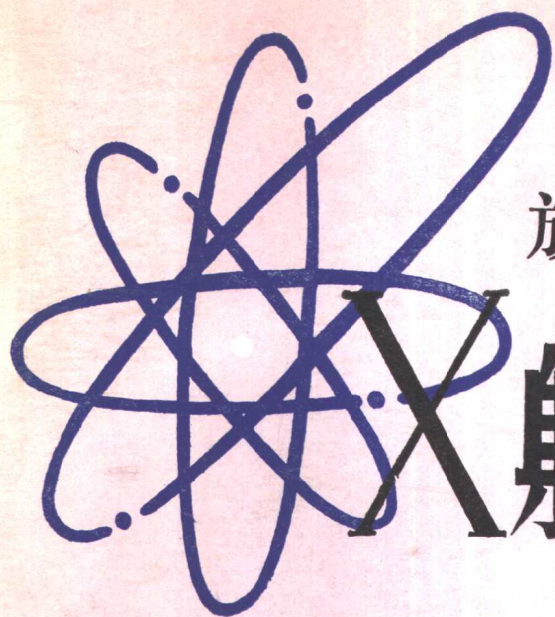
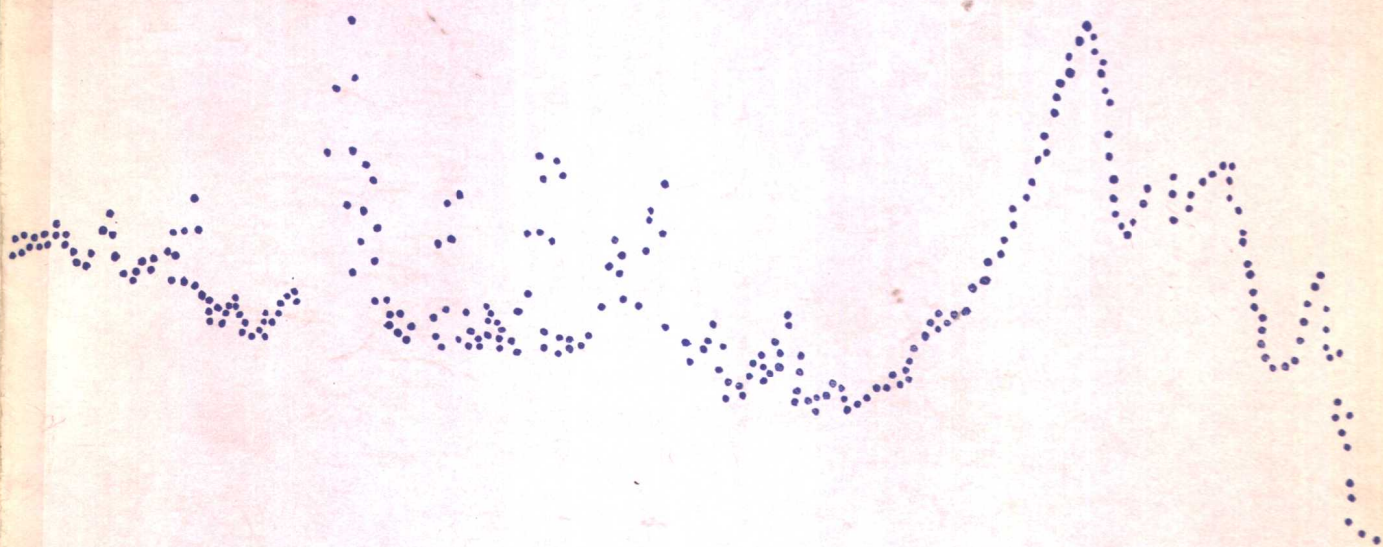




放射性同位素

X射线荧光分析

张家骅 徐君权 朱节清 编著



原子能出版社

放射性同位素X射线荧光分析

张家骅 徐君权 朱节清 编著

原子能出版社

内 容 简 介

放射性同位素X射线荧光分析,是最近十多年迅速发展起来的一种有效的元素快速分析技术。本书系统地叙述了它的分析原理、仪器构造和定量分析方法,并扼要地介绍了它的应用领域。

本书是一本专业性读物,可供有关专业技术人员和仪器的使用者阅读,也可供地质、采矿、冶金、石油、化工、水泥、生物、环境保护以及核工程技术等部门的分析工作者参考。

放射性同位素X射线荧光分析

张家骅 徐君权 朱节清 编著

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

沈阳新华印刷厂印刷

(沈阳市铁西区兴顺街二段10号)

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 787×1092 $\frac{1}{16}$ 印张24 $\frac{3}{4}$ 字数588千字

1981年7月第一版·1981年7月第一次印刷

印数 001—2200·统一书号: 15175·257

定价: 3.00 元

前 言

1958年以来,我国原子核科学技术得到了很大发展。在此基础上,1970年开展了放射性同位素X射线荧光分析的研究工作。近几年,国内已有使用闪烁计数器或正比计数器的成品仪器出售,使用半导体探测器的多元素X射线荧光分析技术也已经在实验室里逐渐展开。可以预见,这项分析技术将会迅速推广,这类仪器的使用量将会不断增加。为了让专业技术人员和仪器的使用者系统地了解仪器的性能和分析方法,从而更好地为工业生产和科学研究服务,为四个现代化作贡献,我们编写了这本书。

为了区别“波长色散X射线荧光分析”,这种分析方法在六十年代常称作“非色散X射线荧光分析”,现在一般都称它为“能量色散X射线荧光分析”。本书重点介绍使用放射性同位素源激发样品的X射线荧光分析技术,书名定为“放射性同位素X射线荧光分析”。

因为这种仪器小型轻量,使用方便,分析速度快,分析元素范围广(从13号元素铝到92号元素铀),不仅可以从事样品中常量元素和高含量元素的定量分析,而且也能进行低含量元素和微量元素(ppm)的半定量或定量分析,所以近十多年来,能量色散X射线荧光分析发展甚为迅速,并被公认为是一种有效的元素快速分析方法。它的应用领域很广,测量对象包括地质样品、矿物样品、冶金样品、生物样品、大气或水质样品,以及历史文物、食品等等。仪器常按照使用要求做成不同的类型,例如适合地质、矿山野外就地测量的便携式仪器,适合矿山钻孔测量的孔壁分析仪,适合生产流程控制的在线分析仪,适合冶炼厂炉前使用的台式分析仪,适合实验室使用的固定式分析仪。有时还根据待测元素的种类制成专用仪器,例如钙量计(分析水泥)、硫量计(分析石油)、多元素分析仪等。

本书共分十三章。第一章叙述这种分析方法的基本原理。第二章到第六章叙述仪器的结构和它的主要部件。第七章到第十一章讨论定量分析的方法及其在分析时常遇到的一些问题。第十二章和第十三章主要介绍它的应用。书后的附录中列出了这种分析工作中经常需要查阅的数据。

在本书编写过程中,得到了有关人员的支持和协助,在此表示谢意。由于我们水平有限,实际工作经验也不多,书中内容定有不少遗漏、缺点和错误,恳切地希望读者批评指正。

编 著 者

目 录

第一章 基本原理	(1)
§1.1 原子结构和荧光产额	(1)
§1.2 γ 射线和物质的相互作用	(6)
§1.3 γ 射线的吸收	(11)
§1.4 X射线荧光的激发	(14)
§1.5 散射强度和散射影响	(20)
§1.6 X射线荧光分析的能量色散法	(21)
第二章 放射源	(24)
§2.1 概述	(24)
§2.2 γ 射线源和X射线源	(25)
§2.3 β -X射线源和韧致辐射源	(33)
§2.4 源靶装置	(35)
§2.5 α 、 β 放射源和X光管	(40)
第三章 X射线探测器	(46)
§3.1 正比计数器	(46)
§3.2 闪烁计数器	(50)
§3.3 锂漂移型半导体探测器	(53)
§3.4 探测器性能比较	(58)
§3.5 其它探测器	(63)
第四章 能量分析用的电子线路	(66)
§4.1 能量色散型X射线荧光分析仪的线路要求	(66)
§4.2 放大器	(75)
§4.3 脉冲幅度分析器	(83)
§4.4 计数电路	(89)
第五章 能量色散装置和样品制备	(98)
§5.1 能量色散装置的设计要求	(98)
§5.2 散射角的选择	(99)
§5.3 放射源-样品-探测器的几何布置	(102)
§5.4 能量色散装置的材料选择	(106)
§5.5 样品的制备	(107)
第六章 能量选择滤光片和辐射体	(111)
§6.1 原理和分类	(111)
§6.2 金属片型平衡滤光片的设计	(116)
§6.3 塑料氧化物型平衡滤光片的设计	(120)
§6.4 滤光片的制造方法	(123)
§6.5 平衡滤光片的指标和测试	(126)
§6.6 X射线辐射体	(129)

I

第七章 基体效应	(132)
§7.1 吸收效应和增强效应	(132)
§7.2 基体效应修正的实验方法	(134)
§7.3 重叠谱线的数学分解	(147)
§7.4 样品厚度效应	(149)
§7.5 表面效应和化合价效应	(156)
第八章 颗粒样品的非均匀效应	(158)
§8.1 光子辐射对非均匀样品的通过率	(158)
§8.2 含有两种等颗粒度颗粒的样品的荧光强度非均匀效应	(162)
§8.3 贯穿辐射和散射辐射的颗粒度效应	(169)
§8.4 含有多种等颗粒度颗粒的样品的非均匀效应	(173)
§8.5 非等颗粒度样品的颗粒度效应	(176)
§8.6 连续颗粒度分布样品的荧光辐射强度的颗粒度效应	(180)
第九章 测量误差和仪器工作性能的统计检验	(182)
§9.1 定量分析的测量误差	(182)
§9.2 计数的概率分布	(185)
§9.3 偶然误差和系统误差	(190)
§9.4 计数统计误差和仪器误差	(194)
§9.5 仪器性能重复性的统计检验	(197)
§9.6 仪器工作性能的统计控制	(202)
第十章 定量分析	(207)
§10.1 标准样品和定标曲线	(207)
§10.2 一元线性回归分析	(210)
§10.3 相关系数和可疑观测值的舍弃	(213)
§10.4 精确度和准确度	(218)
§10.5 灵敏度和探测限	(223)
§10.6 提高精确度的一些测量方法	(229)
第十一章 定量分析的数学方法	(235)
§11.1 分析多元样品的基本方程	(235)
§11.2 克里斯-伯克斯经验系数法	(238)
§11.3 克莱斯-昆廷经验系数法	(242)
§11.4 拉斯伯里-海因里奇经验系数法	(244)
§11.5 卢卡斯-图思经验系数法	(246)
§11.6 各种经验系数法的比较	(250)
§11.7 克里斯-伯克斯基本参数法	(254)
第十二章 应用(I)	(259)
§12.1 在地质和矿山上的应用	(259)
§12.2 流程分析	(271)
§12.3 冶金分析	(280)
§12.4 覆盖层厚度测量	(285)
第十三章 应用(II)	(293)
§13.1 在医学上的应用	(293)

§13.2 环境公害样品的分析	(298)
§13.3 其它分析应用	(308)
§13.4 颗粒度测量	(308)
结束语	(312)
附录一 原子能级图和特征X射线	(314)
附录二 元素的K吸收限和主要的K系特征X射线	(315)
附录三 元素的L吸收限和主要的L系特征X射线	(317)
附录四 光子的质量吸收系数	(319)
附录五 低能范围的光子质量吸收系数	(326)
附录六 元素对特征X射线的质量吸收系数	(328)
附录七 K吸收限和L吸收限的突变比	(377)
附录八 硫、铁、铜、钼、锡和铅的X射线作用截面	(378)
附录九 空气、P ₁₀ 气和聚酯膜、聚乙烯醇缩甲醛膜对光子的质量吸收系数	(385)
附录十 ϕ 200铁框分样筛的规格	(386)
附录十一 e^+ 及 e^- 值表	(386)

第一章 基本原理

§1.1 原子结构和荧光产额

放射性同位素X射线荧光分析,是利用放射性同位素源发出的射线照射样品,使样品受激后发出X射线荧光,然后通过对X射线荧光强度的测量,确定样品中待测元素含量的一种分析方法。物理学上所谓“荧光”,是指物质受到外来光线照射时发出的光,当照射停止时这种光立即消失。如果照射停止后,物质仍延续发光,那末这种光称为“磷光”。荧光并不限于可见光,如果它的波长刚好位于X射线波长范围,则称为“X射线荧光”。X射线荧光和可见光荧光一样,都是原子的轨道电子从较外的壳层跃迁到较里的壳层时产生的;所不同的只是这些较里的壳层更靠近原子核。为了说明X射线荧光的产生过程,先回顾一下原子的结构。

一、原子的壳层结构

任何一种物质都是由一种或数种元素组成的。目前元素周期表所列的天然元素和人工制造的元素共有106种。每种元素都由化学性质完全相同的该元素的原子组成。各种元素的原子有着非常相似的构造,即原子的绝大部分质量集中在体积很小的带正电荷的原子核上,它的外面则是按着一定轨道绕核运行的带负电荷的电子。原子核自身由质子和中子组成。质子带正电,它的电荷量刚好等于一个电子所带的电荷量。通常用“ e ”表示一个电子的电荷量, $e = 1.60210 \times 10^{-19}$ 库仑。一个电子的静止质量等于 9.1091×10^{-28} 克;一个质子的质量等于 1.67252×10^{-24} 克,约为电子质量的1836倍。中子不带电荷,它的质量比质子略大些,为 1.67482×10^{-24} 克。在正常状态下,原子的轨道电子总数等于原子核内的质子总数,构成一个中性的原子。

质子和中子通称核子。原子核内所含的核子数等于它的质量数 A ;原子核内所含的质子数等于它的原子序数 Z 。凡是原子序数相同而质量数不同的元素,它们在周期表上占有同一位置,因此称为同位素。各种同位素又称为核素。核素用元素符号以及位于其左上角的质量数和左下角的原子序数来表示。例如 ${}^{55}_{26}\text{Fe}$ 和 ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ 分别表示质量数为55和56,原子序数均为26的核素铁-55和铁-56。由于任何一种元素的原子序数都是确定的,故经常省略左下角标,如 ${}^{55}\text{Fe}$ 、 ${}^{56}\text{Fe}$ 。

原子的电子轨道离原子核的距离,并不能取任意值,而是按照一定的规律形成彼此分离的壳层。最靠近核的一个壳层称为K壳层,它外面的壳层依次称为L壳层,M壳层,N壳层,O壳层,P壳层,……等。通常用数值 $n(n=1, 2, 3, \dots)$ 代表壳层, $n=1$ 时为K壳层, $n=2$ 时为L壳层, $n=3$ 时为M壳层,……等。每个壳层最多可以容纳 $2n^2$ 个电子。这样,K壳层最多容纳2个电子,L壳层8个电子,M壳层18个电子,……。除了K壳层外,

其它壳层又可分成若干支壳层。支壳层的数目等于 $(2l+1)$ 个， $l=n-1$ ，即L壳层有三个支壳层，M壳层有五个支壳层，……。通常用壳层符号及其位于右下角的罗马数字表示支壳层。例如 L_I 和 M_{IV} 分别表示第一个L支壳层和第四个M支壳层，分别称作 L_I 壳层和 M_{IV} 壳层。

处在不同壳层的电子具有不同的位能。常用能级图来表示它们的大小。K壳层的能级最低，在这之上依次是 L_I ， L_{II} ， L_{III} ， M_I ， M_{II} ，……。但是在外壳层有时会出现颠倒，例如在有些原子中 O_I 能级低于 N_{VI} 、 N_{VII} 能级。能级的能量大小等于该壳层电子的结合能。结合能的值是负数，以 keV (千电子伏特) 作单位。K壳层电子的结合能的绝对值最大。

图1.1是原子能级图的一部分，更详细的能级图在本书末的附录一中。如图中所示，常用

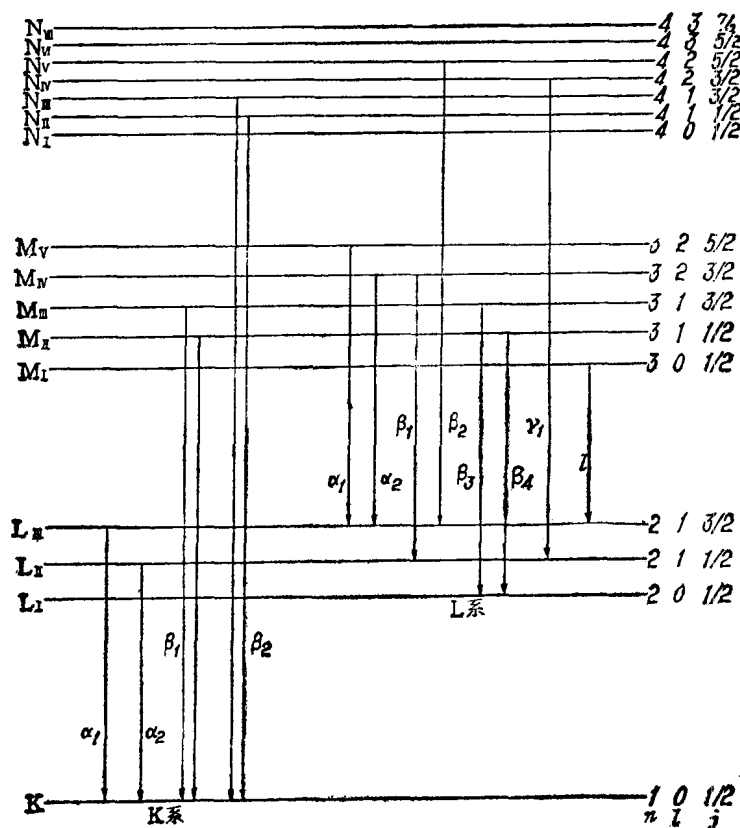


图1.1 原子能级图和主要的K系、L系特征X射线

n, l, j 三个量子数来描述不同的能级。 $n=1, 2, 3, \dots$ ，分别代表 K, L, M, ……壳层。用 $l=0, 1, 2, \dots, (n-1)$ 和 $j = \left| l \pm \frac{1}{2} \right|$ 的不同组合区分不同的支壳层。例如M壳层， $n=3$ ， l 的值可以取 0，1 和 2。在 $l=0$ 时， j 只能为 $1/2$ ；在 $l=1$ 时， j 可以为 $1/2$ 和 $3/2$ ；在 $l=2$ 时， j 可以为 $3/2$ 和 $5/2$ 。因此M壳层共有五个支壳层。每个支壳层最多能容纳 $(2j+1)$ 个电子。习惯上还称 $l=0, 1, 2, 3, \dots$ 的电子为 s 电子，p 电子，d 电子，f 电子，……。

在正常状态下，电子总是先填满较低的能级，但在受到内在原因或外来因素的作用时，

处在低能级的电子有可能被激发到较高的能级上（如用光激发）；或者被电离到壳层之外（如光电子发射、内转换电子发射）；或者被俘获到原子核内（如电子俘获核衰变）。这样，在原来的低能级上便会留下一个空位。此时更高能级上的电子就可能跃迁到这个空位，同时释放出等于两个能级差的能量。这部分能量通常以两种形式放出：（1）电磁辐射；（2）直接传递给更外壳层的电子，使它脱离轨道而向外发射——俄歇电子。前一过程，即起因于填补内壳层电子空位而发射电磁辐射，与本书讨论的内容紧密相关，下面将作进一步介绍。

内壳层电子跃迁时发射的电磁辐射，其波长都较短，通常称作特征X射线，或标识X射线。假设电子跃迁前后的两个能级的能量分别是 E_1 和 E_2 ($E_2 < E_1 < 0$)，那末电磁辐射的波长 λ 和两个能级差的关系为

$$\frac{hc}{\lambda} = E_1 - E_2 \quad (1.1)$$

上式中普朗克常数 $h = 6.6256 \times 10^{-27}$ 尔格·秒，光速 $c = 2.997925 \times 10^{10}$ 厘米/秒。由于 E_1 和 E_2 均为负数，使用不便，习惯上取它的绝对值 $E_1 = |E_1|$ 和 $E_2 = |E_2|$ 表示 (1.1) 式。如果波长 λ 的单位用 $\text{\AA}$ 表示 ($1 \text{\AA} = 10^{-8}$ 厘米)，能量的单位用 keV 表示 ($1 \text{keV} = 1.602 \times 10^{-9}$ 尔格)，那末 (1.1) 式可以改写成

$$E_2 - E_1 = \Delta E = \frac{12.398}{\lambda} \approx \frac{12.4}{\lambda}$$

或者

$$\lambda = \frac{12.4}{\Delta E} \quad (1.2)$$

特征X射线根据它产生的情况可以分为K系特征X射线，L系特征X射线，M系特征X射线，……。每系都含有若干能量不同的X射线。K系特征X射线由K壳层之外壳层的电子跃迁到K壳层空位时发射的特征X射线组成，主要的射线有 K_{α_1} , K_{α_2} , K_{β_1} , K_{β_2} 等。L系特征X射线由L壳层之外壳层的电子跃迁到L壳层空位时发射的特征X射线组成，主要的射线有 L_{α_1} , L_{α_2} , L_{β_1} , L_{β_2} , L_{γ} 等。在X射线荧光分析技术中，主要测量K系和L系特征X射线。从图 1.1 可以看到，当一个较低的能级上出现空位时，并不是任何一个高能级的电子都可以跃迁到此空位，如 $L_1 \rightarrow K$, $L_1 \rightarrow L_1$, $M_N \rightarrow L_1$ 等跃迁都未曾发现过。这是因为电子跃迁服从选择法则： $\Delta n \neq 0$, $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0$ 或 ± 1 的跃迁是容许的，否则是禁戒的。

二、特征X射线的分支强度比

从图 1.1 可以看到，每系特征X射线含有若干条谱线。在测量时，它们经常同时出现，但每条谱线的强度不同。以K系特征X射线为例，主要的谱线有 K_{α_1} , K_{α_2} , K_{β_1} , K_{β_2} , $K_{\beta'_2}$, $K_{\beta''_2}$ 六条。其中 K_{β_1} 和 K_{β_2} 的能量相差很小，通常合称为 K_{β_1} ；同样原因， $K_{\beta'_2}$ 和 $K_{\beta''_2}$ 合称为 K_{β_2} 。它们之间的相对强度比如表 1.1 所示，比值随着原子序数 Z 而变化。粗略估计时，可以认为其强度比如下：

$$K_{\alpha_1} : K_{\alpha_2} : K_{\beta_1} : K_{\beta_2} = 100 : 50 : (20-35) : (2-15)$$

L 系特征X射线以 L_{α_1} , L_{α_2} , L_{β_1} , L_{β_2} 和 L_{γ_1} 五条谱线较强。它们的相对强度比约为

表1.1 K 系特征 X 射线的相对强度($K_{\alpha_1} = 1000$)

Z	K_{α_2}	K_{β_1}	K_{β_2}	Z	K_{α_2}	K_{β_1}	K_{β_2}
20	520	195		60	524	294	64
22	514	180		62	526	300	66
24	509	169	5	64	529	305	68
26	504	162	3	66	532	310	70
28	500	168	2	68	535	316	72
30	499	180	3	70	537	322	75
32	498	192	6	72	540	327	78
34	498	208	13	74	542	332	81
36	499	212	21	76	545	338	85
38	500	220	28	78	547	314	90
40	500	228	34	80	550	349	96
42	501	236	40	82	553	355	102
44	503	243	44	84	555	360	108
46	509	250	48	86	558	366	115
48	507	257	51	88	560	371	122
50	510	264	54	90	563	377	130
52	513	270	56	92	565	382	138
54	516	276	58	94	567	388	146
56	519	282	60	96	570	393	154
58	521	287	62	98	573	399	162

$$L_{\alpha_1}:L_{\alpha_2}:L_{\beta_1}:L_{\beta_2}:L_{\gamma_1}=100:10:50:20:(1-10)$$

探测 X 射线用的 NaI (Tl) 晶体闪烁计数器的能量分辨率,是不能分开各条谱线的。当用它来测量特征 X 射线的能谱时,只能观测到一个 K X 射线峰和一个较宽的 L X 射线峰。在此情况下, K X 射线峰的能量要用 K_{α_1} 和 K_{α_2} 的能量按它们相对强度的权平均值来表示。L X 射线峰的能量则用 L 系各主要谱线的能量按它们相对强度的权平均值来表示。使用正比计数器测量特征 X 射线的能谱时,一般能将每个系中的 α 谱线和 β 谱线分开,但不能区分 α_1 和 α_2 , 以及 β_1 和 β_2 。在此情况下,应以组成该谱峰的各条谱线的能量按其相对强度的权平均值来表示。

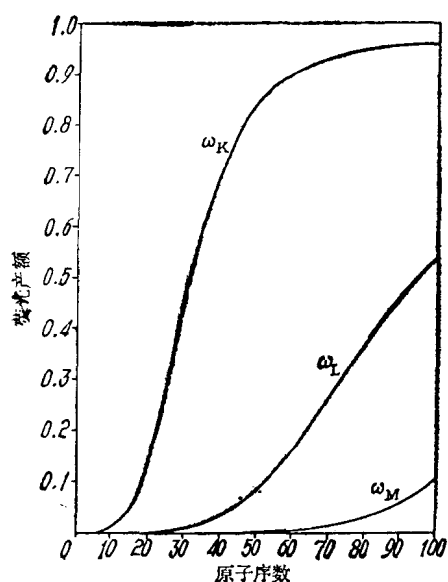
三、荧光产额

如上所述,当电子壳层出现空位时,它的外壳层电子将会跃迁入此壳层以填补空位,同时以发射特征 X 射线或发射俄歇电子的形式释放原子中过剩的能量。在 X 射线荧光分析技术中,通常是用外加辐射,例如用 γ 射线照射,使内壳层产生空位。当外加辐射停止照射时,特征 X 射线亦立刻停止发射,故这种特征 X 射线通常又称作 X 射线荧光。

由于内壳层上有空位时,原子内电子将立即 (10^{-12} — 10^{-14} 秒) 重新配位,同时发射特征 X 射线或俄歇电子,因此产生 X 射线荧光的概率并不是百分之百。K 系荧光产额 ω_K , 就是当 K 壳层上出现一个空位时,产生 K X 射线荧光的概率。实验表明, ω_K 的值随着元素的不同差别很大。从图 1.2 可以看到,低原子序数元素的 ω_K 接近零;高原子序数元素的 ω_K 接近 1。 ω_K 和原子序数 Z 的关系,可以用下列半经验公式表示:

$$\left(\frac{\omega_K}{1-\omega_K}\right)^{\frac{1}{2}} = A + BZ + CZ^2 \quad (1.3)$$

上式中的 A 、 B 、 C 为三个常数,不同文献所给的值互有差异⁽¹⁻³⁾。L 系荧光产额 ω_L 和 M 系

图1.2 荧光产额 ω_K 、 ω_L 、 ω_M 和原子序数的关系

荧光产额 ω_M 的表达式都跟 (1.3) 式相同, 只是 A 、 B 、 C 的值不同 (表1.2)。表1.3列出了 ω_K 的实验测量值和计算值^[1]。除了 (1.3) 式外还有其它的半经验公式, 这里从略。

表1.2 (1.3) 式中常数 A 、 B 、 C 的值

	ω_K		ω_L	ω_M
	文献[4]	文献[3]	文献[3]	文献[3]
A	0.015 ± 0.010	-0.03795	-0.11107	-0.00036
B	0.0327 ± 0.0005	0.03426	0.01368	0.00386
C	$-(0.64 \pm 0.07) \times 10^{-6}$	-0.11634×10^{-5}	-0.21772×10^{-6}	0.20101×10^{-6}

表1.3 K系荧光产额

Z	ω_K		Z	ω_K		Z	ω_K	
	实验值	计算值		实验值	计算值		实验值	计算值
13	0.0380	0.0357	38	0.702	0.691	63	0.925	0.931
14	0.043	0.0470	39		0.711	64		0.934
15	0.060	0.0604	40		0.730	65		0.937
16	0.082	0.0761	41		0.748	66	0.943	0.940
17	0.0955	0.0942	42		0.764	67		0.943
18	0.122	0.115	43		0.779	68		0.945
19		0.138	44		0.793	69		0.948
20		0.163	45		0.807	70		0.950
21	0.190	0.190	46		0.819	71		0.952
22	0.221	0.219	47	0.834	0.830	72		0.954
23	0.253	0.250	48		0.840	73		0.956
24	0.283	0.282	49		0.850	74		0.957
25	0.313	0.314	50		0.859	75		0.959
26	0.342	0.347	51		0.867	76		0.961
27	0.366	0.381	52	0.857	0.875	77		0.962
28		0.414	53		0.882	78	0.967	0.963
29	0.443	0.445	54	0.894	0.889	79		0.964
30		0.479	55	0.889	0.895	80	0.958	0.966
31	0.528	0.510	56		0.901	81		
32	0.554	0.540	57		0.906	82	0.972	0.968
33	0.588	0.567	58		0.911	92	0.970	0.976
34		0.596	59		0.915			
35		0.622	60		0.920			
36	0.660	0.646	61		0.924			
37	0.669	0.669	62		0.928			

四、激 发

前面已经指出, 产生内壳层电子空位的方式大体上可以分为两种类型。

第一种是由于内在原因原子自发地产生内壳层电子空位。这只有某些放射性同位素才具有这样的特性。例如：（1）电子俘获衰变的放射性核素。这类核素，如 ^{109}Cd 、 ^{55}Fe 等，在衰变时原子核会将一个轨道电子俘获到核内，使核里的一个质子转变成中子和中微子。因为K壳层最靠近原子核，K层电子被俘获的几率比其它壳层电子被俘获的几率大得多，所以这种衰变有时称作K俘获。结果在壳层上留下了一个空位。（2）伴有发射内转换电子的放射性核素。这类核素，如 ^{241}Am 、 ^{239}Pu 等在其衰变时，存在着一定的几率将它的子核本应发射的 γ 射线能量直接传递给核外轨道电子，使电子向外发射，结果在壳层上留下一个电子空位。无论是电子俘获衰变还是内转换电子的发射，电子空位的产生都是自发的，而不受人为因素的控制。要使原子具有这样的特性，必须首先将它转变成具有这样衰变类型的放射性核素。这样的过程属于活化分析的范畴，这里就不介绍了。

另一种类型是利用外加因素的作用，使原子放出轨道电子而产生空位。这种外加作用可以是（1）带电粒子的轰击，也可以是（2）电磁辐射的照射。前者如 α 射线、 β 射线的照射，或者加速器所产生的各种离子束及电子束的轰击。后者如放射性同位素源或X光管发出的 γ 射线或X射线的照射。可以看到，利用这种方式产生电子空位，只有在外加作用存在时才出现，当外加作用停止时电子空位也即停止产生。这种利用外加作用使原子中产生电子空位，从而使它发射特征X射线的过程叫做“激发”。产生或者发射激发辐射束的设备及制件称做激发源。

在能量色散X射线荧光分析工作中，激发源以发射 γ 射线（或发射特征X射线）的放射性同位素源使用得最多，因为它体积很小，品种较多，价格便宜，也不需外界电源和水冷设备。在第二章中将详细地介绍几种常用的放射性同位素源（简称放射源）。其次，使用得较多的激发源是X光管。因此，下面将着重介绍 γ 射线和物质的相互作用。

带电粒子激发源以发射 α 射线的放射源使用得较多。 α 射线对低原子序数元素的激发效率比较高，但对高原子序数元素的激发效率甚低。 β 射线和电子束很少作为激发辐射，因为它的激发效率较低，而且还会在样品上产生韧致辐射。韧致辐射时常会干扰待测荧光谱线。用经加速的离子束，特别是能量为数 MeV 的质子束激发样品，近年来使用得很多。当它和半导体探测器配合使用时，具有灵敏度高并能同时分析多种元素的优点。但是使用离子束激发牵涉到须用技术复杂的离子加速器，超出了本书讨论的范围，这里不作赘述。

§1.2 γ 射线和物质的相互作用

从原子核内放出的电磁辐射称为 γ 射线或 γ 光子，以区别在核外产生的短波长的电磁辐射——X射线。 γ 射线能量的单色性很好。不同放射性同位素所发射的 γ 射线能量各不相同，它的范围从十几 keV 到几 MeV。用于X射线荧光分析的 γ 射线，其能量几乎都在200keV 以下，因此本节讨论的内容将只限于低能 γ 射线和物质的相互作用。

另外，起因于电子俘获衰变或发射内转换电子的核素所放出的特征X射线，其能量也在几十 keV 以下；韧致辐射也是一种X射线，只不过是连续谱。它们和 γ 射线的性质完全一样，因此在下面的讨论中，凡是叙述到低能 γ 射线时也包括这类X射线，并不另作说明。

众所周知， γ 射线和物质的相互作用主要有三种：（1）光电效应，（2）散射，（3）正负电子对的产生。最后一种作用，只有当 γ 射线的能量超过1.022 MeV 时才会发生，故

在本书的讨论中从略。

一、光电效应

光电效应是一种产生X射线荧光的最重要的途径。通过光电效应，原子将吸收 γ 光子并将获得的能量发射出一个轨道电子，在壳层上出现一个空位。被发射出来的电子叫做光电子。光电子具有的动能 E_e 和 γ 光子的能量 E_0 之间的关系为

$$E_e = E_0 - E_K \text{ (或 } E_L) \quad (1.4)$$

上式中 E_K (或 E_L) 为K壳层 (或L壳层) 电子的结合能。从(1.4)式可以看出，要使K壳层出现电子空位，必须有 $E_0 > E_K$ ；同理，要使L壳层出现电子空位，必须有 $E_0 > E_L$ (E_L 应分为 E_{LI} , E_{LII} 和 E_{LIII} ，后面同样)。

通常用原子的光电效应截面 τ_a ，来表示在一个原子上产生光电效应的几率。 τ_a 的单位为厘米²/原子，或靶恩/原子。1 靶恩 = 10^{-24} 厘米²。 τ_a 的值随原子序数 Z 和光子的能量 E_0 而改变，可以用近似公式表达：

$$\tau_a = KZ^m E_0^{-n} \quad (1.5)$$

这里， K 为一常数，它的值随 E_0 落在被作用元素的不同壳层能量区而异，如 $E_0 \geq E_K$ 时为一个值； $E_K > E_0 \geq E_L$ 时又为一个值； $E_L > E_0 \geq E_M$ 时又为另一个值。不同的元素，各自有一组 K 值。 m 的值约为4，当 K 值不同时， m 也随之变动，但变化较小。 n 的值约为3，它除了随 K 变动外，还随 Z 而变。当 Z 增大时， n 稍变小些。

从上述讨论可以看到，当 E_0 等于电子壳层的结合能时， τ_a 的值不是连续的，而是跳跃式的增大，如

$$\tau_a(E_0 = E_K) > \tau'_a(E_0 \text{ 略小于 } E_K)$$

通常称 τ_a/τ'_a 为K壳层的光电效应截面突变比。它的值随着元素的不同而不同。关于突变比，在下一节讨论全吸收系数的突变比时，还将进一步阐述。如图1.3所示，通常用双对数坐标纸画出 τ_a 和 E_0 的关系。从图上看，当 E_0 等于电子壳层的结合能时 τ_a 便出现一个峰值，即在 $E_0 = E_K$ 处有一个峰， $E_0 = E_{LI}$, E_{LII} 和 E_{LIII} 处有三个小峰， $E_0 = E_{MI}$, E_{MII} , E_{MIII} , E_{MIV} 和 E_{MV} 处有五个小峰。由于 $E_0 < E_K$ 时得不到K系特征X射线，因此 $E_0 = E_K$ 称为K吸收限。同理称 $E_0 = E_{LI}$ 为 L_I 吸收限；其余类推。元素的K, L_I , L_{II} 和 L_{III} 吸收限的能量分别列在附录二和附录三中。

这里还应指出，通过光电效应而发射的光电子并不只限于一个壳层。这样，从不同壳层发出的光电子就存在着分支比问题。我们用 τ_K , τ_L , ……分别表示K壳层光电效应截面，L壳层光电效应截面，……。在 $E_0 \geq E_K$ 时， $\tau_K > \tau_L > \tau_M > \dots$ 。表1.4中列出了一些元素在 $E_0 = E_K$ 时的 τ_K/τ_a 值。当 $E_0 > E_K$ 时，表中的值仍能作为近似值使用。

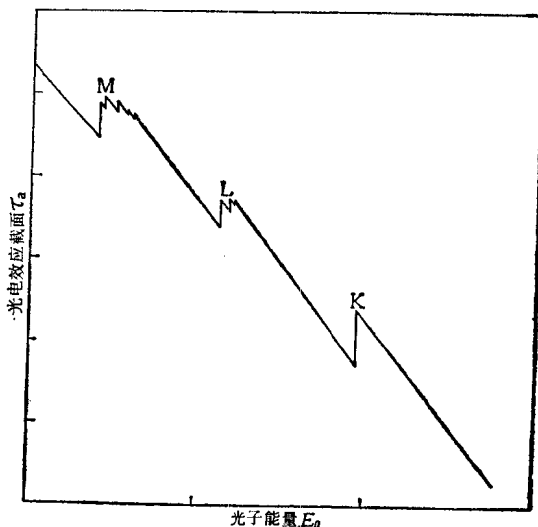


图1.3 光电效应截面和光子能量的关系
(双对数坐标)

表1.4 一些元素的 τ_K/τ_a 值($E_0 = E_K$)

Z	τ_K/τ_a	Z	τ_K/τ_a	Z	τ_K/τ_a
1	1.00	13	0.92	42	0.86
4	0.97	14	0.92	50	0.85
6	0.96	18	0.91	53	0.84
7	0.95	19	0.91	74	0.83
8	0.94	20	0.90	78	0.82
11	0.93	26	0.89	82	0.82
12	0.925	29	0.885	92	0.81

二、散 射

低能 γ 射线和物质的另一种重要作用是散射。这种作用的特点是经过散射后 γ 光子并不消失,只是改变了行进的方向。在原子核物理学中散射有许多种^[1],其中和X射线荧光分析有关的是 γ 光子和核外电子的散射作用。这类散射可以区分为:

1. 相干散射 又称弹性散射,散射后的光子能量等于原来入射光子的能量。它又可以分成两类:

(1) 瑞利散射 即被原子内的束缚电子弹性散射;

(2) 汤姆逊散射 即被自由电子弹性散射。当入射光子的能量远大于电子的动能时,这个电子就能看作是自由电子。

2. 非相干散射 又称非弹性散射,散射后的光子能量小于入射光子的能量。它又可以分成两类:

(1) 康普顿-吴有训散射 即光子被自由电子非弹性散射;

(2) 光子被原子内束缚电子非弹性散射 一般说来,对于能量较低的入射光子,相干散射是主要的;对于能量较高的入射光子,非相干散射是主要的。相干散射并不涉及能量传递,因而散射后 γ 光子只不过改变了行进的方向,与 γ 光子作用的电子仍保持原来的状态。但是对于非相干散射, γ 光子经散射后会损失一部分能量,电子则获得了这部分能量而出射。 γ 光子能量的改变,与入射 γ 光子的能量 E_0 、 γ 光子的散射角 θ 或电子的出射角 φ 有关。这种关系,就康普顿散射来说是比较简单的,但是对于跟束缚电子的非相干散射则比较复杂,这里将不作介绍。

在非相干散射中,康普顿散射是最主要的。康普顿散射是将波长为 λ_0 的入射 γ 光子,看成是一个具有动量为 h/λ_0 ,能量为 $E_0 = hc/\lambda_0$ 的粒子,跟一个自由电子发生了刚性碰撞。经过碰撞后, γ 光子将沿着与原来方向成 θ 角的方向前进,波长变成 λ_θ ($\lambda_\theta > \lambda_0$),能量变成 E_θ , $E_\theta = hc/\lambda_\theta$ 。其中 h 是普朗克常数, c 是光速, θ 称作散射角。在 φ 角方向被撞击出来的能量为 E_e 的电子称作康普顿电子。它们的关系如图1.4所示。由于电子的速度在能量不很高时就接近光速,因此它的动能和动量必须采用相对论表达式,即能量

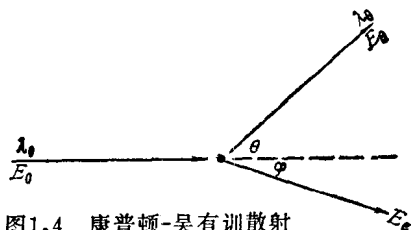


图1.4 康普顿-吴有训散射

$$E_e = m_e c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right)$$

动量

$$P_e = m_e \beta c \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

其中 m_e 是电子的静止质量, $\beta = v/c$, v 为康普顿电子的速度。

这样, 根据能量守恒和动量守恒定律可以列出下列方程:

$$\frac{hc}{\lambda_0} = \frac{hc}{\lambda_s} + m_e c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right)$$

$$\frac{h}{\lambda_0} = \frac{h}{\lambda_s} \cos \theta + \frac{m_e \beta c}{\sqrt{1 - \beta^2}} \cos \varphi$$

$$\frac{h}{\lambda_0} \sin \theta = \frac{m_e \beta c}{\sqrt{1 - \beta^2}} \sin \varphi$$

解上述三个方程, 可以得到

$$\lambda_s - \lambda_0 = \Delta \lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta) \quad (1.6)$$

$$E_e = \frac{E_0}{1 + \frac{E_0}{m_e c^2} (1 - \cos \theta)} \quad (1.7)$$

$$E_e = E_0 - E_s \quad (1.8)$$

$$\cot \varphi = \left(1 + \frac{E_0}{m_e c^2} \right) \tan \frac{\theta}{2} \quad (1.9)$$

入射 γ 光子、散射 γ 光子和康普顿电子的行进方向必须在同一平面上。

从 (1.6) 式可以看到, 在选定的散射角上, 康普顿散射造成的 γ 射线的波长改变 $\Delta \lambda$ 是个常数, 它跟入射 γ 光子的能量无关。(1.7) 式可用来计算散射光子的能量, 这个表达式在后面的讨论中经常会出现。当 $\theta = 180^\circ$ 时, 散射光子的能量最小, 而这时康普顿电子的能量最大。若能量用 keV 做单位, $m_e c^2 = 510.8 \text{ keV}$, 那末这时它们的值分别为

$$E'_e = \frac{E_0}{1 + \frac{E_0}{255.4}} \quad (\theta = 180^\circ) \quad (1.10)$$

$$E'_e = \frac{E_0}{1 + \frac{255.4}{E_0}} \quad (\varphi = 0^\circ) \quad (1.11)$$

康普顿电子能够获得的最大能量 E'_e 常称为康普顿边能量。图1.5表示在 $\theta = 90^\circ$ 和 180° 方向上的散射 γ 光子能量及康普顿边能量, 跟入射 γ 光子能量的关系。从 (1.9) 式可以得出

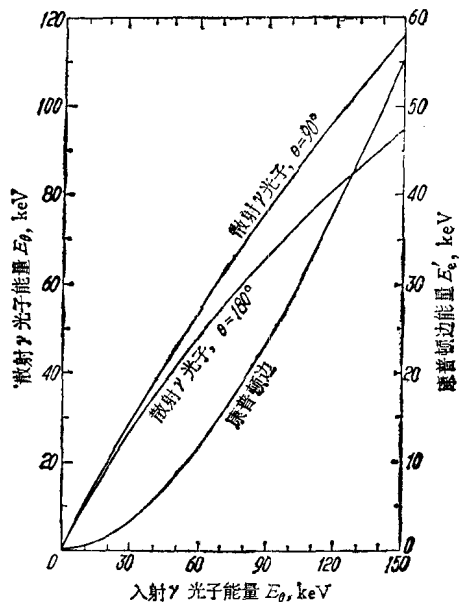


图1.5 散射 γ 光子($\theta = 90^\circ, 180^\circ$)能量及康普顿边能量跟入射 γ 光子能量的关系

φ 的最大值为 90° ，这时 $E_e = 0$ 。

康普顿散射的几率通常用散射截面表示。图 1.6 画出了几条康普顿散射的微分截面 $d\sigma_c/d\Omega$ 曲线， $d\sigma_c/d\Omega$ 表示一个能量为 E_0 的入射 γ 光子被一个自由电子散射到 θ 方向单位立体角内的作用几率。图中， $\alpha = E_0/m_e c^2$ 。当 E_0 很小，即 $\alpha \approx 0$ 时，就是汤姆逊散射。而随着 α 增大，散射后 γ 光子向前的几率也增大。将 $d\sigma_c/d\Omega$ 对角度坐标积分便得到康普顿散射的全截面 σ_c 。图 1.7 还画出了几条被散射到 φ 角方向单位立体角内的电子的微分截面。

在常用的物理手册中，一般都给出原子的总散射截面 σ_a 。它表示一个光子和一个原子相互作用而产生散射的几率。因为散射包括相干散射和非相干散射，所以

$$\sigma_a = \sigma_{ca} + \sigma_{ia} \quad (1.12)$$

这里， σ_{ca} 和 σ_{ia} 分别表示原子的相干散射截面和非相干散射截面。它们和入射光子能量的关系曲线给在附录八中。一般说来，当 E_0 较低时，如 $E_0 < 10 \text{ keV}$ 时，散射以相干散射为主；当 E_0 增大时，相干散射很快减小，而非相干散射增大，散射以非相干散射为主。

原子的散射截面单位为 $\text{厘米}^2/\text{原子}$ ，或者靶恩/原子。1 靶恩 = 10^{-24} 厘米^2 。在附录八中还给出了光子被物质散射的质量吸收系数 σ ，单位为 $\text{厘米}^2/\text{克}$ 。

$$\sigma_a (\text{靶恩/原子}) = C \sigma (\text{厘米}^2/\text{克}) \quad (1.13)$$

$$C = \frac{A}{N_A} \times 10^{24}$$

上式中， A 是元素的原子量，阿伏伽德罗常数 $N_A = 6.02252 \times 10^{23}/\text{摩尔}$ 。

在 X 射线荧光分析常用的光子能量范围内，原子的光电效应截面 τ_a 总比散射截面大一个甚至二个数量级（随不同元素而异）。光子和原子的总作用截面

$$\sigma_a^* = \tau_a + \sigma_a$$

它的单位为 $\text{厘米}^2/\text{原子}$ ，或靶恩/原子。在附录八中画出了硫、铁、铜、钼、锡和铅六个元

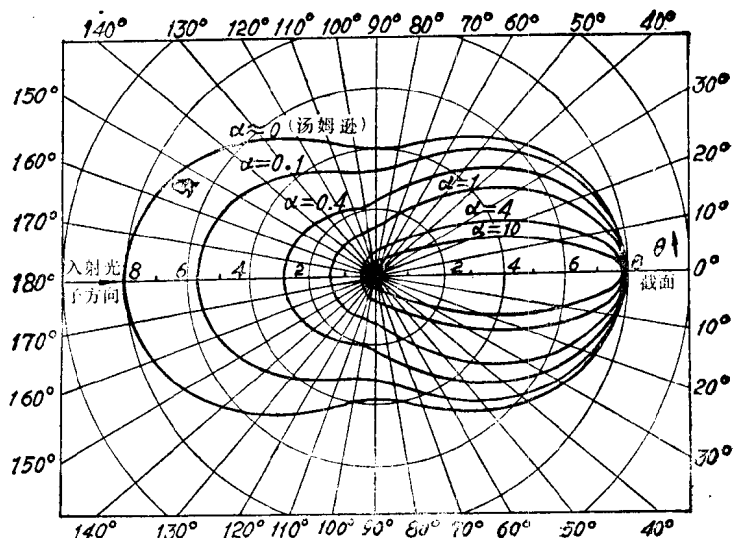


图 1.6 康普顿散射光子的微分截面和 θ 角的关系

截面单位: $10^{-26} \text{ 厘米}^2/\text{立体角} \cdot \text{电子}$

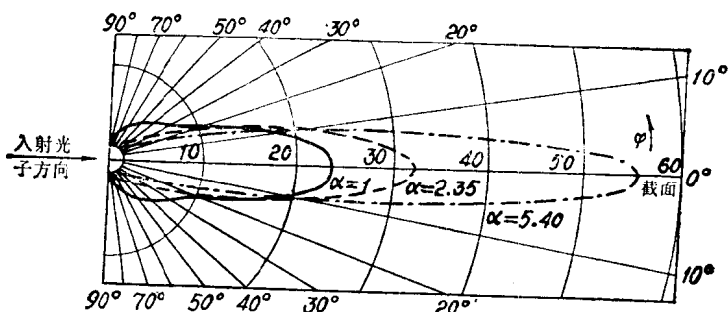


图 1.7 康普顿散射电子的微分截面和 φ 角的关系

截面单位: $10^{-26} \text{ 厘米}^2/\text{立体角} \cdot \text{电子}$