



同步辐射讲座

第二讲 同步辐射 X 射线荧光及其在植物微量元素分析中的应用*

姚焜 康士秀 孙霞 吴自勤

(中国科学技术大学天文与应用物理系 合肥 230026)

黄宇营 巨新 冼鼎昌

(中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室 北京 100039)

摘要 比较了同步辐射(SR)X射线荧光(XRF)、电子和质子激发的X射线谱,介绍了XRF谱的采集方法及数据处理方法(主要是能谱方法)、能谱方法的无标样(基本参数法)定量分析原理,以及近期在植物微量元素分析中得到的结果。

关键词 同步辐射, X射线荧光, 植物元素

THE USE OF SYNCHROTRON RADIATION X-RAY FLUORESCENCE IN MICROELEMENTAL ANALYSIS IN PLANTS

YAO Kun KANG Shi-Xiu SUN Xia WU Zi-Qin

(Department of Astronomy and Applied Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

HUANG Yu-Ying JU Xin XIAN Ding-Chang

(Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract Synchrotron radiation (SR) X-ray fluorescence (XRF) and X-ray spectra excited by electron and proton beams are compared. The XRF data acquisition and processing, mainly by energy dispersion, are described. The principle of standardless quantitative analysis (basic parameter method) is explained. The SR-XRF trace analysis results obtained from several plants are shown.

Key words synchrotron radiation, X-ray fluorescence, plant elements

1 引言

科技工作者经过多年的努力,已建立了比较完整的常规X射线荧光(X-ray fluorescence XRF)分析方法(包括全反射XRF和显微XRF)^[1-4],并且开发了商品仪器.利用X射线激发样品微区产生的X射线荧光,可以分析样品中微量元素及其空间分布,获得样品中成分的二维以至三维信息.

X射线荧光分析虽然有较长的发展历史,但由于常规光源较弱,所以使其应用受到一定的限制.同步辐射(synchrotron radiation, SR)光源具有强度高、谱宽、方向性好和偏振等特性,利用同步辐射进行X

射线荧光分析,可以大大提高微量元素分析的灵敏度和空间分辨率,对于生物样品,同步辐射X射线荧光分析在空间上可以达到单层以至单个细胞的水平,探测限可以达到 ppm(10^{-6})以至 ppb(10^{-9})量级.因此,自20世纪80年代以来同步辐射X射线荧光成为一项迅速发展的物质成分分析技术.

2 X射线、电子和质子激发XRF谱的比较

带电粒子(电子、质子)与X射线一样也可以激发原子的内层电子,在随后的弛豫过程中发射标识

* 2001-01-02收到

X射线.电子由于质量小,易于在原子的势场中被减速,从而产生轫致辐射(连续谱),使样品的标识X射线谱上叠加相当大的背底(噪声).电子还会在样品中沉积大量的能量引起样品的损伤.质子必须在MeV量级能量范围内才具有激发原子内层电子的较大概率.质子的质量大,轫致辐射小,使X射线谱的背底显著减小,从而可探测ppm量级的微量元素,但质子对样品的损伤更大.电子和质子荧光的优点是它们都可以聚焦成 $1-10\mu\text{m}$ 微束对样品进行微区分析.X射线光学系统(弯晶或凹面镜)可以将X射线会聚成微束,但装置复杂.近来利用多根中空毛细玻璃管组成的透镜可以将X射线束会聚到约 $100\mu\text{m}$ 大小.

X射线激发的XRF谱的背底也很小,因此可以进行ppm级微量元素分析.X射线引起的样品损伤要小得多.X射线激发的XRF谱可以在通常的环境下获得,而用带电粒子时需要真空.

图1^[5](a)和(b)分别是计算得出的3MeV质子和20—40keV电子对薄膜样品激发出的X射线谱,样品为 $25\text{mg}/\text{cm}^2$ 的C膜(约 $10\mu\text{m}$ 厚),上有 $250\text{ng}/\text{cm}^2$ 的Al, S, Cu, Fe和Br(如均匀分布在体内则为10ppm重量比).图1(c)和(d)是17keV单色X射线和连续谱激发的上述样品的XRF谱.图1(c)中17keV附近有两个峰,右边的峰是弹性散射背底峰,相邻的左侧的背底峰是非弹性散射(康普顿散射)峰.

对四张图谱比较后可以看出,质子激发的谱中Cu以上的谱有大的S/B比(信号/背底比),电子激发的谱S/B比过小,不能进行元素的微量分析.从X射线激发来看,单色XRF谱的S/B比在Cu以上可以和质子激发的谱相比,在Fe以下则S/B比优于质子激发的谱.但连续谱中的X射线的弹性散射和非弹性散射引起普遍的较高的背底[注意(c)和(d)两图纵坐标分别是对数和线性坐标],使S/B比普遍较低,特别是在轻元素特征峰处,信号已淹没在背底之中.因此,为了鉴别出微量的轻元素,需要采用4—5keV的单色光,此时轻元素(如Al, S等)峰的S/B比可以有数量级上的提高.

表1是 $1\mu\text{m}$ 厚样品的内层电子电离数/沉积能量比值之间的比较.由表1可见,5keV的X射线光子引起的比值为0.21,说明沉积keV量级能量引起的Al K电子电离的概率很大,但它不能使Cu K电子、Au L_3 电子电离.用了20keV光子,后两者的比值均为 10^{-1} 量级,和20keV电子以及3MeV质子引起

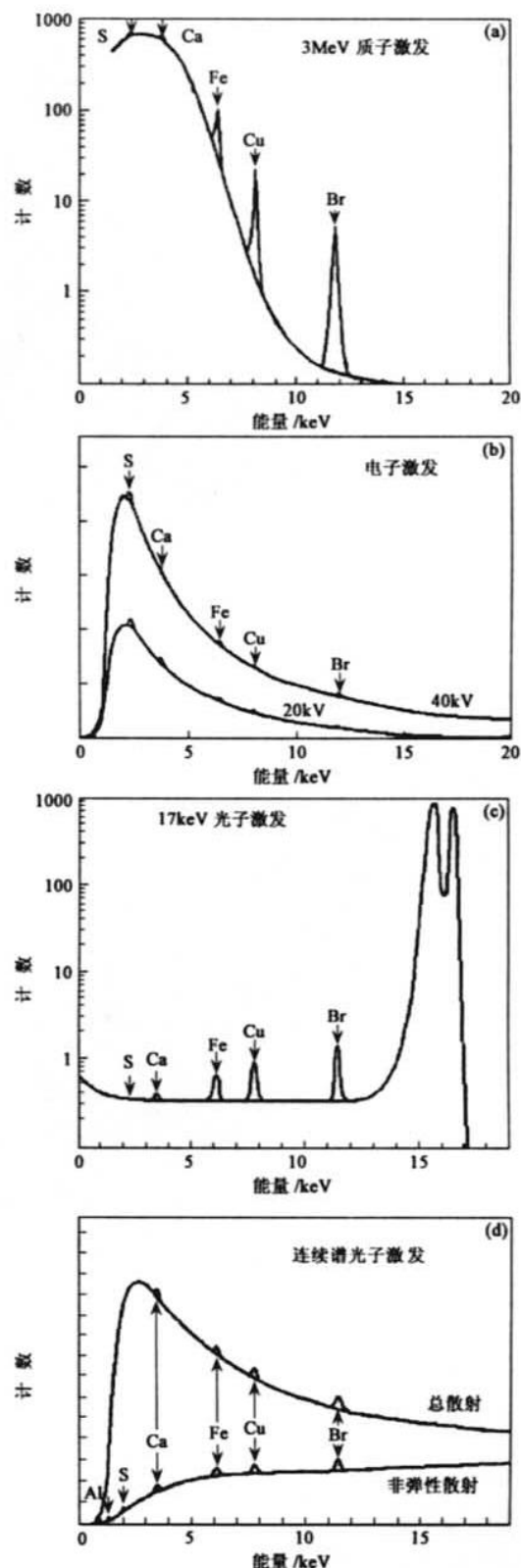


图1 质子、电子和X射线激发的X射线谱的比较

的比值相比,大了1—2个量级.由此可见,电子和质子要激发同样数目的内层电子,引起的损伤要大得多.电子能量提高到80keV, Cu K和Au L_3 比值可提

物理

高约2倍,质子能量提高到5MeV,Cu K,Au L₂₃的比值可提高约3倍,改进得都不大。

表1 1μm厚样品中内层电子电离数/沉积能量(keV)的比值比较

内层电子	光子		电子 20keV	质子 3MeV
	5keV	20keV		
Al K	0.21	-	0.02	0.0059
Cu K	-	0.069	0.00053	0.000032
Au L ₂₃	-	0.076	0.00059	0.000014

3 XRF 谱的采集

XRF 的采集方法有:光谱法和能谱法.光谱法利用分光晶体采集样品中元素的标识谱线,探测器与分光晶体适当移动和旋转时,可以分别相继地探测各种波长(按布拉格定律)标识谱线的强度.由于一种晶体的晶面间距是固定的,布拉格角的变化范围也受到仪器结构的限制,所以一块晶体只能探测一定的波长范围,要想探测较大波长范围在电子探针中使用四块晶体和两个谱仪.由于分光晶体的探测效率难以计算,光谱法一般不能使用无标样定量分析程序,但光谱法的分辨本领高(12eV).

能谱法利用半导体(锂漂移硅)探测器(图2),它由厚度为mm量级的高阻p型硅制成,锂原子漂移进去后补偿原有杂质能级,形成mm量级的i本征区,本征区前后分别形成薄的p区和n区,形成一个p-i-n器件.加上约1000V的偏压后,在本征区产生强电场.漂移进去的锂原子在室温下很容易扩散,因此探头必须一直保持在液氮温度下(新器件只需在使用时加液氮),Be窗口使探头密封在低温真空环境中,低温环境还可以降低前置放大器的噪声.能谱法无需复杂的光分系统,探测器可以紧靠样品放置以增大立体角,其几何探测效率较高.但它的分辨本领不如光谱法,它在Mn K_α处(5894eV)的能量分辨率约为150eV,光子能量不同时分辨率由下式计算:

$$\Delta E^2 = (150)^2 + (2.355)^2 \epsilon F (E - 5894), \quad (1)$$

这里E是光子能量,ε是产生一个电子空穴对所需的能量(3.6—3.8eV),Fano因子F的值约为0.11—0.13.上式告诉我们,光子能量大于Mn K_α光子能量,能量分辨率略大于150eV,反之则略小于150eV.锂漂移硅探测器可以方便地同时测定各个元素的谱线,因此,使用得比光谱法更多。

图3是锂漂移硅探测器的计算得到的探测效率

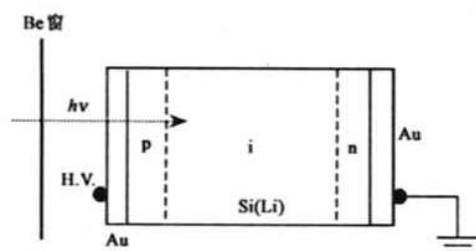


图2 锂漂移硅探测器的构造

曲线(计算公式见下面第5节,光谱法无此类曲线,这是无标样定量分析的关键),低能端探测效率的降低来自Be窗口(厚度分别为8μm和25μm)、p区硅层(100nm厚)、硅外面的导电金层(20nm厚).X射线能量愈低,愈容易被吸收,探测效率愈小.高能X射线探测效率的降低是由于它们能量愈高愈容易穿透本征区(厚度分别为1mm和3mm),从而不能被探测。

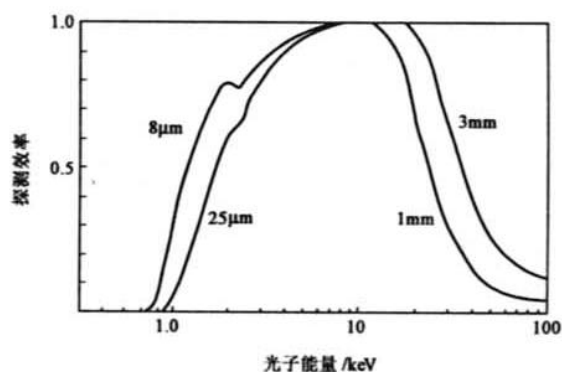


图3 锂漂移硅探测器的探测效率曲线

用Si(Li)器件探测时会产生假象峰:“逃逸峰”和“和峰”.Si(Li)器件的主要探测过程是:入射光子主要激发Si的K电子,随后产生Si K_α(能量为1.74keV)和俄歇电子等,K系光子和俄歇电子进一步激发Si的L,M电子,最后全部入射能量激发出大量电子空穴对,它们被本征区电场驱动,输出电脉冲.此过程中产生的Si K_α有一定概率逃逸出Si(Li)器件,使最终在器件中转化为电子空穴对的能量少了1.74keV,例如在强的Fe K_α峰(能量为6.40keV)出现时,Fe K_α的逃逸峰出现在4.66(6.40 - 1.74)keV处(Ti K_α处).Fe K_β,Mn K_α,Ca K_β,Ca K_α,K K_α的逃逸峰分别出现在Cr K_α,Sc K_α,S K_α,P K_α,Al K_α处.逃逸峰的强度是主峰的百分之几,在强峰出现时需要鉴别出它的逃逸峰并从谱中予以扣除。

和峰产生的原因是:当Si(Li)尚未完成第一个

光子的能量转变成电子空穴对并输出脉冲时,第二个光子已经进来,此时 Si(Li) 会把它们当作一个光子来处理,输出的脉冲高度相当于两个光子的能量。例如强的 Fe K_{α} 峰(能量为 6.40keV)会在 12.80keV 处引起和峰,Fe K_{α} 和 Mn K_{α} (能量为 5.89keV)强峰可以在 12.29keV 处引起和峰,和峰的强度比强峰约低两个量级,和峰应该在数据处理中予以扣除。

在空气中探测时,光路上的微量 Ar 会引起 XRF 谱中的 Ar 峰,Ar 的 K_{α} 和 K_{β} 峰应当扣除。为了消除空气的吸收(1cm 空气相当于几十 μm 厚的 Be 窗)和 Ar 峰,可以在光路上充氦或抽成低真空。

利用同步辐射在电子轨道平面内的偏振性可以降低背底,在荧光站上使样品表面、探测方向和同步辐射入射方向之间的夹角分别为 45° 和 90° 。图 4(a)^[5] 是探测方向和入射方向之间的夹角为 55° 角和 90° 角时 Si(Li) 探测器得到的两个实验 XRF 谱。由图 4(a) 可见,后者的背底显著降低,Zn 峰的 S/B 比显著增大。图 4(b) 是常用的样品、探测器、显微镜的配置示意图。

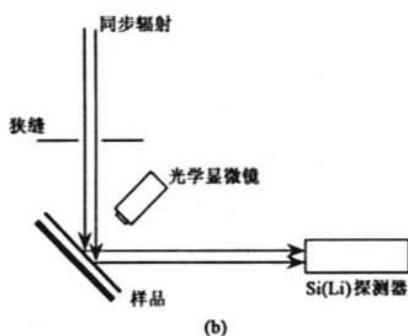
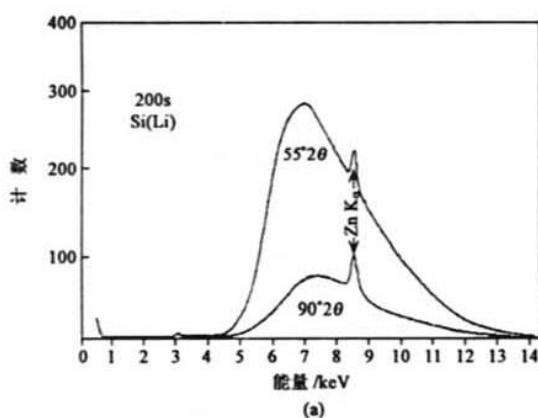


图 4

(a) 探测方向和入射方向夹角为 55° 和 90° 时的两个 XRF 谱;

(b) 样品、探测器、显微镜的配置示意图

4 XRF 谱的数据处理(解谱)

XRF 谱的数据处理的目的是获得各个标识 X 射线的峰面积(解谱),为进一步的元素定量分析提供基础。这里的关键是:

(1) 利用已知标准谱线(如 Fe 同位素发出的 Mn K_{α} 和 K_{β} 线)和定性分析中已确定的若干元素的峰标定各通道(channel)的能量值(理想的情况下零道的能量为零,每道 10 或 20eV)

(2) 扣除背底。XRF 的背底除了图 1 所示的弹性和非弹性散射外,还包括光路上的杂散射和激发出来的电子的韧致辐射等(和电子激发的背底主要来自韧致辐射不同)。背底扣除一般用数学方法,如利用背底随能量变化缓慢而采取平滑滤波法等。

(3) 以标识 X 射线的高斯峰等合适的峰形函数去拟合,以获得标识峰的面积。例如 Fe K_{α} 峰为

$$h_i \exp[-(x - x_i)^2 / \Delta E^2], \quad (2)$$

这里 h_i 是 Fe 高斯峰的高度, x_i 是 Fe 峰的道数, ΔE 是(1)式给出的峰的半高宽。这些解谱处理可以在 PC 机上进行,处理之前必须将多道分析器中的 XRF 谱的数据格式转化为 PC 机内的 XRF 数据处理软件规定的格式。

(4) K_{β} 峰的剥离。能谱法的分辨率较低,小一号元素(如 Fe)的 K_{β} 峰常和大一号元素(如 Co)的 K_{α} 峰重叠,需要把 Co K_{α} 峰中的 Fe K_{β} 峰扣掉,才能得到 Co K_{α} 峰是否存在的结论。 K_{β} 峰和 K_{α} 峰的比值是固定的,如原子序数从 20 增大 40,此比值由 10% 增大到 17%。在数据处理中按原子序数从小到大,将前一元素的 K_{β} 峰考虑进去一起拟合,就可以从重叠的峰中剥离 K_{β} 峰。L, M 系峰也需进行类似处理。

(5) 解谱的结果是否足够准确由最小二乘法进行检验,令

$$\chi^2 = \sum [h_i - h(x_i)]^2 / h_i \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n), \quad (3)$$

这里的 h_i 和 $h(x_i)$ 分别是 i 道上测得的计数和用高斯峰拟合计算得到的计数, n 一般为 1024 或 2048 道,经过反复拟合几次迭代,当前后两次的值之差小于一定值时(如差别减到 0.1%)给出最终结果。

为了检验某些拟合峰是否有较大误差,程序中给出各道剩余值如下:

$$\text{Res}_i = [h_i - h(x_i)] / (h_i)^{1/2}, \quad (4)$$

Res_i 大于 3 或小于 -3 时都表明有较大误差。

5 无标样(基本参数法)XRF 定量分析原理

得到上述谱线强度(峰面积)后,还不能肯定样品中元素含量的多少,例如 Al 峰强度小于 Fe 峰,但它们的含量可以相反,主要是 Al 的探测效率和荧光产额小.此时需要通过有标样法和无标样法给出各元素的含量.

有标样法需制备一系列和待测样品相近的标准样品,从标准样品中元素的谱线强度和元素含量的工作曲线得到待测元素的含量.

无标样法测量根据 XRF 产生、吸收和探测的物理公式得出待测元素的含量.进行分析之前需要先输入样品的厚度和密度,再输入解谱后得到的各个元素的谱线强度等.对于氧化物样品,由于一般 Si(Li)探测器不能测 O K_α 线,所以按不同元素的化学价(如 SiO₂, Al₂O₃ 等)给有关元素配进 O 原子数.对仅含少量中等元素、重元素的生物样品可以先给一定的比值的 C, N 和 O,再利用有关公式进行无标样分析.同步辐射 X 射线荧光站一般利用硬 X 射线连接谱进行分析,此时先考虑某一波长 X 射线入射后引起的 XRF,连接谱的 XRF 是所有波长 X 射线的贡献的积分.

X 射线垂直纯元素样品入射时,其强度 I 随深度的变化为(设入射强度为 I_0)

$$I = \exp[-\mu_i(\lambda)\rho z],$$

这里 $\mu_i(\lambda)$ 是 i 元素的质量吸收系数, ρz 是质量深度(ρ 密度, z 深度), μ 的单位是 cm²/g, 它和 ρz 相乘后无量纲.

以 Pt 为例,对不同 λ 的 X 射线的 $\mu(\lambda)$ 曲线见图 5. 图中 $\lambda_K, \lambda_{L1}, \lambda_{L2}, \lambda_{L3}$ 是临界吸收边波长, λ 小于临界波长时,才能被相应的 K, L₁, L₂, L₃ 电子吸收,形成相应电子壳层的空穴并出现光电子发射过程.各吸收边之间的存在着如下的近似关系: $\mu \sim Z^4 \lambda^3$ (Z 为原子序数).

$\lambda < \lambda_K$ 时,吸收 X 射线的电子以 K 电子为主, i 元素 K 电子的质量吸收系数 μ_{iK} 和原子质量吸收系数 μ_i 之比为

$$\mu_{iK}/\mu_i = (\gamma_K - 1)/\gamma_K, \quad (5)$$

这里的吸收边跳跃比 γ_K 是约为 10 的数,此比值约为 90%. γ_K 可以表示为 $\mu(\lambda_K^-)/\mu(\lambda_K^+)$, λ_K^- 和 λ_K^+ 表示 λ 分别略小于和略大于 λ_K 的值. $\lambda = \lambda_{L1}, \lambda_{L2}, \lambda_{L3}$ 处有类似的吸收边跳跃比.将各个 L 吸收边以上曲线外

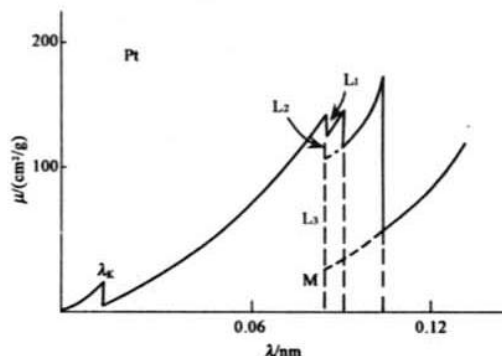


图 5 Pt 的质量吸收曲线

推到 $\lambda = \lambda_{L1}$ 处(图 5)后,用 L₁, L₂, L₃, M 标记的线段分别表示 L₁, L₂, L₃ 和 M 以上壳层的电子的贡献. $\lambda < \lambda_K$ 时, K 壳层电子吸收 X 射线的比重最大, L₁, L₂, L₃, M 等电子的贡献小.

均匀试样中含 $i = 1, 2, \dots, k$ 种元素, i 元素的重量百分数为 C_i , 试样对波长为 λ 的 X 射线的质量吸收系数 $\mu_i(\lambda)$ 可以表示为

$$\mu_i(\lambda) = \sum C_i \mu_i(\lambda), \quad (6)$$

这里的 C_i 是 i 元素的重量百分比, 即试样中 i 元素对 X 射线的吸收的贡献是 $C_i \mu_i(\lambda)$.

i 元素 K 壳层对 X 射线的吸收需要乘上因子 $(\gamma_K - 1)/\gamma_K$, i 元素 L 或 M 壳层对 X 射线的吸收需要乘上类似的因子.

内壳层电子电离后可发射 X 射线荧光, 也可以发射俄歇电子, 图 6 表示不同元素的 X 射线荧光产率 ω_X (发射 X 射线荧光的概率), K, L, M 电子电离后的荧光产率都随原子序数 Z 变化. 由图 6 可见, $Z = 40$ 时 ω_K 比 ω_L 大好几倍, 所以探测 $Z > 40$ 的元素的荧光时需要用很硬的 X 射线, 以便将它们的 K 电子电离.

K 电子电离后发射的 X 射线荧光包括 K_α 和 K_β.

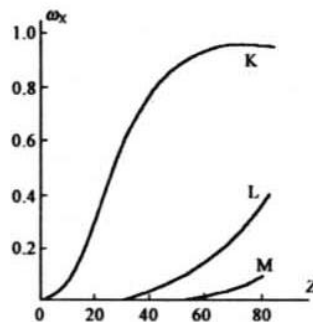


图 6 X 射线荧光产率

等线, L 电子电离后发射的 X 射线荧光包括 L_{α} , L_{β} 和 L_{γ} 等线. K_{α} 和 L_{α} 等最强线在 K 系和 L 系线中所占的比率(分支比) $L_{K_{\alpha}}$ 和 $L_{L_{\alpha}}$, 可以由表格查出, 有时它们可以达到 80%—90%.

如 X 射线入射角为 α (图 7), 试样中深 z 处 dz 厚度中 i 元素对入射 X 射线的吸收为

$$\exp(-\mu_i(\lambda)\rho Z/\cos\alpha) C_i \mu_i(\lambda) \rho dz, \quad (7)$$

乘上(5)式、 ω_{α} 和 $L_{K_{\alpha}}$ 后, 得到 i 元素的 K_{α} X 射线荧光强度 dI' . 出射 X 射线荧光被试样的吸收的情况也见图 7, dz 处产生的 dI' 以 ψ 角出射, 出射前经过的质量路程是 $\rho z \csc \psi$, 因此从 z 处出射到样品外的强度为

$$dI(z) = dI' \exp(-\mu_{ik} \rho z \csc \psi)$$

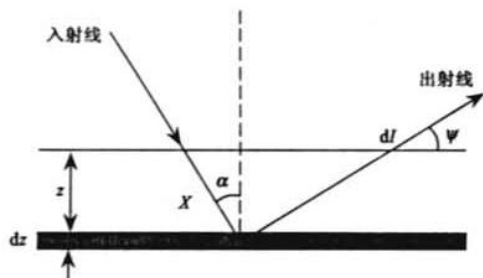


图 7 X 射线荧光产生和出射被吸收的过程

试样中 i 元素 K_{α} 线总的出射强度是上述函数的随深度的积分. 一些元素的标识谱线可以引起另一些元素的二次 X 射线荧光效应, 可以利用有关的公式进行修正.

将以上这些公式编成软件, 并引入有关的各个物理参数^[6-8], 就可以用 X 射线荧光分析能谱方法对常规的无机厚样品进行无标样(基本参数法)定量分析, 但对有衬底薄膜和生物样品等还需要发展新的分析软件.

6 近期的一些进展

提高原子序数大于 45 (元素周期表 Rh 后面的元素) 的重元素的探测限是同步辐射 XRF 分析关注的课题, 重元素中包括我国富有的稀土元素(从 La56 到 Yb70). 这些元素的 K 吸收边已显著大于 20keV, 以致第一、二代同步辐射在此范围的强度显著降低. 它们的 K_{α} 线也超过常用的 Si(Li) 探测器的探测范围(20keV 以内). 利用这些元素 L 系标识谱遇到了荧光产额比 K 系小一个量级的困难. 第三代同步辐射是解决问题的好办法, 它可以提供更强

硬 X 射线, 以激发更多的重元素的 K_{α} 线光子. 此时探测器可以改用测量范围达到 60keV 的 Ge 探测器. Smith 等用 Si 单色器从同步辐射中选 68keV 的单色光入射, 玻璃标样中的 Pr59, Eu63, Ta73 的 K_{α} 峰很强(35—60keV 之间), 其探测限可以得到数量级上的改进^[9].

全反射 X 射线荧光(TRXRF)分析^[3]是近期 XRF 分析的重要进展, 它利用 X 射线的折射率(真空或空气到介质)小于和接近于 1 (和可见光的折射率显著大于 1 不同)的特性, 以很小的掠入射角(和样品表面的夹角为 1° 量级)时会发生全外反射(和光的全内反射相反). 全反射的临界角和 X 射线的波长成正比. 全反射时 X 射线进入样品的深度为 nm 量级. 在与入射方向成 90° 处探测进入样品表层后激发出来的 X 射线荧光时背景很小, 因此探测限可以达到 ppb(10^{-9})或 10^{-12} g 的水平. 北京同步辐射装置的 X 射线荧光实验站已经建立了 TRXRF 实验装置和分析方法^[3,4], 并取得了结果, 如“细胞中微量元素的分析”^[10]和“硅中掺杂元素砷的三维微分析”^[11].

利用中空毛细玻璃管聚焦 X 射线进行 XRF 微区分析是此领域近期的又一重要进展. 毛细管聚焦 X 射线的理论基础仍然是 X 射线的全外反射. 弯曲的毛细管中的 X 射线的多次全外反射可以使 X 射线的走向跟踪毛细管的取向, 从而使成千根不同弯曲程度的毛细管组成整体 X 射线透镜. 整体透镜在细聚焦 X 射线作为光源时可以将 X 射线聚焦到 $50\mu\text{m}$. 用单毛细管聚焦的商品 X 射线荧光分析仪的微区探测范围也达到 $100\mu\text{m}$, 工作距离可达 10mm. 毛细管聚焦在同步辐射中也已得到应用^[12].

7 植物样品中微量元素的 XRF 分析

植物样品中的主要元素是 H, C, N, O 等轻元素, 其重量百分比达到百分之九十几(如苜蓿中的 96wt%), 植物样品中的微量元素为 K, Ca, S, P, Cl, Mg(如苜蓿中分别为 1.7, 0.58, 0.10, 0.71, 0.07, 0.08wt%)等, 微量元素为 Fe, Si, Al, Zn, Rb, Cu, Br, Mn(如苜蓿中分别为 0.0027, 0.0093, 0.0025, 0.00035, 0.00046, 0.00025, 0.00005, 0.00036wt%)等^[13]. 植物的干重约为湿重的 40%, 损失的是 H, O 等轻元素. 对植物样品中少量和微量元素可以用同步辐射方便、快速地进行 XRF 分析.

图 8 是南极苔藓的叶 NJTX3(a)和茎 NJTX33(b)的 XRF 谱以及采自青岛同一海边水域的红藻鸭毛

物理

藻的两个 XRF 谱,其中(c)为 1985 年样品(QD854),
(d)为 1999 年样品(QD998).它们都是用北京同步辐
射装置测得的,探测时间为 200—300s.

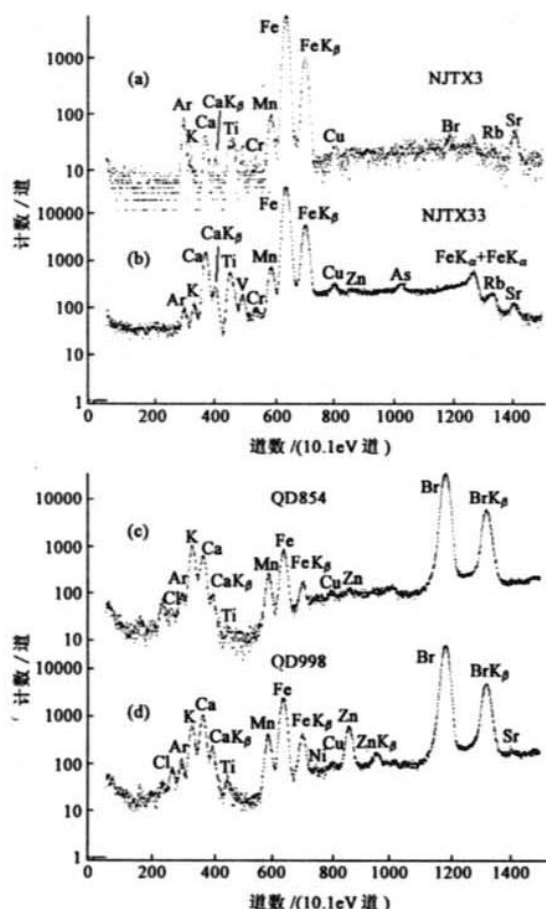


图 8 南极苔藓的叶、茎和青岛红藻鸭毛藻的 XRF 谱
(a)南极苔藓的叶 NJTX3; (b)南极苔藓的茎 NJTX33; (c)1985
年青岛鸭毛藻样品(QD854); (d)1999 年青岛鸭毛藻样品
(QD998)

从这些谱可以看出:不同元素谱线的强度有
2—3 个数量级的差别,每道计数需要用对数坐标,
较轻元素谱峰弱的原因是探测效率低(25 μ m 厚 Be
窗和空气的吸收显著).图中单独由元素符号标示的
都是它们的 K_{α} 峰.有些未标示的是逃逸峰.

由于标识谱峰的绝对强度受入射 X 射线强度、
样品数量等多种因素的影响,不同样品之间难以比
较.在 XRF 分析中可以取少量元素的 K 峰(或 Ca
峰)强度为 1,得到其他元素标识谱峰的相对强度,
以便在不同样品间进行比较.取 K 峰比取 Ca 峰好,
因为 K 峰前的 Ar 峰弱、 K_{β} 的干扰小,而 Ca 的 K_{α} 峰
受到 K 的 K_{β} 峰的干扰较大.在 K 峰比 Ca 峰低得多
时,也可以取 Ca 峰强度为 1.表 2 和表 3 是专用计算

机软件得出的上述四个谱的主要微量元素的相对强
度.

表 2 南极苔藓 XRF 谱(a: NJTX, b: NJTX33)中

主要微量元素 K_{α} 峰的相对强度

样品	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Br
1	0.06	0.04	1.00	20.3	9.76	576	2.39	1.02	6.97	2.39
2	0.50	0.47	1.00	17.0	42.4	2742	10.3	6.05	6.87	10.1

表 3 青岛鸭毛藻 XRF 谱(c: QD854, d: QD998)中

主要微量元素 K_{α} 峰的相对强度

样品	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Br
3	0.05	0.03	1.00	0.56	0.24	0.83	0.08	0.06	49.2
4	0.01	0.09	1.00	1.67	0.64	4.22	0.07	1.05	65.6

由图 8(a), (b)和表 2 可以看出,采自同一植株
的叶和茎具有相同的谱型,但茎 NJTX33 的元素峰高
于叶 NJTX3 峰约一个量级,这是因为叶片很薄,探
测体积远小于茎.显然,此时测定的相对峰强误差较
大,多层叶片叠起来检测会有较好的 S/B 比.茎的
XRF 谱中出现 Cu, Zn 和 Br 的弱峰,叶的 XRF 谱中
很难看出,计算机软件可以处理出叶中的这些弱峰,
但标准偏差大(峰值小于 3 倍标准偏差应略去).苔
藓微量元素的特点[图 8(b)和表 2]是:K 峰显著弱
于 Ca 峰,特别是大大弱于 Fe 峰(很强的 Fe 峰在
12.8keV 等处还引起 Fe + Fe 等和峰),和沙因等从地
衣得到的结果一致^[15].

由图 8(c), (d)和表 3 可以看出,1985 年的红藻
鸭毛藻(QD854)和 1999 年样品(QD998)相比, XRF
谱型几乎一样,显示了其相当稳定的元素相对浓度,
但 1999 年样品含有较多的 Ca, Mn, Fe 和 Zn,说明海
水已被污染.值得提出的是:Br 的峰值在两个谱中
强度最高,说明鸭毛藻对 Br 有极高的富集特性.这
是其他植物[如图 8(a)和(b)]所没有的.这种特性
在其他海藻中也有,但鸭毛藻生长地较低,富集的
Br 更多.

从这些例子可以看出,植物样品中微量元素的
同步辐射 XRF 分析是表征植物和环境关系的一个
有效方法,值得推广.

植物样品和其他生物样品一样,在 XRF 定量分
析方面还有困难.因为它们含有大量的 C, N, O 等轻
元素,需要用带有超薄窗口的探测器探测. Kirby
等^[14]在斯坦福直线加速器中心的表面分析装置上
用 2keV 以下的软 X 射线激发 XRF 谱并用超薄窗口
Si(Li)探测,探测限可以达到 Si 片上 0.1 单原子层
SiO₂ 中的 O.没有超薄窗口探测器时,可以制备只含

微量重元素的相同厚度的轻元素标样,测重元素的强度和元素含量之间的工作曲线,以进行定量分析。但这种方法需要制备多种标样。目前商用无标样定量分析软件还不能应用于生物样品的分析,因此需要发展新的分析软件进行无标样定量分析。

参 考 文 献

- [1] Janssens K. Microscopic X-ray Fluorescence Analysis. New York: Wiley, 2000
- [2] 李学军等. 物理, 1993, 22: 553 [Li X J *et al.* Wuli (Physics), 1993, 22: 553 (in Chinese)]
- [3] 刘亚雯. 物理, 1993, 22: 614 [Liu Y W. Wuli (Physics), 1993, 22: 614 (in Chinese)]
- [4] 赵利敏, 沈鼎昌. 物理, 1997, 26: 312 [Zhao L M, Xian D C. Wuli (Physics), 1997, 26: 312 (in Chinese)]
- [5] Sparks Jr. C J. Synchrotron Radiation Research. Winick H, Doniach S (eds.). New York: Plenum Press, 1980. 459
- [6] 谢中信等. X 射线光谱分析. 北京: 科学出版社, 1987. 76 [Xie Z X *et al.* X-ray Spectrum Analysis. Beijing: Science Press, 1987. 76 (in Chinese)]
- [7] Blokhin M A, Shveitser I G. Handbook of X-ray Spectroscopy. Moscow: Science Press, 1982 (in Russian)
- [8] Grieken R E Markowicz. Handbook of X-ray Spectrometry. Marcal Dekker, New York: 1993
- [9] Smith J V *et al.* In: Brown J D, Packwood R H eds. Proc. 11th ICXOM. 1986. 163
- [10] 吴应荣等. 核技术, 1997, 20: 291 [Wu Y R *et al.* Nucl. Technol., 1997, 20: 291 (in Chinese)]
- [11] 刘亚雯等. 光谱学与光谱分析, 1997, 17: 288 [Liu Y W *et al.* Spectroscopy and Spectroscopic Analysis, 1997, 17: 288 (in Chinese)]
- [12] Engstrom P *et al.* Nucl. Instrm. methods, 1991, A302: 514
- [13] 王夔等. 生命科学中的微量元素 (第二版). 北京: 中国计量出版社, 1996. 13 [Wang K *et al.* Trace Elements in Life Science. Beijing: Chinese Metrology Press (Second edition), 1996. 13 (in Chinese)]
- [14] Kirby R E *et al.* J. Vac. Sci. Technol., 1993, A11: 2687
- [15] 沙因等. 北京同步辐射装置年报, 1998—1999, 246 [Sha Y *et al.* Annual Reports of Beijing Synchrotron Radiation Facilities, 1998—1999, 246 (in Chinese)]

