

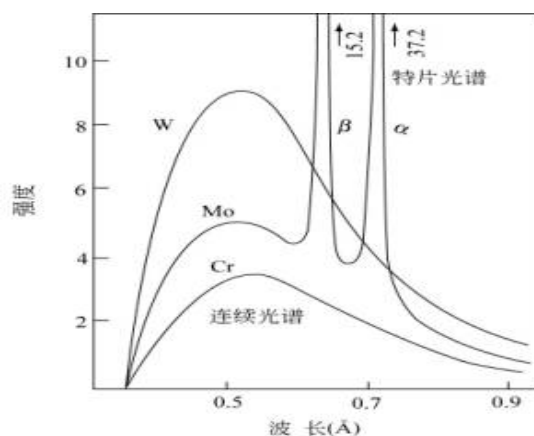
有关 XRF 的常见术语和问答 (2)

X 射线激发源

X 射线激发源有同步辐射、质子、正电子、同位素、X 射线管等。对 X 射线荧光光谱仪，我们主要用的 X 射线激发源是 X 射线管。

X 射线管

X 射线管 (X-ray tube) 产生 X 射线的方法是加热阴极 (例如灯丝), 使电子从热阴极材料发出, 并通过施加的高压向阳极加速, 用加速后的电子撞击阳极材料 (金属靶), 撞击过程中, 电子突然减速, 其损失的动能 (其中的 1-2%) 会以光子形式放出, 形成 X 射线光谱的连续部分, 称之为轫制辐射。通过加大加速电压, 电子携带的能量增大, 则有可能将金属靶原子的内层电子撞出。于是内层形成空穴, 外层电子跃迁回内层填补空穴, 同时放出波长在 0.1 纳米左右的光子。由于外层电子跃迁放出的能量是量子化的, 所以放出的光子的波长也集中在某些部分, 形成了 X 射线光谱中的特征线, 此称为特征辐射。



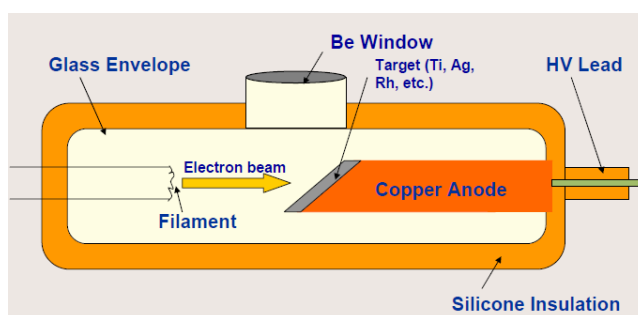
不同靶的连续谱图

X 射线管中, 为了防止与气体分子发生碰撞, 必须将电子束的区域抽真空。因此在外壳内有一个真空。X 射线在特定点从外壳中逸出, 这特定点就是特别透明的薄铍窗。

X 射线管的电压决定哪些元素可以被激发, X 射线管的功率决定检测极限的高低, X 射线管的阳极的选择决定最佳激发元素。

X 射线管有侧窗管和端窗管二种类型。

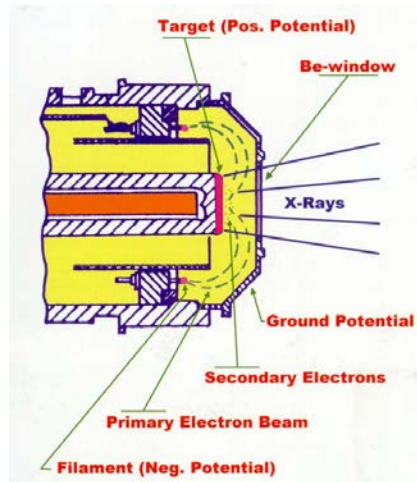
侧窗管



所谓侧窗管 (Side window X-ray Tube) 就是其 X 射线的出射窗在管子的侧面。其原理图如下:

端窗管

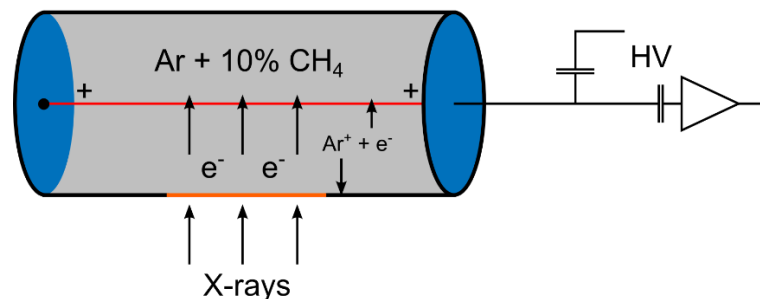
所谓端窗管 (Endwindow X-ray Tube) 就是其 X 射线的出射窗在管子的端面。其原理图如下:



X 射线探测器

正比计数器 PC

正比计数器 (Proportional Counter) 是指工作电压在正比区的充气计数器。当工作电压超过饱和区工作电压时,核辐射在电离室中初级电离产生的离子,在强电场作用下加速运动的过程中多次与气体分子碰撞而产生次级电离。



这种探测器的结构大多采用圆柱形,中心是阳极细丝,圆柱筒外壳是阴极,筒内充满 0.5 至 2 个大气压的隋性气体,并加有 5% 至 10% 左右的淬灭气体 (一般为 CH₄、乙醇或 Cl₂)。圆筒的侧壁或一端设有入射 X 射线的“窗”,所用窗口材料通常为铍或聚合物。入射粒子与筒内气体原子碰撞使原子电离,产生电子和正离子。在电场作用下,电子向中心阳极丝运动,正离子以比电子慢得多的速度向阴极漂移。电子在阳极丝附近受强电场作用加速获得能量可使原子再电离。从阳极丝引出的输出脉冲幅度较大,且与初始电离成正比。

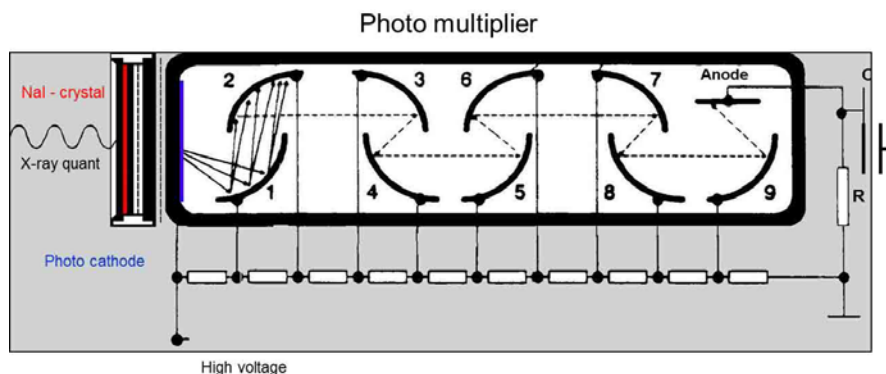
正比计数器分为封闭正比计数器 SPC (Sealed Proportional Counter) 和流气正比计数器 FPC (Flow Proportional Counter) 二种。其能量分辨率为 500-1000+ eV,计数率为:对 EDX: 10,000-40,000 cps,对 WDX: 1,000,000+。一般用于波长色散 X 荧光光谱仪中探测中低能 X 射线,有时也用于低分辨率的能量色散 X 荧光光谱仪中。

闪烁计数器 SC

用于探测 X 射线的闪烁计数器 (Scintillation Counter) 一般用含铊激活剂的 NaI 晶体作为闪烁

有关 XRF 的常见术语和问答 (2)

体，由于其吸湿，所以用 Be 窗口密封，厚度为 2mm 左右。X 射线光子通过闪烁体转换为蓝光区域 (+/- 410 nm) 中的发射辐射，进入到一个光阴极→电子爆发→由打拿极倍增，每一个都具有更高的电位→到达最高电位的阳极→产生一个电流→电压下降→在放大器中产生一个脉冲。



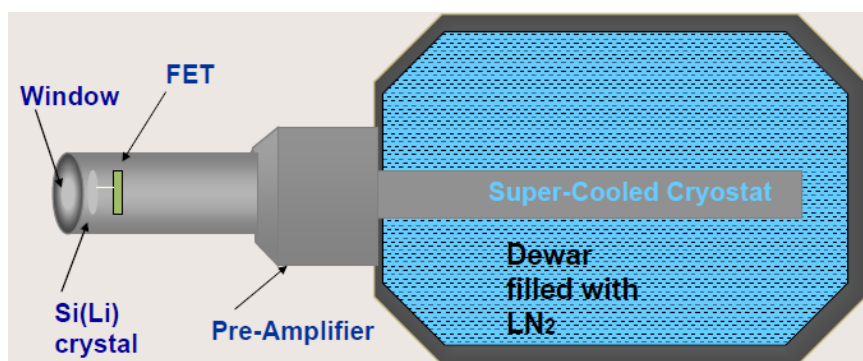
其能量分辨率为 >1000 eV，计数率为 10,000 to 1,000,000+ cps。一般用于波长色散 X 荧光光谱仪中探测中高能 X 射线，

半导体探测器

半导体探测器是以半导体材料为探测介质的辐射探测器。用于探测 X 射线的半导体材料是硅，其基本原理与气体电离室相类似，故又称固体电离室。半导体探测器的基本原理是带电粒子在半导体探测器的灵敏体积内产生电子 - 空穴对。产生一个空穴对的最低平均能量 ϵ 是一定的，因此由一个 X 射线光子造成的空穴对的数目 $N = \Delta E / \epsilon$ 。入射 X 射线光子的能量越高，N 就越大。利用加在晶体两端的偏压收集电子空穴对，经过前置放大器转换成电流脉冲，电流脉冲的高度取决于 N 的大小。电流脉冲经过主放大器转换成电压脉冲进入多道脉冲高度分析器，脉冲高度分析器按高度把脉冲分类进行计数，这样就可以描出一张 X 射线按能量大小分布的图谱。

我们把气体探测器中的电子 - 离子对、闪烁探测器中被 PMT 第一打拿极收集的电子及半导体探测器中的电子 - 空穴对统称为探测器的信息载流子。产生每个信息载流子的平均能量分别为 30eV(气体探测器)，300eV(闪烁探测器)和 3eV(半导体探测器)。

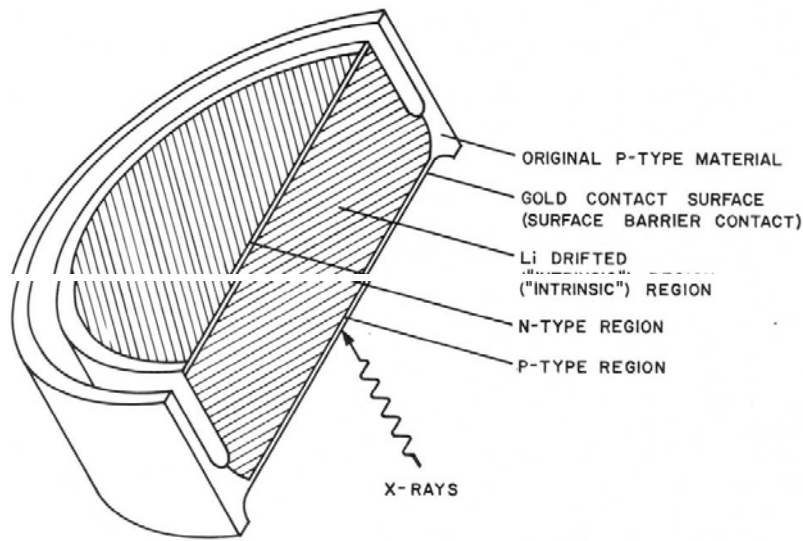
常用半导体探测器有锂漂移硅探测器、Si-pin 探测器和硅漂移探测器。



Si(Li) 探测器

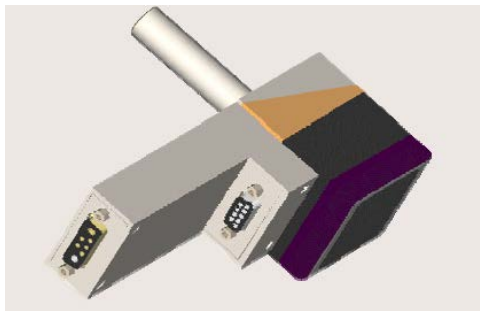
锂漂移硅探测器的能量分辨率为 120-170 eV (对 Mn K α)，计数率为 3,000 - 50,000 cps。其一大缺点是必须在干冰温度下存放，在液氮温度下使用，以避免锂漂移出晶体。所以一般很少使用。

Si(Li) 半导体探测器的横截面：



Si-pin 探测器

Si-pin 探测器 (Si PIN Diode Detector) 的能量分辨率为 170-240 eV (对 Mn $K\alpha$), 计数率为 3,000 – 20,000 cps。通常把场效应管 (FET) 和 Peltier 效应器件整合到一起, 所以可在常温下工作。其一大缺点是计数率太低。



硅漂移探测器 SDD

硅漂移探测器 SDD (Silicon Drift Detector) 是半导体探测器的一种, 用来探测 X 射线, 广泛应用于能量色散型 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 或者 X 射线能谱仪 (EDS) 上。

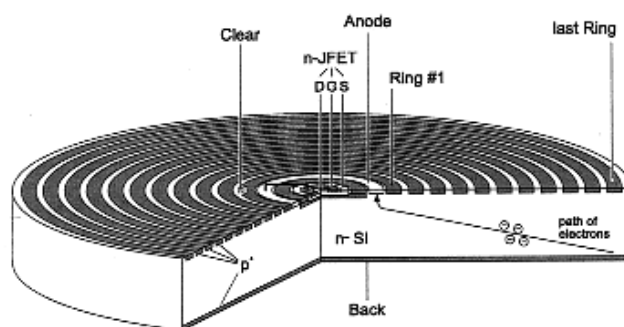
最早的 SDD 探测器的概念是 1983 年 Gatti 和 Rehak 根据侧向耗尽的原理提出的。它的主要结构是一块低掺杂的高阻硅, 背面的辐射入射处有一层很薄的异质突变结, 正面的异质掺杂电极设计成间隔很短的条纹 (通常做成同心圆环状, 参见下图), 反转偏置场在电极间逐步增加, 形成平行表面的电场分量。耗尽层电离辐射产生的电子受该电场力驱动, 向极低电容的收集阳极“漂移”, 形成计数电流。

SDD 探测器的最突出特点有:

1. 高计数率。由于收集阳极的电容极低, 相比通常的硅 PIN 器件, SDD 具有更短的上升时间, 因而特别适合在高计数率的情况下工作。计数率为 100,000 – 1000,000 cps。
2. 高能量分辨率。SDD 的阳极面积小于通常硅 PIN 器件, 由于电容的减小, 在收集等量电荷的情况下具有更高的电压, 提高了其能量分辨率。能量分辨率为 130-170 eV (对 Mn $K\alpha$)

有关 XRF 的常见术语和问答 (2)

3. 可在常温下工作。SDD 的电容和漏电流要比一般探测器小两个数量级以上，通常把场效应管 (FET) 和 Peltier 效应器件都整合到一起，这样仪器在常温下就能满足 SDD 的制冷需求，特别适用于便携式设备的现场使用。



SDD 硅漂移探测器

X 射线滤光片

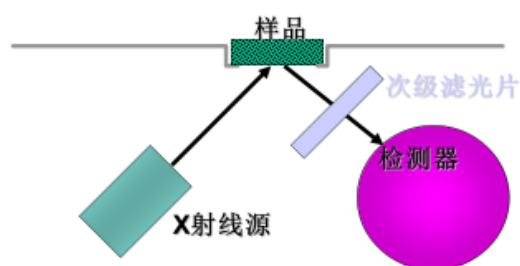
X 射线滤光片是利用滤波片的吸收限对 X 射线进行滤波，其分为用于过滤样品荧光的次级滤光片和过滤 X 射线激发源的初级滤光片。

次级滤光片

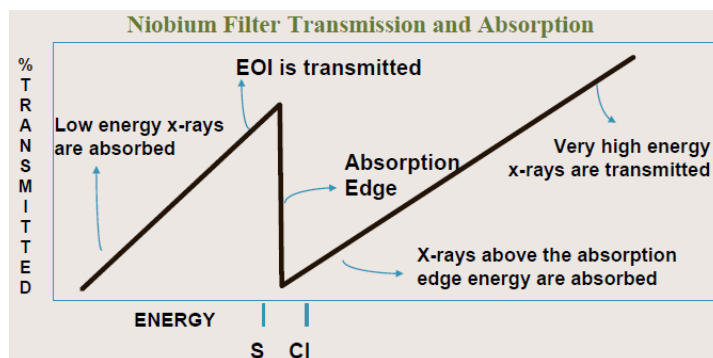
次级滤光片又称检测器滤光片 (Detector Filter)，其在一些 EDXRF 和 NDXRF 系统中，被放置在样品和检测器之间，以滤除样品荧光中不需要的 X 射线峰。

次级滤光片 (检测器滤光片)

.滤去无用的线



铌滤光片的透射曲线:



铈滤光片吸收 Cl 和其他更高能量的 X 射线，同时让 S 射线通过。检测器滤波器可以显著地提高检测极限。

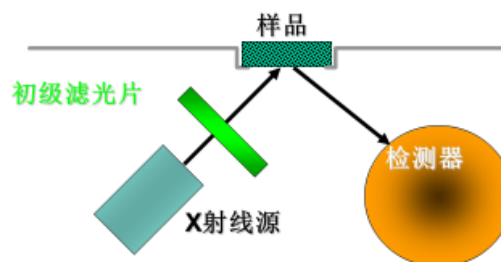
检测器滤波器可以显著改善感兴趣元素的强度，同时降低背景，但需要 4-10 倍的源通量。它们最适用于通常不需要太大功率的大面积探测器。

初级滤光片

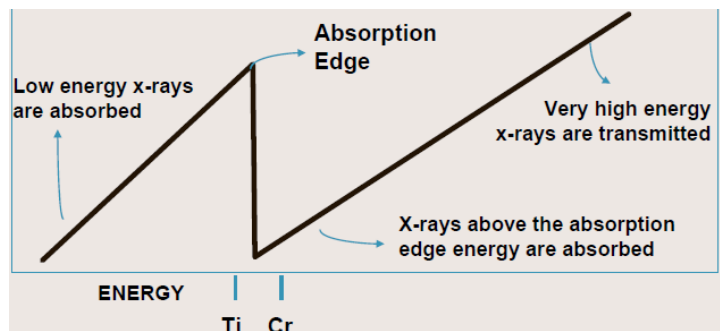
初级滤光片又称光源滤光片 (Source Filter)，其被放置在样品和 X 射线源之间，以使 X 射线管产生的 X 射线单色化。使用滤光片是最简单的单色化方法，但只能获得近似单色的 X 射线。

初级滤光器(光源滤光片)

作用
-降低背景
-改善荧光

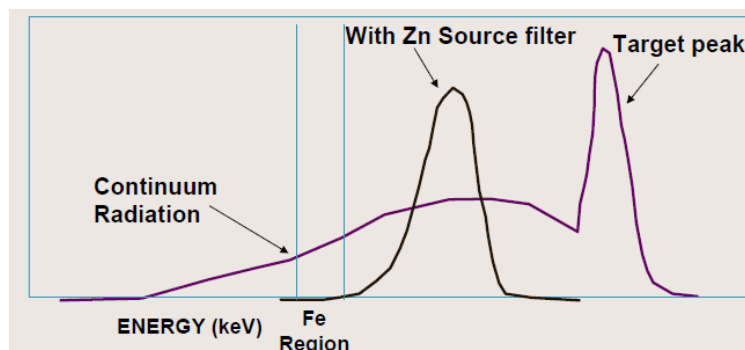


钛滤光片的透射曲线:



透射曲线显示了源谱透射的部分和被吸收的部分。

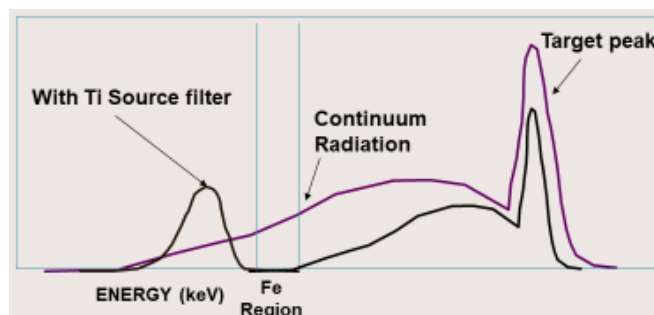
滤光片荧光法:



滤光片荧光法降低了背景，提高了荧光产率，而不需要大量的额外功率。

滤光片吸收法:

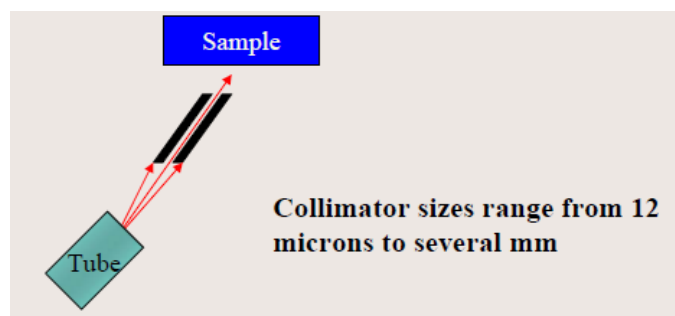
有关 XRF 的常见术语和问答 (2)



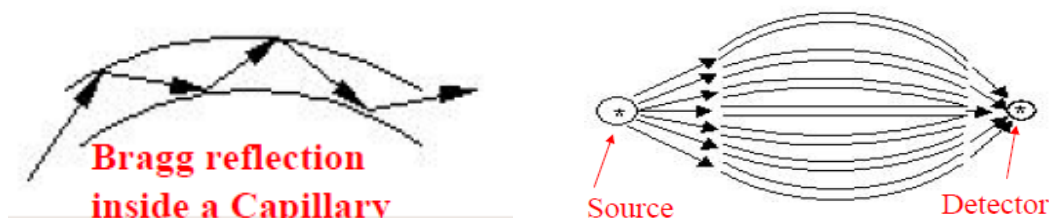
滤光片吸收法降低背景，同时保持类似的激发效率。

准直器

准直器 (Collimator) 通常是圆形或狭缝，并限制源束的大小或形状，以激发 EDXRF 或 μ XRF 仪器中的小区域。他们可以依靠内部布拉格反射，以提高效率。



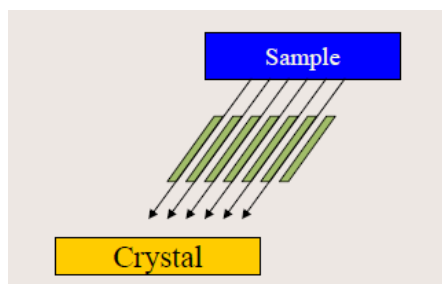
聚焦光学器件



因为简单的准直阻挡了不需要的 X 射线，所以它是一种非常低效的方法。聚焦光学器件，如聚毛细管装置和其他 Kumakhov 透镜装置，使得光束可以被重定向并聚焦在小光斑上。小于 $75\mu\text{m}$ 的光斑尺寸是经常实现的。

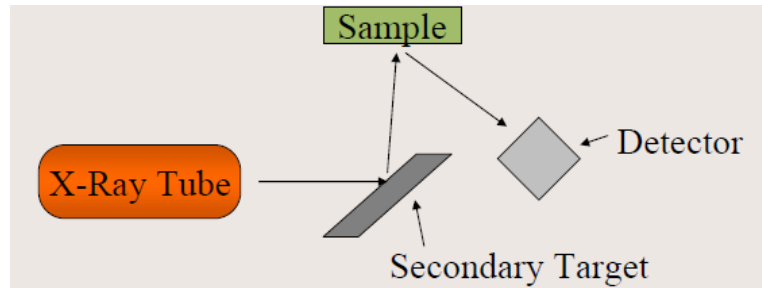
索拉准直器

索拉准直器 (Soller Collimator) 和类似类型的准直器被用来防止光束发散。其用于 WDXRF 仪器中以限制允许 X 射线入射到衍射器件的角度，从而提高了有效分辨率。



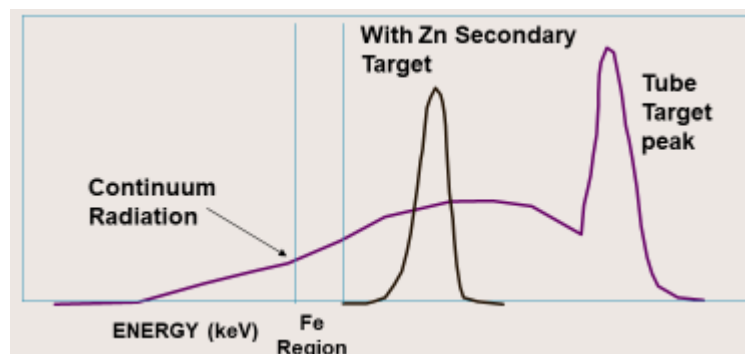
二次靶

二次靶 (Secondary target), 其被放置在样品和 X 射线源之间, X 射线管激发二次靶, 以使二次靶产生单色的 X 射线荧光, 并激发样品, 探测器检测来自样品的 X 射线荧光。



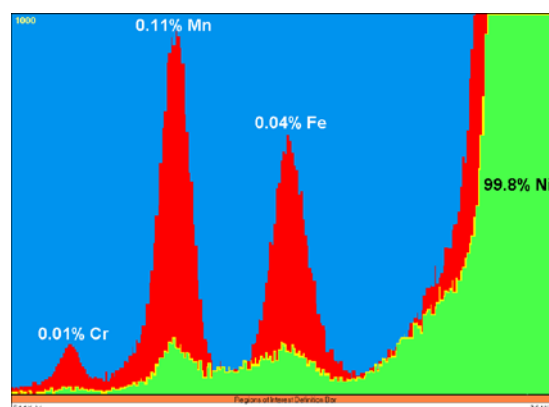
二次靶能得到改进的荧光和低背景, 其使用自定义线源的特征荧光激发样品, 具有最低可能的背景强度。虽然它要求几乎 100 倍的用滤光片方法的通量, 但给出了优异的结果。

二次靶法:



二次靶产生比滤光片产生更单色的峰和更低的背景。

二次靶相比滤光片:



对 Ni-200 中微量元素用优化的直接滤波激发与用二次靶激发的比较

有关 XRF 的常见术语和问答 (2)

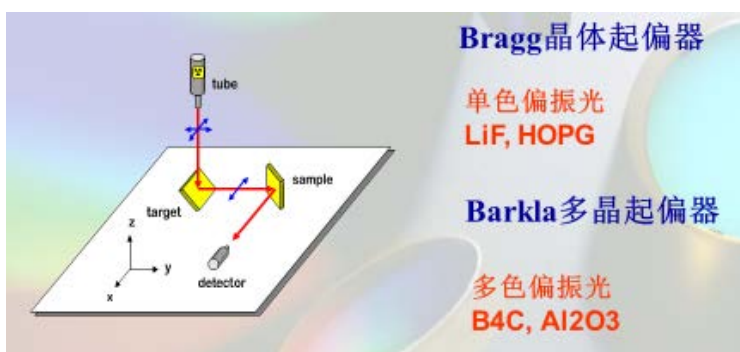
偏振靶

偏振靶 (Polarizing Target) 理论:

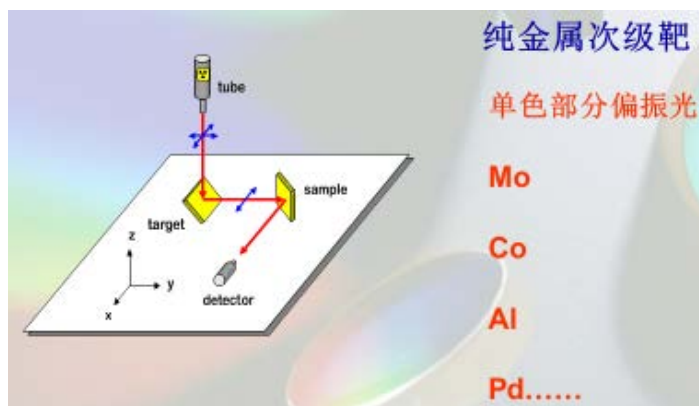
- a) 在从表面散射时, X 射线部分偏振。
- b) 如果样品和偏振器彼此垂直且 X 射线管与靶不垂直, 则来自管的 X 射线不会到达检测器。

偏振靶有三种类型:

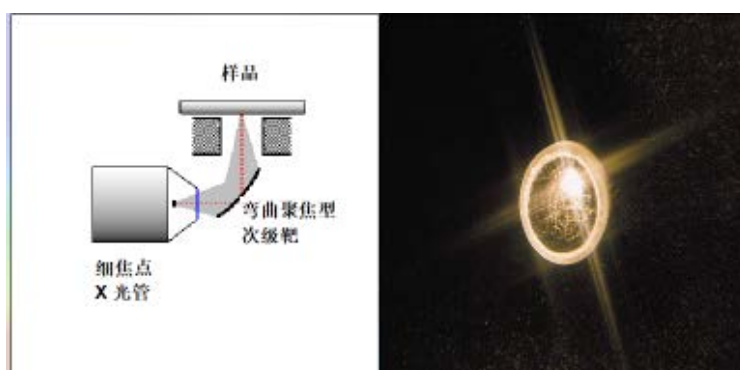
- ① Barkla 散射靶--它们散射所有的源能量以减少探测器的背景。



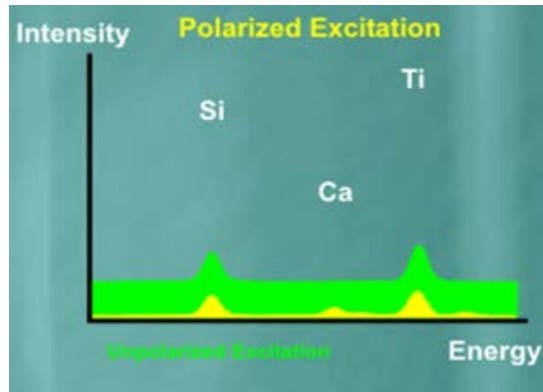
- ② 二次靶--它们在散射源 X 射线的同时发出荧光, 并与其他二次靶类似地执行。



- ③ 衍射靶--它们被设计成更有效地散射特定能量, 以便在该能量下产生更强的峰值。



偏振与非偏振的背景:



偏振能量色散 X 射线荧光光谱仪 ED(P)XRF 分析中使用的次级靶 :

靶型	次级单色靶	Barkla-靶	Bragg 靶(晶体)
材料	纯金属 如: Al, Zr, Mo, ...	低原子序数元素组成的高密度物质 如: SiN, B ₄ C, Al ₂ O ₃ , ...	单晶体 如: LiF, HOPG, ...
效果	部分偏振作用, 可产生很强的单色X射线	有偏振作用, 产生强的多色射线	有偏振作用, 产生强的单色射线
适用范围	对某些特定元素的测量有效	用于激发元素周期表中 Z>22 号的元素	用于激发元素周期表中 Z 位于 11 号至 25 号的元素(HOPG)

上海爱斯特电子有限公司

地址: 上海市金山区朱泾工业
 区中发路169号
 邮编: 201500
 电话(总机): 021-64851191
 电话(直线): 021-54500549
 021-64850549
 电话(手机): 13501637167
 eastsc@163.com
 www.eastcc.com.cn