

同步辐射 X 荧光分析中和峰的测量与计算

康士秀

(中国科技大学天文与应用物理系 合肥 230026)

摘要 同步辐射 X 射线荧光(SR-XRF)谱中出现的和峰对 XRF 分析形成严重的干扰。本文通过和峰的位置,强度及强度随元素特征峰的变化来辨认进行了讨论。我们测量了 8 种样品中的 Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga 和 As 的和峰,计算了探测系统响应时间从 5-50 μ s,计数率在 100-100000 范围内变化时的和峰强度概率。理论结果与实验值符合较好,最大偏差在 30%以下,误差来源主要由于对和峰强度进行准确测量的困难。

关键词 同步辐射 X 射线荧光 和峰

1 引言

同步辐射(SR)具有高强度、高方向性和宽连续谱,是进行 X 射线荧光(XRF)分析的理想光源^[1,2]。由于同步辐射 X 射线荧光(SR-XRF)分析方法检出极限小,可检测元素范围大,背底低,信噪比高,对样品损伤小,近年来已在生物医学和环境科学中得到越来越多的应用^[3,4]。

在对植物样品,尘埃粒子和泥土淀积物的 SR-XRF 分析中,含量较大的宏量元素可能具有很高的荧光计数率,在用 Si(Li)探测器时,导致在探测系统有效分辨时间内可能有两个或多个光子同时或几乎同时进入探测器的几率增加,这些光子产生的电子空穴对被探测系统认为是能量等于这些光子能量和的一个光子所产生的。由于探测系统不能分开这些粒子,因此 XRF 谱中在相应的这些光子的和能量处出现和峰。和峰是光子的堆积效应引起的。因为元素的 $K\alpha$ 峰最强, $K\beta$ 峰一般约为 $K\alpha$ 峰强的 1/5-1/10,因而 $K\alpha$ 的双倍和峰最强,其次是 $K\alpha$ 和 $K\beta$ 的和峰, $K\beta$ 的双倍和峰要弱得多。

和峰使得主峰的强度减小,并对其所在位置的其它元素的峰产生干扰,因此定量分析中对和峰进行测量和计算,从而排除和峰干扰并修正主峰,特别是在有很强的主元素峰存在的背景下进行痕量元素的弱峰测量时,显然非常必要。

2 实验

SR-XRF 实验在北京同步辐射装置荧光实验站进行。束流能量为 2.2GeV, X 射线能量范围约为 3.5~22.9keV。入射 X 射线束斑通过可调钽狭缝进行调解并固定为 $50\times 60\mu\text{m}^2$ 。狭缝距样品约 1m。Si(Li)探测器放置在离样品 5-12cm 处,其能量分辨率为 165eV($\text{MnK}\alpha$ 处)。探测方向与同步辐射入射方向成 90° 。XRF 谱由 2048 道脉冲幅度分析器进行分析。用光学显微镜校准样品的位置。对每个样品, X 射线照射有效时间选定为 300 秒。

为了产生较强的和峰以便减小误差测量,我们选择了几种不同的纯金属膜片, Fe, Co, Ni, 分析纯化合物粉末 ZnO , TiO_2 , GaAs 和 KMnO_4 , 及南极苔藓作为样品。金属膜片样品表面抛光,粉末样品由压片机压成片状,植物样品取其自然形态。

3 和峰的判别和测量

3.1 和峰的判别

同能量光子堆积形成的和峰出现在其两倍,三倍或更多倍能量处,三倍及三倍以上的和峰往往超出可测能量范围,可不予考虑。不同能量光子堆积形成的和峰出现在其和能量处。事实上,任何能量的光子堆积都可产生相应的和峰,只不过几率不同。多种含量高的元素的和峰有较为复杂的组合,但仅有 $K\alpha$ 和 $K\beta$ 组合产生的和峰最强,对谱的影响最大。 $K\alpha$ 和 $K\beta$ 与本底光子产生的和峰只不过提高了 XRF 谱后部的本底,对谱分析影响很小。峰能量是判断和峰的依据之一。

和峰的能量比主峰光子的能量高得多。表现为在探测器中产生更多的电子-空穴对。由于死层的存在,电荷的不完全吸收造成在和峰前部的粒子堆积,形成低能端拖尾,和峰向前展宽,使和峰的形状产生严重畸变。和峰的拖尾和展宽的程度较主峰严重得多。我们常可以用强的峰前拖尾和较宽的峰形判断合峰。

和峰的强度随主峰的强度增加而同步增强。既然和峰的来源是光子同时或在小于探测系统的可分辨时间内到达探测器而形成的,实验中,减小计数率可减小和峰的强度。在电子学中加入抗堆积电路可有效地减小脉冲堆积形成的本底,但并不能消除和峰^[5]。

3.2 和峰的测量

为了避免合峰与其他元素主峰的重叠,选择的样品是纯元素样品和重元素含量小于检测极限的植物样品。测量中使用了抗堆积电路。死时间控制在 35%以下。图 1 是 2 种样品的 SR-XRF 谱。其中(1)是 GaAs 单晶,谱中显示了 Ga 和 As 的和峰 $GeK\alpha+GeK\alpha$, $GeK\alpha+GeK\beta$, $GeK\alpha+AsK\alpha$, $AsK\alpha+AsK\alpha$ 和 $AsK\alpha+AsK\beta$; (2) 是植物样品南极苔藓的 XRF 谱,图中清楚地显示了 $KK\alpha$, $FeK\alpha$ 和 $FeK\beta$ 生成的和峰。实验结果用 AXIL 软件进行谱分析和本底去除。

4 合峰的计算

假设每个光子进入探头是完全随机的,那么光子在 1s 内进入探测器的概率可视为均匀分布,在探测系统的一个处理周期 t 内,其概率 $P=t$ 。对于计数率为 n 的光子体系来说,此概率可表示为在一秒钟内的二项式分布 $B(n, t)$ 。当 n 很大 t 较小满足 $nt < 10$ 时,可用泊松分布的概率予以近似。实验中,一般计数率 $n \leq 10000$,分辨时间 t 取 $10^{-30} \mu s$,满足泊松分布近似条件。此时, i 个光子在 τ 内出现的概率为

$$P(i) = c_n^i t^i (1-t)^{n-i} \approx \frac{(nt)^i}{i!} e^{-nt}$$

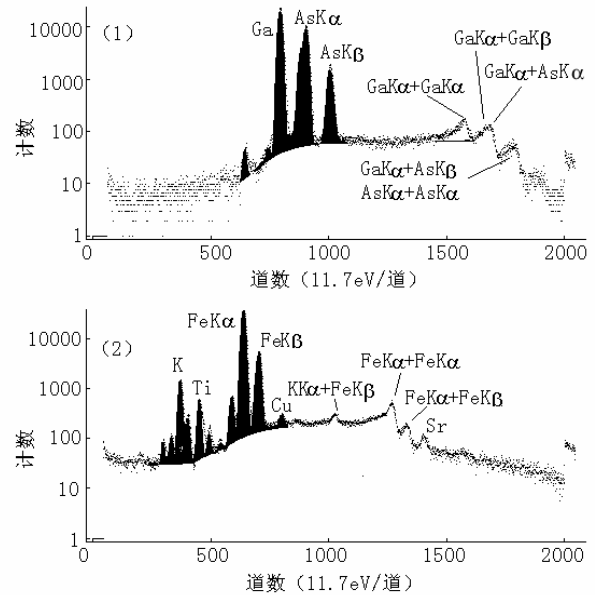


图 1 XRF 谱中的和峰
(1) GaAs ; (2) 南极苔藓

对于和峰,意味着在一个处理周期内有两个或两个以上的光子几乎同时进入探头,其总概率为:

$$P(i \geq 2) = 1 - P(0) - P(1) = 1 - \exp(-nt) - nt \exp(-nt)$$

当计数率很小时, $nt \ll 1$, 例如, 当 $n=10$, $\tau=10\mu s$, $nt \exp(-nt)=0.0001$, 此时 $nt \exp(-nt)$ 项可以忽略, 上式近似等于

$$P(i \geq 2) = 1 - \exp(-nt)$$

为单光子计数状态^[6]。

对同一元素主峰的粒子产生的和峰,最重要的是双倍峰,如 $K\alpha$ 与 $K\alpha$ 的和峰, $K\beta$ 与 $K\beta$ 的和峰,其概率为

$$P(i = 2) = \frac{(nt)^2}{2} e^{-nt}$$

对于两种不同能量粒子,如同种元素的 $K\alpha$ 和 $K\beta$ 粒子的和峰及不同种元素的各峰之间产生的和峰,其概率为

$$P_{a+b} = dn_a^2 t^2 \exp(-(1+d)n_a t)$$

其中 $\delta = \omega_{K\beta}/\omega_{K\alpha}$, $\omega_{K\beta}$ 和 $\omega_{K\alpha}$ 是 $K\beta$ 和 $K\alpha$ 的荧光产额。从 K 到 As 范围内的元素, $\omega_{K\beta}/\omega_{K\alpha}$ 产额比 δ 在 0.135 到 0.150 之间¹。图 2 给出在不同时间常数下产生和峰的概率随计数率的变化情况。对同一主峰粒子(图 2(1)),产生和峰的概率随计数率增加而增加。但计数率增加到一定值时,概率反而下降。随时间常数增大概率上升更快,且极值左移。计数率为 5000, 时间常数 $20\mu s$ 时,概率为 0.45%。不同主峰产生的和峰概率具有同样规律(图 2(2)),但比前者小约 4 倍。图 2(2) 是以 $K\alpha$ 和 $K\beta$ 为例的计算结果。这里我们取 Fe 的 $\delta=0.1370$ 。

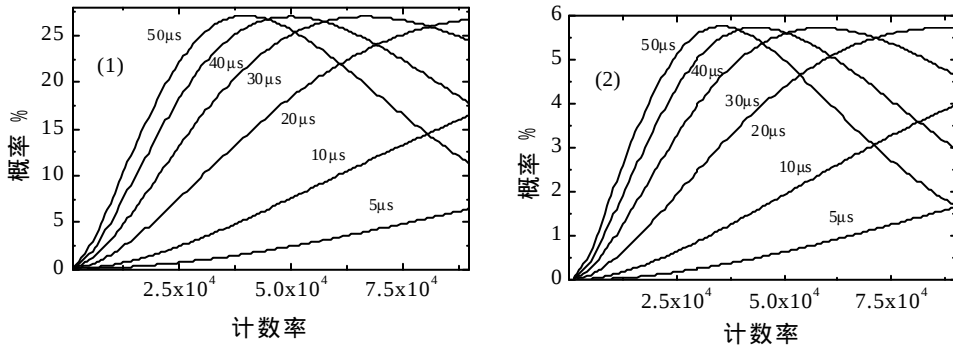


图 2 产生和峰概率与计数率和探测系统的时间常数的关系(未考虑抗堆积电路的使用)

(1) 同一主峰双倍和峰概率;(2) 不同能量主峰的和峰概率

5. 结果与讨论

表 1 列出了 Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga 和 As 主峰的测量结果,并给出和峰 $K\alpha+K\alpha$, $K\alpha+K\beta$ 及 $K\beta+K\beta$ 的计算值和实验值。由于实验中死时间控制在 35%以下,并且探测系统使用了脉冲堆积排除电路,处于正常的测量状态。外避免计数率过高探测器饱和,有效计数下降,测南极样品时探测器离样品为 5cm 外,其余均为 12cm。表 1 显示计算值与实验值基本是

¹ AXIL 软件数据库

符合的，最大误差小于 30%。除了和峰测量的统计误差外，强散射造成的和峰的高本底及和峰的低能拖尾与畸变，使得对和峰强度的准确测量变得相对困难些。这里，我们假定和峰仍为高斯分布，进行了逐道计数测量。

6. 结论

SR-XRF 谱中出现的和峰虽然不能通过脉冲堆积排除电路进行排除，但通过理论计算对谱予以修正是可行的。对实验中的 8 种元素的 XRF 谱中的和峰计算表明，与实验值的误差在 30%以下。误差主要来源对于和峰的测量，因此，需要进一步改进对和峰的测量方法。对和峰的计算测量，用于分析含有高浓度宏量元素的样品种中的痕量元素，如植物样品，具有重要的现实意义。

表 1 元素特征峰强及和峰的计算值与实验值的比较

	主峰		Ka+Ka		Ka+Kβ		Kβ+Kβ	
	Ka	Kβ	实验值	理论值	实验值	理论值	实验值	理论值
Ti	836560	115217	1681	1895	560	517	--	5
Mn	2016666	277883	23952	24071	6760	6480	100	72
Fe	1013432	122383	2760	3321	837	792	--	6
Co	729258	100193	1590	1266	401	344	--	3
Ni	795428	109428	1606	1634	457	445	--	5
Zn	654207	90419	816	920	283	252	--	3
Ga	486359	68696	437	384	——	107	--	1
As	224696	33077	55	39	——	11	--	0