

和呼吸代谢有关,它们构成了萌发的关键^[19].此外,环境正是通过由长命 mRNA 所支持的酶合成的变化来调节萌发与生长^[20].因此,探讨环境(如外磁场)对长命 mRNA 所决定的酶合成的影响是应注意的一个焦点.

总之,目前的任务是一方面深入研究磁处理促进种子萌发与作物生长的微观机制,另一方面广泛探讨如何使之成为一种提高作物抗逆性乃至提高作物产量的有效手段,从而为农业生产作出贡献.这两方面的研究都亟待加强.

[1] 李国凤等,生物化学与生物物理学报,17(1985),476.
 [2] M. M. Akhmedova and T. Hossain, *Elektron Obrab Mater*, 5(1986), 68.
 [3] 陈季楚等,科学通报,33(1988),1899.
 [4] K. Tsoleva and T. Gemishev, *Fiziol Rast*, 13(1987), 47.
 [5] 刘宏清等,种子, No. 5(1990), 26.

[6] U. J. Pittman, *Can. J. Pl. Sci.*, 57(1977), 37.
 [7] U. J. Pittman, *Can. J. Pl. Sci.*, 47(1967), 389.
 [8] K. Brettel and S. Pierre, *Biochim. Biophys. Acta*, 2(1960), 109.
 [9] R. M. Savdimaliev and V. M. Voznyak, *Stud. Biophys.*, 115(1986), 69.
 [10] S. Freyman, *Can. J. Pl. Sci.*, 60(1980), 463.
 [11] L. V. Gusta et al., *Can. J. Pl. Sci.*, 58(1978), 79.
 [12] G. H. Gubbels, *Can. J. Pl. Sci.*, 62(1982), 61.
 [13] R. Nath et al., *Magnetic Field Effects on Biological System*, Plenum Press, New York (1979), 32.
 [14] I. Fridovich, *Science*, 201(1978), 875.
 [15] 林沁瑛等,生物化学与生物物理学报,24(1992), 253.
 [16] V. K. Vanag et al., *Biophysics*, 29(1984), 19.
 [17] 王磊光,生物物理学报, No. 3(1988), 22.
 [18] V. Zubkus, *Biofizika*, 34(1989), 541.
 [19] T. Akiyama et al., *Plant Cell Physiol.*, 2(1981), 1029.
 [20] W. J. Penmans et al., *Planta*, 144(1979), 485.

掠入射、全反射及其在 X 射线荧光分析中的应用

刘亚雯

(中国科学院高能物理研究所,北京 100080)

掠入射、全反射技术应用于化学的微量及超微量元素分析和表面分析,给 X 射线荧光分析技术带来了突破性的发展.目前,利用全反射 X 荧光分析技术对微量元素进行分析,其检测限已达到 pg 级,硅片表层杂质分析的检测限达到 10^9 个原子/cm².文章介绍了该技术的基本理论和特点、近年来国内外发展情况及应用的例子.

灵敏、准确的痕量元素分析方法在环境、生物、医学、化学等领域都是不可缺少的.此外,材料表面成分的定性、定量以及化学态的分析对于材料科学和技术的发展也是至关重要的.近年来,人们在 X 射线衍射和 X 射线荧光分析中使用光束掠入射或全反射的条件,使元素的痕量分析和材料表面特性的研究取得了重要进展.

一、掠入射、全反射的基本原理

什么是掠入射(grazing incident)?掠入射是指粒子束(或辐射束)以很小的角度入射到平

面上.我们都知道光线具有反射和折射性质,如图1所示.当一束被聚焦的 X 射线入射到光滑平面(反射体)上时,会有三种情况:当入射角度较大时,入射线穿过界面进入介质内部〔图1中(a)〕;当入射角减小到某一程度时,入射线沿着介质表面传播〔图1中(b)〕,这时的入射角称为临界角;当入射角小于临界角时,入射线在界面上完全被反射掉〔图1中(c)〕,此时就发生了全反射现象,该临界角称为全反射临界角,即图1中 ψ_{crit} .临界角大小与反射体材料和入射线波长有关.当不考虑吸收限处的共振和量子效应时,X 射线全反射的临界角由下式给出:

$$\psi_{\text{crit}} = (5.4 \times 10^{10} \frac{Z \cdot \rho}{A} \lambda^2)^{1/2},$$

式中 ψ_{crit} 的单位为弧度, Z, A, ρ 分别为反射体

材料的原子系数、原子量及密度 (g/cm^3), λ 为入射线波长 (cm). 一般说来临界角是很小的, 只有几个毫弧度, 即几分到几十分.

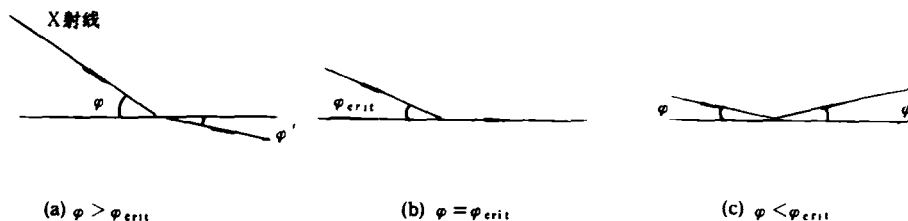


图1 X射线在不同角度入射时的折射和反射情况

在图1(c)的情况下, 入射线强度应等于反射线强度, 而实际上入射线在反射体内存在吸收效应, 这种效应使 X 射线束在介质中具有一定的穿透厚度. 当入射线强度降低到原来的 $1/e$ 时, 所穿透的厚度就被定义为贯穿厚度. 图2是 $\text{MoK}\alpha$ 线入射到石英反射体时, 在临界角附近的贯穿厚度与入射角的关系.

这是由于样品中元素被入射线和出射线两次激发的结果. 在接近临界角入射时, 反射体表面下贯穿厚度层内的反射体物质或其中杂质在 X 射线谱中呈现明显的峰, 且不同深度测得的荧光强度与入射角度呈函数关系. 当波长为 λ 的 X 射线入射到一层状样品时, 从第 j 层中元素 a 发出的荧光强度 I_a , 正比于 j 层中元素 a 的量:

$$I_a \propto C_a \rho_j |E_i + E_j|^2 d_j,$$

式中 I_a 为 j 层中元素 a 的质量百分数, ρ_j 为 j 层密度, d_j 为 j 层厚度, E_i 和 E_j 分别为射线穿透 j 层上表面产生的电场和 j 层底面反射线产生的电场.

运用以上公式可以计算荧光强度与入射角的关系, 图3和图5为荷兰 Boevl^[2] 计算的几个例子, 其中图3为基衬上杂质浓度在垂直方向的剖面分布情况, 图4为 Si 片上 Co 薄层情况, 图5为 Si 片上 Pt, Co 两层情况, 他还计算了多层的情况. 由于表面元素成分、反射层厚度、密度都可以从角度与荧光强度的关系中得到, 使表面杂质及近表面成分定量特性的研究成为可能.

二、近年来的发展情况

将全反射现象应用于痕量元素的定量分析虽是70年代中期的事情^[3,4], 但直到1984年的第33届国际 X 射线分析应用会议上, 全反射 X 荧光分析才作为一种新技术初次在大会上介绍^[5]. 此后, 这种分析方法在分析领域显示出巨大的优越性而得到迅速发展, 并在许多领域得到了应用. 从1986年开始, 每两年召开一次全反射 X 荧光分析专题讨论会, 定期讨论全反射技

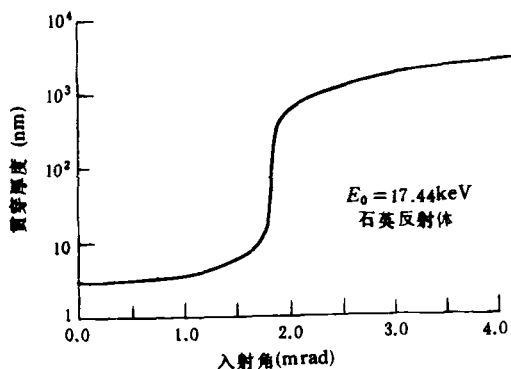


图2 $\text{MoK}\alpha$ 线在石英反射体上临界角附近的贯穿厚度与入射角的关系

液体样品烘干后在反射体中心形成极薄一层膜, 这时, 反射体一方面作为发生全反射的物体, 另一方面又作为样品的承托物. 由于贯穿厚度和样品都极薄, 其中产生的散射线和杂质的荧光引起的谱线本底大大降低, 因而提高了 X 射线分析的灵敏度. 目前全反射 X 荧光分析 (TXRF) 探测限已达到 pg (10^{-12}g) 量级, 溶液样品探测的最低浓度达到 ng/l ($10^{-9} \text{g}/\text{l}$) 量级^[1]. 如果在溶液样品分析前先进行预浓集, 灵敏度还可以进一步提高.

在全反射 X 荧光分析中, 沉积在反射体表面的薄层样品发出的荧光强度为通常的两倍, 物理

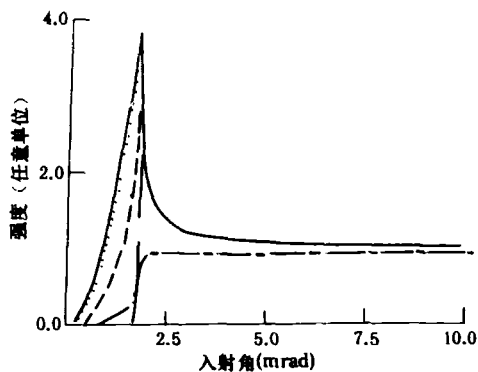


图3 不同厚度 Si 中 Co 杂质 K_{α} 线强度与入射角关系

— 0.3nm; 1nm; --- 10nm;
- - - 100nm; —— 1 μ m

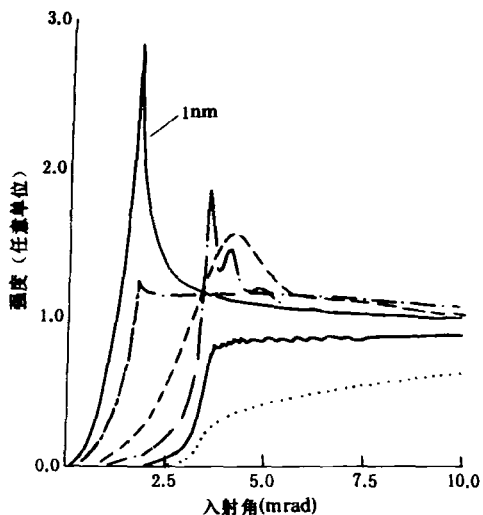


图4 Si 上不同厚度 Co 薄层 K_{α} 线强度与入射角关系

— 1nm; --- 3nm; 10nm; - - - 30nm;
- - - 100nm; 300nm

术在理论、仪器及应用等方面的进展^[6,7]. 在此期间,还组成了 TXRF 协会. TXRF 技术最初应用于溶液中微量元素的分析,如环境样品,在 1988 年召开的第二次专题讨论会上,Knott 等人^[8]首次介绍了将全反射技术应用于固体表面分析的有些理论和在半导体表面的微量金属元素及表层下的杂质的测定结果和实验装置,这些研究结果对于全反射在工业领域的应用和新技术的发展都具有十分重要的意义. 1988 年以

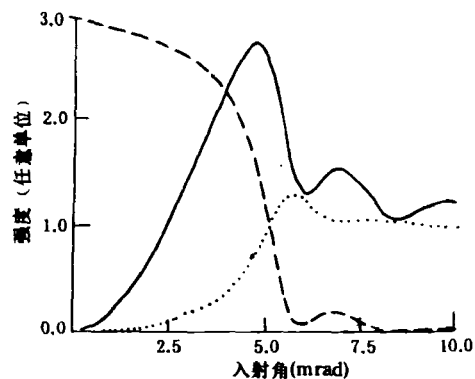


图5 Si 上双涂层(10nm Pt, 1nm Co) K_{α} 线、 L_{α} 线及反射线的强度与入射角关系

— CoK_{α} ; PtL_{α} ; --- 反射线

后,在全反射装置和应用方面取得了新进展,激发射线的单色、聚焦、极化技术和用于轻元素测量的新 X 射线管的出现,使 TXRF 技术在人体组织、人的全血、蔬菜食品、超纯试剂、药物、材料等领域的分析中获得了广泛的应用. 专题讨论会除了在德国、奥地利这些首先发展了 TXRF 技术的国家召开外,英国也定期召开有关该技术的讨论会.

此外,在 1991 年夏威夷召开的太平洋地区 X 射线分析方法国际会议上已将全反射 XRF 单立专题,共发表这个专题的论文 22 篇,其中德国 GKSS 研究中心 Prange 的题为《用全反射 X 射线荧光光谱法进行微量元素分析》的论文被列为仅有的两篇大会报告之一. 此时,微量元素的全反射 X 荧光分析探测限已达到几个 $\mu\text{g}/\text{ml}$. 当使用多层结构作为 X 射线光学元件时,检测限可达到 0.2 μg . 在固体表面分析中,如 Si 片表面杂质的分析,检测限已达到 10^{10} 原子/ cm^2 . 1992 年国际 X 射线分析会议的大会报告只有一个专题,即“材料的掠入射 X 射线特性”. 由此可见,掠入射、全反射技术已占据了十分重要的地位.

TXRF 仪器的发展也很迅速. 1980 年, Rich Seifert 公司首先生产出商品化 X 射线谱仪, 1985 年加以改进,探测限达到 μg 级. 80 年代后期,德国 Atomica Perkin-Elmer 公司生产的 XSA 8000 和日本 Technos 公司生产的 TREX

600都是专门用于半导体硅片分析的全反射X射线谱仪,探测限达到 10^{11} 原子/cm²,近来日本理学生产的System 3726谱仪探测限已达到 10^9 原子/cm².

瑞典的Rindby^[9]用小玻璃导管和常规X射线衍射管制造了具有200 μ m直径的X射线束的全反射系统,实现了微区痕量元素分析.此外奥地利的Wobrauschek^[10]还研制了全反射配件系统,用以装备能量色散X射线分析系统的实验室,从而可以方便地进行全反射X荧光分析实验.

三、应用领域及实例

TXRF在理论、仪器和实验技术等方面的发展为它的广泛应用创造了条件.目前TXRF主要应用于两个方面.

首先是在痕量元素分析方面.由于TXRF具有取样量少、灵敏度高、分析过程简单等优点,目前已广泛应用于环境和生物样品中的痕量元素的分析.例如气溶胶、天然水(河水、海水、雨水)、水中悬浮物、海藻、树根、人体组织、人发、血清、全血酶、蔬菜、矿物、油和油脂、超纯化学试剂、毒品、药物以及法学样品等.

另一方面,使用掠入射、全反射条件可对固体表面几个nm至约1 μ m中各层元素含量甚至化学状态进行研究,因而该技术可用于薄膜样品涂层的分析.日本和德国已将该技术用于半导体工业监测及控制.日本人利用X射线掠入射产生的界面效应研究薄膜特性,例如膜层厚度、界面平整度等.美国利用该理论研究薄膜中元素的化学态.这些研究表明,该技术在半导体工业、材料科学等领域有重要应用价值.

下面举几个应用的例子:

德国Rich Seifert公司与GKSS物理研究所合作使用EXTRA I全反射谱仪分析了商品化超纯试剂中微量杂质^[11].取样量为50—100 μ l,经30分钟的制样及测量过程,测定了HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄, NH₄F, NH₃中S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi等22种元素含量,探

测限达20—100pg/ml,测量误差在5%—20%.如果采用简单的挥发预浓集步骤,探测限可改进到5pg/ml.图6为提纯前后硝酸的全反射X射线谱.他们还对比硝酸提纯前后23种元素的含量进行了比较.

危地马拉核能部Ayala等人用TXRF分析技术分析了人血中的Pb^[12].他们用2 μ l加入Sr内标的人血滴在清洁反射体表面上,在真空室内低温灰化,18分钟后取出直接测量,使用带能量切割器的全反射X射线谱仪测量1000"后,

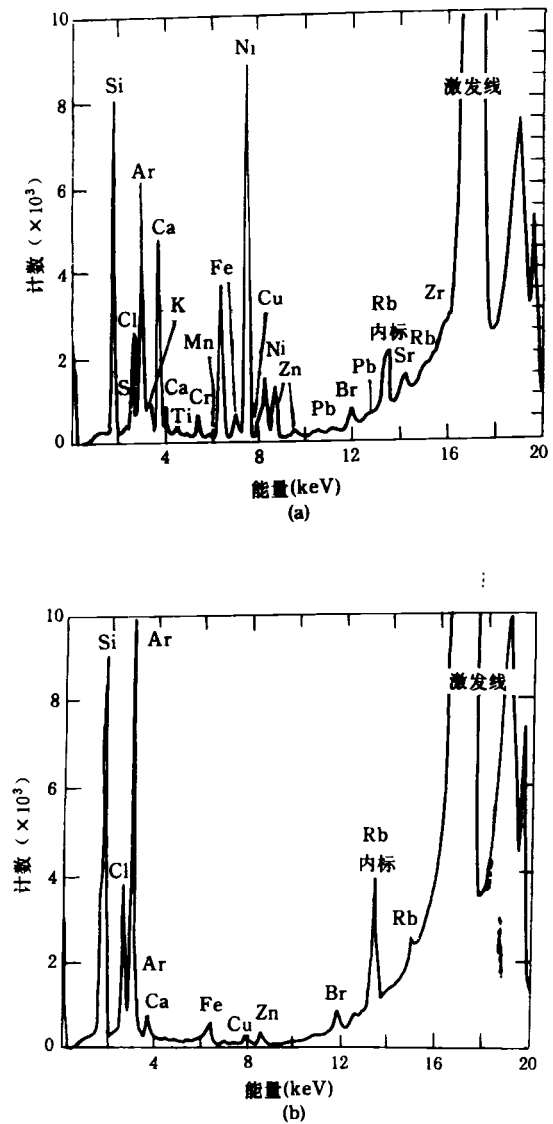


图6 硝酸在提纯前后的全反射X射线谱
(a)提纯前;(b)提纯后

得到如图7所示的全反射 X 射线谱,用工作曲线法定量测定了血中的 Pb,其探测限达到 $0.03\mu\text{g}/\text{ml}$,测量中可同时获得 K,Ca,Ti,Cr,Fe,Ni,Cu,Zn,Rb,Sr 等元素的含量.

日本 SumiTomo 电子工业有限公司的 Tetsuya Ohsugi 等人,采用钨转靶发出的 $\text{W}_{L\beta}$ 线的单色光激发全反射 X 射线技术,测定了半导体 GaAs 片上外延层中 Si-Zn 元素,探测限

达到 10^{11} 原子/ cm^2 ,比二次离子质谱法灵敏度提高了100倍.他们还通过改变 X 射线入射角,研究了在 GaAs 上沉积的 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ 层的剖面深度分布,清楚地观测到在外延层基衬之间界面处 Ga 和 In 的成分变化.他们得到的结论是:TXRF 技术是研究几十埃以上薄层的深度分布的最有力工具.

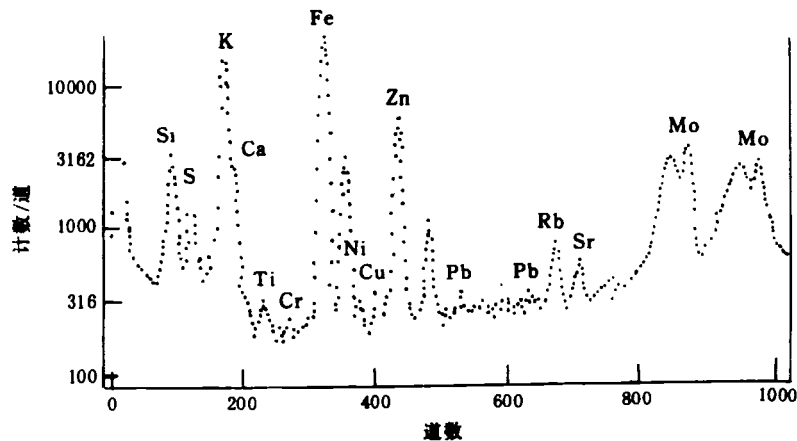


图7 $2\mu\text{l}$ 人血在低温灰化后得到的全反射 X 射线谱

在我国, TXRF 技术也引起了不少人的兴趣.目前中国科学院高能物理研究所、中国科学院近代物理研究所等都已着手进行这方面的研究.中国科学院高能物理研究所于1989年研制了全反射 X 射线荧光分析装置^[13].他们利用此装置分析了液体样品中微量元素,并对天然水中微量元素进行测定,得到20种元素的探测限为 10ng .此外,他们还用 TXRF 技术测定了硅片表面微量杂质的深度分布,深度范围在几十到几千埃之间,Cu,Fe 杂质的检测限可达 10^{10} 原子/ cm^2 数量级.中国科学院近代物理研究所研究了用同位素激发的全反射 X 荧光分析技术.

综上所述,可以看出,掠入射、全反射技术在 X 射线荧光分析中的应用给痕量元素分析及表面分析带来了突破性发展,是很有希望的一种新技术.

- [1] A. Prange, *Spectrochim. Acta*, **44B**(1989),437.
- [2] D. Boer and W. Hoogenhof, *Spectrochim. Acta*, **46B**(1991),1323.
- [3] H. Aiginer and P. Wobrauschek, *Nucl. Instrum. Meth.*, **114**(1974),157.
- [4] P. Wobrauschek and H. Aiginer, *Anal. Chem.*, **47**(1975),852.
- [5] H. Aiginer and P. Wobrauschek, *Adv. X-Ray Anal.*, **28**(1985),1.
- [6] A. Prange, *Spectrochim. Acta*, **44B**(1989),437.
- [7] H. Aiginer, *Spectrochim. Acta*, **46B**(1991),1313.
- [8] J. Knoth, H. Schwenke and V. Weisbroal, *Spectrochim. Acta*, **44B**(1989),477.
- [9] A. Rindby, *Nucl. Instrum. Meth. in Physics Research*, **A249**(1986),536.
- [10] H. Aiginer, *Spectrochim. Acta*, **44B**(1989),1313.
- [11] A. Prange, K. Kramer and U. Reus, *Spectrochim. Acta*, **46B**(1991),1385.
- [12] R. E. Ayala, E. M. Alvarez and P. Wobrauschek, *Spectrochim. Acta*, **46B**(1991),1429.
- [13] 范钦敏等, *光谱学与光谱分析*, **10-6**(1990),64.