

X 射线光谱分析的原理和应用

〔美〕 E.P. 伯廷 著

國防工業出版社

54.64656
310

X 射线光谱分析的原理和应用

原著：〔美〕E.P.伯 廷

译者：李瑞城 鲍永夫 吴效林

校对：高新华 吴功保

zk607/19



内 容 简 介

本书是X射线光谱分析的综合性参考书。全书分为七篇二十一章,对X射线物理、X射线光谱分析仪器、定性分析、定量分析、精度、灵敏度、误差统计、样品制备、薄膜厚度测定、选区分析、电子探针及其它分析方法,作了全面系统的介绍。本书以应用为主,同时阐述了基本原理并给出了许多有用的公式和常用数据表格。

本书可供X射线工作者以及冶金、地质、矿物、石油、化工、生物、仪器研制部门的有关人员参考,也可作为高等院校有关专业师生的参考书。

Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis

Eugene P. Bertin

Plenum Press New York-London 1975

*

X射线光谱分析的原理和应用

原著:〔美〕E. P. 伯廷

译者:李瑞城 鲍永夫 吴效林

校对:高新华 吴功保

*

国防工业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092¹/₁₆ 印张38¹/₄ 插页4 892千字

1983年1月第一版 1983年1月第一次印刷 印数:0,001—4,600册

统一书号:15034·2434 定价:4.05元

译 者 序

X射线光谱分析是最近一二十年内发展起来的一种新的分析技术。现代X射线光谱仪，能在一分钟內完成一个试样中30多种元素的定量分析。X射线光谱分析还能提供薄膜厚度、成分分布、电子能态等许多其它方面的资料。因此是现代科学技术中的一种重要测试手段，目前在国内已经开始普及应用。但是，有关的书刊资料较少，远远满足不了工作的需要。为此，我们翻译本书，供读者参考。

E. P. 伯廷著的《X射线光谱分析的原理和应用》一书，理论较系统，内容较全面。本书从应用的角度，深入浅出地介绍了X射线光谱分析的基本原理，并给出了许多必要的数学公式。书中广泛地概括了各种实验方法和实际应用，这对如何充分利用仪器和开辟新的应用领域，很有启发。翻译中发现，本书在内容安排上，逻辑性不够强，分类方法往往注重于现象，章节划分过细，因此略显繁复而不紧凑。个别概念和公式也有错误。凡发现之处，都作了更正，同时加了脚注。

本书译稿一至十四章由高新华同志校对，十五章以后由吴功保同志校对。

由于水平有限，译本错误之处在所难免，欢迎读者指正。

第二版前言

自从1970年发行本书第一版以来,在X射线光谱分析领域内又获得了三项重大进展。

第一,波长色散光谱法早在1970年就已成功地跨入仪器分析行列,现已成熟。显示系统中的电子管电路,已为高度完善、微型化的现代固体电路所代替。计算机广泛地用于编制程序和控制全自动谱仪,进行计数数据的贮存和处理,并能迅速地把累积计数换算成分析浓度。基体效应已为数学方法所解决,与超长波有关的难题基本克服。间接分析法把X射线光谱分析扩展到整个元素周期表,乃至某些化合物。计算机化的现代自动同时X射线光谱仪,能依次把60个试样送到分析位置,在1~4分钟内收集30种元素的数据,并对吸收-增强、颗粒度和表面结构效应进行校正,最后显示出分析结果,实现了整个分析过程的自动化。目前,X射线光谱分析中,制备样品成了限制分析速度的主要因素。

第二,能量色散谱仪虽然从1970年才跨入仪器分析行列,但仅几年就取得了惊人的进展并获得了实际应用。可以预料,能量色散在大多数应用领域中不久将超过波长色散。能量色散谱仪的主要进展,是采用了锂漂移硅探测器、多道分析器、低功率X射线管和放射源,并采用计算机控制而达到了高度的完善化。计算机控制的现代能量色散谱仪的性能,可与全自动同时波长色散谱仪相媲美。但因分辨率和最大计数率低,所以在一次测量中不可能分析太多的元素,并且计数时间稍长些。

最后,随着数学、计算机、电子学和机械功能的增加,对实验技巧的要求减少了。原先需要靠实验技巧来解决的许多X射线光谱分析问题,现在可用数学法和自动方法解决。

这些进展给我们带来了许多好处。带有直接显示装置的由计算机控制的自动谱仪,能在很短的时间内,轻松地完成大批试验。但是,必须事先用聪明的智慧和巧妙的试验技巧攻克许多难关,才能达到这种地步。对于少数X射线光谱专家,这可能只要付出很小的代价就行了。对于大多数操作人员,正像笔者一样,主要目的是使用这种仪器进行分析,而不是靠心智去创造这种仪器并享受胜利后的喜悦。

X射线光谱法正在稳步地向前发展。但是,在仪器、理论、基本方法和技术方面的发展有些不足。这种情况在年轻的能量色散领域内更为明显,人们在这方面的注意力主要集中在性能评价、与波长色散的比较、灵敏度和分辨率的改善、定量分析的数学方法和应用。电子探针微分析方面也有类似的情况。X射线光谱分析在其它学科中引起了广泛地重视,也许这就是它成熟的主要标志。应该看到,现在的X射线荧光光谱和电子探针专业会议中,都增加了质子激发、重离子激发和“化学分析电子光谱”(ESCA)项目,其中ESCA中包括光电子光谱和俄歇电子光谱。另外,有关离子散射光谱法(ISS)和二次电子质谱法(SIMS)的内容也不断地增加。

在其它已成熟的仪器分析学科方面,都有系统的参考书。但是很奇怪,在X射线光谱方面,还没有这种参考书。由于实际上很需要一本流传多年的系统的参考书,又在第一版受到热烈欢迎的鼓动下,促使作者编写第二版。

第二版保留了第一版的全部内容，但进行了改编、充实并扩大了篇幅。在第一版原有的 703 页[●]、47 个表、196 张图、344 个公式和 565 种参考资料的基础上，又增加了 401 页[●]、23 个表、62 张图、221 个公式和 362 种参考资料以及三张彩色照片。收集了 1973 年的全部文献和 1974 年的大部分文献。第一版引用了 1968 年以前的文献。

本书第一版的大部分章节都经过扩大和充实，但所充实的主要章节是能量色散及其有关的论题，包括低功率 X 光管、放射源、多道分析器、锂漂移硅探测器、计算机控制的多道能量色散谱仪、能谱数据的处理、读取和显示、能量色散衍射-光谱法 (Giessen-Gordon method) 等。充实较多的其它章节有脉-高选择、基体效应 (吸收-增强、不均匀性、粒度和表面结构)、数学方法 (包括可变出射角法)、样品制备 (主要是硼砂熔融法)、痕量分析、放射性样品和电子探针微分析。

在第一版的 K 、 L 、 M 谱线和吸收限波长表， K 、 L 、 M 激发电位表和质量吸收系数的附录中，又增加了光子能量、吸收限跃变比和荧光产额三项。原先包括 26 种晶体和多层重金属皂膜的数据表，现在增加到 72 种，并增加了符号术语表。修订后，篇幅增加了，第一版目录仍然保留，但有所增加，索引更详细了，前后互相照应，使内容更加充实。

主要内容和编排要点与第一版前言所介绍的相同，仍为七篇二十一章。本书的主要对象仍然是那些不仅满足于通过简单的操作来获得分析结果，而且力图理解分析原理的读者。因此，本书侧重于实际应用，并对仪器、分析方法和有关技术的原理也予以说明。主要以叙述方式进行说明，而不用数学演算进行推导，但给出了全部必要的数学公式。本书不涉及具体应用，但力图包括各种分析方法、技术和概念，并以适当的篇幅介绍深入研究时可能碰到的问题。本书没有讨论 X 射线光谱分析法在环保、医药卫生、法庭刑事方面的颇有说服力的具体应用事例，但所介绍的方法对这些行业的读者也同样适用。

本书所涉及到的 X 射线荧光光谱分析方法，主要是针对商品性平晶谱仪的，也介绍了平晶谱仪尚能完成的其它一些方法以及需要特殊仪器的辅助分析方法。并对能量色散和电子探针微分析作了较详细的介绍。

第一版中的错误在第二版中已做了更正，但愿不再出现更多的错误。

E. P. 伯 廷

1975 年 2 月

● 这里所指的页数均为原版书的页数。——译者注

第一版前言

第一台商品X射线二次发射(荧光)光谱仪,早在二十年以前就问世了。在随后的十年中,针对12号镁以后的元素,建立了仪器分析方法,最低可探测浓度为千分之几。最近十年间,各大学和工厂里使用的X射线二次发射光谱仪增加到几千台,适用范围遍及整个周期表的元素,浓度扩展到痕量范围。可是,虽然许多高等院校里都开设了各种光学和电学仪器分析课程以及X射线衍射课程,但几乎都没有开设X射线光谱测量课程。这种方法的推广使用,必须靠自学、实际摸索、仪器制造厂的帮助和高等院校的短期训练班。

本书作为教科书,主要对象是:(1)学生;(2)X射线光谱分析实验室的新手;(3)具有实践经验,但缺乏正规训练,因而对方法的基本原理不太理解的技术人员。对那些不满足于完成分析任务,而且力求理解方法和仪器原理的读者,本书是很合适的。除了X射线光谱分析人员以外,对于那些希望了解X射线光谱分析在自己行业中的应用的其他科技人员,本书也是很有用的。

鉴于以上所述,本书侧重于X射线二次发射光谱的实际应用,但也给出了有关的基本原理。本书主要以叙述形式进行阐述,而不是用数学推导,但给出了全部有实用价值的公式。

X射线光谱的应用极为广泛,因此企图用一本书加以概括是不可能的。另外,作者相信,理解方法的原理和操作,有助于精通这种方法的具体应用。因此,本书不涉及具体应用,只对各种分析方法、概念及其应用范围作一般性的介绍。为了说明起见,才引用一些具体例子。

本书着重于常规仪器和附件的常用X射线二次发射光谱测量。但也包括在常规仪器上能够完成的其它操作方法和X射线分析方法。还介绍了一些需要特殊仪器的X射线分析方法。

只有熟悉设备,才能充分利用设备。因此,尽可能详细地介绍了X光管、发生器、测角仪、测量单元和读数元件。除了特殊性质外,对具体商品仪器不作介绍。

全书共分七篇二十一章。

第一篇X射线物理。包括第一章和第二章,内容有连续谱和特征X射线的产生和性质、初级激发和二次激发、荧光产额、吸收、散射和衍射。

第二篇X射线谱仪、元件及其操作。包括第三章到第九章。第三章一般性地介绍了仪器、方法、应用范围、优缺点。第四章介绍二次激发的原理,详细地介绍了X光管和发生器。第五章主要介绍普通平晶色散,也介绍了其它平晶和弯晶色散的问题。第六章介绍正比计数器和闪烁计数器的构造、作用、性能、性质和操作原理。也介绍了最新的固体探测器和其它不常用的探测器。第七章讨论峰强度和背景强度的测量问题。第八章主要介绍脉-高分析和“非色散”问题。第九章介绍手控谱仪、自动谱仪、初级激发和二次激发的特殊仪器和超长波用的仪器。

第三篇定性和半定量分析。包括第十章。

第四篇性能判据和其它性质。包括第十一章到第十三章。第十一章讨论误差、精度和计数统计学。第十二章介绍各种吸收-增强效应。第十三章讨论灵敏度、分辨率和谱线干扰。

第五篇定量X射线光谱分析的基本方法。包括第十四章和第十五章。第十四章介绍标准添加法和稀释法、校准归一化法、内标归一化法、散射X射线归一化法、基体稀释法、薄膜法和特殊实验方法。第十五章介绍吸收-增强效应的数学校正法。

第六篇样品制备和样品展示形态。包括第十六章和第十七章。研究了固态、小零件、粉末、压块、熔融产物、液体和支撑式(托附)样品。

第七篇不常用的仪器操作方法和其它X射线分析方法。包括第十八章到第二十一章。第十八章研究薄膜和镀层厚度和成分的测量。第十九章介绍用X射线探针方法分析小样品或大样品上的小选区。第二十章介绍多色和单色吸收测量、吸收限光谱测量、吸收限精细结构、显微辐射照相和以散射X射线为基础的分析方法。以上这些方法都是在普通谱仪上完成的。这一章还介绍了俄歇电子和X射线激发的光电光子光谱法以及X射线激发的光学荧光法。第二十一章简要地介绍了电子探针微分析的仪器和方法。

每一章基本上自成体系。因此,有些内容与其它章有重复。

有些读者可能为缺少次要组元和痕量组元分析的章节而感到失望。其实,这些内容已包括在第十六章到第十九章里。

附录中包括特征谱线波长、吸收限波长、激发电位和质量吸收系数表。文献部分包括本书中所涉及到的书、评论、文献、有关的图表、513篇论文和报告。1968年以后出版的资料,一般没有列入。

E. P. 伯廷

1969年11月

目 录

第一篇 X 射线物理学

第一章 X 射线的激发和性质;

X 射线光谱 1

§ 1.1 历史 1

§ 1.2 X 射线的定义 2

§ 1.3 X 射线的性质 3

§ 1.4 X 射线的度量单位 4

§ 1.5 连续谱 7

§ 1.6 特征线光谱 11

§ 1.7 初级激发和二次激发的比较 26

§ 1.8 离子轰击激发 28

第二章 X 射线的性质 30

§ 2.1 吸收 30

§ 2.2 散射 38

§ 2.3 晶体衍射 42

§ 2.4 镜面反射; 光栅衍射 45

§ 2.5 俄歇效应和荧光产额 46

第二篇 X 射线谱仪、元件及其操作

第三章 X 射线二次发射 (荧光) 光谱;

一般介绍 50

§ 3.1 术语 50

§ 3.2 原理和仪器 52

§ 3.3 评价 55

§ 3.4 X 射线光谱化学分析的发展趋向 62

第四章 激发 64

§ 4.1 原理 64

§ 4.2 X 光管 69

§ 4.3 X 射线电源 78

§ 4.4 二次激发滤波片 88

§ 4.5 样品的展示形态 90

第五章 色散 92

§ 5.1 引言 92

§ 5.2 准直器 93

§ 5.3 辐射光路 96

§ 5.4 分析晶体 97

§ 5.5 基本的晶体色散装置 110

§ 5.6 弯晶光谱仪 118

§ 5.7 X 射线摄谱仪 122

第六章 探测 125

§ 6.1 引言 125

§ 6.2 充气型探测器 126

§ 6.3 闪烁计数器 137

§ 6.4 锂漂移硅和锂漂移锗探测器 141

§ 6.5 各种 X 射线探测器的评价 146

§ 6.6 其它类型的 X 射线探测器 158

第七章 测量 162

§ 7.1 测量设备 162

§ 7.2 强度测量 169

§ 7.3 背景 172

第八章 脉-高选择; 能量色散分析;

非色散分析 179

§ 8.1 脉冲高度选择 179

§ 8.2 能量色散分析 202

§ 8.3 非色散分析 221

第九章 实验室、自动的和特殊的 X 射

线光谱仪 228

§ 9.1 引言 228

§ 9.2 实验室用 X 射线光谱仪 230

§ 9.3 自动 X 射线光谱仪 233

§ 9.4 特殊型 X 射线光谱仪 239

§ 9.5 X 射线的安全与防护 242

第三篇 定性和半定量分析

第十章 定性和半定量分析 245

§ 10.1 概述 245

§ 10.2 光谱的记录 245

§ 10.3 仪器条件 246

§ 10.4 峰的鉴别 248

§ 10.5 定性和半定量分析的一般方法 255

第四篇 性能判据和其它性质

第十一章 精度和误差; 计数统计学 260

§ 11.1 X 射线光谱分析的误差 260

§ 11.2 计数统计学 267

§ 11.3 分析精度	279
第十二章 基体效应	285
§ 12.1 引言	285
§ 12.2 吸收-增强效应	286
§ 12.3 粒度、均匀性、表面结构的影响	298
第十三章 灵敏度、分辨率、谱线干扰	301
§ 13.1 灵敏度	301
§ 13.2 分辨率	311
§ 13.3 谱线干扰	314

第五篇 定量分析

第十四章 定量分析方法	323
§ 14.1 引言	323
§ 14.2 标准添加和标准稀释法	325
§ 14.3 校准归一化法	329
§ 14.4 内标归一化法	335
§ 14.5 散射X射线归一化法	341
§ 14.6 基体-稀释法	348
§ 14.7 薄膜法	351
§ 14.8 特殊实验方法	355
第十五章 吸收-增强效应的数学校正	364
§ 15.1 引言	364
§ 15.2 几何作图法	364
§ 15.3 吸收校正	367
§ 15.4 经验校正因子	369
§ 15.5 影响系数法	372
§ 15.6 基本参数法	392
§ 15.7 多重回归法	396

第六篇 样品的制备和样品的展示形态

第十六章 样品的制备和展示形态——综述；固体、粉末、压块、熔融产物	397
§ 16.1 综述	397
§ 16.2 固体试样	408
§ 16.3 粉末和压块	414
§ 16.4 熔融产物	423
第十七章 样品制备和展示形态——液体；支撑式样品	430
§ 17.1 液体样品	430

§ 17.2 支撑式样品	443
§ 17.3 痕量分析和微分析	451
§ 17.4 放射性样品	453

第七篇 不常用的操作方法，有关的X射线分析方法

第十八章 薄膜和镀层厚度的测定	455
§ 18.1 原理和基本方法	455
§ 18.2 多层镀层和合金镀层	458
§ 18.3 特殊技术	461
§ 18.4 几点考虑	464
第十九章 选区分析	466
§ 19.1 原理和应用范围	466
§ 19.2 标准型商品X射线光谱仪的选区分析	468
§ 19.3 选区X射线光谱分析仪器	475
§ 19.4 样品技术	476
§ 19.5 分析方法	477
§ 19.6 性能	479
第二十章 以X射线发射、吸收和散射为基础的其它分析方法；涉及X射线的其它光谱分析方法	483
§ 20.1 X射线吸收法	483
§ 20.2 X射线散射法	495
§ 20.3 扫描X射线显微法	497
§ 20.4 X射线光电子光谱和俄歇电子光谱	499
§ 20.5 X射线激发光学荧光光谱法	503
§ 20.6 X射线激光器	504
§ 20.7 X射线外观电位光谱法	505
第二十一章 电子探针微分析	507
§ 21.1 引言	507
§ 21.2 仪器	507
§ 21.3 电子束与样品的相互作用	510
§ 21.4 测量和显示方式	513
§ 21.5 关于样品问题	522
§ 21.6 定量分析	523
§ 21.7 性能指标	526
§ 21.8 应用	528
§ 21.9 电子探针显微分析与X射线荧光分析的比较	528
附录	530

附录 1	化学元素 K 系线的主要谱线 波长表	530	附录 7 B	2~11 号元素对波长为 40~ 100 Å 范围内的 X 射线的质量 吸收系数	545
附录 2	化学元素 L 系线的主要谱线 波长表	533	附录 8	化学元素 K 、 L 吸收限跃变 比 r 和 $(r-1)/r$ 的数值	545
附录 3	化学元素 M 系线的主要谱线 波长表	535	附录 9	化学元素的 K 、 L 、 M 荧光产 额平均值	546
附录 4	化学元素的主要 K 、 L 系谱线的光 子能量	537	附录 10	X 射线光谱仪的分析晶体和 多层薄膜	547
附录 5	化学元素的 K 、 L 、 M 吸收 限波长表	539	附录 11 A	常用符号汇编	560
附录 6	化学元素的 K 、 L 、 M 谱线 的激发电位	541	附录 11 B	物理单位的词头	565
附录 7 A	化学元素对波长为 0.1~ 30 Å 范围内的 X 射线的质量 吸收系数	543	附录 12	化学元素周期表, 给出原子 序数 Z 和选用的发射线波长	566
			文献目录		567

第一篇 X射线物理学

第一章 X射线的激发和性质; X射线光谱

§ 1.1 历史

十九世纪末叶,许多优秀的物理学家认为物理世界的性质已基本上搞清楚,余下的问题仅在于获得详细而精确的数据。可是,在随后的二十年间,科学领域内一系列划时代的重大发现,粉碎了这种固步自封的思想。这些重大发现有:无线电〔赫兹(Hertz), 1887年〕;惰性化学元素族〔拉姆齐(Ramsay), 雷利(Rayleigh)和特拉弗斯(Travers), 1895~1898〕; X射线〔伦琴(Roentgen), 1895〕;放射性〔贝克勒耳(Becquerel), 1896, 居里夫妇(Curies), 1898〕;电子〔汤姆逊(Thomson), 1897〕;量子论〔普朗克(Planck), 1900, 爱因斯坦(Einstein), 1901〕;相对论〔爱因斯坦, 1905〕;宇宙射线〔赫斯(Hess), 1910〕。

伦琴的发现与其它任何发现一样,具有同等重要意义。人们随即认识到X射线在科学、技术和医学界的理论和实践上具有无法估量的潜力。就在X射线发现的当年,它就被广泛地应用于医学(包括牙科)、工业探伤和荧光检查方面。在其后的二十年间,有许多大学的实验室里应用了X射线衍射和光谱技术。可是,这种技术也只有可靠的X射线管、发生器、电子探测器和读数装置获得发展并有商品供应之后,才能获得普遍使用。

1913年莫塞莱(Moseley)奠定了X射线光谱化学定性和定量分析的基础^[M57],从他首次发表的X射线光谱照片(图1.1)中可见:(1) X射线的谱线波长与原子序数的关系;(2)钴为铁和镍沾污;(3)在黄铜(70Cu—30Zn)的X射线光谱中,铜谱线强度高于锌的强度。莫塞莱还预言,可以根据预计的特征X射线波长,用X射线光谱发现新元素。

在表1.1中,按编年顺序列举了X射线光谱技术发展中的某些突出成就。由表可见,直到1848年才由弗里德曼(Friedman)-伯克斯(Birks)研制成功第一台商品样机^[F27]。从此以后,X射线光谱仪和分析技术得到飞速的发展,且延续至今。据统计^[48],截止1958年,世界各地使用的X射线光谱仪大约五十台,而到1971年却增加到大约一万台。

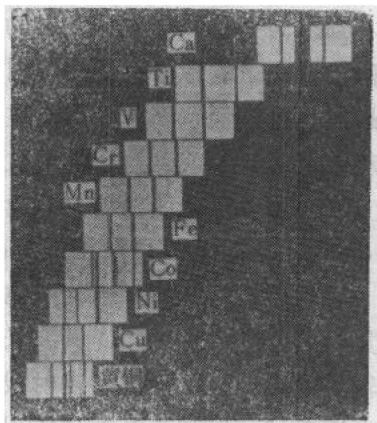


图1.1 莫塞莱第一次发表的X射线光谱照片,表示钙至锌各元素的X射线光谱

表1.1 X射线光谱技术发展的编年史

1895	伦琴 ^① , ^② 发现X射线 ^(R19~21)
1896	J. 泡里 (J. Perrin) 用空气电离室测量X射线强度
1909	C. G. 巴克莱 (C. G. Barkla) 发现了吸收限 ^(B8)
1911	C. G. 巴克莱发现发射线系, 并命名为K、L、M、N等 ^(B7)
1912	M. Von劳埃 (M. Von Laue)、W. 弗里德里克 (W. Friedrich) 和 E. P. 尼平 (E. P. Knipping) 用晶体证实了X射线的衍射 ^(P29)
1913	W. L 和 W. H. 布喇格父子 (W. L 和 W. H. Bragg) 研制成布喇格X射线光谱仪 ^(B78)
1913	H. G. J. 莫塞莱 ^③ 发现X射线特征线的波长与原子序数间的关系 ⁽²⁰⁾ , 并指出黄铜的X射线光谱中, 铜谱线强度高于锌, 从而奠定了X射线光谱化学定性和定量分析的基础 ^(M57)
1913	W. D. 库利奇 (W. D. Coolidge) 发明热灯丝高真空X射线管 ^(C69)
1913~23	M. 西格贝 (M. Siegbahn) 完成了关于测量化学元素X射线光谱波长的经典著作
1922	A. 哈丁 (A. Hadding) 首次明确地将X射线光谱应用于矿物化学分析 ^(H1)
1923	D. 科斯特 (D. Coster) 和 G. Von赫维西 (G. Von. Hevesy) 发现元素锝, 这是用其X射线光谱辨认出来的第一个元素 ^(C62, C68)
1923	G. Von赫维西提出, 用X射线二次激发光谱进行定量分析
1923	R. 格洛克 (R. Glocker) 和 W. 弗罗迈耶 (W. Frohnmeyer) 提出X射线吸收限光谱测量技术 ^(G19, G20)
1924	W. 梭拉 (W. Soller) 制成采用平行片准直器的X射线光谱仪 ^(S43)
1928	R. 格洛克和 H. 施赖伯 ^④ (H. Schreiber) 采用X射线二次发射 (荧光) 光谱技术 ^(G21)
1928	H. 盖革 (H. Geiger) 和 W. 密勒 (W. Muller) 研制成一种可靠性很好的充气型探测器 ^(G6)
1948	H. 弗里德曼和 L. S. 伯克斯制成第一台X射线二次发射光谱仪样机 ^(P27)
1949	R. 卡斯东 (R. Castaing) 和 A. 吉尼尔 (A. Guinier) 制成第一台电子探针仪

① 见卷头插图。

② 1901年, 伦琴因在物理学上的发现而首次获得诺贝尔奖金。

③ 施赖伯 (Schreiber) 在1929年首次使用X射线“荧光”这一术语^(S18)。

§ 1.2 X射线的定义

辐射是一种从辐射源发出的并以波动或微粒形式向空间以直线传播的能量。但在电场或磁场作用下的带电粒子的辐射会偏离直线传播方向。各种辐射都具有双重性, 即有些性质最好用粒子性解释; 而另一些性质最好用波动性解释。尽管如此, 对于大多数辐射不是波动性占优势, 就是粒子性占优势。为方便起见, 可将辐射分成两类。

表现为粒子性的辐射有 α 射线 (氦原子核 He^{2+})、 β^- 射线 (负电子 e^-)、 β^+ 正子 (正电子 e^+)、中子 (n) 以及主要由高能质子 p^+ (氢核 H^+) 构成的初级宇宙射线。

表现为波动性的辐射构成电磁波谱, 并分成若干重迭区域, 如图 1.2 所示。能为肉眼察觉的部分称为可见区, 其波长范围为 $4000 \sim 7500 \text{ \AA}$; 由原子核放射性衰变引起的高能电磁辐射构成 γ 区; 一次宇宙射线粒子与大地物质相互作用时, 产生二次宇宙射线; 至于其它光谱区域, 根据各个领域所用辐射的波长, 或根据其产生、传播、探测方式及所使用的范围来划分, 这样可能更适用且比较合理。

X射线也可以叫做电磁辐射, 它是由高能电子的减速或由原子内层轨道电子的跃迁产

生的, 其波长范围为 $10^{-5} \text{ \AA} \sim 100 \text{ \AA}$, 以后将详细讨论这两者产生的过程。以大约千兆伏 (GV) 的电压工作的回旋加速器能产生 $10^{-5} \text{ \AA}$ 的辐射。最轻元素的 K 系带状光谱的波长相当于 $100 \text{ \AA}$, 在常规 X 射线光谱法中, 所涉及的波长范围为 $0.1 \text{ \AA} (\text{U}K_{\alpha}) \sim 20 \text{ \AA} (\text{FK}_{\alpha})$; 超软 X 射线光谱的波长范围为 $10 \text{ \AA} \sim 100 \text{ \AA} (\text{Be}K_{\alpha})$ 。

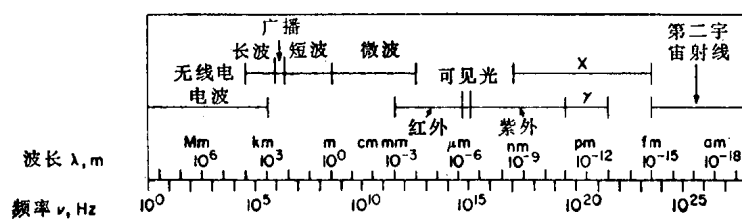


图1.2 电磁波谱

§ 1.3 X 射线的性质

表 1.2 归纳了 X 射线的各种性质, X 射线与物质相互作用时产生的现象及由这种作用产生的辐射类型。如上所述, X 射线表现为粒子-波动双重性: 粒子性包括光电吸收、非相干散射、气体电离、闪烁现象; 波动性包括速度、反射、折射、衍射、偏振和相干散射。X 射线波长色散和能量色散就是分别建立在波动性和粒子性基础上的。(1.16~1.18) 式表明 X 射线的波动-粒子双重性。若电磁辐射呈现粒子性时, 其单个“粒子”称为光子或光量子。

表1.2 X射线性质及其与物质相互作用时所产生的各种现象

一 般 性 质	X 射线与物质相互作用产生的辐射
出现连续谱	粒子辐射
出现特征谱	离子
出现特征谱带	X 射线(初级、二次)激发产生光电子
产生特征吸收光谱	可见光和紫外荧光激发产生光电子
以光速传播	俄歇电子
无介质传播	反冲电子
直线传播	电子-正子对(当 X 射线能量大于 1.02 兆电子伏特时)
不受电磁场影响, 不发生偏转	电磁辐射
不可见, 人体无感觉	入射 X 射线(连续谱或线谱)
与物质相遇时的伴随现象	穿透(不受影响或夹杂试样的吸收谱)
直线穿透, 不受影响	反射
反射	折射
折射	偏振
偏振	衍射
衍射(针孔、狭缝或晶体)	相干散射
相干散射	非相干散射
非相干散射	激发的 X 射线
光电吸收	

一 般 性 质	X射线与物质相互作用产生的辐射
产生偶极子(当能量大于1.02兆电子伏特) 物质吸收X射线时可能发生的现象 温度升高 改变介质性质 电性变化 电离(尤其是气体和液体) 放射性效应(光电效应), 包括分解、化学反应、沉淀、气体挥发、产生自由基等 照相效应 产生斑点和其它晶格缺陷 辐射损伤 荧光和磷光(红外, 可见, 紫外线) 激发二次特征谱线和谱带 激发光子、俄歇电子和反冲电子 刺激作用, 损伤、生态变异、生物组织的死亡	图解线或图解带 非图解线(卫星线) 光电子、俄歇电子、反冲电子激发的连续谱(韧致) 其它辐射 红外(热) 红外、可见和紫外荧光及磷光 由电子-正子再结合产生的质湮辐射(0.51兆电子伏特) 由高能X射线引起的高速电子引起切伦科夫(Cerenkov)辐射 ^①

① 切伦科夫辐射是一种微弱的可见光, 它是由带电粒子以大于光在介质中的速度穿过该介质时产生的, 与声震光相似。

§ 1.4 X射线的度量单位

X射线光谱学家在测量X射线时, 涉及到四个物理量: 频率 ν 、波长 λ 、能量 E 、强度 I 。

§ 1.4.1 频率

频率表示每秒振动的次数(秒⁻¹), 最好用赫兹表示频率, 1赫兹=1秒⁻¹。表示频率的其它单位主要用在光学光谱中, 如波数 $\bar{\nu}$, 即每厘米振动次数(厘米⁻¹), 还有非涅耳, 1非涅耳相当于10¹²赫兹。

§ 1.4.2 波长

最初, X射线光谱仪是用岩盐(氯化钠 NaCl)作为分析晶体, 用其(200)晶面测量X射线波长。氯化钠(200)面的间距计算如下:

$$d_{(200)} = d_{(100)}/2 \quad (1.1)$$

因为氯化钠为立方晶系, 所以

$$d_{(100)} = v^{1/3} = \left(\frac{\sum A/N}{\rho} \right)^{1/3} \quad (1.2)$$

式中 $d_{(100)}$ 为点阵常数(厘米); v 为晶体的晶胞体积(厘米³); $\sum A$ 为单位晶胞(4Na+4Cl)中所有原子的原子量之和; N 为阿伏伽德罗(Avogadro)常数(6.02×10²³原子/克分子);

ρ 为密度 (克/厘米³)。因此, 氯化钠的 $d_{(200)}$ 值为 2.814×10^{-8} 厘米, 并用于布喇格方程 (2.42 式) 来测量 X 射线波长。

以这种方式测量的波长是相对的, 其准确度不会比 $d_{(200)}$ 值的准确度更高。然而, 用氯化钠 $d_{(200)}$ 晶面间距测量波长, 有可能获得比已知的面间距更高的准确度。为此, 必须明确地定义 X 射线波长的单位, 即 X-单位 (xu):

$$1 xu \equiv d_{(200)}(\text{NaCl})/2814.00 \quad (1.3)$$

后来发现, 方解石 (CaCO_3) 的 (200) 解理面是测量 X 射线波长的一种较为理想的晶体, 于是重新规定 X-单位如下:

$$1 xu \equiv d_{(200)}(\text{方解石})/3029.45 \quad (1.4)$$

为方便起见, 实际上通常采用 kx -单位 (kxu),

$$1 kxu \equiv 1000 xu \quad (1.5)$$

以后又发现可用刻痕光栅进行 X 射线波长的绝对测量, 光栅的线间距与阿伏伽德罗常数无关, 于是决定用埃 ($\text{\AA}$) 来表示 X 射线的波长。

$$1 \text{ 埃}(\text{\AA}) \equiv 10^{-10} \text{ 米} \equiv 10^{-8} \text{ 厘米} \quad (1.6)$$

kxu 与 $\text{\AA}$ 间的换算系数 Λ 为

$$\Lambda = \lambda_{\text{\AA}}^*/\lambda_{kxu} = 1.00202(\text{Pt-Ir 米}) \quad (1.7)$$

在当时长度单位米是以铂-铱国际标准米规定的, 近来又以同位素 ^{86}Kr 的光学发射光谱中的特定谱线波长 1650763.73 倍重新规定了长度单位 (米), 新的 Λ 为:

$$\Lambda = \lambda_{\text{\AA}}^*/\lambda_{kxu} = 1.0020764(^{86}\text{Kr 米}) \quad (1.8)$$

现在, 比尔登 (Bearden)^(69, 60) 建议用钨的 K 系 X 射线光谱线 $WK_{\alpha 1}$ (约 0.209 $\text{\AA}$) 作为 X 射线波长标准, 并对 $\text{\AA}$ 的意义作了新的规定, 其新的表示符号为

$$1 \text{\AA}^* = \lambda_{WK_{\alpha 1}}^*/0.2090100 \quad (1.9)$$

$\text{\AA}^*$ 与 $\text{\AA}$ 间的换算系数 Λ^* 为

$$\Lambda^* = \lambda_{\text{\AA}}^*/\lambda_{\text{\AA}}^* = 1.0000197 \quad (1.10)$$

X 射线光谱学家很少需要用这种差别很小的精确波长, 本书所用的波长符号 λ 均以埃 ($\text{\AA}$) 为单位。使用其它单位时, 均注有脚标。例如, 以 $\lambda_{\min}$ 和 $\lambda_{I_{\max}}$ 分别表示连续谱中短波限和最大强度波长; $\lambda_{ZK_{\alpha}}$ 、 $\lambda_{ZL_{\alpha 1}}$ 分别表示元素 Z 的特征谱线 K_{α} 、 $L_{\alpha 1}$ 的波长; $\lambda_{ZK_{\alpha b}}$ 、 $\lambda_{ZL_{\alpha b}}$ 分别表示元素 Z 的 K、L III 的吸收限波长。

埃是一种非规则单位, 应以毫微米 (nm) 表示波长, $1 \text{ 毫微米} = 10^{-9} \text{ 米} = 10 \text{\AA}$ 。然而, 埃单位已广泛使用多年, 放弃这种单位改用毫微米单位, 则是不大可能的事。在光学光谱中, 通常使用另一种波长单位, 即毫微米 ($m\mu$), 这一术语与米制单位中的毫微米 (nm) 意义相同。在 X 射线光谱中应避免使用这种单位。

除上述外, 波长和频率间尚存在如下关系:

$$\lambda_{cm} = c / \nu \quad (1.11)$$

$$\lambda_{\text{\AA}}^* = (c / \nu) \times 10^8 \quad (1.12)$$

$$\nu = c / \lambda_{cm} \quad \text{赫兹, 秒}^{-1} \quad (1.13)$$

$$\bar{\nu} = 1 / \lambda_{cm} \quad \text{厘米}^{-1} \quad (1.14)$$

$$\nu_{\text{fresnel}} = \nu \times 10^{-12} \quad (1.15)$$

这里, 除 c 为光速 (3×10^{10} 厘米/秒) 外, 其余各物理量在前文中均有定义。

在某些情况下, X射线的波长范围也可按超硬 ($<0.1 \text{ \AA}$)、硬 ($0.1 \text{ \AA} \sim 1 \text{ \AA}$)、软 ($1 \text{ \AA} \sim 10 \text{ \AA}$) 和超软 ($>10 \text{ \AA}$) 来划分。

§ 1.4.3 能量

X射线光子的能量 (以尔格为单位) 为:

$$E_{\text{erg}} = h\nu = hc/\lambda_{\text{cm}} \quad (1.16)$$

其中 c 、 ν 、 λ_{cm} 已下过定义; E_{erg} 为光子的能量, 以尔格为单位; h 为普朗克常数。用电子伏特 (eV) 表示 X 射线光子的能量比较实用, 即:

$$E_{\text{eV}} = hc/\lambda_{\text{cm}} e \quad (1.17)$$

其中 h 、 c 、 λ_{cm} 意义同前, E_{eV} 是以电子伏特为单位的的光子能量, e 是以静电单位表示的电子电荷; 把物理常数 h (6.6×10^{-27} 尔格·秒)、 c (3×10^{10} 厘米/秒)、 e (4.8×10^{-10} 静电单位) 代入 (1.17) 式, 则得

$$E_{\text{eV}} = 12,396/\lambda \quad (1.18)$$

式中 λ 以埃 (Å) 为单位。

本书以符号 E_x 表示光子能量, 以电子伏特为单位。若用其它单位时, 均注下角标。顺便指出, 许多作者以 E 表示电位 (伏特)。在本书中, V (斜体) 表示电位, V (正体) 为电位单位 (伏特); V_{ZK} 、 V_{ZL} 分别表示元素 Z 的 K、L 层的激发电位。

§ 1.4.4 强度

物理学中规定, 以单位时间内单位面积上的能量表示 X 射线束的强度, 通常以尔格/厘米²为单位。但是, 在 X 射线光谱分析中, 总是以单位时间内的计数表示强度, 即以单位时间内单位面积上的 X 射线光子数表示强度。所谓单位面积, 通常是指探测器的有效面积, 此面积在整个一组测量中始终保持不变。因此, 在强度单位中不含有面积单位。单位时间通常是指秒或分, 有时也可以是预定的计数时间。对于单色 X 射线, 只要将每秒的计数乘以光子的能量 (以尔格为单位, 方程 (1.16)), 即算出以尔格/秒为单位的强度, 即:

$$I_{\text{erg}} = I_{\text{cps}} E_{\text{erg}} = I_{\text{cps}} h(c/\lambda_{\text{cm}}) \quad (1.19)$$

在许多著作中, 用符号 R (计数率) 表示以计数/秒 (或分) 为单位的强度, 即符号 I 表示以计数/秒为单位的强度, 有时也采用其它单位, 但均注有下脚标。在 X 射线特征谱线位置上测得的强度称为谱线峰位强度 I_p , 由谱线强度 (或净强度) I_L 和背景强度 I_B 组成, 即 $I_L = I_p - I_B$; 有些著作用总强度 I_T 这一术语表示峰位强度。顺便指出, 有些著作用 I 表示电流, 而本书以 i 表示电流。

此外, 还采用符号 R 表示相对强度或归一化强度。所谓相对强度即从试样上测得的分析线强度与纯元素强度之比, 若不可能测得纯元素 (气体元素、碱金属、溴等) 的强度时, 也可以用稳定的化合物如氯化钠 (NaCl) 测量钠 (Na) 和氯 (Cl), 用碳酸钙 (CaCO₃) 测量钙 (Ca) 等。这种强度比基本上不受仪器的影响。这种强度比值法只在电子探针微量分析中使用, 有些论文建议在 X 射线二次激发光谱分析中, 广泛采用这种方法。在电子