

X射线荧光分析系统 技术原理和应用

◎ 庹先国 等 著

中国原子能出版社

X 射线荧光分析系统技术 原理和应用

度先国 等 著



中国原子能出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

X 射线荧光分析系统技术原理和应用 / 庾先国等著.

—北京: 中国原子能出版社, 2017.7

ISBN 978-7-5022-8234-9

I. ①X… II. ①庾… III. ①X 射线荧光光谱法 IV. ①O657.34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 164419 号

X 射线荧光分析系统技术原理和应用

出版发行 中国原子能出版社 (北京市海淀区阜成路 43 号 100048)

策划编辑 王 丹

责任编辑 左浚茹

装帧设计 崔 彤

责任校对 冯莲凤

责任印制 潘玉玲

印 刷 北京九州迅驰传媒文化有限公司

经 销 全国新华书店

开 本 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 13.75

字 数 344 千字

版 次 2017 年 7 月第 1 版 2017 年 7 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5022-8234-9 定 价 56.00 元

网址: <http://www.aep.com.cn>

发行电话: 010-68452845

E-mail: atomep123@126.com

版权所有 侵权必究

前 言

物理学史上, 1895 年 11 月 8 日, 德国 Würzburg 大学的 Wilhelm Conrad Röntgen (威廉·康拉德·伦琴) 教授发现了 X-ray, 即 X 射线, 并由此荣获了 1901 年的诺贝尔物理学奖。自此之后, 世界各地的科研学者开始关注这一领域, 并取得了丰硕的成果, 前后共有 13 项诺贝尔奖授予了在 X 射线相关领域取得成果的科学。经过一百多年的发展, 围绕 X 射线的研究和应用, 该领域已逐步形成了多种学科专业, 如 X 射线光谱学、X 射线天文学、X 射线晶体学等。与 X 射线相关的研究成果, 在物质成分分析、物质结构分析以及试样物理性质和形态的研究中发挥了重要作用, 促进了多种技术的发展, 如 X 射线荧光分析技术 (X-ray fluorescence, XRF)、X 射线成像技术、X 射线天体物理分析技术等。

在发现 X 射线 13 年后, 1908—1911 年间, C.G.Barkla (巴克拉) 发现物质在受到 X 射线的照射时会发射次级 X 射线。这种次级 X 射线分为两种: 一种与 X 射线管中电子轰击靶时产生的原级 X 射线的性质一致; 另一种取决于受照射试样的性质, 即后来所诠释的: 每一种元素在 X 射线的照射下会发射一种本身固有的、具有特征特性的 X 射线。Barkla 称之为“标识辐射”, 或特征 X 射线、特征 X 射线荧光。这一重要发现为 X 射线定性分析技术奠定了理论基石, 亦促使了 X 射线荧光分析技术的发展。随后, H.G.J.Moseley (莫塞莱) 于 1913 年发表的一篇论文中, 报告了元素发射的标识 X 射线频率与原子序数加一个常数所构成的整数的平方成正比。这个关于原子序数的基本规律的发现叫作莫塞莱定律, 是原子知识进展的一个里程碑。莫塞莱的研究成果为 X 射线荧光方法应用于元素成分的定性定量分析奠定了理论基础。

我国 X 射线荧光分析技术的建立始于 20 世纪 50 年代末, 直至 20 世纪 80 年代初主要用于科研院所和地质实验室, 从事地质和材料中稀土、铅铋和铀钍等元素的分析。20 世纪 80 年代初我国学者开始从事基体效应校正等方面的应用基础研究, 虽起步较晚, 但在一次、二次、三次荧光 X 射线强度理论方程的推导、原级谱测定、基体效应校正及定量分析程序的编制等方面取得了令世人瞩目的成果。从 20 世纪 90 年代中期起, 相继开展化学计量学在 XRF 研究中的应用、X 光透镜的研制与 μ -XRF (微束 X 射线荧光分析) 光谱仪的研制、现场 XRF 分析技术、SRXRF (同步辐射 X 射线荧光) 等领域的研究, 并均有重要贡献, 为 XRF 学术界所认可。

自 20 世纪 80 年代初, X 射线荧光光谱分析已是一种成熟的分析方法, 是实验室、现场分析主次量和痕量元素的首选方法之一, 在无损分析和原位分析中具有不可替代的地位。然而迄今 30 年来由于微电子学、计算机科学、核科学和材料学的迅猛发展, 为 XRF 分析新的发展奠定了坚实的物质基础, 同时又成为 XRF 分析学科的发展动力, 无论从谱仪本身还是分析方法的建立和应用, 也已与 30 年前不可同日而语。其中, 能量色散 X 射线荧光 (energy dispersive X-ray fluorescence, EDXRF) 分析技术便是随之发展起来的一种重要的无损分析技术。该技术可广泛应用于电子、机械制造、医疗卫生、环保和

生态研究、冶金、食品工业、珠宝首饰、地质勘探、考古、商检、电镀、钢铁、石化、稀土等行业，并具有很好的价格优势。2012年5月，全国分析仪器标准化委员会对《能量色散X荧光光谱仪》行业标准的编制实施进行了深入研讨；2015年9月，由四川材料与工艺研究所、江苏天瑞仪器股份有限公司、成都理工大学等单位参与起草的国家标准《能量色散X射线荧光光谱仪主要性能测试方法（GB/T 31364—2015）》开始实施，该标准将对促进民族工业发展、促进与国际先进技术的接轨具有重要意义。

自1996年以来，在国家科技部、国土资源部、国家自然科学基金委员会、四川省科技厅等的大力支持下，作者开展了多项EDXRF技术分析与应用研究，部分成果已经转化为了科研和生产产品，正在国内外X射线荧光分析领域中占据着重要的位置。本书是作者在过去多年的科研成果基础上，研究和吸收国内外资料编写而成。全书共11章：第1章扼要介绍X射线基本知识；第2章为X射线荧光分析原理，主要介绍X射线与物质相互作用的三大效应，以及特征X射线能谱知识；第3章为X射线能谱分析方法，主要介绍了X射线能谱分析中常用的算法，并着重介绍了探测器响应函数拟合法；第4章为能量色散X射线荧光的定量分析，详细叙述基体效应的校正、常用的定量计算方法和神经网络方法；第5章为X射线初级辐射激发源，对X射线管、放射性同位素源和加滤光片激发方式做了详细叙述；第6章主要对目前广泛应用于X射线荧光分析中的Si(Li)、Si-PIN、SDD半导体探测器做详细介绍，扼要介绍了偏振X射线荧光探测技术、预衍射X射线荧光探测技术；第7章详细介绍能量色散X射线荧光分析系统中的硬件设计，特别是涉及的一些重要电路进行介绍；第8章详细介绍Windows环境下和Linux环境下能量色散X射线荧光分析系统中的软件设计；第9章详细介绍能量色散X射线荧光分析系统测试的方法技术要点；第10章扼要介绍能量色散X射线荧光分析在矿石品位、矿产勘查、冶金等工业领域中的应用；第11章介绍在环境评价及其他领域中的应用。其中，第1章、第2章、第5章、第9章由庾先国负责编著，第3章、第4章由李哲负责编著，第6章由石睿负责编著，第7章、第8章由周建斌负责编著，第10章由李怀良负责编著，第11章由冷阳春负责编著。本书由庾先国负责书稿的全面修改和定稿，同时，成都理工大学的方方教授、任家富教授全面、仔细地审读了书稿，提出了诸多宝贵的意见，在此表示衷心的感谢。

编写时我们参考了诸多文献，并采用了其中的部分图片，还有一些图片来源于互联网，在图片下方和各章最后都一一注明了主要的参考文献，在此一并致以谢意。但我们深知，技术更新换代急速，X射线荧光分析技术和方法还在不断地发展中，尽管编写中我们力求准确，但不足之处在所难免，恳请读者批评指正。

著者

2017年4月

目 录

第 1 章 X 射线基本知识	1
1.1 原子结构	1
1.1.1 原子结构模型	1
1.1.2 原子核的组成	2
1.1.3 核外电子排布	3
1.2 X 射线及其特点	3
1.2.1 X 射线的发现	3
1.2.2 X 射线的性质	4
1.2.3 X 射线的特点	5
1.3 X 射线的激发	6
参考文献	7
第 2 章 X 射线荧光分析原理	8
2.1 莫塞莱定律	8
2.2 X 射线在物质中的物理作用	10
2.2.1 简介	10
2.2.2 X 射线与物质相互作用原理	10
2.3 特征 X 射线能谱	12
2.3.1 全能峰分布	12
2.3.2 散射谱线与谱线拖尾	14
2.4 X 射线荧光计数率计算	15
参考文献	16
第 3 章 X 射线能谱分析方法	17
3.1 能量刻度	17
3.2 剥谱法	18
3.3 逆矩阵法	19
3.4 加权最小二乘法	20
3.5 探测器响应函数拟合法	21
3.5.1 SDD 和 Si-PIN 探测器响应函数的组成	25
3.5.2 拟合优度评价因子	26
参考文献	27
第 4 章 能量色散 X 射线荧光的定量分析	29
4.1 基体效应	29
4.1.1 影响基体效应的因素	29
4.1.2 基体效应的校正方法	29

4.2	定量计算方法	33
4.2.1	比值分析方法	33
4.2.2	工作曲线分析方法	34
4.2.3	谱库最小二乘法	35
4.3	神经网络非线性预测	36
4.3.1	自组织特征映射网络	37
4.3.2	径向基函数网络	39
4.3.3	神经网络校正技术的应用	42
4.4	X 射线荧光分析检出限	44
4.4.1	X 射线荧光分析的检出限	44
4.4.2	检出限的基本公式推导	44
4.4.3	改善检出限的方法	45
	参考文献	46
第 5 章	X 射线初级辐射激发源	49
5.1	X 射线管	49
5.1.1	X 射线管的工作原理	50
5.1.2	典型 X 射线管的结构特点	52
5.1.3	特殊构造的 X 射线管	54
5.2	放射性同位素源	56
5.2.1	同位素源的要求与特点	56
5.2.2	同位素放射源的组成	57
5.2.3	几种常用的放射性同位素源	58
5.3	加滤光片的直接激发方式	60
5.3.1	滤片工作原理	60
5.3.2	滤片厚度的理论计算	61
5.3.3	滤片的制作工艺简述	62
5.3.4	滤片平衡性的测定和调整	62
	参考文献	64
第 6 章	X 射线荧光的探测	65
6.1	X 射线探测器	65
6.1.1	半导体探测器的主要性能	66
6.1.2	Si(Li)探测器	67
6.1.3	Si-PIN 探测器	69
6.1.4	SDD 探测器	71
6.1.5	Si-PIN 与 SDD 的比较	73
6.2	偏振 X 射线荧光探测技术	74
6.2.1	X 射线荧光偏振化技术的原理	74
6.2.2	偏振能量色散 X 射线荧光谱仪的结构	76
6.2.3	激发源	76

6.2.4	偏振次级靶	76
6.3	预衍射 X 射线荧光探测技术	77
6.3.1	X 射线衍射基础	78
6.3.2	X 射线的相干散射	78
6.3.3	预衍射 X 射线荧光探测技术	78
	参考文献	79
第 7 章	能量色散 X 射线荧光分析硬件设计	81
7.1	能量色散 X 射线荧光分析系统组成	81
7.2	X 射线管激发源的选择	83
7.3	高性能低功率高压发生器	85
7.3.1	高压产生电路	85
7.3.2	高压/电流取样电路	86
7.3.3	稳压控制	87
7.3.4	管流控制	88
7.4	X 射线探测器的一般要求	89
7.5	X 射线谱仪放大器	90
7.6	X 射线谱仪多道分析器	91
7.6.1	上下甄别器	92
7.6.2	峰值保持电路	93
7.6.3	A/D 转换电路	94
7.6.4	ADS774 在系统中的应用	94
7.6.5	滑尺电路	95
7.7	主要电路简介	95
7.7.1	接口电路	95
7.7.2	样品托架驱动控制电路	97
7.7.3	稳谱电路	98
	参考文献	100
第 8 章	能量色散 X 射线荧光分析软件设计	101
8.1	多道分析器的软件设计	101
8.2	控制系统的软件设计	102
8.2.1	控制系统的软件主模块设计	102
8.2.2	按键检查部分的程序设计	103
8.2.3	串口通信部分的程序设计	103
8.2.4	样品位置控制的程序设计	104
8.2.5	真空系统控制的程序设计	104
8.2.6	信号量检测的程序设计	104
8.3	X 射线能谱数据处理	107
8.3.1	自动寻峰	107
8.3.2	能量刻度及特征 X 射线谱峰识别	107

8.3.3	谱线光滑	108
8.3.4	峰面积的计算	109
8.3.5	定量分析	110
8.4	Windows 环境下的分析软件设计	110
8.4.1	测量系统软件设计	110
8.4.2	测试模块设计	111
8.4.3	分析样品模块的设计	122
8.4.4	标定测量模块的设计	123
8.4.5	长稳测量模块设计	126
8.4.6	监控测量模块设计	126
8.4.7	参数设置模块设计	126
8.4.8	数据管理模块的设计	129
8.5	Linux 环境下的分析软件设计	129
8.5.1	GUN/Linux 概述	129
8.5.2	GUN/Linux 的特点	129
8.5.3	基于 Linux 系统的 X 射线荧光分析仪软件的设计	131
8.5.4	数据处理	132
	参考文献	133
第 9 章	能量色散 X 射线荧光分析系统测试	135
9.1	提高系统性能的方法技术	135
9.1.1	温度影响	135
9.1.2	比值分析方法	139
9.1.3	重峰分解技术	140
9.2	复杂多类型样品分析技术	141
9.2.1	特征参数分类法的数学描述	142
9.2.2	提取特征参数的原则	142
9.2.3	相似分类法的数学模型	142
9.2.4	多元线性回归分析	143
9.2.5	应用与讨论	143
9.3	系统能量分辨率测试	143
9.4	系统能量线性测试	144
9.5	系统检出限测试	145
9.6	放射性统计涨落规律和测量精确度	145
9.6.1	系统精确度测试	147
9.6.2	系统长期稳定性测量	148
	参考文献	148
第 10 章	工业分析领域中的应用	150
10.1	矿石品位在线自动检测系统的工业试验和应用	150
10.1.1	概述	151

10.1.2	系统安装位置选择	151
10.1.3	试验内容及步骤	152
10.1.4	取样方案	153
10.1.5	试验结果及分析	153
10.2	重钢多类型铁矿石特征及方法技术	156
10.2.1	矿石特征及方法技术选择背景	156
10.2.2	方法技术简介	158
10.2.3	应用效果分析	158
10.3	矿产勘查中的应用	159
10.3.1	地质背景简介	159
10.3.2	取样及分析测试	160
10.3.3	结果分析	161
10.4	海洋多金属结核标样测试	161
10.5	冶金行业的应用	163
10.5.1	在攀钢炼铁厂的应用	164
10.5.2	铁精矿 X 射线荧光分析在多元素分析中的应用	166
10.5.3	偏振化能量色散 X 射线荧光光谱仪的应用	167
	参考文献	169
第 11 章	环境评价及其他领域中的应用	171
11.1	在土壤和水系沉积物环境污染评价中的应用	171
11.1.1	研究区特征	171
11.1.2	土壤境地球化学研究	175
11.1.3	区水系沉积物环境地球化学研究	182
11.2	在大气环境分析中的应用	190
11.2.1	应用于大气降尘研究	190
11.2.2	城市气溶胶的 X 射线分析	191
11.3	在其他领域的应用	192
11.3.1	水泥建材行业的应用	192
11.3.2	石油行业的应用	193
	参考文献	193
附录 I	元素周期表	196
附录 II	元素特征 X 射线能量参数表	197
附录 III	利用公式 $\mu = CE_{ab} \lambda^n = CE_{ab} (12.398 / E)^n [\text{cm}^2/\text{g}]$ 计算质量吸收系数时用到的参数	202

X 射线基本知识

1.1 原子结构

基于能量色散 X 射线荧光 (energy dispersive X-ray fluorescence, EDXRF) 分析方法的 X 射线荧光分析系统, 属于 X 射线领域的一个重要技术分支。X 射线的基本理论认为: X 射线是核外电子由高能级向低能级跃迁时发射的能量。若要研究 X 射线的能量及其与原子的关系, 就必须研究原子的结构, 即核外电子的排布和运动规律。本章将从微观领域阐明原子结构的基本知识, 进而阐述 X 射线产生的原理及特征。

1.1.1 原子结构模型

自然界的各种物质都是由原子构成的, 因此, 原子对研究各种物理、化学现象具有重要的意义。尽管在古代就有了原子的概念, 但那只是对物质认识的一种猜想, 没有人能也不可能研究原子的结构及其本质。只有到了近代, 在科学技术飞速发展的条件下, 人们对原子结构的认识才逐步走上了科学探索之路。

关于原子结构最主要的有两种模型: 汤姆逊 (W. Thomson) 的“葡萄干蛋糕模型”和卢瑟福的“小太阳系”原子模型。在电子发现之前, 要知道原子的结构是很难实现的。自 1897 年汤姆逊发现电子以后, 人们就知道, 原子中除有电子以外, 一定还存在着带正电的部分, 而且原子内正、负电荷应该相等。但是在原子中电子和正电荷如何分布, 成了一个重要的研究课题。

1903 年, 汤姆逊提出了一种原子结构模型。他假定, 原子的正电荷和原子的质量均匀地分布在半径为 10^{-10} m 的球体范围内, 而原子中的电子则浸入此球体中。这就是汤姆逊的“葡萄干蛋糕模型”。

在 1911 年前后, 卢瑟福利用 α 粒子散射实验来对原子结构进行研究。他以一种放射性物质试样中发射出来的 α 粒子作为小于原子的“子弹”去探测原子的内部。所用的靶子是一片极薄的金箔中的原子, 检测器是荧光屏, 装置如图 1-1 所示。

实验结果使他异常惊奇: 绝大多数 α 粒子通过金箔时并没有偏转, 这就有力地否定了汤姆逊的原

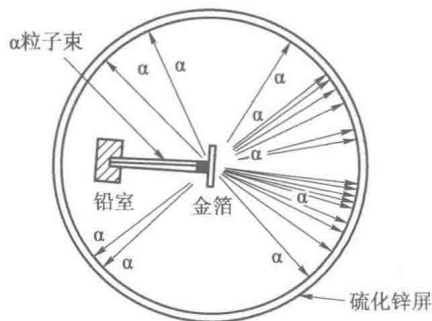


图 1-1 α 粒子散射实验装置示意图

子模型。他还发现个别闪光（约万分之一）偶尔出现在较远的边沿。最使他惊奇的是，偶尔有更极少的闪光几乎出现在放射源后面的荧光屏上。这种实验现象叫做 α 粒子散射现象^[1]。

卢瑟福经过该实验将原子比拟为一个小的太阳系。原子中央有一个带正电的原子核，由质子和中子组成，它集中了原子的绝大部分质量，而带负电的电子在原子核周围的空间里绕核高速运动，以保持原子的电中性和稳定性。按照这个模型，原子核是很小的，绝大多数 α 粒子穿过原子时，因受原子核的作用很小，故它们的散射角 θ 很小。只有少数 α 粒子能进入到距原子核很近的地方，这些 α 粒子受核的作用较大，故它们的散射角 θ 也大。极少数 α 粒子正对原子核运动，故它们的散射角可接近 180° 。尽管他未能表明不同元素在原子结构上的差别，以及核外电子的运动规律，但是卢瑟福的原子模型还是很快得到科学界的承认。

随着科学的发展，人们发现原子核的质量总是小于组成原子核的质子和中子质量的总和。这种质量的亏损，表示原子核合成时放出了能量，以维持原子核的稳定。在原子核内质子数和中子数的比值是有一定规律的，含有过多的质子和中子的原子核是不稳定的。因此，在 1913 年，玻尔正式提出在卢瑟福原子有核模型基础上的关于原子稳定性和量子跃迁理论的三条假设，他认为微观粒子系统只能处于一系列不连续的、分立的稳定状态，这些状态具有一定的能量，能级就是这种能量状态的标志。通常，稳定的原子核总是处于能量最低的状态，称之为“基态”；比基态高的能量状态称为“激发态”。处于激发态的原子核是不稳定的，通过各种方式放出能量才能从激发态回到基态。玻尔的假设得到了科学家的认可，成为现代原子结构的基础理论。

1.1.2 原子核的组成

根据实验结果，原子核可以看成由质子和中子组成：质子带一个单位的正电荷，其质量 m_p 接近于氢原子质量，经过测定得到 m_p 的质量为：

$$m_p = 1.007\ 277\ \mu = 1.672\ 5 \times 10^{-27}\ \text{kg} \quad (1.1)$$

中子是不带电的中性基本粒子，其质量 m_n 与质子质量相近，经测定其数值为：

$$m_n = 1.008\ 665\ 4\ \mu = 1.674\ 8 \times 10^{-27}\ \text{kg} \quad (1.2)$$

中子的质量大于质子和电子的质量和，因此从能量和质量关系上讲，中子完全可以通过 β -衰变转变成质子，并放出最大能量为 782 keV 的电子。正因为中子的寿命很短，所以在自然界里几乎不存在自由中子。但是，中子和质子结合能构成稳定的原子核。这种“束缚态”中子大量存在于原子核内。人们可以通过某种方式使中子从核内释放出来，获得单个的自由中子。每个中子具有一定的能量（动能），即

$$E_n = \frac{1}{2} m_n v^2 \quad (1.3)$$

式中： m_n 是中子静止质量； v 是中子运动速度。

由质子和中子组成的原子核，占据了原子总质量的 99.95% 以上。质子的数目，即核电荷的数目是原子的基本特性，称为原子序数 Z ，即

$$\text{质子数} = \text{核电荷数} = \text{原子序数} \quad (1.4)$$

而质子数正好与中性原子的核外电子数相等。用原子质量单位 μ 量度的各种原子核的质量非常接近原子质量单位 μ 的整倍数。这一整数称为核的质量数 A ，即

$$\text{质量数}(A) = \text{质子数}(p) + \text{中子数}(n) \quad (1.5)$$

1.1.3 核外电子排布

玻尔根据卢瑟福的有核原子模型和普朗克关于微观粒子只能处于某几种确定位能的思想提出了“玻尔原子模型”。他假定氢原子中心是一个质子，而带有数值相等、符号相反的一个电荷的电子围绕质子作圆周运动。整个体系的稳定由质子与电子的静电吸引力（库仑静电定律）和电子高速运动的离心力（牛顿运动定律）来维持。但是，这一体系的稳定性与经典物理学中的电磁理论不相符。因为根据电磁理论，加速的带电粒子将以电磁波的形式辐射能量。为了解决这一矛盾，根据轨道上高速运动的电子的波动性，引入电子的德布罗意波概念，其波长表达式为：

$$\lambda = \frac{h}{m_e \cdot v} \quad (1.6)$$

由普朗克常量 h 、电子质量 m_e 和氢原子中电子的运动速度 v 计算波长，发现氢原子中电子的德布罗意波波长正好和它的轨道周长一样。因此，只要轨道的长度是电子波长的整倍数，电子波就具有平滑衔接的条件，所以轨道稳定的条件是：

$$n\lambda = 2\pi r_n \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (1.7)$$

式中： r_n 是含 n 个波长的稳定轨道的半径。整数 n 就是轨道量子数，即核外电子是在一定的、不连续的轨道上运动。

虽然玻尔模型在解释氢原子光谱时非常成功，但是它不能解释多电子原子的光谱，对谱线的强度、宽度也无能为力。

1.2 X 射线及其特点

1.2.1 X 射线的发现

X 射线是 1895 年德国物理学家伦琴（W.K. Rontgen）发现的。1895 年 11 月的一个晚上，伦琴为了进一步研究阴极射线的性质，他用黑色薄纸板把一个克鲁克斯管严密地套封起来，在完全暗的室内做实验。在接上高压电流进行实验中，他意外地发现在放电管 1 m 以外的一个荧光屏（涂有荧光物质铂氰化钡）上发生亮的光辉。当切断电源，荧光就立即消失。经过反复实验，发现即使在距仪器 2 m 处，屏上仍有荧光出现。伦琴确信，这个新奇现象不是阴极射线造成的，因为实验已证明阴极射线只能在空气中进行几厘米，而且不能透过玻璃管。经过反复实验，他确信发现了一种过去未被人们所认识的具有许多特性的新射线。这种射线的本质一时还不清楚，所以取名为“X 射线”（后来科学界称之为伦琴射线）。

1.2.2 X 射线的性质

伦琴发现 X 射线时, 看到的现象是 X 射线具有较强的穿透能力, 不带电, 能使荧光物质发光和使照相底片感光; 并且, 加速电子的电压越高, 这种射线的穿透能力就越强。这是最初对 X 射线的初步感性认识。X 射线的发现引起了物理学界的轰动, 很快许多科学家投入到了对该新发现的射线特点和性质的研究中。

与许多事物一样, 人们对 X 射线的认识经过了一个过程。在研究 X 射线的初期, 人们曾设想它是微小的质点; 也有人假定它是与可见光相似的电磁波。巴克拉 (Barkla) 用 X 射线在碳块上的散射证实了 X 射线的偏振现象。劳厄 (Max von Laue) 提出用晶体规则排列的点阵结构作为三维光栅进行 X 射线的衍射实验。1913 年布拉格 (W.L.Bragg) 和莫塞莱 (Moseley) 等完成了这一实验。他们证明了 X 射线的波动性, 测定了 X 射线的波长。在劳厄和巴拉克等观察到 X 射线的偏振现象, 证实了它的波动性以后, 人们放弃了 X 射线的微粒性观点, 认为 X 射线是一种电磁波。但是随着研究工作的深入和扩展, 人们观察到的很多现象说明, 作为电磁辐射的 X 射线同时又表现为粒子流, 至此人们认识到 X 射线具有波粒二象性。

研究电磁辐射的波粒二象性是从光电效应开始的。我们知道, 由狭义相对论的动量和能量的关系式:

$$E^2 = p^2 c^2 + E_0^2 \quad (1.8)$$

式中: p 为动量; c 为光速; E_0 为静能量。

由于光子的静能量 $E_0 = 0$, 所以光子的能量和动量的关系为:

$$E = pc \quad (1.9)$$

其动量为:

$$p = E / c = h\nu / c = h / \lambda \quad (1.10)$$

因此, 对于频率为 ν 的光子, 其能量和动量分别为:

$$E = h\nu \quad (1.11)$$

$$p = h / \lambda \quad (1.12)$$

式中: 描述光子粒子性的量 (E 和 p) 与描述光的波动性的量 (ν 和 λ) 通过普朗克常量 h 被联系起来, 其中 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

光电效应实验表明, 光由光子组成是正确的, 体现出光具有粒子性; 而光的偏振、干涉、衍射现象, 又体现出光的波动性, 所以光具有波粒二象性。一般说来, 光在传播过程中, 波动性表现比较显著; 当光和物质相互作用时, 粒子性表现比较显著。当我们用一种方法去研究电磁辐射时, 它表现为波动性; 而用另一种方法去研究时, 它却表现为微粒性。这两种性质完全是独立的, 不能用一种性质推导另一种性质; 也不能将一种性质看作另一种性质的近似或推广。光的波动理论和光的量子理论是彼此互补的。用电磁波解释光的传播方式, 而用光量子解释光与物质作用时的能量的交换方式。

当用 X 射线激发试样的特征 X 射线时, 与光电效应的情况完全一致。即入射电磁辐

射(X 射线)的能量必须大于某一数值,才能使内层电子激发,形成空位,引起轨道电子跃迁。对应于靶物质的这一特定能量值,在 X 射线荧光方法中称为“吸收限”,相当于内层电子的功函数。若入射电磁辐射的能量低于吸收限,不论辐射照射量率多强,积累时间多长,都不能激发原子的内层电子并产生特征 X 射线。这表现了 X 射线明显的微粒性。

不论从波动性还是从微粒性的角度研究 X 射线,都可以与其他电磁辐射和高能粒子相比较而列出一个大致的波谱范围。其中波长较长、能量较低的部分主要表现为波动性;而波长较短、能量较高的部分主要表现为微粒性。由于 X 射线是电子(或其他带电粒子)在核的库仑场中加速或核外内层电子跃迁产生的电磁辐射,因此 X 射线定义为:电子在原子核附近加速或核外内层电子能级间跃迁时发射的电磁辐射。这样就可以区别外层电子跃迁发射的可见光、红外辐射和紫外辐射,以及核衰变发射的 γ 射线。

1.2.3 X 射线的特点

X 射线是一种电磁辐射,具有波粒二象性,其特点如下^[2]: X 射线波长很短,即 λ 很小,则光子能量($h\nu$)很大,穿透力很强。X 射线波长一般为 $0.01\sim 10\text{ \AA}$ ($1\text{ \AA}=1\times 10^{-10}\text{ m}$, $124\text{ eV}\sim 124\text{ keV}$), X 射线结构分析中常用 $0.5\sim 2\text{ \AA}$ ($6.212\sim 24.846\text{ keV}$) 波长的 X 射线。X 射线的本质和光一样,都是电磁辐射,其波长介于紫外线和 γ 射线之间。同一切微观粒子一样, X 射线也具有波动和微粒的双重性,它们随不同的实验条件而表现出来。反映波动性的物理量为波长和频率, X 射线具有反射、折射、偏振等现象;反映微粒性的特征量为能量和动量等, X 射线能引起光电效应、气体电离,使荧光物质产生闪光等作用。但是, X 射线的产生过程与其他电磁辐射不相同。

由于每一种元素的原子能级是特定的,因此每一种元素有一套确定能量的 X 射线谱,成为表征这一元素存在的谱线,所以又称特征 X 射线。特征 X 射线的产生过程分为两个过程(图 1-2): 其一,高能粒子(如电子、质子、软 γ 射线或 X 射线)与原子发生碰撞并从中驱逐一个内层电子,出现一个电子空位;其二,经过 $10^{-7}\sim 10^{-16}\text{ s}$, 较外层电子向内跃迁,填补内层电子空位,同时放出 X 射线。第一个过程是吸收入射粒子能量,因而入射粒子能量必须略高于内层电子的结合能;第二个过程是放出能量,特征 X 射线能量等于两个能级的能量差。

后来的研究表明,伦琴发现的 X 射线并不是单一的成分,它由两部分组成:与电子能量(加速电压)相关的连续谱(或称“白光”)和与靶物质成分相关的“标识辐射”(即特征 X 射线)。连续谱源于高速运动的电子在靶物质原子核的库仑场的作用下偏转,获得加速度而辐射能量——轫致辐射。而特征 X 射线则是由于具有一定能量的电子激发核外内层电子形成电子空位后,外层电子由高能级向低能级跃迁时释放具有特征性的能量,其能量取决于核外电子的排布和能级。

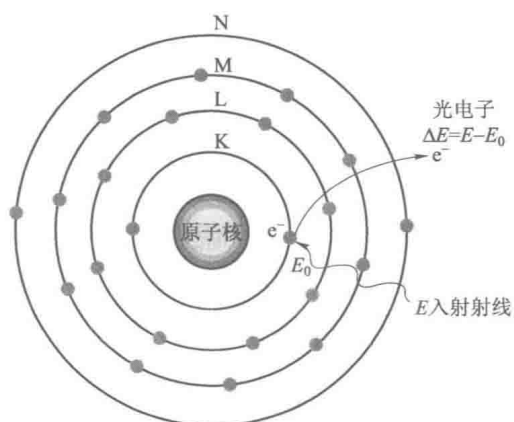


图 1-2 特征 X 射线产生原理示意图

1.3 X 射线的激发

要激发元素的特征 X 射线，首要问题是使原子内层电子轨道产生电子空位。这就要求将一定数量的能量通过某种方式交给内层电子，使之克服原子的结合能，脱离原子核的束缚，成为自由电子并在内层电子轨道上形成空位，然后当能级较高的电子补充这一空位时发射特征 X 射线。

完成这一过程的主要方式有以下几种^[3]。

1. 电子激发

具有一定能量的电子来源于高电压下加速的电子或核衰变产生的 β 射线。电子激发元素的特征 X 射线是最早采用的一种激发方式。电子激发的 X 射线包括电子在靶上的轫致辐射和靶物质的特征 X 射线。在电子的能量和电流足够大时，不论是轫致辐射还是特征辐射都可以作为 X 射线激发源（X 射线管）再去激发其他样品。由于可以调整加速电压和电流以及更换靶材，所以 X 射线能量和强度在一定范围内也可以进行调节，使电子激发方式不但可以作为一种分析手段来研究靶物质成分，而且可以提供一种有效的 X 射线激发源。要得到具有足够能量和电流的电子束，一般要庞大的设备和消耗较大的功率，因而这种激发方式主要用于室内分析。由衰变产生的 β 射线实质上也是一种高速运动的电子，用 β 射线激发样品也可以得到样品的特征 X 射线。当然在选择 β 射线源时，必须选具有足够长的半衰期和没有 γ 辐射干扰的放射性核素。此外，在电子激发的 X 射线谱上，总是包括电子与靶物质作用的轫致辐射连续谱和靶物质的特征 X 射线谱。

2. 带正电粒子激发

带正电粒子来自加速器产生的高能质子、氦核或其他粒子以及核衰变产生的 α 射线。这些粒子与物质作用时容易将能量逐渐传递给周围物质，比电离甚大，作用深度很小。带正电激发主要是质子激发，基本原理是用高速质子照射样品，质子与样品中的原子发生库仑散射，原子内层电子按一定概率被撞出内壳层，留下空穴，较外层电子向这个空穴跃迁时发射出特征 X 射线。用探测仪器探测和记录这些特征 X 射线谱，根据特征 X 射线的能量可定性地判断样品中所含元素的种类，根据谱线的强度可计算出所测元素的含量。

3. 电磁辐射激发

γ 射线、X 射线、同步辐射、轫致辐射甚至某些光辐射都可能与原子作用而产生光电效应并发射光电子，在核外电子轨道形成空位。其中，X 射线管和放射性同位素源是较早采用，也是应用较普遍的一种电磁辐射源，也是 X 射线荧光分析系统中常采用的激发方式。X 射线管实质上是一个在高电压下工作的真空二极管，包括发射电子的阴极和一个收集电子的阳极（或称靶），并密封在一个高真空的玻璃外壳内。根据实际需要，市场上有多种形式的 X 射线管。常用的放射性同位素源有 ^{55}Fe 、 ^{241}Am 、 ^{238}Pu 、 ^{109}Cd 等，一般根据所测对象不同，选用不同的同位素源。既可以采用单个同位素源、也可以使用复合源。

4. 内转换现象

核衰变产生的射线或粒子在原子内部直接将能量传递给核外电子。当电子获得足够

的能量克服原子核的束缚时，成为内转换电子，并在电子轨道上形成空位。

5. 轨道电子俘获

由原子核俘获一个轨道电子产生核衰变，使内层电子轨道产生空位。

参 考 文 献

- [1] 杨福家. 原子物理学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2008.
- [2] 郭江, 赵晓凤, 彭直兴. 原子及原子核物理 [M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [3] 曹利国. 能量色散 X 射线荧光方法 [M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1998.