

大專用書

X光光譜分析之原理與應用

下册

何文祥譯

國立編譯館出版

中華民國七十二年九月一日台初版

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：精裝新台幣伍佰玖拾元
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

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 χ 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

目 錄 iii

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

IV X 光光譜分析之原理與應用

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

4.2.4.2. 光譜一線干涉 (B44, L2)	141
4.2.4.3. 溫度.....	142
4.2.4.4. X—光管的條件之估計.....	142
4.2.5. 特別的 X—光管.....	143
4.2.5.1. 雙重靶管.....	144
4.2.5.2. 末端 - 衡管.....	144
4.2.5.3. 可拆卸的 X—光管.....	144
4.2.5.4. 供超長波長之 X—光管.....	145
4.2.5.5. 低 - 動力 X—光管.....	147
4.2.5.6. 電場 - 發射 X—光管.....	151
4.3. X—光動力供應.....	153
4.3.1. 功用和各種要求.....	153
4.3.2. 各種組件和操作.....	154
4.3.2.1. 高 - 電壓供應.....	155
4.3.2.2. X—光管燈絲供電.....	158
4.3.2.3. 操作.....	159
4.3.2.4. 穩定作用.....	161
4.3.2.5. 安全和防護設備.....	163
4.3.3. 應用的考慮.....	163
4.3.3.1. 固定電壓.....	164
4.3.3.2. 最大的靶電壓.....	165
4.3.3.3. 操作條件.....	167
4.4. 在二次激發的濾波器.....	171
4.4.1. 使波變弱的濾波器.....	174
4.4.2. 增強濾波器.....	174
4.4.3. 增強放射器.....	176

4.5. 標本呈送.....	177
----------------	-----

第五章 分散

5.1. 概論.....	181
5.2. 平行光管.....	183
5.2.1. 功用.....	183
5.2.2. 特性和考慮.....	186
5.3. 射線途徑.....	190
5.4. 分解器晶體.....	192
5.4.1. 概論.....	192
5.4.2. 特性.....	194
5.4.2.1. 波長範圍.....	194
5.4.2.2. 繞射強度.....	196
5.4.2.3. 分解.....	198
5.4.2.4. 峯—對—背景比率；晶體發射.....	202
5.4.2.5. 热膨脹.....	203
5.4.2.6. 各種特性.....	204
5.4.2.7. 安排和調整量角儀.....	206
5.4.3. 其他分散設備.....	209
5.4.3.1. 光柵和特殊反射器.....	210
5.4.3.2. 多層金屬膜.....	210
5.4.3.3. 金屬二硫化物——中間加入有機物的複合物.....	210
5.4.3.4. 多層肥皂膜.....	211
5.4.3.5. 高溫分解的石墨.....	215
5.5. 基本的晶體一分散裝置.....	215
5.5.1. 多頻道光譜儀.....	216

5.5.2.	平 - 晶體分散裝置	217
5.5.2.1.	布萊格和蘇拉爾 (Bragg and Soller)	217
5.5.2.2.	邊緣 - 晶體 (Edge-Crystal)	219
5.5.2.3.	勞厄 (Laue)	220
5.5.2.4.	其他平 - 晶體裝置	222
5.5.3.	凹 - 晶體分散裝置	226
5.5.3.1.	概論 (9, 25a)	226
5.5.3.2.	傳播	228
5.5.3.3.	反射	229
5.5.3.4.	哈蒙氏攝譜儀 (Von Hamos Image Spectro-	
	graphy)	232
5.6.	凹 - 晶光譜儀	233
5.6.1.	半焦聚光譜儀	233
5.6.2.	連續可變晶體半徑	236
5.6.3.	海軍研究實驗室的設計	237
5.6.4.	應用研究實驗室設計	238
5.6.5.	高科氏 (Cauchois) 光譜儀	239
5.6.6.	球面凹 - 晶體光譜儀	239
5.7.	攝影 X - 光攝譜儀	243

第六章 接收

6.1.	緒論	247
6.2.	充一氣的接收器	248
6.2.1.	結構	248
6.2.1.1.	成份，分類	249
6.2.1.2.	窗	250

6.2.1.3. 氣體填充.....	255
6.2.2. 操作.....	257
6.2.2.1. 接收器氣體容積內現象.....	257
6.2.2.2. 氣體接收器之比例.....	260
6.2.2.3. 氣體放大；氣體接收器的型式.....	261
6.2.2.4. 抑制.....	265
6.2.3. 比例計數器.....	267
6.2.3.1. 在這接收器氣體容積內現象.....	267
6.2.3.2. 接收器輸出；逃逸峯.....	270
6.3. 閃爍計數器.....	272
6.3.1. 構造.....	272
6.3.1.1. 閃爍晶體.....	272
6.3.1.2. 放大光電管.....	274
6.3.2. 操作.....	276
6.3.2.1. 閃爍計數器之比例.....	276
6.3.2.2. 閃爍計數器內的現象.....	277
6.4. 掺鋰的矽和鎢接收器.....	279
6.4.1. 構造.....	279
6.4.2. 操作.....	281
6.4.3. 優點.....	284
6.4.4. 限制.....	288
6.4.5. “累增”接收器.....	290
6.5. 各種 X 一光接收器的評估.....	290
6.5.1. 接收器的各種特性.....	291
6.5.1.1. 上升時間(圖 6.11).....	291
6.5.1.2. 安息時間(圖 6.11).....	292

6.5.1.3.	分解時間(圖6.11).....	293
6.5.1.4.	恢復時間(圖6.11).....	293
6.5.1.5.	線性計數範圍(圖6.12).....	293
6.5.1.6.	重疊的損失(圖6.12).....	294
6.5.1.7.	斬波(圖6.12).....	298
6.5.1.8.	平臺(圖6.15和6.16).....	299
6.5.1.9.	斜度(圖6.15).....	302
6.5.1.10	相關的雜訊號和背景(圖6.15).....	302
6.5.1.11	量子效率(圖6.17).....	302
6.5.1.12	分解.....	303
6.5.2.	傳統接收器的比較(D25).....	306
6.5.3.	改良的充-氣和閃爍接收器.....	307
6.6.	其他X-光接收器.....	317
6.6.1.	照相底片.....	317
6.6.2.	光電接收器.....	319
6.6.2.1.	磷-光電管接收器.....	320
6.6.2.2.	對超長-波長區之光電接收器.....	320
6.6.3.	晶體計數器.....	321

第七章 測定

7.1.	儀器操作.....	325
7.1.1.	概論.....	325
7.1.2.	前置放大器.....	327
7.1.3.	放大器.....	329
7.1.4.	脈衝-高選擇器.....	330
7.1.4.1.	脈衝-高選擇器；鑑別器.....	330

7.1.4.2. 脈衝恢復器.....	332
7.1.4.3. 脈衝 - 形狀選擇器.....	334
7.1.5. 比率計和記錄器.....	335
7.1.6. 標記器和定時計.....	335
7.1.7. 電腦.....	338
7.2. 強度的度量.....	338
7.2.1. 比率計方法.....	339
7.2.2. 標記器 - 定時計各種方法.....	340
7.2.2.1. 預定 - 時間方法.....	340
7.2.2.2. 預定 - 計數方法.....	341
7.2.2.3. 積分 - 計數方法.....	341
7.2.2.4. 監波器和比率方法.....	342
7.2.3. X - 光放射量和放射量強度.....	343
7.3. 背景.....	344
7.3.1. 定義與意義.....	344
7.3.2. 起源和性質.....	346
7.3.3. 度量.....	348
7.3.4. 減低.....	351
7.3.5. 各種考慮.....	357

第 八 章 脈衝 - 高選擇；能量 - 分散分析；不分散分析

8.1. 脈衝 - 高選擇.....	359
8.1.1. 脈衝 - 高選擇之原理 (F22, H27, M36, V3, V4)	360
8.1.2. 各種脈衝 - 高分布曲線.....	364
8.1.2.1. 概論.....	364
8.1.2.2. 單 - 頻道脈衝 - 高選擇器.....	367

8.1.2.3. 多頻道脈衝 - 高分析器.....	369
8.1.3. 脈衝 - 高選擇器的表現.....	373
8.1.4. 脈衝 - 高選擇器操作控制.....	376
8.1.5. 脈衝 - 高選擇器的使用.....	379
8.1.5.1. 接收器和放大器各種性質的評估.....	379
8.1.5.2. 脈衝 - 高選擇器設定的建立.....	381
8.1.6. 應用和限度.....	385
8.1.7. 自動的脈衝 - 高選擇.....	387
8.1.8. 脈衝 - 高選擇的各種問題.....	391
8.1.8.1. 概論.....	391
8.1.8.2. 脈衝 - 高分佈的移動.....	392
8.1.8.3. 脈衝 - 高分佈的變形.....	396
8.1.8.4. 從測定的波長升起的附加脈衝 - 高分布.....	397
8.1.9. 重疊脈衝 - 高分布之展開.....	400
8.1.9.1. 原理.....	401
8.1.9.2. 應用.....	403
8.1.9.3. 簡化的變量.....	405
8.2. 能量分散分析.....	408
8.2.1. 概論.....	409
8.2.1.1. 原理.....	409
8.2.1.2. 優點.....	410
8.2.1.3. 限制.....	411
8.2.2. 儀器使用.....	413
8.2.2.1. 概論.....	413
8.2.2.2. X - 光激發.....	414
8.2.2.3. 各種放射性同位素激發.....	419
8.2.2.4. 能量 - 分散多頻道 X - 光光譜儀系統 (P27)	426

8.2.3.	能量分散繞 - 射光譜儀.....	443
8.3.	不分散分析.....	449
8.3.1.	選擇性激發.....	449
8.3.2.	選擇性過濾.....	453
8.3.2.1.	方法.....	453
8.3.2.2.	X - 光傳送濾波器.....	457
8.3.3.	選擇性接收.....	458
8.3.4.	調節激發.....	459

第九章 實驗室，自動化，和特別 X - 光光譜儀

9.1.	概論.....	461
9.1.	實驗室 X - 光光譜儀.....	464
9.2.1.	概論.....	465
9.2.2.	儀器安排.....	465
9.2.3.	附件.....	468
9.3.	自動化 X - 光光譜儀.....	470
9.3.1.	概論.....	470
9.3.2.	連續自動光譜儀.....	473
9.3.3.	同時發生的自動光譜儀.....	478
9.3.4.	“旋轉”量角儀.....	482
9.4.	特別的 X - 光光譜儀.....	483
9.4.1.	可攜帶的光譜儀.....	483
9.4.2.	一次激發.....	484
9.4.3.	超長 - 波長光譜測定 (25 i, F15, H33-37, H60, H61 P20)	486
9.5.	X - 光安全和防護.....	489

第三部 定性和半定量分析

第十章 定性和半定量分析

10.1. 概論.....	497
10.2. 光譜之記錄.....	498
10.3. 儀器條件.....	499
10.4. 波峯的證實.....	503
10.4.1. 光譜線表.....	503
10.4.2. 波峯的證實.....	511
10.5. 定性和定量分析的普通程序.....	514
10.5.1. 標準化因子方法.....	514
10.5.2. 蘇爾門 (Salmon) 的方法.....	516

第四部 實施標準和其他要點

第十一章 精密度和誤差；計數統計

11.1. $X - \chi$ 光光譜分析的誤差.....	525
11.1.1. 誤差的性質.....	525
11.1.2. 基本統計學.....	528
11.1.3. 誤差的來源.....	533
11.1.3.1. 概論.....	533
11.1.3.2. 儀器的和操作的誤差.....	534
11.1.3.3. 標本誤差.....	537
11.1.3.4. 各種化學效應 (25e, F5, H59, W10, 25)	539
11.2. 計數統計.....	540

11.2.1.	計數誤差的性質.....	541
11.2.2.	計數誤差的計算.....	542
11.2.2.1.	對於積集計數的計數誤差.....	542
11.2.2.2.	對強度的計數誤差.....	546
11.2.3.	計數的策略.....	550
11.2.3.1.	淨強度的測定.....	551
11.2.3.2.	比率方法.....	561
11.2.4.	圖解的價值.....	564
11.3.	分析的精密度.....	565
11.3.1.	分析精密度的性質.....	565
11.3.2.	精密度的評估.....	568
11.3.2.1.	普通的考慮.....	568
11.3.2.2.	儀器的不安定性.....	569
11.3.2.3.	操作的誤差.....	570
11.3.2.4.	標本誤差.....	571
11.3.2.5.	內部數據一致的評估.....	572

第十二章 基質的各種效應

12.1.	概論.....	577
12.2.	吸收 - 增強效應.....	579
12.2.1.	概論；定義.....	579
12.2.2.	在校準曲線的諸效應.....	582
12.2.3.	各種吸收 - 增強效應的預示.....	584
12.2.3.1.	K線.....	584
12.2.3.2.	L線.....	586
12.2.4.	非特性吸收諸效應.....	588