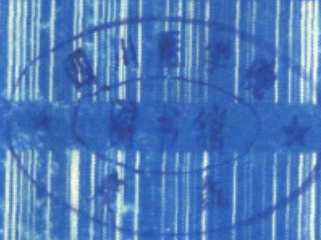


大專用書

X光光譜分析之原理與應用

上 冊

何文祥譯



國立編譯館出版

大 專 用 書

X 光光譜分析之原理與應用

上 冊

何 文 祥 譯

國 立 編 譯 館 出 版

中華民國七十二年十月一日台初版

X光光譜分析之原理與應用

版 權 所 有
翻 印 必 究

全二冊定價：精裝新台幣陸佰貳拾元
平裝新台幣伍佰伍拾元

譯 者：何 文 祥

出版者：國立編譯館

印行者：國立編譯館

館 址：台北市舟山路二四七號

電 話：三 二 一 六 一 七 一

譯 例

X-光光譜分析之原理與應用一書，為美國新澤西州，普林斯頓、大衛沙諾夫研究中心，RCA實驗室，Eugene P. Bertin 先生所著，初版於1972，頗獲英美化學及礦物學者之好評，認為“寫作及章則俱佳，為一博大精深之教科書……”，“有助於這一方面工作之讀者……”。1975再版，除保留初版之主要部份外，大為擴充，增加之圖表尤多，茲據再版本譯成中文。

國內以往因為缺乏專書參考，無論推銷或分析人員對於X-光光譜儀之性能，往往不甚了解，常以為斥資購置X-光光譜儀之後，許多分析問題即可迎刃而解。待儀器到達使用之後，才發現問題重重非始所料及，致有原擬定量者祇能作定性之用，或一旦發生故障，無法修理而告棄置。本書對X-光之原理，儀器之使用，波長-分散和能量-分散X-光螢光分析，以及標本製備皆詳為論述。尤其是標本之製備最為費時，且關係分析之成敗，但常為分析人員所忽視，本書以兩章篇幅論述，當可厚植重視標本製備之觀念。

本書名詞主要係根據國立編譯館編訂之數學，物理，化學名詞翻譯，人名採音譯而附加原名。全文以直譯為主旨，但因中英文句法互異，原文一句往往非常冗長，若直接譯成中文，勢難卒讀，故間亦意譯。全書涉及之學科甚廣，譯者學識淺陋，錯誤之處在所難免，敬祈

海內外專家學者不吝賜正爲禱。

在翻譯過程中，蒙陳耀芬、馬彝澄，張邦榮先生，何春芳，徐道寧，陳嘉鳳女士之關心；由王海寧女士代爲抄寫。在此一併表示感謝。

末了，謹以此書獻給先室徐世學女士。

何文祥謹識・民國六十八年十一月六日

二版序言

自從本書於1970年出版以來，X - 光光譜化學分析方面有三項重要發展。

第一，在1970年所確立的分散波長的光譜學儀器分析方法已經成熟。在讀出系統中非常精巧，微小的，標準的，固體線路已經取代了真空管線路。現在各種電腦已廣泛應用以裝配和控制充份自動化的光譜儀，且可從所收集的數據迅速直接算出分析的濃度。標準基質的影響已經大半可作數學處理。這些和超長波相關的問題多半都已克服，各種間接的方法將X - 光光譜分析擴展到整個週期表，甚至至某類的化合物。現時電腦化，自動化相聯結的X - 光光譜儀能夠將高達60個標本依次安置於檢驗位置，每次可以收集30元素的數據，於1 - 4分鐘內讀出各種分析結果而不要人照料。長久以來在X - 光光譜化學分析中，標本製備為一受時間限制的步驟。

第二，能量分散的光譜學在1970年開始萌芽，年來經過發展和應用的結果，有些人相信在大半的用途上勢將超越波長光譜學。現在已經有一種非常精巧，電腦控制，用摻鉀的矽接收器，和放射性同位素為能源和低動力X - 光管的多頻道分析儀。現時電腦化的能量分散的X - 光光譜儀能夠實質上同上節所述的分散波長的儀器相匹敵；但能量分散的X - 光光譜儀因為分解的能力稍弱，且要較長的計數時間

，不能立刻檢驗出同樣多的元素。

終于，隨伴著數學，電腦，電子和機械角色的加增而減輕了實驗的角色。從前X—光分析非常需要實驗技巧，現則著重數學和自動。

藉這些發展之助，現時各種電腦控制的自動化儀器配合直接讀出分析結果，使我們能在較短的時間做更多的分析。

分析用X—光光譜學繼續在迅速和健康發展。然而，我們可以覺察在儀器使用，理論，各種基本方法和技術發展的減少。這種趨勢在比較年青的能量分散中亦甚顯明，現在努力以赴者為改進靈敏度和分解，和數學方法等之應用於定量分析，藉以和分散波長相比較，這種相同的應用正施之於附屬的電針微量分析方面。或者X—光光譜化學分析已成熟之最重要的徵候為X—光光譜化學家們對其他訓練之增加注意。以往國內或國際開會多半專注於X—光螢光分析或電子探針微量分析，現在則增加關注質子和重離子激發以及“電子光譜用作化學分析”(ESCA)相關的各方面。亦可以發現不相關連的離子散射光譜學(ISS)和二次離子質譜學的論文數目的增加。

不可思議的，其他已經確立的分析儀器都有廣博的參考圖書，唯獨X—光譜化學尚無此類書籍。著者因受本書初版銷路非常良好的鼓勵，乃著手改編新版，相信這一本書仍可供今後若干年之需要。

所有初版材料皆保留於再版中，但本書已經改編，擴充和適合時代。擴充的情形詳見於增加的圖表和篇幅。所謂合乎時代是引用到1974年出版的重要資料。

實質上本書所有章节皆已擴大和現代化，但最著重的為能量分散及相關的各主題，包括低能量X—光管；放射性同位素能源；多頻道分析儀；摻鋇的矽接收器；電腦控制的多頻道能量分散光譜儀系統；能量光譜數據之處理和讀出；以及能量分散的繞射光譜儀。其他特別擴充的章節包括脈波一高的選擇；標本基質的各種影響(吸收增強，

分子構成不勻，粒度，和表面組織）；各種數學方法；標本製配；微量分析；放射性標本；和電子探針微量分析。

然如，本書之基本目標和組織仍舊和第一版的綱目相同，分成七部 21 章。本書係為不滿足於這種儀器操作，且欲了解有關各項原理者而編著。是故本書仍著重實驗經驗，但亦解釋使用儀器，分析技術和方法的相關原理。這些解釋主要用文字敘述，而少用數學和各項術語，但仍包含了所有重要的數學。本書除論述各種特殊的應用外，仍致力於貢獻各種分析方法，技術和觀念等可能達到的最大範圍。因此，本書雖然沒有特別論述近來 X 光光譜化學分析在環境、生物、醫藥、犯罪問題等在我們社會中各方面的應用，但讀者在本書的解說中仍舊可以找出有關各方面的應用技術。

本書主要論述 X 光螢光光譜儀及其附件。但進一步亦論述其他 X 光分析方法。能量分散和電子探針微量分析也作了實質的敘述。

初版中各種錯誤都已改正，希望再版中不會有太多新增的錯誤。

Harrison, New Jersey

Eugene P. Bertin

February 1975

初版序言

約於 20 多年前，才能在市場上購買到二次發光（螢光）光譜儀。在其後十年， X —光光譜學已成為分析元素的一種確定的方法，可以分析原子序數低至 12（鎂），濃度低至千分之幾的各種元素。在最近的十年中，各工廠及實驗室購置了數以千計的儀器在應用，這種方法已經擴展到幾乎可以分析整個週期表的元素和應用於少量和微量分析。然如，許多大專院校都開有儀器分析中光和電的各種方法和 X —光繞射分析，但很少開 X —光光譜學的課程。只有少數大學和儀器製造廠商開一、二星期的課程，想精通這種方法就要在實驗中自我訓練。

本書主要立意係給下列三組讀者作為教科書：(1)學生；(2)新指派於 X —光光譜實驗室的技術人員；(3)有實際經驗的技術人員，但未受正規教育而對此方法缺乏基本智識者。本書是專門為那些不滿足於簡單操作去完成分析，而欲明瞭方法及儀器的人而準備的。亦希望本書有助於 X —光光譜化學家，和其他方面的科學家及技師們評估 X —光光譜學應用於其研究園地之可行性。

依照這些目標，本書著重 X —光二次發光光譜學的實用方面，但亦寫出分析方法，儀器使用等基本原理解。主要以敘述代替數學術語作為解釋，但一切實用的或有教學價值用途的方程式仍包含在內。

X—光光譜儀之應用甚為繁複，無法摘要輯錄於一本書中，而且著者從來相信了解儀器使用的方法及原理，即能啓發應用於特殊問題之方法。是故，本書並不論述特殊的應用和物質，而以通用的術語敘述各種觀念、技術、和分析方法之最大範圍。特別的例證僅作為說明之用。

本書主要著重以傳統的X—光二次發射光譜學之應用於商品的光譜儀及附件。但亦進而述及利用商業儀器所能做出的非傳統性的X—光分析方法。需要自己安排儀器有關的X—光方法亦有討論。

了解一種儀器使用必需完全明瞭它的各種功效。諸如，X—光管，發電機、光譜量角儀，接收器和讀出部份的組件，皆分條詳述。但並不對特殊的商品儀器加以陳述。

本書分為七部 21 章如下：

一二兩章論述X—光的物理性質—X—光的起源和X—光連續光譜和特別X—光光譜的性質，原生和二次激發，螢光、吸收，散射和繞射等。

三至九章主要敘述X—光光譜儀，它的組件和操作。第三章概論此儀器及其方法，優點、限度及展望。第四章陳述二次激發，及詳述X—光管及發電機，第五章主要陳述傳統晶體的分散（色散）。但亦論及其他平晶體及凹晶體分散的裝置和各種儀器。第六章（接收）注重比例及閃光計數器的構造、性質、功能、及操作原理。但較新的固態接收器及其他少見的接收器亦有敘述。第七章（度量）論述度量光線和背景強度的操作方法。第八章著重於脈衝—高之分析及不分散之方法。第九章完全論述傳統的用手操作和自動化光譜儀，以及具有放射性同位素激發的事供超波長範圍的特殊儀器。

第十章敘述定性和半定量分析。

第十一至十三章注重實行之標準及此一方法的各種特色；差誤，精密度，和計數統計（十一章）；特性的，非特性的，和各種不平常

的吸收—增強效應（十二章）；靈敏度，分解和光譜線干涉（十三章）。

第十四和十五章介紹 X —光光譜定量分析的基本方法；標準加添和稀釋；校準標準化；內部標準化；用散射的 X —光標準化；基質稀釋；薄膜方法；特別的實驗方法；和吸收—增強效應之數學校正。第十五章完全專注最後的方法。

第十六和十七章專門討論固體、液體、粉狀物，融合物、塊狀物等代表性標本之製配。

其餘各章敘述 X —光光譜儀的非傳統操作方式和相關的 X —光分析方法，第十八章討論薄膜成分和厚度的度量。第十九章討論用 X —光探針技術以分析小標本，和選擇大標本上的小面積。第二十章描述多色和單色的吸收比色術，吸收邊緣光譜學，吸收邊緣的細微構造， X —光顯微照相，和基於散射 X —光的分析方法。所有這些方法的論列都著重於商品光譜儀之可行性。這章也討論俄歇電子（Auger - electron）， X —光激發的光電光譜學和光學螢光。第二十一章主要敘述儀器應用和電子探針微量分析方法。

附錄包括各種光譜線和波長表，吸收邊緣，激發電勢，和質量吸收係數。提供1968年以前出版的有關 X —光光譜儀書刊等（參考書目）。

著者非常感謝Alder(1)，Birks(8)，Liebhafsky *et al.* (26)尤其是Jenkins和de Vries(22)，所著業已出版的非常卓越的 X —光光譜學有關書籍，因接觸這些書籍獲益甚多。末了，著者對Thomas J. Cullen最為感激，他曾閱讀原稿和提供許多有價值的建議。

Harrison, New Jersey

Eugene P. Bertin

November 1969

目 錄

上 冊

第一部 X—光物理性質

第 一 章 X—光之激發和性質；X—光光譜

1.1. 歷史.....	3
1.2. X—光的定義.....	6
1.3. X—光之性質.....	9
1.4. 度量X—光的單位.....	9
1.4.1. 頻率.....	9
1.4.2. 波長.....	9
1.4.3. 能量.....	12
1.4.4. 強度.....	12
1.5. 連續光譜.....	14
1.5.1. 性質.....	14
1.5.2. 發生.....	15
1.5.3. 短波限度.....	16
1.5.4. 連續光譜的來源.....	17
1.5.5. X—光管電流，電勢，和靶之效應.....	19

ii X光光譜分析之原理與應用

1.5.6. 意義	21
1.6. 特性射線光譜	21
1.6.1. 原子構造	21
1.6.2. 起源和性質	23
1.6.2.1. 概論	23
1.6.2.2. 帶光譜	26
1.6.2.3. 選擇法則	26
1.6.2.4. 符號	27
1.6.2.5. 波長	29
1.6.2.6. 強度	33
1.6.3. 激發——概述	34
1.6.4. 一次激發	39
1.6.5. 二次激發	42
1.6.5.1. X—光吸收邊緣	42
1.6.5.2. 原理	43
1.6.5.3. 光譜線系統和吸收邊緣的關係	45
1.6.5.4. 用多色X—光激發	47
1.6.5.5. 其他早獻至標本之射線	48
1.7. 一次和二次激發的比較	49
1.7.1. X—光管之電勢	49
1.7.2. 各種特徵	50
1.8. 用離子轟擊激發 (B24, CI, S61, UI)	52

第二章 X—光之性質

2.1. 吸收	55
2.1.2. X—光吸收現象	60

2.1.3. Z 和 μ/ρ , λ 之關係	61
2.1.4. 吸收邊緣	64
2.1.5. 光學吸收和 X-光的比較	66
2.1.6. 意義	68
2.1.7. 半厚度和吸收橫截面	70
2.1.8. 反平方定律	72
2.2. 散射	73
2.2.1. 概論	73
2.2.2. 變更的 (康普頓 Compton) 散射	74
2.2.3. 變更的和不變更的散射的關係	77
2.2.4. 意義	79
2.3. 晶體繞射	80
2.4. 鏡反射; 光柵繞射	86
2.4.1. 鏡反射	86
2.4.2. 光柵繞射	87
2.5. 俄歇 (Auger) 效應; 螢光發生	88
2.5.1. 俄歇效應	88
2.5.2. 螢光產生	90
2.5.3. 衛星射線	92

第二部 X-光光譜儀它的各種組件和操作

第三章 X-光二次發射 (螢光) 光譜學:

概論

3.1. 專門名詞	97
3.2. 原理和儀器	100

3.2.1. 原理	101
3.2.2. X — 光光譜量角儀	101
3.2.3. 電子的讀出組件	105
3.2.4. 定性，半定量，和定量分析	106
3.2.5. 定量 X — 光光譜分析的各階段	106
3.3. 評價	107
3.3.1. 優點	107
3.3.1.1. 各種 X — 光光譜	107
3.3.1.2. 激發和吸收	109
3.3.1.3. 吸收 - 增強效應	109
3.3.1.4. 光譜 - 線干涉	110
3.3.1.5. 標本之不毀壞	110
3.3.1.6. 標本的可變性	111
3.3.1.7. 操作的可變性	111
3.3.1.8. 分析策略的可變性	112
3.3.1.9. 選擇面積分析	113
3.3.1.10 半定量估計	113
3.3.1.11 濃度範圍	113
3.3.1.12 靈敏度	113
3.3.1.13 精密度和準確度	115
3.3.1.14 激發	115
3.3.1.15 迅速和方便	115
3.3.1.16 操作成本	116
3.3.1.17 自動操作	116
3.3.1.18 操作控制	117
3.3.1.19 和其他方法使用	117

3.3.2. 缺點·····	117
3.3.2.1. 輕元素·····	117
3.3.2.2. 穿入·····	117
3.3.2.3. 吸收增強效應·····	118
3.3.2.4. 靈敏度·····	118
3.3.2.5. 定性分析·····	118
3.3.2.6. 各種標準·····	118
3.3.2.7. 儀器準備·····	120
3.3.2.8. 組件·····	120
3.3.2.9. 儀器設定·····	120
3.3.2.10 誤差·····	121
3.3.2.11 厭煩·····	121
3.3.2.12 成本·····	121
3.4. X—光光譜化學分析之趨勢·····	122

第四章 激發

4.1. 原理·····	125
4.1.1. 概論·····	126
4.1.2. 用單色X—光激發·····	128
4.1.3. 用連續光譜激發·····	131
4.2. X—光管·····	134
4.2.1. 功用和各要件·····	134
4.2.2. 構造·····	135
4.2.3. 設計考慮·····	136
4.2.4. 應用的考慮·····	138
4.2.4.1. 激發效率(B30, S46)·····	138