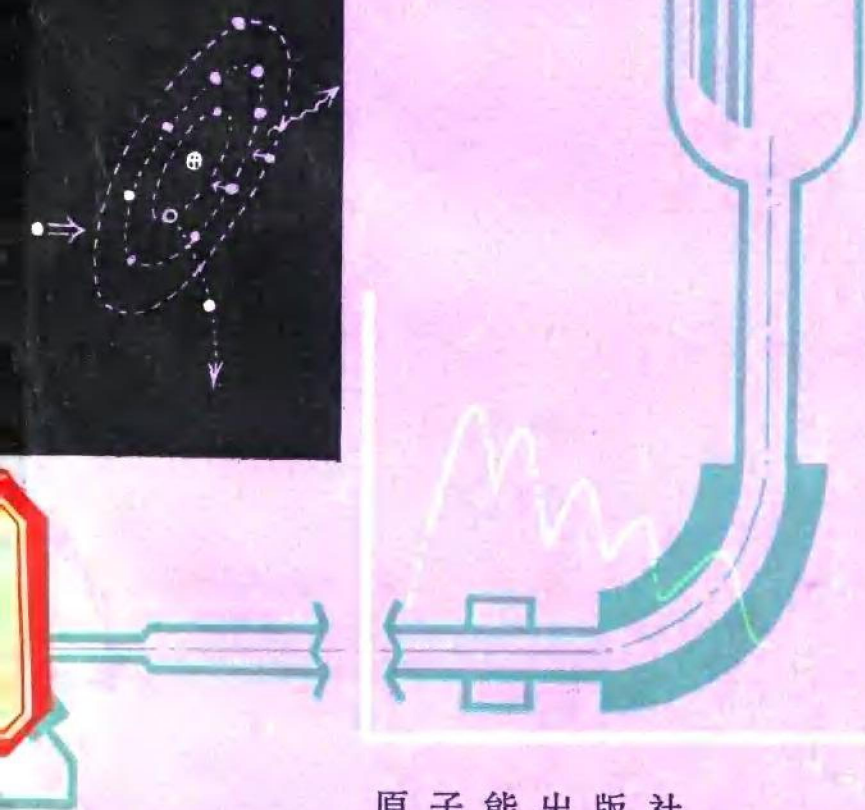


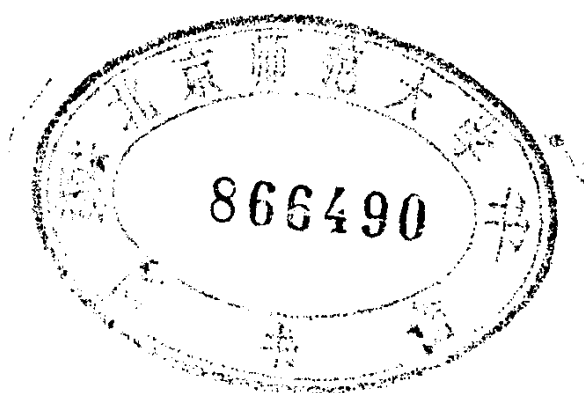
质子X荧光分析 和质子显微镜



原子能出版社

质子X荧光分析和质子显微镜

任炽刚 承焕生 汤国魂 陈建新 姚惠英



原子能出版社

质子X荧光分析和质子显微镜

任炽刚 承焕生 汤国魂 陈建新 姚惠英

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

北京通县曙光印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $7^{5/8}$ ·字数190千字 插图2

1981年6月第一版·1981年6月第一次印刷

印数001—2300·统一书号：15175·265

定价：1.15元

7411/48/03

内 容 简 介

质子X荧光分析是近十年发展起来的一种新的分析方法。这种方法灵敏度高，取样少，可以进行无损分析，因而它在生物学、医学、环境保护、表面物理、考古学、材料科学、电子学、法学、地质、冶金等领域得到越来越广泛的应用。本书介绍了质子X荧光分析及由此发展起来的质子显微镜的基本原理和应用。全书共分七章。前六章介绍基本原理、实验装置、定量计算方法、制靶技术和它的应用范围。第七章对质子显微镜的原理、实验装置及其应用作概要介绍。本书可供中级科技工作者阅读。书后的附录列出了有关数据，可供读者查阅。

前 言

分析，是工农医及科学研究的眼睛。工农医的发展要求分析方法有不断的革新；而科学研究一方面离不开精密的分析工具，另一方面，又促进了分析手段向更高水平发展。

离子束分析是近十年发展起来的新兴领域。质子X 荧光分析则是其中一个分支，它与核反应技术、背散射及沟道技术、次级离子质谱计技术一起，成为离子束分析中最重要的几个方面。它们都是以核技术为基础而发展起来的。它们的兴起，使得现有的一大批小型加速器得到了新的、广泛的应用，并促进加速器技术的发展，同时也出现了为它服务的专用加速器。

高速运动的质子，使待测物质的原子受激、电离，所形成内壳层空穴被外层电子填充时，即有可能放出特征X 射线，根据测定的X 射线谱，即可进行元素的定性和定量分析。

质子X 荧光分析灵敏度高（相对灵敏度约百万分之一；绝对含量可到 10^{-16} 克）；取样少（可少到微克量级）；在很多情形下，可进行无损分析；有时能在大气中进行分析，因此，样品可以是易挥发的液体，甚至于活的细胞。近年来，又发展成扫描质子微探针（又称质子显微镜），它可作微区分析（ 10^{-10} 厘米³），与电子计算机相配，就能建立自动快速分析装置。它为许多科学研究领域提供了一种有力的分析手段。现在，质子X 荧光分析和质子显微镜已逐渐广泛应用于生物学、医学、环境保护、表面物理、考古学、材料科学、电子学、法学、地质、冶金等领域。可以预料，在我国社会主义的四个现代化建设中，它必将作出应有的贡献。

本书共分七章。前面六章介绍质子X 荧光分析的基本原理、实验装置、定量计算方法、制靶技术和它的应用范围。第七章对

质子显微镜的原理、实验装置及其应用作概要介绍。本书可供中级科技工作者阅读。书后的附录列出了有关数据，可供读者查阅。

本书由复旦大学静电加速器实验室任炽刚、承焕生、汤国魂、陈建新、姚惠英等同志编写。杨福家同志审校了全书。部分插图由沈玉香协助绘制。由于笔者水平有限，肯定会有不少缺点和错误，欢迎大家批评指正。

目 录

前言	(iv)
第一章 X 射线和它的性质	(1)
§ 1.1 什么是 X 射线	(1)
§ 1.2 特征 X 射线	(2)
§ 1.3 电离截面、荧光产额和俄歇效应	(7)
§ 1.4 韧致辐射和本底	(12)
§ 1.5 X 射线的吸收减弱和增强	(16)
§ 1.6 X 射线的散射和衍射	(24)
第二章 锂漂移硅探测器 X 射线能谱仪	(28)
§ 2.1 Si(Li) 探测器	(29)
1. 电荷产生和收集过程	(29)
2. Si(Li) 探测器的结构	(35)
§ 2.2 Si(Li) X 射线能谱仪的电子学线路	(40)
1. 电子学噪声对 Si(Li) X 射线能谱仪能量分辨率的影响	(41)
2. 前置放大器和探测器的连接方式	(44)
3. 探测器和前置放大器噪声分析	(47)
4. Si(Li) X 射线能谱仪的计数率特性	(53)
§ 2.3 Si(Li) 探测器的效率刻度和能谱仪的能量定标	(61)
1. Si(Li) 探测器的效率刻度	(61)
2. Si(Li) X 射线能谱仪的能量定标	(64)
第三章 质子 X 荧光分析的基本原理和实验装置	(68)
§ 3.1 质子 X 荧光分析的基本原理	(68)
1. 基本原理	(68)
2. 各种荧光分析方法的比较	(70)
3. 实验装置	(71)

4. 内束和外束技术	(73)
§ 3.2 质子静电加速器	(75)
§ 3.3 靶室	(78)
§ 3.4 质子 X 荧光非真空分析	(81)
1. 越王勾践剑的分析	(85)
2. 液体分析	(86)
3. 其他	(88)
第四章 定量分析中的数据处理和灵敏度	(92)
§ 4.1 薄靶中元素含量的测定	(95)
1. 薄靶中元素含量的绝对测定法	(96)
2. 薄靶中元素含量的相对测定法	(98)
§ 4.2 厚靶中元素含量的测定	(101)
1. 厚靶中元素含量的计算公式	(102)
2. 迭代计算法	(105)
3. 液体中元素含量的测定	(109)
§ 4.3 X 射线谱的分解	(110)
1. 本底扣除	(110)
2. 谱的平滑	(112)
3. 找峰	(113)
4. 曲线拟合	(115)
5. 多重峰的辨认	(118)
§ 4.4 PIXE 的分析灵敏度	(120)
1. 分析灵敏度的定义	(120)
2. 提高分析灵敏度的方法	(121)
3. 分析灵敏度	(128)
4. 分析的精密度和准确度	(129)
第五章 制靶技术	(132)
§ 5.1 靶	(132)
§ 5.2 衬底	(135)

§ 5.3 各种类型靶的制备	(140)
第六章 质子X 荧光分析的应用	(152)
§ 6.1 生物学和医学方面的应用	(152)
1. 医学样品	(152)
2. 生物大分子中痕量重元素的测定	(155)
3. 植物中微量元素的分析	(157)
§ 6.2 PIXE是环境保护工作的有力工具	(157)
§ 6.3 珍贵文物分析	(159)
§ 6.4 工农业生产上的应用	(161)
§ 6.5 基础科学研究方面的应用	(165)
1. 催化剂活性研究	(165)
2. 陨石分析	(166)
3. 化学态分析	(167)
§ 6.6 其它方面的应用	(168)
第七章 质子显微镜 (SPM) 及其应用	(172)
§ 7.1 质子显微镜概述	(172)
§ 7.2 微束技术	(177)
§ 7.3 质子显微镜的应用	(183)
附录一 各种元素的K系、L 系特征 X 射线能量	(192)
附录二 各种元素的K系、L 系特征 X 射线波长	(199)
附录三 各种元素 K、L、M 壳层的荧光产额	(208)
附录四 各种元素对X 射线的质量吸收系数	(211)
附录五 质子在物质中的阻止本领和射程的经验公式、数 据和曲线	(217)
附录六 元素周期表	(227)

第一章 X射线和它的性质

§ 1.1 什么是 X 射线

自从伦琴发现 X 射线之后，经过不断的研究，我们已知道了它的各方面的特性。

X 射线与其它光线一样，呈现波粒二象性。作为电磁波来说，它的波长比紫外线还短，但一般比 γ 射线要长，大致在 0.05—50 埃 (Å) 之间 (1 埃 = 10^{-8} 厘米)。通常我们把 X 射线分为几类：波长小于 0.1 埃，称为超硬 X 射线，波长范围在 0.1 埃—1 埃的称为硬 X 射线，波长范围在 1 埃—10 埃之间的称为软 X 射线，大于 10 埃的称为超软 X 射线。

X 射线的波长越短，硬度越大，即能量越高，穿透物质的本领也越大。这是电磁波的普遍特性：组成电磁波的光子的能量 (E) 与电磁波的频率 (ν) 成正比，与其波长 (λ) 成反比：

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (1.1)$$

式中的比例常数 h 称为普朗克常数， $h = 6.6 \times 10^{-27}$ 尔格·秒， c 为光速， $c = 3 \times 10^{10}$ 厘米/秒。代入常数，并把尔格化为电子伏，即可得到电磁波 (光子) 能量 (以千电子伏为单位) 和其波长 (以埃为单位) * 的普适关系：

$$E = \frac{12.4}{\lambda} \quad (1.2)$$

* X 谱学中还用到另一个单位，称为 X 单位。它是指 18°C 时，NaCl (200) 晶体原子平面之间距离的 $1/2814.00$ 。1 埃 = 1.00202×10^3 X 单位。

利用此式换算X射线的波长和能量，十分方便。

X射线的强度是与能量不相同的另一个概念，它代表在单位时间内，单位面积上所接收到的能量。由于波长（或频率）确定的X射线（X光子）具有确定的能量，因此，X射线的强度也表示在单位时间单位面积上所接收到的X光子数。对于面积固定的探测系统，常用每秒钟测到的光子计数表示强度，以 I 表示。

产生X射线的机制有两种：一是运动的带电粒子的速度发生改变时，产生的辐射；一是原子内层电子发生跃迁时产生的辐射。前者称为轫致辐射，具有连续的波长；后者称为特征X射线，具有分立的波长，不同元素产生不同波长的（特征的）X射线，正是这种X射线成为我们借以分析元素的根据。

X射线与 γ 射线都是电磁辐射，它们最主要的区别是它们的产生机制，X射线是在原子核外产生的，而 γ 射线则产生于核内。由于核内运动涉及的能量一般比较大，因此 γ 射线的能量一般高于X射线，即波长比较短。

X射线的波动性还表现在它在传播过程中会发生反射、折射、衍射等。而它的粒子性主要表现在光电吸收和散射等。

§ 1.2 特征 X 射线

要详细了解特征X射线的性质和产生原因，先要介绍一下原子结构知识。原子是由原子核和它的核外电子所组成。在核内有 Z 个质子和 N 个中子， $Z+N=A$ 称为核子数。在核外有 Z 个电子，它们分布在各个壳层中，围绕核运动。每一壳层中各个电子都有它自己的量子态，而每一电子的量子态均不相同。

特征X射线谱是指每种元素会发射特定波长的X光谱线，它们是不连续的，各自分立的。对同一元素来说，各谱线有一定的相对强度。特征X光谱是这样产生的：当原子内壳层中电子受外来作用而电离时，留下了空穴，于是较外壳层中的电子会跃迁到

这个空穴，这样的跃迁有时产生特征X光，有时产生俄歇电子。

例如：在外界激发下，某元素的原子产生一个K壳层的空穴，接着发生电子自发跃迁，由外层电子来填补K层空穴，于是以 ω 的几率（荧光产额）产生能量为 E_K 的KX光子。若在L层留下的空穴由外层电子来填补，则产生能量为 E_L 的LX光子等等。由于原子的每个电子有不同的能态，所以产生的特征X光子的能量也各不相同（详见附录二、三）。正是利用这个特点，用精密仪器来测定这些X光子的能量（或波长），就可以判定是什么元素了。

电子从一个能态跳到另一个能态，不是任意的。它要满足一定的选择规则，只有在“允许”跃迁情况下，才有电子的能级跃迁，且放出相应能量的X光子。在原子中各个电子能态的符号和意义，以及“允许”跃迁的选择规则列于表1.1。

表1.1 电子能态跃迁的选择规则

名 称	符号	意 义	允 许 值	选择规则
主量子数	n	电子的运动轨道大小 (表示电子所处壳层)	1, 2, ... n (K, L, ...)	$\Delta n \neq 0^*$
角量子数	l	轨道角动量 (表示轨道的形状)	0, 1, ... $(n-1)$ (s, p, d, f)	$\Delta l = \pm 1$
磁量子数	m	角动量在磁场中取向	0, ± 1 , ... $\pm l$	
自旋量子数	s	自旋取向，顺时针 方向或逆时针方向	$\pm \frac{1}{2}$	
内 进 动 量 子 数	j	l 和 s 矢量和	$l \pm \frac{1}{2}$, ($j \neq 0 - \frac{1}{2}$)	$\Delta j = \pm 1$ 或0

* 仅指X光范围内。

从表1.1和图1.1，我们来考察一下，下述的几种跃迁是否可能：

$L \text{ II} \rightarrow L \text{ I}$ 跃迁不可能，因为 $\Delta n = 0$ ，违反 Δn 必须不等于零的选择规则。

$N \text{ VI} \rightarrow L \text{ I}$ 跃迁不可能，因为 $\Delta l = 2$ ，违反 Δl 必须等于 ± 1

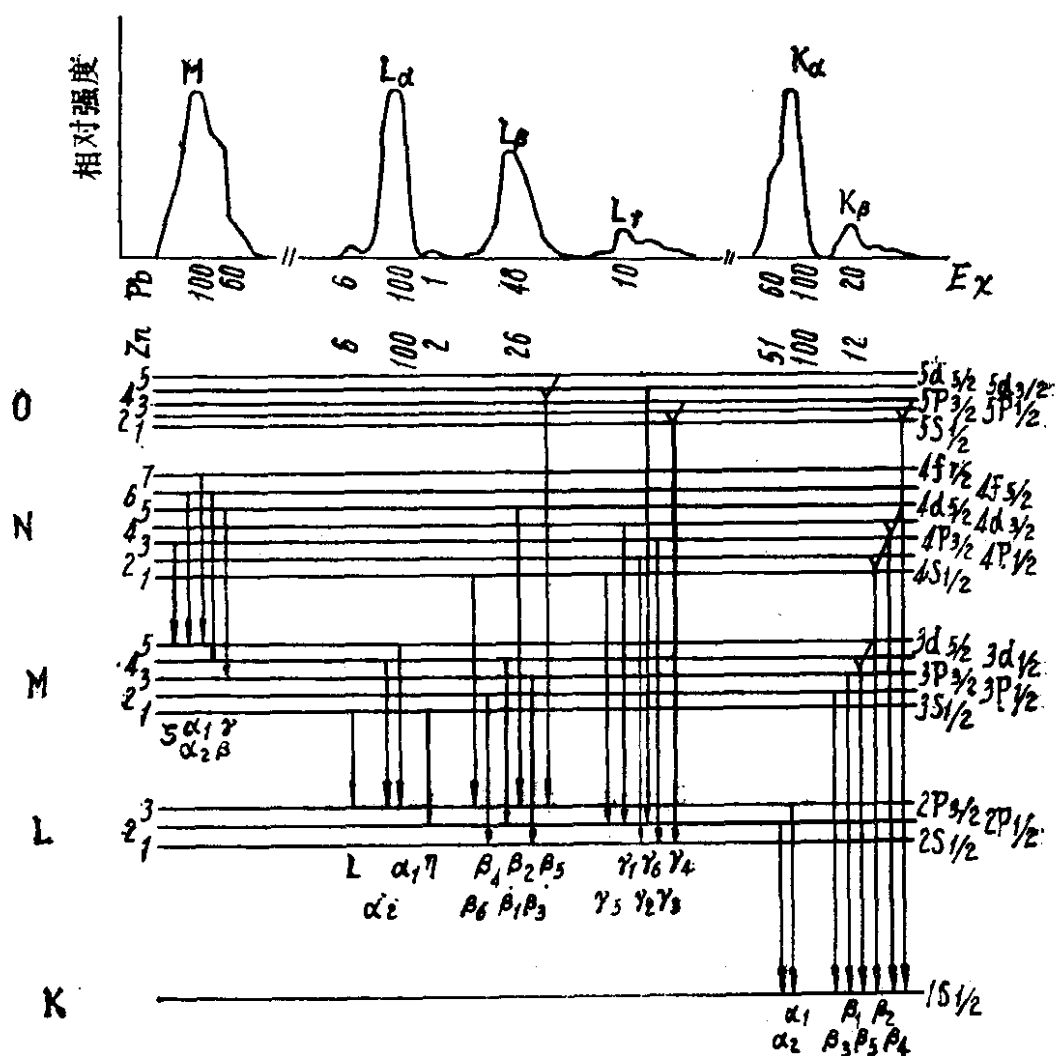


图1.1 能级图

的选择规则。

MV → L II 跃迁不可能, 因为 $\Delta j = 2$, 违反 Δj 必须等于 ± 1 或零的选择规则。

特征 X 射线的发射都要满足选择规则。特征 X 射线的符号记为 $AgK_{\alpha 1}$, $AuL_{\beta 2}$ 等。Ag、Au 表示化学元素符号。K、L 表示原子壳层。 α_1 、 α_2 、 β_1 、 β_2 等表示那一条特定的谱线。 α 线通常是最强的谱线, 它来自 $\Delta n = 1$ 的跃迁。 β 线是次强的谱线。 K_{α} 线往往是指 $K_{\alpha 1}$ 与 $K_{\alpha 2}$ 一对线, 其波长等于各条线强度权重的平均值, 强度比 $K_{\alpha 1} : K_{\alpha 2} = 2 : 1$, 所以

$$\lambda_{K\alpha} = \frac{2\lambda_{K\alpha 1} + \lambda_{K\alpha 2}}{3} \quad (1.3)$$

对于同一元素，电子在不同壳层之间跃迁所放出 X 光子能量（或波长）是不同的，

$\lambda_{K\beta 2} (N \rightarrow K) < \lambda_{K\beta 1} (M \rightarrow K) < \lambda_{K\alpha} (L \rightarrow K)$ ，即 $E_{K\beta 2} (N \rightarrow K) > E_{K\beta 1} (M \rightarrow K) > E_{K\alpha} (L \rightarrow K)$ 。X 光子的能量（或波长）随着原子序数 Z 变化的关系很简单，它的一般表达式^[1]为

$$\lambda \propto \frac{1}{Z^2} \quad (1.4)$$

式中比例常数，根据辐射种类 K、L、M 等来确定，例如对 K_{α} 谱线，其关系式为

$$\lambda \approx 1300/Z^2 \quad (1.5)$$

代入 (1.2) 式，即得到特征 KX 射线的能量与原子序数 Z 的粗略估计式，

$$E_K \approx 0.01 Z^2 \text{ keV} \quad (1.6)$$

随着元素 Z 的增加，核内正电荷增加，在库仑力的作用下，轨道电子的结合能也增加，这些电子发生跃迁时，放出的 X 光子能量就增加，或者说，放出的 X 射线的波长减少。既然发射特征

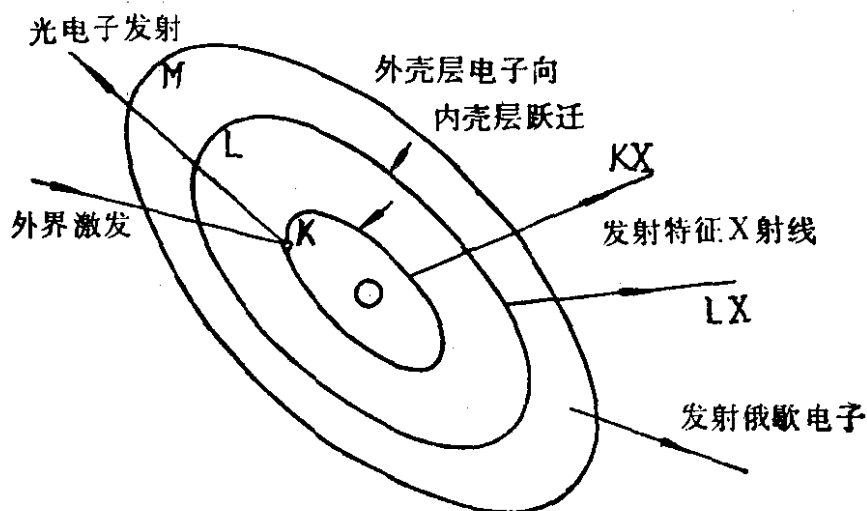


图1 2 入射粒子与靶原子相互作用示意图

X射线的前提是原子内壳层出现空穴，那末我们就来简单地讨论一下有那几种途径可以产生原子内壳层的电离。

1. 由带电粒子加速器或同位素产生的高速带电粒子轰击样品靶子，使靶原子的内壳层电子电离。脱离了壳层的电子，称为次级电子。同时入射粒子受到靶原子的散射而改变方向和能量。在本书中主要讨论由静电加速器产生的高速质子（质子能量为1—3 MeV）所引起的原子内壳层电离。

2. 空穴是由高能光子（通常来自X光管）产生，入射的高能光子将能量传给轨道电子，轨道电子吸收了能量以后，克服了结合能，带着一部分能量离开原子，称为光电子，这就是光电效应。入射高能光子源也可用 γ 射线源来代替X光管。

3. 除了上述产生空穴的手段外，放射性同位素也可作为X荧光分析的激发源。 γ 衰变的放射源除了激发样品外，也会激发同位素本身而发射特征X射线。对于 β^- 衰变的同位素，也会使它本身的轨道电子电离，而发射出该同位素的特征X射线。现要提请读者注意，因为是 β^- 衰变，放射源终核的原子序数要增加1。

例如： ${}_{53}^{129}\text{I} \longrightarrow {}_{54}^{129}\text{Xe} + \beta^-$ ，所以，发射的特征X射线代表了新元素（ $Z+1$ ）的特征。

另外，还有一种K俘获的放射性同位素。在俘获了轨道电子后，终核的原子序数由 Z 变为 $Z-1$ ，

同时发射特征X射线。例如： ${}_{26}^{55}\text{Fe} + {}_{-1}^0\text{e} \longrightarrow {}_{25}^{55}\text{Mn}$ 。因此， ${}^{55}\text{Fe}$ 放射源（通常用来作能量定标）发射出 ${}^{55}\text{Mn}$ 的特征X射线， $E_K = 5.9\text{keV}$ 。

放射性同位素作为激发源，在X荧光分析中常常被应用，它的优点是装置简单，方便，花费少。缺点是放射源不能太强，且放射源会随时间而衰减。

虽然产生空穴的方法多种多样，但空穴一旦产生，接着发生的过程就与空穴产生的方式无关。而完全取决于元素本身。因

此，我们可以利用由于填充空穴而产生的特征X射线或俄歇电子来分析元素组分。利用俄歇电子的分析手段，通称俄歇电子谱仪。利用特征X射线的分析手段，通称荧光分析。荧光分析又随产生空穴的方式（激发方式）的不同而分为X荧光分析（用X射线轰击样品，产生原子内壳层空穴），电子荧光分析（由电子轰击产生空穴），离子荧光分析（由离子轰击产生空穴），我们要介绍的主要是质子荧光分析（即质子激发X射线，简写PIXE）。

图1.3是用1.7 MeV 质子轰击生物样品，测量到的特征X射线能谱。其中 ArK 是空气中氩元素所发射的KX射线。

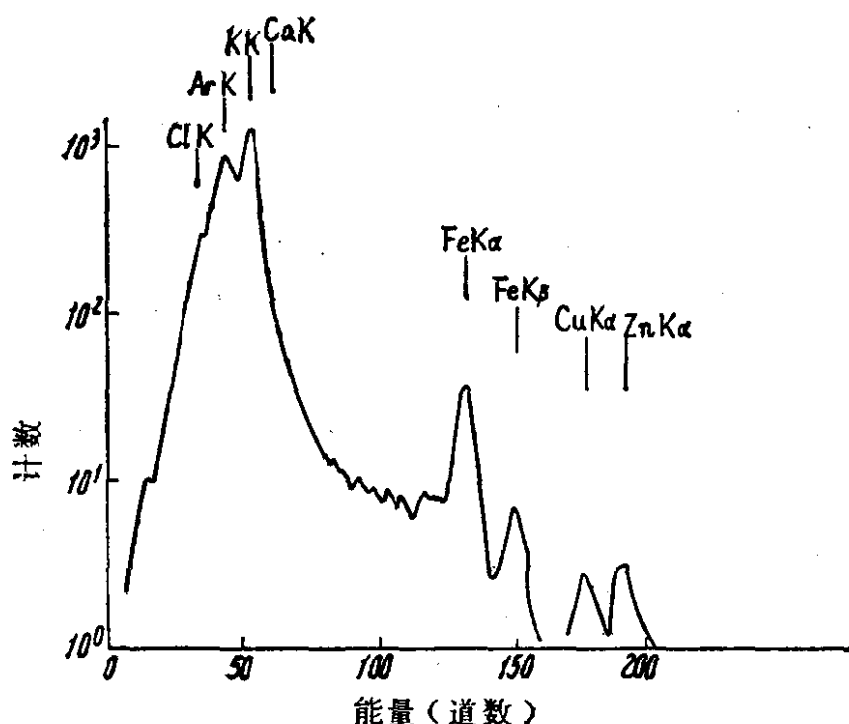


图1.3 玉米根基部的非真空PIXE（质子激发X射线）的特征X射线谱

§ 1.3 电离截面、荧光产额和俄歇效应

上节讨论了原子在外界作用下，发生了内壳层电离。电子自发跃迁产生了特征X射线。对同一元素来说，在相同的外界作用

下,究竟是K壳层发生电离呢?还是L壳层发生电离?也就是说,各壳层发生电离的几率是多少?对不同元素来说,这个几率又有什么变化呢?如果外界作用是能量为 E_P 的质子,那么这个几率与能量 E_P 关系又怎样呢?为了描写这个几率,我们采用电离截面的概念,用符号 σ_i 来表示,因为它与入射粒子的能量(E)有关,所以往往写成 $\sigma_i(E)$ 。若入射带电粒子数为 N_0 ,它与密度为 N 的靶原子发生相互作用,入射粒子在靶中走了 Δx 距离,使靶原子发生电离的数目为 ΔN ,则电离截面 σ_i 可表达为

$$\sigma_i = \frac{\Delta N}{N_0 N \Delta x} \quad (1.7)$$

它的单位是靶 ($1 \text{ 靶} = 10^{-24} \text{ 厘米}^2$)。电离截面这个物理量在做元素定量分析时是一个基本的量,因此要详细介绍。

梅尔茨贝彻 (Merzbacher) 和刘易斯 (Lewis)^[2] 利用量子力学来处理质子和 α 粒子所引起内壳层电离,这就是所谓平面波玻恩近似法 (PWBA)。在1970年,加查 (Garcia)^[3] 创立了两体碰撞近似,即 BEA 理论。他把这个问题看成自由电子与入射粒子之间相互碰撞,理论推算和实验结果符合很好。以后仍有一些人对此进行改进,使低能区域符合得更好。拉特利奇 (Rutledge) 和沃斯顿 (Waston)^[4] 收集了到1973年底为止的实验结果。实验结果与理论值相比,相差10%—30%。为此用来作化学分析,精度欠佳。在实验工作中,为了方便起见,可以利用由约翰森 (Johansson) 等人^[5] 提出的一个半经验公式来求电离截面,公式表达为

$$\ln(\sigma_i u_i^2) = \sum_{n=0}^5 b_n x^n \quad (1.8)$$

系数 b 由表1.2给出。其中 $x = \ln(E_P/\lambda u_i)$, E_P 为质子能量,单位是eV。 u_i 是元素某壳层电子的结合能*,单位是eV。电离截面

* u_i 实际选用的是某元素某壳层的特征吸收能。吸收能应该等于电离能,其值略大于结合能。见附录二。