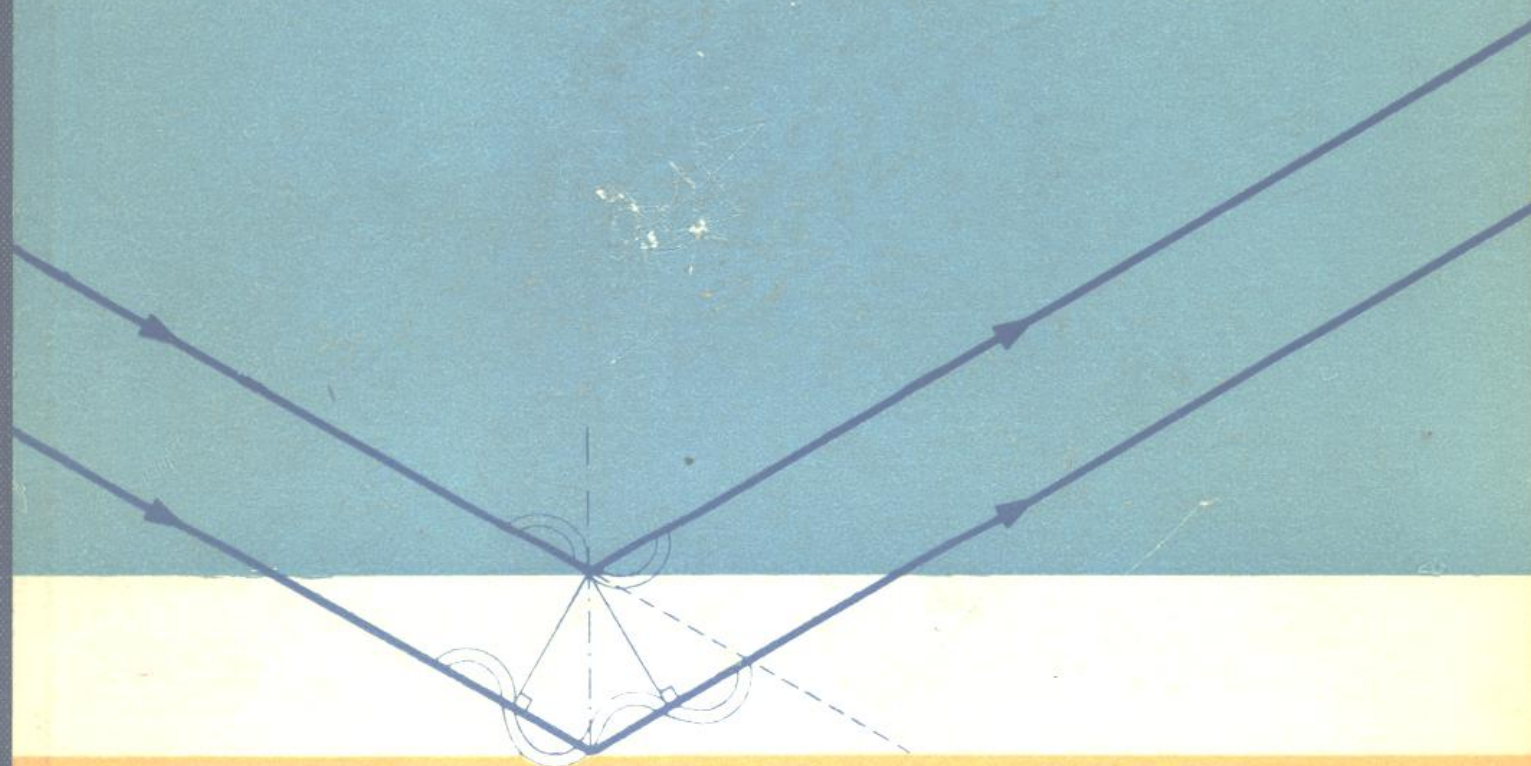
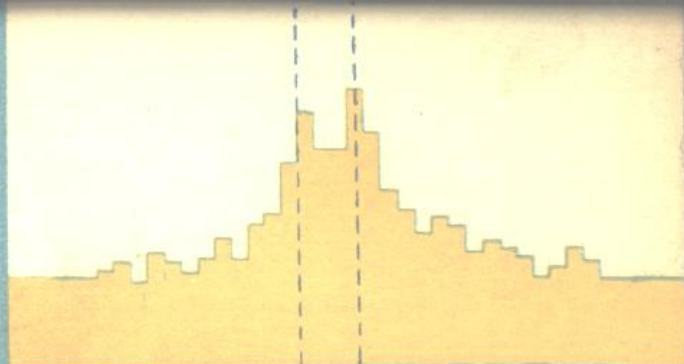


谢忠信 赵宗铃 张玉斌
陈远盘 鄧梁垣 编著



X射线光谱分析

科学出版社

54.64656
818
C.3

X 射线光谱分析

谢忠信 赵宗铃 张玉斌 陈远盘 鄧梁垣 编著



内 容 简 介

本书论述X射线光谱分析的基本原理和方法。主要讨论X射线光谱分析的理论基础和仪器装置,定性、半定量分析和原级X射线光谱分析法,荧光X射线光谱定量分析法,以及X射线能谱分析法等。对于国内外近年来的最新研究成就,也作了概括的介绍。此外,对于X射线吸收分析法和固体的X射线光谱学,也分别作了专门的论述。本书行文力求深入浅出、简明易懂,以适应各类分析工作者和初学者的需要。

本书可供工业部门、科研部门、医药卫生、农业和环境科学等方面的X射线光谱分析人员以及大学有关科系师生学习、参考之用。

X 射 线 光 谱 分 析

谢忠信 赵宗铃 张玉斌 陈远鑫 鄢梁垣 编著

责任编辑 王丽云

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1982年7月第 一 版 开本: 787×1092 1/16
1982年7月第一次印刷 印张: 37 1/4
精1—3,550 插页: 2
印数: 半1—2,250 字数: 863,000

统一书号: 13031·1846

本社书号: 2535·13—4

定价: 布脊精装 6.60 元
平 装 5.70 元

2k434/08

前 言

X射线光谱分析法作为物质成分分析的一种手段,早在本世纪二十年代就已经建立起来。这项分析技术的广泛应用,主要是随着现代核物理探测方法的引入、X射线光谱仪器的不断改进和X射线光谱分析的重点从原级发射光谱分析转向荧光分析这一崭新阶段的出现而发展起来的。三十年来,随着X射线荧光分析法的高度自动化和计算机化,这项技术日益成为科学研究和生产部门以及环境科学、医药卫生部门普遍采用的一种快速而又准确的分析方法。

本书分五篇,共十六章,主要论述X射线光谱分析的原理、方法及有关的理论基础。在内容上,包括了X射线光谱分析的物理基础,仪器的结构、性能和基本电路原理,样品制备,定性、半定量和定量分析的原理和方法,分析误差的统计,以及在地质、冶金和其它工业、科学研究部门中的应用等,而其重点则放在X射线荧光分析基本原理和方法的阐述上。此外,根据国内的需要,本书还对X射线吸收分析法和固体的X射线光谱学等作了专门的讨论。

在全国人民为实现四个现代化而进行新长征之际,我们根据中国地质科学院和国内各有关单位的建议,联合撰写了这部著作,以适应国内这项分析工作迅速发展的需要。参加写作的是:第三章——谢忠信、鄞梁垣,第五、六章——张玉斌、鄞梁垣,第七章——陈远盘,第十章——赵宗铃,第十四章——鄞梁垣,其余各章由谢忠信执笔。最后,全书由谢忠信负责总编。

对本书的写作与出版,中国地质科学院及岩矿测试技术研究所、冶金部地质研究所和中国科学院地球化学研究所各级领导给与了亲切关怀和鼓励;在本书的写作过程中,中国科学院上海硅酸盐研究所和上海原子核研究所、北京建筑材料科学院、上海第五钢铁厂、冶金部洛阳耐火材料研究所、北京大学化学系和物理系、上海第二分析仪器厂、原中国科学院地质研究所以及地质、冶金和其它各系统四十多个单位的领导和有关同志,先后对我们的工作给予了很大的支持和帮助,并提供了许多宝贵的意见和建议;中国科学院地球化学研究所的出版组和绘图组,为本书付出了大量辛勤的劳动。在此,我们一并表示衷心的感谢。

在本书出版时,我们深感水平有限,缺点、错误在所难免,恳请读者批评、指正。

谢 忠 信

1980年8月

目 录

绪论	1
----	---

第一篇 理论基础和仪器装置

第一章 X射线和X射线光谱	8
1.1. X射线的本质与定义	8
1.2. X射线光谱	9
1.3. 连续光谱	10
1.4. 标识光谱	15
1.4.1. 原子的结构	16
1.4.2. 标识光谱的起源	20
1.4.3. 选择定则。伴线	22
1.4.4. 莫塞莱定律	26
1.4.5. 俄歇效应。荧光辐射	28
1.4.6. 谱线与化学态的关系。谱带	32
1.5. X射线的测量单位	35
1.5.1. 关于波长单位	35
1.5.2. 关于强度单位	37
1.5.3. 关于放射性单位和剂量单位	37
1.5.3.1. 放射性单位	37
1.5.3.2. 辐照量单位	38
1.5.3.3. 吸收剂量单位	39
1.5.3.4. 剂量当量单位	40
1.5.3.5. 最大容许剂量	40
1.5.3.6. 有关国际组织对于确立辐射量国际制单位专名的建议	41
第二章 X射线的性质	43
2.1. X射线的折射和反射	43
2.2. X射线的衰减和吸收	45
2.2.1. X射线强度的衰减	45
2.2.2. 质量衰减系数和质量吸收系数	46
2.2.3. 质量衰减系数 μ/ρ 与 λ 、 Z 的关系	47
2.2.4. 吸收限	49
2.2.5. 衰减截面	51
2.2.6. 反平方律和半衰减层	52
2.3. X射线的散射	53
2.3.1. 相干散射	53
2.3.1.1. 一个电子的散射	54

2.3.1.2. 一个原子的散射	55
2.3.2. 不相干散射	56
2.3.3. 不相干与相干散射的相对强度	59
2.3.4. 散射系数 σ	61
2.3.5. 实际应用	63
2.4. X射线的衍射	64
2.4.1. X射线的散射与衍射	64
2.4.2. X射线衍射的基本方程	65
2.4.3. 布拉格方程的折射校正	68
2.4.4. 光栅的衍射	70
第三章 激发	72
3.1. 概述	72
3.2. 原级X射线光谱的激发	74
3.3. 荧光(次级)X射线光谱的激发	76
3.3.1. 利用单色X射线的激发	76
3.3.2. 利用多色X射线的激发	81
3.3.3. 关于元素间的激发效应	87
3.3.4. 关于X射线束的发散	89
3.4. X射线激发源	90
3.4.1. 原级激发源	90
3.4.2. 次级激发源	92
3.4.2.1. X射线管	93
3.4.2.2. X射线管高压电源	99
3.5. X射线管的激发效率	106
3.5.1. X射线管的电压和电流与激发效率的关系	106
3.5.2. 靶原子序数与激发效率的关系	107
3.5.3. 管窗吸收的影响	108
3.5.4. X射线管电源的类型与激发效率的关系	112
3.5.5. X射线管阴极电子束的入射角与激发效率的关系	112
第四章 X射线光学和X射线分光计	113
4.1. 概述	113
4.2. 准直器	113
4.3. X射线通路	115
4.4. 分析晶体	116
4.4.1. 概述	116
4.4.2. 衍射强度	116
4.4.3. 色散率	118
4.4.4. 发散度	119
4.4.5. 附加发射和异常反射	120
4.4.6. 温度效应	121
4.4.7. 其它特性	123
4.4.8. 常用和高强度的分析晶体	123

4.5. 分光计的总发散度与分辨率	125
4.5.1. 总发散度	125
4.5.2. 分辨率	126
4.6. 分光计的总效率与有效波段	129
4.6.1. 分光计的总效率 η	129
4.6.2. 分光计的有效波段	130
4.7. 波长色散的基本方式	131
4.7.1. 平面晶体色散法	131
4.7.1.1. 布拉格-索勒法	131
4.7.1.2. 劳厄法	132
4.7.1.3. 边晶法	133
4.7.1.4. 双晶法	134
4.7.2. 弯面晶体色散法	135
4.7.2.1. 横向聚焦法——透射式	136
4.7.2.2. 横向聚焦法——反射式	139
4.7.2.3. 纵向聚焦法	142
4.7.2.4. 晶体的弯曲与磨制误差对分辨率的影响	143
4.7.3. 平面晶体与弯面晶体色散法的比较	145
4.8. 超长波 X 射线色散法	147
4.8.1. 光栅	147
4.8.1.1. 反射光栅的类型	147
4.8.1.2. 掠入射凹面光栅分光计	150
4.8.1.3. 极坐标 X 射线光栅分光计	152
4.8.2. 全反射镜	153
4.8.3. 金属有机化合物及其它无机和有机化合物晶体以及各种液晶	154
第五章 探测器	158
5.1. 概述	158
5.2. 闪烁计数器	159
5.3. 气体电离计数器	164
5.3.1. 盖革计数器	165
5.3.2. 正比计数器	166
5.4. 半导体探测器	172
5.5. 几种常用探测器的比较	175
第六章 测量、记录仪器和控制设备	178
6.1. 脉冲幅度分析器 (PHA)	179
6.1.1. 基本作用原理	179
6.1.2. 甄别电路	182
6.1.3. 脉冲幅度分析器的使用	185
6.1.4. 脉冲幅度分析器操作条件的自动设定	187
6.1.4.1. 自动基线	187
6.1.4.2. 主放大器的增益与分光计 θ 角度的联锁	187
6.2. 脉冲的测量和记录	189

6.2.1. 计数电路	190
6.2.1.1. 二十进制计数电路	191
6.2.1.2. 环形计数器	194
6.2.1.3. 数字集成电路计数器	194
6.2.2. 强度计-计数率计电路	198
6.2.2.1. 积分型计数率计	198
6.2.2.2. 存储型计数率计	199
6.3. 微处理机和计算机的应用	200
6.3.1. 微处理机	201
6.3.2. 利用小型计算机进行数据处理	204
第七章 X射线光谱分析的误差统计	205
7.1. 概述	205
7.2. 误差统计的一些基本概念	205
7.2.1. 真值与平均值	205
7.2.2. 精密度与准确度	206
7.2.3. 灵敏度与检出限	207
7.3. 误差统计及其来源	208
7.3.1. 误差的种类	208
7.3.2. 偏差的表示法	209
7.3.3. 误差的正态分布	211
7.3.4. 置信范围	212
7.4. 计数的偏差	213
7.4.1. 分析元素的含量与谱线强度的关系	213
7.4.2. 泊松分布和二项分布定律	214
7.4.3. 标准计数偏差及其相对偏差	215
7.4.4. 强度的计数偏差	216
7.4.5. 各种计数方法的比较和计数条件的选择	218
7.4.5.1. 各种计数方法的比较	219
7.4.5.2. 最佳计数时间的选择	220
7.4.5.3. 测量时最佳条件的选择	221
7.4.5.4. 本底的校正	221
7.5. 误差来源及提高精密度与准确度的措施	222
7.5.1. 误差来源	222
7.5.2. 误差分析	223
7.5.2.1. 方差分析	223
7.5.2.2. 统计检验	225
7.5.2.3. 回归分析	227
7.5.2.4. 相关分析	228
7.5.3. 可疑数据的舍弃原则	230
7.5.3.1. 大于三倍(或两倍)标准误差之值弃去	230
7.5.3.2. 利用 t 分布来研究数据的取舍	230
7.5.3.3. 肖夫内舍弃法判据	231
7.5.3.4. 狄克逊舍弃法	232

7.5.3.5. 利用 t 分布来研究数据取舍	233
7.5.4. 提高精密度与准确度的措施	233

第二篇 X 射线光谱定性分析与半定量分析法及原级 X 射线光谱定量分析法

第八章 X 射线光谱定性分析与半定量分析法	235
8.1. 概述	235
8.2. 样品制备	235
8.3. 仪器条件和光谱的记录	236
8.4. 谱峰的鉴别——定性分析	237
8.5. 半定量分析	239
第九章 原级 X 射线光谱定量分析方法	240
9.1. 概述	240
9.2. 仪器设备	240
9.3. 样品制备	242
9.4. 外标法	244
9.5. 内标法	245
9.5.1. 简单原理	245
9.5.2. 关于换算系数	245
9.5.3. 内标元素的选择	246
9.5.4. 应用	248
9.6. 其它方法	248

第三篇 荧光 X 射线光谱定量分析法

第十章 样品的制备	249
10.1. 概述	249
10.2. 块状样品的制备	250
10.3. 溶液法	251
10.4. 微量分析与痕量分析的制样方法	251
10.5. 粉末样品的制备	253
10.6. 稀释法	253
10.7. 熔融法	253
10.7.1. 溶剂的选择	254
10.7.2. 坩埚的选择	255
10.7.3. 样片的制备方法	256
10.8. 薄样法	260
第十一章 基体效应	262
11.1. 概述	262
11.2. 吸收与激发效应	262
11.3. 粒度效应	266
11.3.1. 均匀样品	266

11.3.2. 不均匀样品	266
11.3.2.1. 伯利方程——不连续的粒度分布	267
11.3.2.2. 亨特-罗兹方程——连续的粒度分布	273
11.4. 表面效应	276
11.5. 化学态效应	278
第十二章 定量分析方法(一) 实验校正法	280
12.1. 概述	280
12.2. 外标法	280
12.2.1. 直接校正法	280
12.2.2. 稀释法	283
12.2.3. 薄样法	284
12.3. 内标法	287
12.3.1. 概述	287
12.3.2. 单标样内标法	288
12.3.3. 可变内标法	289
12.3.4. 内部控制标准法	290
12.3.5. 强度参比内标法	291
12.3.6. 强度参比外标法	291
12.4. 散射线标准法	291
12.4.1. 基本原理	291
12.4.2. 本底标准法	295
12.4.3. 靶线标准法	297
12.4.4. 相干对不相干散射线的强度比例法	298
12.5. 其它方法	299
12.5.1. 增量法	299
12.5.2. 质量衰减系数直接测定法	302
12.5.3. 发射-吸收法	303
12.5.4. 间接测定法	305
12.6. 可变出射角法	306
12.6.1. 基本方程	306
12.6.2. 平均波长和原级激发积分项的计算	308
12.6.3. 确定一种元素薄膜的面密度	309
12.6.4. 多元素薄膜的面密度和组成	310
12.6.5. 多元素块样的测定	311
12.6.6. 关于增强效应及其它因素的影响	312
12.7. 干扰谱线的校正	312
12.7.1. 概述	312
12.7.2. 干扰谱线的起源	312
12.7.3. 谱线干扰的消除及校正	314
12.8. 标准曲线的制作	317
12.8.1. 选点法	318
12.8.2. 平均值法	319

12.8.3. 最小二乘法	320
12.8.4. 三种拟合方法的比较	323
12.8.5. 曲线直化的回归方法	324
第十三章 定量分析方法(二) 数学校正法	327
13.1. 概述	327
13.2. 校正曲线与回归曲线	328
13.3. 多元系样品的经验校正方程	331
13.3.1. 线性方程组的推导	332
13.3.2. 谢尔曼方程	333
13.3.3. 比蒂-布里西方程	334
13.3.4. 马蒂方程	334
13.3.5. 特莱尔-莱琴斯方程	335
13.3.6. 卢卡斯-图恩和派恩方程	336
13.3.7. 拉斯伯里-海因里希方程	338
13.3.8. 泰蒂昂方程	340
13.4. 各种经验校正方程的比较	342
13.5. 关于相互作用系数 α_{ij} 和 β_{ij} 的确定	346
13.5.1. α_{ij} 或 A_{ij} 的一级近似求法	346
13.5.2. α_{ij} 或 A_{ij} 的二级近似求法	350
13.5.3. 通过补偿计算法求 α_{ij} 的最佳值	350
13.5.4. α_{ij} 或 A_{ij} 的其它求法	352
13.6. 应用经验校正方程的分析方法	353
13.6.1. 内标法	353
13.6.2. 外标法	354
13.6.3. 稀释法	356
13.6.4. 双稀释法	356
13.6.5. 直接的数学解法	359
13.6.6. 多元系混合物中单一元素的测定——卢卡斯-图恩和普莱士的方法	360
13.7. 多项式回归法	362
13.8. 基本参数法	364
13.9. 有效波长法	366
13.10. 基本参数法与经验系数法的联合应用	370
第十四章 能量色散 X 射线分析	372
14.1. 概述	372
14.2. 激发源	377
14.2.1. 低功率 X 射线管	377
14.2.1.1. 带控制栅极的间接式阴极 X 射线管	378
14.2.1.2. 透射阳极(薄靶)X 射线管	379
14.2.1.3. 场致发射 X 射线管	380
14.2.1.4. 锥形穴靶面 X 射线管	380
14.2.1.5. 次级发射 X 射线管	381
14.2.2. 放射性同位素激发源	381

14.2.2.1. 源的种类	381
14.2.2.2. 源的封装	385
14.2.2.3. 源-样品-探测器的几何组合	386
14.2.3. 其它类型的激发源	388
14.3. 能量选择分析法	390
14.3.1. 选择滤光	390
14.3.2. 选择激发	394
14.3.3. 选择探测	397
14.4. X射线能谱分析法	397
14.4.1. 半导体探测器的主要特性	398
14.4.2. 信号处理系统	402
14.4.2.1. 低噪声前置放大器	402
14.4.2.2. 带通线性放大器	404
14.4.2.3. 计数率效应及其校正电路	405
14.4.2.4. 多道脉冲幅度分析器	408
14.4.2.5. 操作控制	410
14.4.3. 能谱的解析	411
14.4.3.1. 各种伪峰的识别	411
14.4.3.2. 峰位和本底的确定及校正	414

第四篇 X 射线吸收分析法

第十五章 X射线吸收分析法	417
15.1. 概述	417
15.2. 多色X射线吸收分析法	417
15.2.1. 基本原理	417
15.2.2. 仪器装置	418
15.2.3. 分析方法	419
15.2.3.1. 质量衰减系数测定法	420
15.2.3.2. 衰减器补偿法	421
15.2.3.3. 差分校正法	421
15.2.3.4. 交叉补偿法	421
15.2.3.5. 直接校正法	422
15.2.4. 优缺点	423
15.3. 单色X射线吸收分析法	423
15.3.1. 基本原理	423
15.3.2. 单色X射线束的产生	424
15.3.3. 仪器装置	426
15.3.4. 分析方法	426
15.3.5. 优缺点	428
15.4. X射线吸收光谱分析法	429
15.4.1. 基本原理	429
15.4.2. 仪器装置	432
15.4.3. 分析方法	434

15.4.3.1. 邓恩的方法	434
15.4.3.2. 伯廷的方法	436
15.4.3.3. 纳普的方法	437
15.4.3.4. 哈基拉的方法	439
15.4.3.5. 卡伦的方法	439
15.4.4. 优缺点	440
15.5. 样品的制备	441
15.5.1. 固体样品	441
15.5.2. 液体样品	442
15.5.3. 气体样品	442
15.6. 实际应用	442
15.6.1. 元素的测定	442
15.6.2. 薄膜和镀层的厚度测量	443
15.6.3. 固体的疏松度测定	444
15.6.4. 其它方面的应用	444

第五篇 固体的 X 射线光谱学

第十六章 固体的 X 射线光谱学	445
16.1. 概述	445
16.2. 固体键	447
16.2.1. 结合力和结合能	447
16.2.2. 固体键的类型	449
16.2.2.1. 离子键	449
16.2.2.2. 共价键	450
16.2.2.3. 金属键	452
16.2.2.4. 范德华引力	452
16.3. 固体的能带理论	453
16.3.1. 能带的形成	454
16.3.2. 单电子近似能带论	457
16.3.3. 能带结构的确定和计算	459
16.3.3.1. 布里渊区	459
16.3.3.2. 等能面和费米面	461
16.3.3.3. 能级密度	462
16.3.4. 金属、半导体和绝缘体的能带	463
16.4. X 射线光谱精细结构的研究	465
16.4.1. 发射光谱的精细结构	465
16.4.1.1. 发射谱带和能带结构的关系	466
16.4.1.2. 发射谱带的解释	476
16.4.2. 吸收光谱的精细结构	480
16.4.2.1. 吸收理论	480
16.4.2.2. 固体的吸收光谱	481

16.5. 晶体场理论及其应用	490
16.5.1. 晶体场理论	490
16.5.2. 晶体场理论在 X 射线光谱学中的应用	493
附录	495
I. 若干常用的物理常数及能量换算因子表	495
II. 各种化学元素原子壳层的电子组态	497
III. 化学元素的主要谱线波长表	499
IV. 化学元素的 K 和 L 系主要谱线的光子能量	506
V. 若干化学元素主要谱线的固有宽度	508
VI. 化学元素的 K 、 L 和 M 吸收限波长	510
VII. 化学元素的 K 、 L 和 M 能级的激发电势	512
VIII. 原子能级的固有宽度	514
IX(A). 化学元素的质量衰减系数	518
IX(B). 若干有机薄膜和混合气体的质量衰减系数	522
X. 化学元素的 K 和 L 系吸收限的吸收陡变 S_q 及 $(S_q - 1)/S_q$ 值	524
XI(A). 化学元素的 K 、 L 和 M 系荧光产额的平均值	527
XI(B). 某些低和中等原子序数化学元素的 K 系荧光产额 ω_K 新近实验值	528
XII. 波长色散法中若干仪器条件的选择	529
XIII. 化学元素周期表	530
主要符号表	531
参考文献	536
外国人名索引	568
内容索引	571

绪 论

X 射线光谱法的发展简史

X 射线是 1895 年由德国物理学家伦琴 (Röntgen, W. C.) 发现的。从 X 射线的发现到现在八十多年间,许多科学工作者通过大量的实验工作和理论总结,从对 X 射线的性质和本质逐步深入的了解,以及应用 X 射线于科学研究和生产实际方面,获得了许多十分重大的成就,其中直接应用 X 射线为科研和生产服务的主要有 X 射线透视、X 射线衍射和 X 射线光谱学等三个方面。此外,在研究 X 射线学过程中新发展起来的电子能谱学,也已成为与 X 射线分析和物质结构研究互相密切联系的一个新领域。

现在, X 射线学已经分成为许多相对独立的学科。这里,只就分析化学上的 X 射线光谱法,特别是其中获得最广泛应用的发射光谱法是怎样发展起来的,作一简略的回顾。

X 射线光谱法的发展过程,大致可以分为三个阶段:

第一阶段,从 X 射线的发现到布拉格 (Bragg, W.L.) 定律的建立 (1895—1913 年)。

在这个阶段中,首先应当指出,伦琴的成就超出了他的发现。在他发现了 X 射线以后,尽管在一段相当长的时间内对这种射线的本质还没有弄清楚,但他对 X 射线的性质所作的多方面深入的实验观察,却取得了许多极其重要的研究成果。与 X 射线光谱法直接有关的主要是,他指出了 X 射线可以穿过对可见光为不透明的物质,并被物质所吸收而使强度衰减。同时,他还发现了不同密度或不同原子量的物质对 X 射线的吸收也不一样,轻元素所构成的物质对 X 射线几乎是透明的,重元素所构成的物质则发生强烈的吸收。这些结论,实际上已为 X 射线光谱分析,尤其是吸收分析法的建立提供了根据。其次,他指出的 X 射线能使亚铂氰酸钡的荧光屏发出可见的荧光、照明底片感光 and 气体发生电离等,这对以后发展起来的原级和次级 X 射线光谱(或称荧光 X 射线光谱)分析法以及证明 X 射线的微粒性等,也有很重要的意义。

随后是 1908—1911 年巴克拉 (Barkla, C. G.) 的重要发现。他观察到了物质在受到 X 射线辐照以后发射出来的次级 X 射线。此射线分为两种:第一种是和辐照的原级 X 射线的性质完全一致;第二种则是由给定的元素决定的,即每一种元素都可以发射出自己固有的 X 射线,巴克拉称这种射线为标识辐射。同时,他还证实了吸收限和元素发射线谱系的存在,并将元素的这些不同的谱系命名为 K、L、M、N、O、…等。

巴克拉关于元素的标识 X 射线的发现,其主要贡献是使后人能够在劳厄 (Laue, M. von) 发现的基础上进一步发展 X 射线研究的严格方法。显然,这个发现对于以后开展起来的 X 射线光谱学的研究,也有直接的意义。

但是,在劳厄等证实 X 射线在晶体中的衍射现象之前,人们对 X 射线的本质一直没有真正全面的认识。有些物理学家认为, X 射线是一种携带极小质点的快速射线,与电子相似;另一些物理学家却认为,这种射线是一种电磁波,与光波和无线电波相似,只不过是波长极短而已。经过十七年的研究,都未能证明这种射线与可见光相似的本质,而只是得出

一些非常不肯定的结果。因此,一直到劳厄等的发现以前,最先进的物理学家仍然主张 X 射线的微粒性。

1912 年,劳厄、弗利德里希 (Friedrich, W.) 和克尼平 (Knipping, P.) 等根据前人的工作,假定 X 射线是具有一定波长的电磁波,其波长约为原子半径的十分之一左右;而且依据传统的观点,晶体中的原子是有规则地按层排列起来的,两个相邻的原子间距约为 10^{-8} 厘米的数量级。于是,劳厄推测了 X 射线通过晶体时可能产生干涉的现象。他们的实验得到了肯定的结果。因此,这个实验证实了 X 射线和光一样,都是波,并且在当时的实验条件下,估算出 X 射线的波长约为可见光的万分之一,解除了过去十七年来对这种射线的波动性的怀疑。同时,这个发现还支持了晶体结构是一种空间点阵的正确观点,证明晶体可以用来作为 X 射线衍射的一种光栅。

虽然,劳厄等的发现确定了 X 射线的波动性及其波长的数量级,但是,他们从实验中得到的上述晶体干涉照片还是难以解释的。这个问题的解决,主要是布拉格父子 (Bragg, W. H. & W. L.) 工作的结果。W. L. 布拉格认为,在晶体作为 X 射线衍射的光栅时, X 射线是从晶体中排列整齐、相互平行的原子面上反射出来的。根据反射定律,入射角应等于反射角。所以当反射发生时,这种原子面间距决定了具有一定波长的 X 射线的反射角。如果知道了晶体的原子面间距,就可以依次改变入射角而直接测量出不同波长的 X 射线。这就产生了通常所说的布拉格定律。至此, X 射线通过晶体的干涉现象才有了定量的描述。1913 年,布拉格父子随即建立了布拉格 X 射线分光计,同时运用他们所发现的定律,确定了巴克拉所提出的某些标识辐射的波长。

因此,可以认为,从伦琴到布拉格父子的发现,已为以后开辟 X 射线衍射和 X 射线光谱的研究,准备了充分的条件。正因为如此,所以,从 1905 至 1913 年这一阶段,虽然主要不是 X 射线光谱法本身的产生和发展时期,但却是它开始建立并迅速发展成为相对独立的学科所必需的准备阶段。

第二阶段,莫塞莱 (Moseley, H. G. J.) 定律的建立和原级 X 射线光谱法的发展 (1913—1950 年左右)。

在 1913—1914 年,莫塞莱首先系统地研究了各种元素的标识辐射。他按照以原子量为序的元素周期表,应用 38 种不同元素作为 X 射线管的靶材,从 0.4 到 $8 \text{ \AA}$ (埃),逐个地研究了各种元素的标识辐射。结果发现,元素的 X 射线光谱线的频率与原子序数 Z 之间存在着一定的关系,从而建立了莫塞莱定律。莫塞莱在他发表的第一张 X 射线光谱相片中,还指出了从黄铜 ($70\text{Cu}-30\text{Zn}$) 靶上得出的铜线比锌线的强度大,以及从钴靶上检出铁、镍等杂质存在的事实。因此,莫塞莱的工作即在原理上为 X 射线光谱化学分析的定性和定量测定奠定了基础。

继后,在 1913—1923 年,西格班 (Siegbahn, M.) 等又对各种元素的标识 X 射线进行了深入的研究,发现了大量的光谱线系,并确定了各种元素对 X 射线的吸收程度,得到了一系列的 X 射线吸收光谱。而且,他还运用量子论的推理,发现了一些简单定律。这些定律包括:第一,支配电子从一个组态到另一个组态的法则;第二,每一个给定的组态的每一壳层上,可以配备的电子数目。西格班所发现的研究 X 射线光谱的精密新方法,进一步加深了我们对原子内各电子壳层的能量和辐射状况的了解,并建立了应用量子理论解释有关现象的实验基础。同时,他还应用新方法,对各种化学元素的 X 射线光谱波长的测量

进行了大量的经典工作。由于新方法量度所达到的精度,在对X射线通过晶体表面的衍射作深入的观察和研究后,人们发现上述布拉格的反射定律需要作进一步的修正。

有了以上的工作基础,原级X射线光谱分析法即开始发展起来。1922年,哈定(Hadding, A.)第一个应用这种方法作了矿物的化学分析。1923年,科斯特(Coster, D.)和赫维西(Hevesy, G. von)应用此法在挪威锆石中发现了第72号元素铪。不久,诺达克(Noddack, W.)和塔克(Tacke, J.)在1925年又用此法发现了75号元素铼。所以,从X射线光谱法的刚一建立和开展起来,即为元素周期表上新元素的发现作出了重要的贡献。

从此,原级X射线光谱定性分析与定量分析法立即在分析上获得了重要的应用。这些应用,突出表现在地质学和地球化学上用于测定地壳中稀有元素的分布方面,做了许多很有价值的工作。但是,由于此法对一般元素的测定灵敏度较低和操作不便等弱点,在光学光谱法发展起来以后,从三十年代到五十年代,它逐渐限于解决其它分析方法难以分离、测定的课题,例如铌与钽、锆与铪和稀土元素的测定等。从五十年代开始,原级X射线光谱法的应用重点即转向于微区X射线分析方面,并迅速发展成为微区分析的一项重要技术。在六十年代中,随着仪器技术的改进,这种电子激发的方法在常规的化学分析中又开始部分地恢复了过去活力,特别是用于测定 $Z < 16$ 的低能X射线光谱方面,具有较高的灵敏度。

所以,总的说来,原级X射线光谱法在分析化学的发展史上一直占有相当重要的地位。但是,在常规分析中,它主要是在五十年代以前发挥作用。五十年代以后,它的实际应用较之于X射线荧光分析法,已经大为逊色。

第三阶段,X射线荧光分析法的蓬勃发展(1948年至今)。

原级X射线光谱法由于本身固有的缺点,在一定程度上限制了它的普遍推广。1923年,赫维西等虽然已经提出了应用荧光X射线光谱的定量分析法,而后,格洛克尔(Glocker, R.)等也报导过应用这种方法的工作,但由于荧光谱线的绝对强度很弱,以及照相记录和电离室探测的灵敏度的限制,这种方法仍未得到实际的应用。

随着X射线管和分光计的改进,特别是现代核物理探测技术的发展,在探测方法采用盖革计数器以后,从四十年代后期开始,X射线发射光谱法在常规分析中,重点即从原级发射光谱分析转到次级发射光谱即X射线荧光分析(包括荧光光谱和能谱分析)蓬勃发展的阶段,1948年,弗利德曼(Friedman, H.)和伯克斯(Birks, L. S.)应用盖革(Geiger, H.)计数器首先制出了商品性的荧光X射线光谱仪,就是这种发展的重要标志。此后,更多更新的探测器也陆续应用到荧光X射线光谱的探测上来。

X射线荧光分析法之所以能够获得迅速的发展,一方面,固然首先是仪器改进的结果;但另一方面,也与此法本身独具的优点有关。其主要优点是:1)与原级X射线发射法相比,不存在连续光谱,以散射线为主构成的本底强度小,峰底比(谱线与本底强度的对比)和分析灵敏度显著提高,操作简便,适合于多种类型的固态和液态物质的测定,并易于实现分析过程的自动化;样品在激发过程中不受破坏,强度测量的再现性好,以及便于进行无损分析等。2)与光学光谱法相比,由于X射线光谱的产生来自原子内层电子的跃迁,所以:a)除轻元素外,X射线光谱基本上不受化学键的影响,定量分析中的基体吸收和元素间激发(增强)效应较易于校正或克服;b)元素谱线的波长不随原子序数呈周期