

[8] K. Ohsumi et al., 28th IGC, Washington, USA, Abstr., 2(3)(1989), 541.
 [9] The Tristan Super Light Facility Conceptual Design Report 1992, KEK Progress Report 92-1*

December 1992, A/M, National Laboratory for High Energy Physics.

[10] M. J. Bedzyk, *Synchrotron Radiation News*, 3-5 (1990), 25.

北京同步辐射光源的微区X射线荧光分析¹⁾

潘巨祥 吴应荣 肖延安

(中国科学院高能物理研究所, 北京 100039)

摘要 介绍了同步辐射微区荧光分析的特点, 北京正负电子对撞机国家实验室同步辐射荧光实验站的仪器设备及开展的研究工作。

关键词 X射线荧光分析, 微区分析, 同步辐射

同步辐射微区X射线荧光分析法是在传统的X射线荧光分析法的基础上发展起来的。由于同步辐射光源的高亮度和极化性、准直性等特点, 与传统X射线荧光分析相比, 同步辐射X射线荧光分析法具有高得多的灵敏度和良好的空间分辨率, 因此在很多学科领域中获得了广泛的应用。

1 基本原理及同步辐射X射线荧光分析的特点

X射线荧光分析(XRF)的原理简单: 原子的电子按能量依次分布在K, L, M和N等壳层中, 当用X射线轰击试样中的待测原子(也就

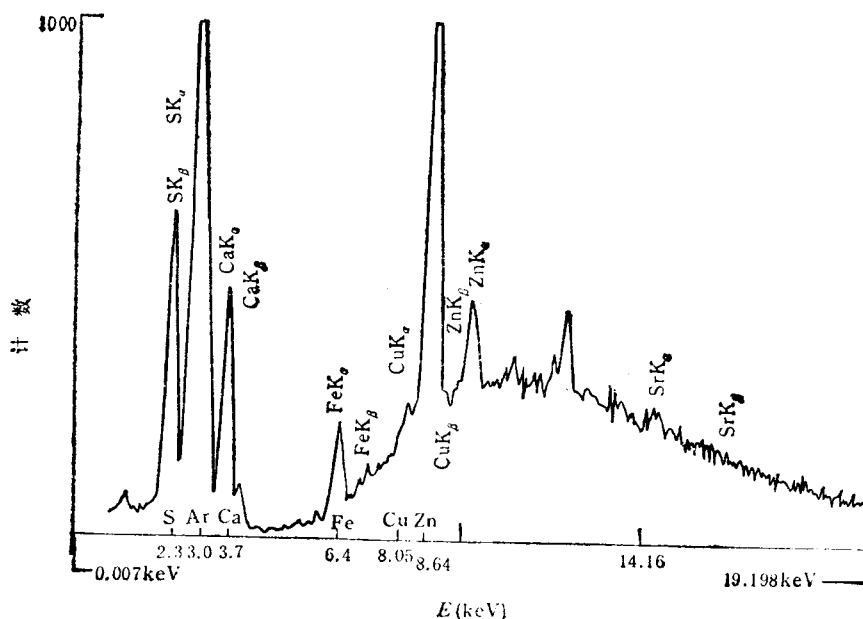


图1 同步辐射辐照头发30s收集的X射线荧光能谱图

是要测试的样品中的元素)时, 其内层轨道电子被逐出, 形成的空穴为外壳层电子填充, 会发射

1) 1995年7月3日收到。

出特征 X 射线(即荧光)。用能谱仪记录下能量(横坐标)与荧光强度(纵坐标),即得到 X 射线荧光能谱图(图 1)。根据 Mosley 定律,荧光的能量近似与原子序数 Z 的平方成正比,从谱图上就可以一次性地看出样品中究竟含有什么元素(定性分析),也可以由峰面积进行定量分析。

能谱 X 射线荧光分析法(EDXRF)的优点是:多元素分析,样品制备简单,样品不受破坏,可在大气环境中分析固体、液体、甚至气体样品。

用同步辐射光源(SR)代替传统的 X 射线源(同位素 X 射线源或 X 射线管),由于它的高亮度、高准直性,有效地克服了传统 X 射线荧光法灵敏度低的缺点,使得用微米 X 射线束(即 X 射线微探针)进行扫描荧光分析(即样品微区成分分布分析)成为可能。

同步辐射光源无初致辐射本底,被照射的样品所吸收的能量大大低于用带电粒子(如电子、质子等)束激发所吸收的能量(降低 10^3 — 10^5 倍),减弱了对样品的破坏(热损伤)。在大气环境下,对活生物、有机物或绝缘体的无损分析十分简便。

同步辐射是宽带谱,利用元素的吸收边特性,可以测量价电子数与 X 射线荧光谱线位移的关系,从而确定待测元素的化学价态。这是最近几年 X 射线荧光分析技术开拓的新领域。

利用同步辐射 X 射线荧光分析扫描装置,可进行硬 X 射线微探针断层成像分析,其空间分辨率可从常规断层术的几毫米提高到几十微米。(即元素含量断层分析。)

同步辐射全反射 XRF 技术进一步降低检测限,达到 ng/g 量级,对超纯材料中杂质及沿表面层深度的分布和液样生物体液、细胞元素谱等痕量分析极有价值。

2 北京同步辐射 XRF 实验站

1989 年 11 月,北京同步辐射实验室(BS-RF)第一次引出同步辐射光,测量了单根头发多种元素全谱,并对头发、猪肝、茶叶等生物标

准参考物进行了分析。1990 年开始接待用户。几年来,实验站在 4W1A 白光束线上已建立了一套微束 XRF 装置,它包括束流强度监测用电离室系统(因为同步辐射光是随时间而衰减的)、狭缝及激光对准光路系统、两个多维精密样品移动台(一个为 $5\mu\text{m}/\text{步}$,另一个为 $1\mu\text{m}/\text{步}$)及其控制系统、体视显微镜及电视观测系统、低真空样品室、Si(Li) 探测器(能量分辨率为 165eV)及能谱仪系统等(图 2),并发展了一批谱分析软件。在白光束线上光斑尺寸为 $50 \times 50\mu\text{m}^2$,能量范围从 1.00 — 25.0keV 左右,能检测的元素范围从 Na 开始,样品的处理只要表面不受污染,大小合适,不小于光斑的尺寸就行。绝对检测限达到 10^{-10} — 10^{-12}g (表 1),相对检测限为 $\mu\text{g}/\text{g}$ 级,为开展微区微量元素分布分析创造了条件。

表 1 一些元素的检测限(g)

| | | | | |
|------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 头发样品 | Ca 3.83×10^{-12} | Fe 1.7×10^{-13} | Cu 2.19×10^{-12} | Zn 3.10×10^{-12} |
| 矿物样品 | Mn 5.2×10^{-11} | Fe 5.7×10^{-11} | Cu 4.4×10^{-11} | Zn 3.2×10^{-11} |

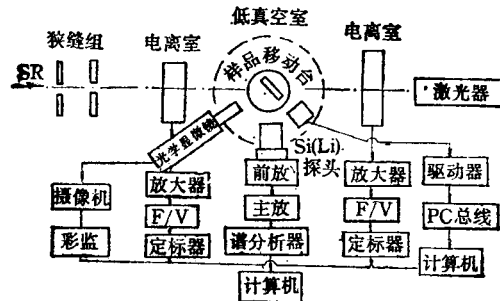


图 2 北京同步辐射 XRF 实验站布局图

3 开展的研究活动

1990 年以来,总共运行了 1837 有效光时,接待了全国大学及研究所的 20 多个用户。开展了几十个课题研究,研究领域主要包括:

(1) 地质、矿物和资源考察方面:各种类型金矿中元素相关性与金的赋存状况研究;测量了生油岩、原油、油田水数百个样品,为找矿

与油田类型的划分提供了有价值的信息；大洋锰结核的成分分布测量，为大洋形成理论提供了新的看法；石榴石单矿物、硫化矿、包裹体、巨晶、蛇纹岩等的成分分布研究；研制了微区岩石标样。

(2) 生物医学研究：结直肠癌微区成分分布；胃粘膜癌变过渡区中元素浓度的变化；抗癌药物顺铂在鼠肝和肾中的分布；自由基损伤的和补锌的肝细胞、脑细胞分析，初步结果表明肝细胞的过氧化损伤导致铁含量增加和锌含量减少；老化过程研究；82个孕妇头发成分变化分析，得到了一些元素在怀孕期的变化趋势，给出了广西南宁市正常儿母亲头发中一些元素的正常参考值；运动员运动量与头发中铁含量的正相关规律的分析等。

(3) 材料科学、半导体材料掺杂含量及分布均匀性研究：检测了一批宝石，可以鉴定出天然宝石、改色宝石与人工成品的差异。比如在合成紫晶宝石的谱图中只有 Fe 元素，且其含量仅为天然紫晶宝石的 1/6—1/7，而在天然紫晶宝石的谱图中元素比较丰富，含有 Rb, Sr, Y, Zr 等元素。

(4) 催化剂中毒研究：测量了汽车尾气处理器上汽油废气中有害成份沿表面深度的分布，对催化剂表面吸附状况提供有用信息。

(5) 化学价态研究：测定了 $\text{Fe}^0, \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}$ 价和 $\text{Ni}^{+2}, \text{Ni}^{+3}$ 价的 K 吸收边的相对化学位

移。催化剂中 $\text{Pt}^0, \text{Pt}^{+4}$ 的 L_{III} 吸收边的相对化学位移，由此可直接测定分析样品成分的化学价态。

(6) 天体物理方面：利用同步辐射微区扫描装置，分析南丹铁陨石内各种元素的微区分布行为。

(7) 安全部门的纸样痕量元素及环境科学中的被 Hg, As 污染地区人发的分析等。

(8) 用同步辐射全反射荧光分析进行细胞元素谱的研究，已将检测限降至 ng/g 量级，开展了表面杂质及杂质随表面深度分布的分析。在 BSRF 的 4W1A 束线上，用白光方法对小白鼠的肝细胞、小肠细胞等进行了研究，给出了国家级标准物质猪肝和水标样的实验的检测限，GBW08607 的水标样中的 Zn 元素的检测限为 7.25ng/g。

参 考 文 献

- [1] Yingrong Wu, Zhiyu Chao, Yanan Xiao et al., *NIM*, **A359**(1995), 291.
- [2] 丁奎首、应育甫、徐清等，科学通报，**38-4**(1993), 349.
- [3] 安庆骥、詹秀春、巢志瑜等，分析测试学报，**12-4**(1993), 6.
- [4] 郑树、陈丽荣、蔡心涵等，科技通报，**10-1**(1994), 1.
- [5] Niangqing Liu, Chuangnong Zhou, Lingna Yan, et al., *NIM*. **B75**(1993), 571.
- [6] 吴应荣、巢志瑜、洪蓉等，光谱学与光谱分析，**12-6**(1992), 99.
- [7] 钱琴芳、巢志瑜、吴应荣等，核技术，**14-8**(1991), 493.