虚拟 X 射线荧光分析实验讲义 V180801

实验目的

1、 了解荧光分析原理；

2、 了解 X 射线能谱仪的工作原理、基本性能及使用方法；

3、 利用 X 射线荧光分析作样品成分的定性分析。

实验内容

1. 用虚拟放射源中 ^{241}Am α源激发出来的 Cu 的 KX 射线测量谱仪的性能，调整谱仪至最佳工作状态；
2. 利用可变能量 X 射线源对谱仪进行能量刻度，调整谱仪至合适的工作范围；
3. 对 X 射线谱进行谱分析；
4. 对 1 元人民币和 10 分瑞典克朗硬币的成分进行定性分析。

实验原理

荧光分析是近年来在科研及生产中进行物质成分的定性和定量分析的有力工具，它具有分析速度快、不破坏分析样品、灵敏度高、一次可分析多种成分等优点，因此在工业、医学、地址、考古、公安侦察等方面得到了广泛的应用。

1. 特征 X 射线

原子物理中有关原子结构的量子理论中指出：

（1） 原子只能存在一些不连续的稳定状态，这些状态各有一定的能量 E_1、E_2、…

（2） 原子从一个能量为 E_n 的稳定状态过渡到另一稳定状态 E_m 时，它发射单色辐射 $h\nu=E_n-E_m$。

根据电子的壳层理论，电子状态是由主量子数 n 及 l、m、m_j 这四个量子数决定的，在原子中具有相同 n 量子数的电子构成一个壳层，当 n=1 称为 K 壳层，n=2 称为 L 壳层，n=3 称为 M 壳层…，每个壳层内电子总数为 $2n^2$，相应各壳层中的电子称为 K 电子、L 电子…，在一个壳层中由于 l 不同又分为 n 个不同的次壳层，对 l=1、2、3、…，称之为 s、p、d、f、…支壳层，见图 1。

特征 X 射线是由于原子内层电子的跃迁，而内层电子是填满的，因此要有跃迁，必须内层能级上有空位，如果用外来的入射粒子（例如加速器上产生的质子或α粒子，扫描电子显微镜的电子束、X 光、放射源等）去轰击原子，使原子的内层电子获得足够的能量而脱出电子，这时核外电子轨道上出现了空位，根据电子能量总是处于最低态的原理，处于能量较高轨道上的电子就会自动地向这空位跃迁，在这跃迁的过程中按一定的频率放出光电子束，这种光电子所具有的能量即为两个能级的能量之差 $E=E_{始态}-E_{末态}$，这个能量一般为 keV 量级，属 X 光波级，故称为 X 光，不同的元素，X 射线都具有特定的能量，故称之为元素的特征 X 射线。

特征 X 射线是属于内层电子的跃迁，它须符合跃迁的选择定则：$\Delta l=\pm1$；$\Delta j=\pm1$，0。一般把跃迁向 K 层时发出的 X 射线叫做 K 线，跃向 L 层时发出的 X 射线叫做 L 线，如此类推下去，还有 M 线、N 线…。为区分是哪个壳层跃迁来的电子，以及按特征线的强度排列起来又分别加上脚标α、β等以资区别，见图 1。

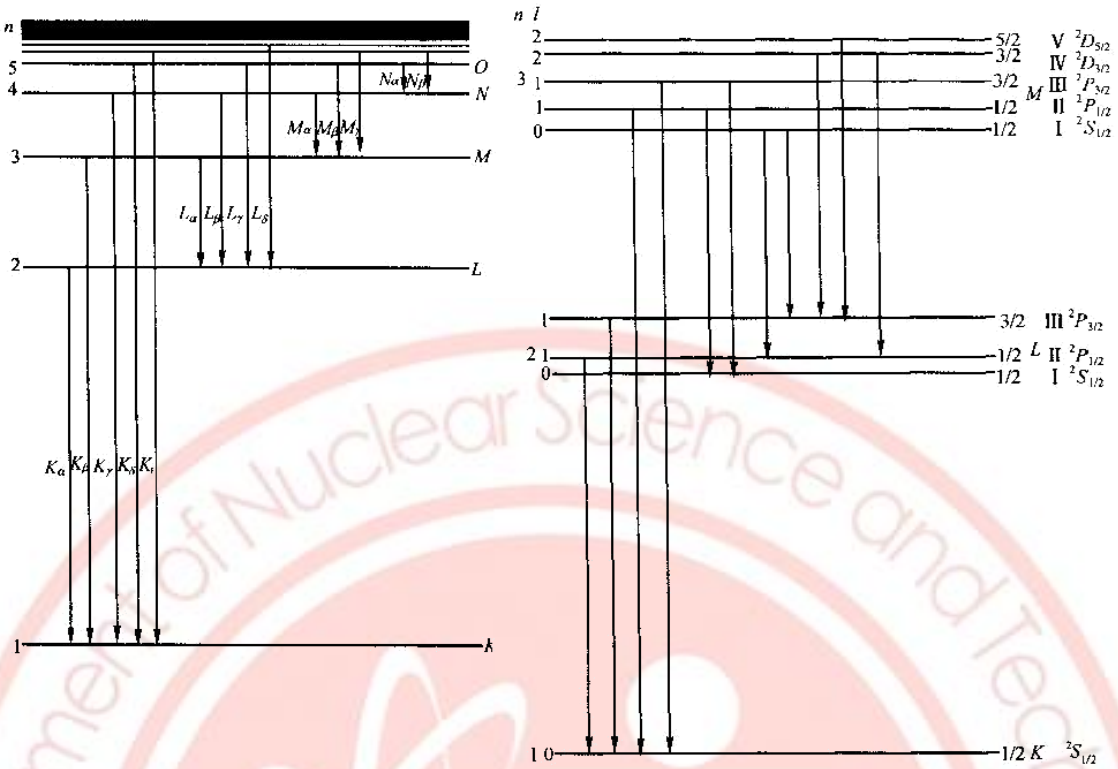


图 1 产生 X 射线的能级示意图

不同元素的不同壳层间跃迁发出的特征 X 线的能量可见核素手册，这里举出几种常用元素的特征 X 射线的能量值，见表 1。

Table 1-2. *Energies of x-ray emission lines (continued)*

Element	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$	$L\alpha_1$	$L\alpha_2$	$L\beta_1$
22 Ti	4,510.84	4,504.86	4,931.81	452.2	452.2	458.4
23 V	4,952.20	4,944.64	5,427.29	511.3	511.3	519.2
24 Cr	5,414.72	5,405.509	5,946.71	572.8	572.8	582.8
25 Mn	5,898.75	5,887.65	6,490.45	637.4	637.4	648.8
26 Fe	6,403.84	6,390.84	7,057.98	705.0	705.0	718.5
27 Co	6,930.32	6,915.30	7,649.43	776.2	776.2	791.4
28 Ni	7,478.15	7,460.89	8,264.66	851.5	851.5	868.8
29 Cu	8,047.78	8,027.83	8,905.29	929.7	929.7	949.8
30 Zn	8,638.86	8,615.78	9,572.0	1,011.7	1,011.7	1,034.7
31 Ga	9,251.74	9,224.82	10,264.2	1,097.92	1,097.92	1,124.8
32 Ge	9,886.42	9,855.32	10,982.1	1,188.00	1,188.00	1,218.5
33 As	10,543.72	10,507.99	11,726.2	1,282.0	1,282.0	1,317.0
34 Se	11,222.4	11,181.4	12,495.9	1,379.10	1,379.10	1,419.23
35 Br	11,924.2	11,877.6	13,291.4	1,480.43	1,480.43	1,525.90
36 Kr	12,649	12,598	14,112	1,586.0	1,586.0	1,636.6
37 Rb	13,395.3	13,335.8	14,961.3	1,694.13	1,692.56	1,752.17
38 Sr	14,165	14,097.9	15,835.7	1,806.56	1,804.74	1,871.72
39 Y	14,958.4	14,882.9	16,737.8	1,922.56	1,920.47	1,995.84
40 Zr	15,775.1	15,690.9	17,667.8	2,042.36	2,039.9	2,124.4

表 1 几种常用元素的特征 X 射线能量值

41 Nb	16,615.1	16,521.0	18,622.5	2,165.89	2,163.0	2,257.4
42 Mo	17,479.34	17,374.3	19,608.3	2,293.16	2,289.85	2,394.81
43 Tc	18,367.1	18,250.8	20,619	2,424	2,420	2,538
44 Ru	19,279.2	19,150.4	21,656.8	2,558.55	2,554.31	2,683.23
45 Rh	20,216.1	20,073.7	22,723.6	2,696.74	2,692.05	2,834.41
46 Pd	21,177.1	21,020.1	23,818.7	2,838.61	2,833.29	2,990.22
47 Ag	22,162.92	21,990.3	24,942.4	2,984.31	2,978.21	3,150.94
48 Cd	23,173.6	22,984.1	26,095.5	3,133.73	3,126.91	3,316.57
49 In	24,209.7	24,002.0	27,275.9	3,286.94	3,279.29	3,487.21
50 Sn	25,271.3	25,044.0	28,486.0	3,443.98	3,435.42	3,662.80
51 Sb	26,359.1	26,110.8	29,725.6	3,604.72	3,595.32	3,843.57
52 Te	27,472.3	27,201.7	30,995.7	3,769.33	3,758.8	4,029.58
53 I	28,612.0	28,317.2	32,294.7	3,937.65	3,926.04	4,220.72
54 Xe	29,779	29,458	33,624	4,109.9	—	—
55 Cs	30,972.8	30,625.1	34,986.9	4,286.5	4,272.2	4,619.8
56 Ba	32,193.6	31,817.1	36,378.2	4,466.26	4,450.90	4,827.53
57 La	33,441.8	33,034.1	37,801.0	4,650.97	4,634.23	5,042.1
58 Ce	34,719.7	34,278.9	39,257.3	4,840.2	4,823.0	5,262.2
59 Pr	36,026.3	35,550.2	40,748.2	5,033.7	5,013.5	5,488.9
60 Nd	37,361.0	36,847.4	42,271.3	5,230.4	5,207.7	5,721.6
61 Pm	38,724.7	38,171.2	43,826	5,432.5	5,407.8	5,961
62 Sm	40,118.1	39,522.4	45,413	5,636.1	5,609.0	6,205.1

表 1（续） 几种常用元素的特征 X 射线能量值

一般特征 X 射线能量范围从几个 keV 到几十 keV 之间，它等于两个壳层中电子结合能之差，例如 $h\nu=B_K-B_L$，B_K 和 B_L 为第 K 层和第 L 层电子的结合能，

由莫塞莱定律可知，特征 X 射线能量与元素的原子序数之间有一定的关系：

$$h\nu = R_y \times Z^2[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}]$$

式中 R_y 是以能量为单位的里德堡常熟，可算得 R_y=13.6eV，n_1、n_2 是跃迁壳层电子始态终态所处的主量子数，所以对于不同元素，其发射的特征 X 射线的频率是不同的。因此测定样品中发出的特征 X 射线的能量就可用来区分不同的元素，这就是用荧光分析作样品成分定性分析的原理。

2. 能量色散 X 射线荧光分析仪

能量色散荧光分析装置包括激发源、高分辨率的 X 射线能谱仪系统：

（1） 激发源：

在能量色散 X 射线荧光分析中最常用的激发源是小型低功率 X 射线管，使用连续谱激发可以同时激发样品中的多种元素，而多元素的同时测定正是能量色散 X 射线荧光分析的特点，另外亦可采用放射性同位素源作为激发源，这在要求仪器体积小、重量轻又便于携带的场合下是很有意义的。

在本虚拟实验中配备了小型 X 射线发生器和 X 射线源两种激发源，X 射线源（利用 10mCi 的 ^{241}Am 放射源放出的α粒子激发铜金属片，退激过程放出铜元素的特征 X 射线）用于系统的能量刻度，小型 X 射线发生器用于激发硬币样品的 X 射线荧光。

本虚拟实验中模拟的 X 射线源参数模拟 AMPTEK 公司相应产品。电源参数为 50kV/80μA，可由电脑远程控制，电源高压决定出射 X 射线的最高能量。

（2） X 射线能谱仪：

X 射线荧光分析方法能否进行定量分析，这主要取决于谱仪能否将各种元素的谱分解成各个独立的成分并分别测定其强度，因此要求能量色散谱仪的分辨率足够高。为了达到高的分辨率，通常采用液氮制冷的 Si（Li）探测器。近年来随着平面工艺的进步，研制成功的 PIN 型光敏二极管，采用半导体制冷就可以达到很高的分辨率，使得研制小型化的 X 射线谱仪成为可能。我们在本实验中采用虚拟的 X 射线能谱仪系统，参数依据 AMPTEK 公司相应产品，能谱仪各项参数可由电脑远程控制，能谱数据可在电脑上读取。

实验装置

FDUNST-VRLabv 虚拟仿真实验系统，本实验所需实验装置如图 2 所示：主要包括放射源保险箱、控制计算机和桌面实验装置。

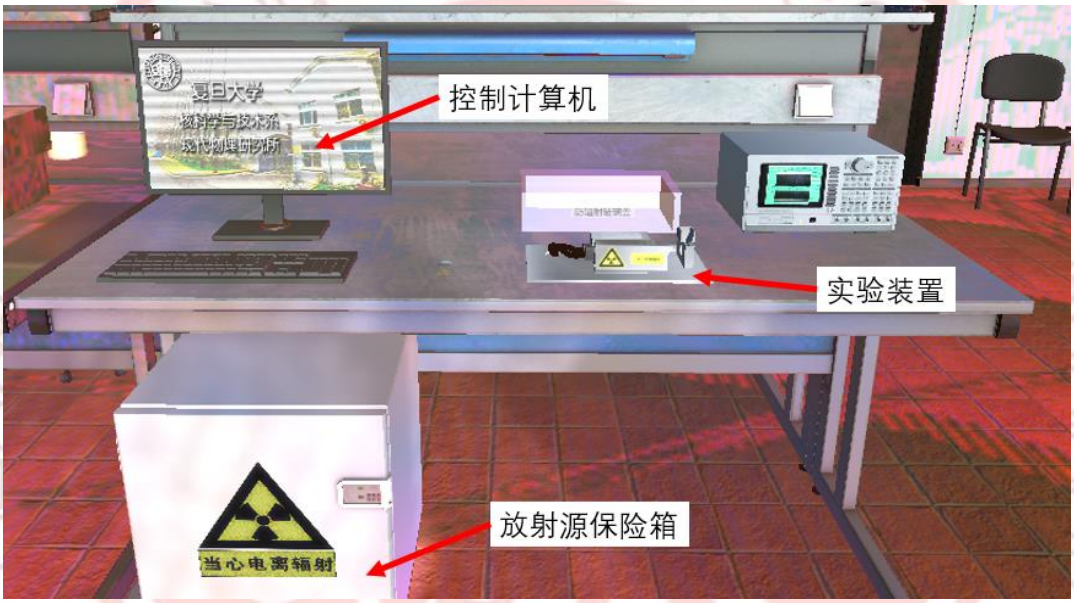


图 2：虚拟仿真实验系统

桌面实验装置如图 3 所示，主要包括防辐射铅玻璃罩、能谱仪、X 射线发生器和样品槽：

图 3：桌面实验装置

另外，桌面上还有一个 1 元人民币硬币和一个 10 分瑞典克朗硬币两个虚拟样品；在放射源保险柜中有一个虚拟 X 射线源，如图 4 所示。

图 4：硬币样品和 X 射线源

实验步骤

1. 用可 X 射线源产生的 Cu K 壳层 X 射线，测试谱仪的性能指标：

（1） 打开保险箱，取出 X 射线源，将放射源如图 5 所示插入桌面样品槽内；

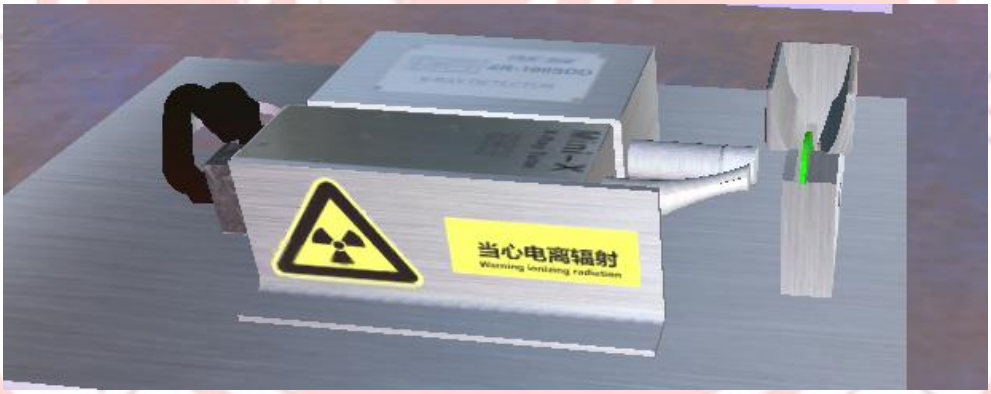


图 5：放射源置于样品槽内

（2） 移动辐射防护屏蔽罩，将装置盖上，如图 6 所示；

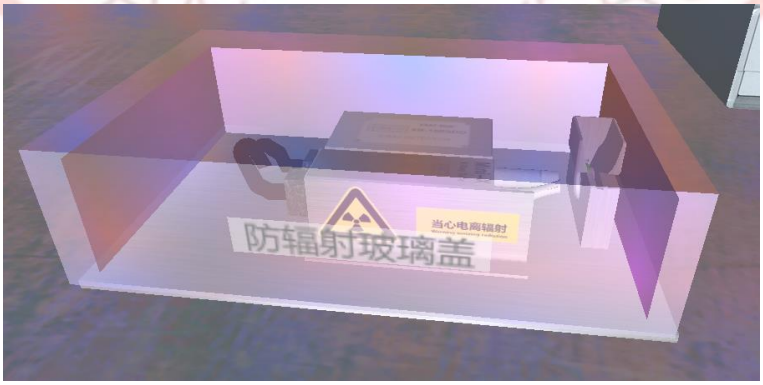


图 6：铅玻璃罩将实验装置盖住

（3） 点击计算机，打开控制面板，如图 7 所示；

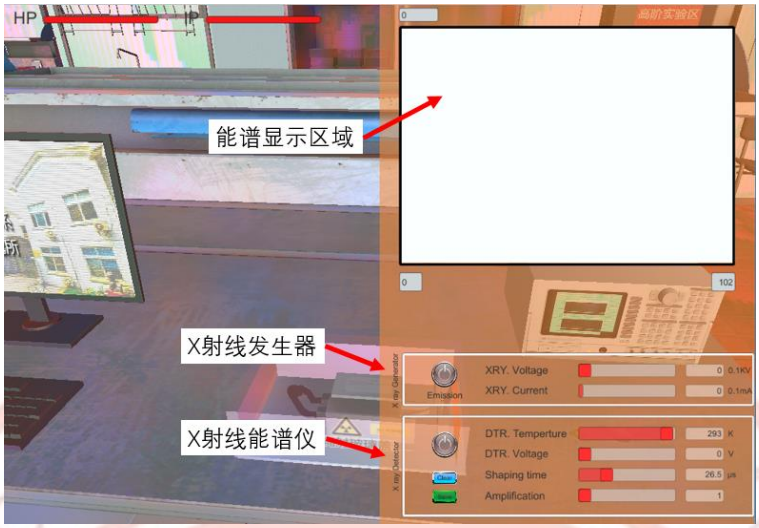


图 7：控制计算机控制面板

（4） 打开 X 射线能谱仪电源，设置探能谱仪的各工作参数（选取合适的工作参数，包括探测器温度，探测器高压，成形时间和放大倍数等，只有参数合适才能使设备正常工作，获得 X 射线能谱，可以根据课时和学生层次，选择提供最佳参数或由学生自行摸索合适的工作参数）。

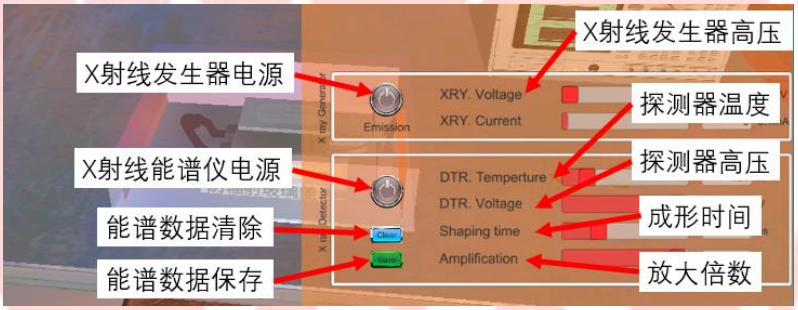


图 8：设备控制面板各参数

当参数合适即可获得理想谱线，如图 9 所示。如果获得的谱线不理想，可以点击清除键清除当前测量数据重新累计。

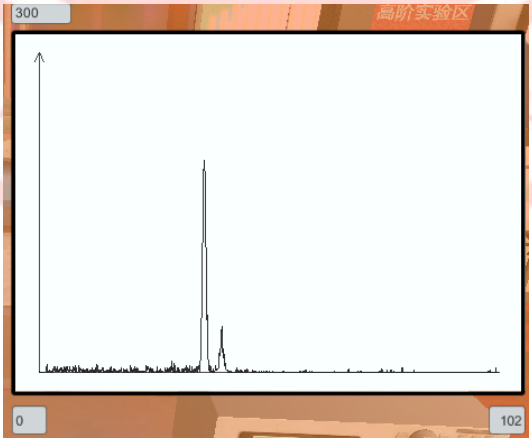


图 9：通过能谱仪获得 X 射线源能谱图

（5） 点击面板上保存按钮，保存不同成形时间设置下的能谱数据，并分析不同成形时间对能谱展宽的影响；

2. 对系统进行能量刻度：

使用第三方软件根据铜的两条 K 线峰位和已知能量，用最小二乘法拟和求出能量刻度方程，对系统进行能量刻度；

3. 用 X 射线发生器产生的 X 射线，激发硬币样品的 X 射线荧光谱线并进行测量，对其成分进行鉴定；

（1） 打开屏蔽罩，取出 X 射线源，放回保险箱；

（2） 把待分析一元人民硬币样品放置到样品槽，盖好辐射屏蔽罩；

（3） 在控制面板上打开 X 射线发生器电源，选择合适的工作电压参数，用 X 射线照射一元人民币硬币样品，测量其硬币样品 X 射线荧光谱并保存数据；

（4） 关闭 X 射线发生器，打开屏蔽罩，取出一元人民币硬币，放入 10 分瑞典克朗硬币，盖好屏蔽罩；

（5） 打开 X 射线发生器，用 X 射线照射瑞典克朗硬币，测量其 X 射线荧光谱，保存数据；

（6） 关闭 X 射线发生器，打开屏蔽罩，取出硬币，关闭和复原所有设备；

4. 利用 Origin 数据处理软件，对数据进行处理：

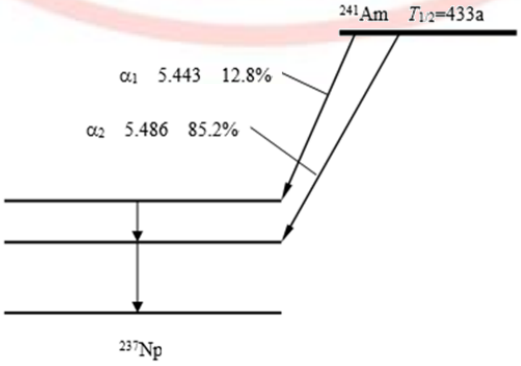
（1） 使用第三方软件，对两种硬币样品的 X 射线荧光谱进行分析，根据之前能量校刻数据和测量获得特征峰 X 射线能量，通过查表确定两种硬币样品元素组成成分；

（2） 整理实验数据，结合数据分析，给出实验结论，提交实验报告；

预习思考题：

1. 能量分辨率的定义是怎样的？如何确定 X 射线能谱的能量分辨率？
2. 能谱测量系统的成形时间通常应该怎样选择？
3. 采用一系列能量的 X 射线进行能量刻度时，应该如何选择放大倍数？
4. 数据处理软件 origin 高斯拟合后峰的半高宽的定义是怎样的？

注意事项：

1. 放置放射源进入样品槽后，避免进入放射源射线束区域；
2. 实验过程中探测器已经加上高压后不得将探测器回温，否则探测器将会损坏；
3. 用完放射源，需将源放回保险箱中并关上门；
4. 打开 X 射线发射器出束之前，必须放好 X 射线屏蔽罩。

附录：^{241}Am 的衰变纲图（简化）