

分析仪器使用与维护丛书

X射线 荧光光谱仪

罗立强 詹秀春 李国会 编著



化学工业出版社

TH749.1
6001
2

分析仪器使用与维护丛书

X 射线荧光光谱仪

罗立强 詹秀春 李国会 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是“分析仪器使用与维护丛书”之一。

本书分十二章介绍了X射线荧光光谱分析的原理,仪器主要部件,定性与定量分析方法,基体校正与数据处理方法,样品制备技术,具有共性的仪器校正方法、日常维护知识和故障判断原则等。内容丰富、新颖、翔实,在探测器技术、基体校正、样品制备、仪器维护等章节具有特色。

本书可供X射线荧光光谱分析工作者学习参考,同时也可作为高等学校与仪器分析相关专业师生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

X射线荧光光谱仪/罗立强,詹秀春,李国会编著.
北京:化学工业出版社,2008.1
(分析仪器使用与维护丛书)
ISBN 978-7-122-00717-9

I. X… II. ①罗…②詹…③李… III. X射线-荧光
光谱仪 IV. TH744.16

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第098924号

责任编辑:杜进祥

文字编辑:刘志茹

责任校对:洪雅姝

装帧设计:郑小红

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:大厂聚鑫印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张12¼ 字数237千字 2008年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:35.00元

版权所有 违者必究

序（一）

科学技术发展的历史表明，科学仪器对认识自然界的规律，促进生产技术的进步和革命，起着非常重要的作用。科学仪器水平直接反映了一个国家科学技术和工业发展水平。世界发达国家都将科学仪器作为信息产业源头，列入新兴产业范畴，把发展科学仪器工业作为提高整个社会劳动生产力和社会效益的强有力的支柱。所以发展科学仪器对我国科技进步和经济、社会发展具有极为重要的战略意义。

分析仪器是科学仪器的重要组成部分。当前，分析仪器的仪器拥有量增加很快，据统计，2002 年分析仪器全球销售额比 2000 年增长了 23%。我国分析仪器进口额，2002 年比 2000 年增长了 78%。分析仪器的应用范围也越来越广，特别在营养与食品安全、药物与代谢产物、生态环境、材料科学、石化与油田化学、公共卫生等直接关系到人类生存和发展的各学科和领域的应用，更受到普遍的关注。同时，由于新原理、新技术、新材料和新工艺的广泛采用，分析仪器得到了日新月异的发展。仪器的小型化、微型化、智能化发展十分迅速；为适应过程分析要求，各种实时、非侵入式在线分析仪器得到快速发展，科学仪器也正从通用型转向专用型；各种新技术、新方法的广泛应用，使仪器灵敏度更高、分析速度更快、适用范围更广；仪器可靠性和自动化程度不断提高，仪器的操作更为简便。因此，加强分析仪器知识的继续教育，对分析仪器研究、开发、生产、使用者，乃至一切关心我国分析仪器发展的同志都是一个极为重要的问题。

为此目的，经化学工业出版社提议，中国仪器仪表学会分析仪器学会组织编写了《分析仪器使用与维护丛书》。这套丛书以“简明实用、选材新颖、特色鲜明、通俗易懂”为主导思想，着重介绍分析仪器结构、原理、应用领域，也扼要介绍仪器的使用方法、维护要点、故障处理与校正，力图反映分析仪器领域的基本知识、基本方法以及最新成果。这套丛书由长期从事仪器分析或分析仪器实际工作的专家撰写，其完整性、实用性非常突出，不失为从事和关心仪器分析的人员更好地了解和掌握分析仪器及其使用和维护保养知识的专业参考书。

中国仪器仪表学会分析仪器学会

王顺昌理事长

2004 年 10 月

序（二）

现代科技和产业的发展，促进了分析测试仪器的迅猛发展和推广应用。当今发展最快的科技领域如生命科学、生物工程、环境科学和生态保护、现代医学和中医药物、纳米科技等领域的基础研究和应用工作，都离不开各种类型的分析测试仪器，分析仪器已成为最基础的设备之一，其对国民经济的重要作用是其他任何方法与手段所无法替代的。

分析测试是科技与生产的眼睛，是衡量一个国家经济与科技发展水平的主要标志。随着我国科学技术的飞速发展，分析仪器的应用领域越来越广阔，越来越深入，从事分析仪器使用和管理工作的人员也在迅速增多。为了适应这一形势的需要，化学工业出版社与中国仪器仪表学会分析仪器学会组织编写了《分析仪器使用与维护丛书》，以帮助有关科技人员了解和掌握分析仪器的使用和维护保养，提高仪器使用效率与使用寿命。

这套丛书贯穿了“简明实用、选材新颖、特色鲜明、通俗易懂”的主导思想。不仅对于不同分析仪器的基本知识和基本方法扼要介绍，也重点对不同类型、用途分析仪器的使用方法、维护要点、故障处理与校正等作了较为详尽的介绍，为广大分析工作者提供了一套实用、便捷的案头书。

这套丛书的所有执笔者皆为长期从事仪器分析或分析仪器实际工作的专家学者，也有在第一线工作的年轻人。他们欲通过这套丛书把自己的经验与大家分享，因此当作者提出请我为《分析仪器使用与维护丛书》做序时便欣然应允。我真切地希望广大分析工作者可以通过这套书能更好地掌握和利用分析仪器，为各领域科研与生产，为提高国民经济总体目标服务。

张永刚 2004.10.29

前 言

X 射线光谱分析技术作为直接应用 X 射线的一门分支学科和一种实用分析技术,目前已在地质、冶金、材料、环境、工业等无机分析领域得到了极其广泛的应用,是各种无机材料中主组分分析最重要的首选手段,各种与 X 射线荧光(XRF)光谱相关的分析技术,如同步辐射 XRF、全反射 XRF 光谱技术等,在痕量和超痕量分析中发挥着十分重要的作用。尤其是在无损分析和原位分析方面,X 射线荧光光谱技术具有无可替代的地位。

X 射线荧光光谱分析技术在近几年已取得显著进展,特别是在新型能量探测器研发方面,成就显著。各种商品化仪器也实现了高度集成,通过采用多种高新技术,使得能量色散 X 射线光谱仪的分辨率和适用性都具有了真正的实用价值。微区、原位、形态分析及多维信息获取等是目前的研究热点。在应用领域,活体分析、环境与健康等越来越受到人们的关注。

在过去的若干年中,我国 X 射线荧光光谱分析技术在一些关键技术和数据处理及各种应用领域也取得了令人瞩目的进展,特别是在微束毛细管聚焦透镜研制和化学计量学应用方面,在国际 XRF 界受到普遍尊重和认可。在仪器研发和制造方面,也取得了一些进展,但在大型商品仪器的制造方面,与国际上还存在差距。X 射线光谱技术的发展前景与应用潜力是巨大的。研发高性能、多功能、具有自主知识产权的大型仪器是我们的共同目标,需要国内同仁加倍努力,集体攻关,实现该领域的突破。

本书共分十二章,第一~五章阐述了 X 射线光谱分析的基本原理和光谱仪基本结构,第六~九章介绍定性、定量分析技术和数据处理方法,第十章详细分析并介绍了 X 射线光谱分析中的样品制备技术,并可应用于相关分析技术领域;第十一~十二章介绍了常用 X 射线荧光光谱仪的特性与参数选择及仪器检定、校正与维护基本技巧等。本书第一~九章由国家地质实验测试中心罗立强研究员编写,第十章由国家地质实验测试中心詹秀春研究员编写,第十一~十二章由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所李国会教授级高级工程师编写。

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,在各章最后列出了主要的参考文献,在此一并致以谢意。尽管编写中我们力求准确,但不足之处在所难免,敬请读者批评指正。

编著者

2007 年 6 月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 X 射线荧光光谱的产生及其特点	1
第二节 X 射线荧光分析技术的新应用	1
一、在生物、生命及环境领域中的应用	1
二、在材料及毒性物品监测中的应用	2
第三节 X 射线荧光光谱仪研制进展	2
参考文献	3
第二章 基本原理	4
第一节 特征 X 射线的产生与特性	4
一、特征 X 射线	4
二、特征谱线系	5
三、谱线相对强度	8
四、荧光产额	8
第二节 X 射线吸收	9
一、X 射线衰减	9
二、吸收边	9
三、吸收跃变	10
四、质量衰减系数的计算	10
第三节 X 射线散射	11
一、相干散射	11
二、非相干散射	11
第四节 X 射线荧光光谱分析原理	13
第五节 X 射线衍射分析	13
参考文献	14
第三章 激发源	15
第一节 常规 X 射线光管	15
一、光管结构与工作原理	15
二、连续 X 射线谱	16
三、特征 X 射线谱	16
四、光管特性	17
第二节 液体金属阳极 X 射线光管	18
第三节 冷 X 射线光管	19
第四节 单色与选择激发	19
一、滤光片	19
二、二次靶	20
第五节 同位素源	20

第六节 同步辐射光源与粒子激发	21
第七节 聚束毛细管 X 射线透镜	22
第八节 X 射线激光光源	23
参考文献	24
第四章 探测器	25
第一节 波长色散探测器	25
一、流气式气体正比计数器	25
二、NaI 闪烁计数器	26
三、波长色散探测器的逃逸峰	27
第二节 能量探测器	28
一、能量探测原理	28
二、能量探测器组成与特性	28
三、能量探测器的逃逸峰	30
第三节 新型能量探测器	30
一、Ge 探测器	30
二、Si-PIN 探测器	31
三、Si 漂移探测器 (SDD)	34
四、电耦合阵列探测器 (CDD)	35
五、超导跃变微热量感应器 (TES)	35
六、超导隧道结探测器 (STJ)	36
七、CdZnTe 探测器	37
八、钻石探测器 (CVD-D)	39
九、无定形硅探测器 (A-Si)	40
第四节 各种探测器性能比较	41
一、波长色散与能量色散能力	41
二、探测器分辨率比较	41
三、探测器的选用	42
参考文献	44
第五章 X 荧光光谱仪	47
第一节 波长色散 X 射线荧光光谱仪	47
一、X 射线光管、探测器与光谱仪结构	47
二、分光晶体及分辨率	48
三、脉冲放大器和脉高分析器	48
第二节 能量色散 X 射线荧光光谱仪	50
第三节 同位素源激发 X 射线荧光光谱仪	51
第四节 偏振激发 X 射线荧光光谱仪	52
第五节 全反射 X 射线荧光光谱仪	53
第六节 同步辐射 X 射线荧光光谱仪	55
第七节 聚束毛细管透镜微束 XRF 光谱仪	56
参考文献	57
第六章 定性与定量分析方法	58
第一节 定性分析	58
第二节 定量分析	59

一、获取谱峰净强度	60
二、干扰校正	60
三、浓度计算	61
第三节 数学校正法	62
第四节 实验校正方法	62
一、标准化	62
二、内标法	63
三、标准添加法	64
四、散射线内标法	64
第五节 实验校正实例——散射线校正方法	64
一、散射效应与利用	64
二、滤光片对 Compton 峰和分析谱线的影响	65
三、准直器直径对谱线的影响	67
四、Compton 峰位随滤光片材料的原子序数增加而产生漂移	68
参考文献	69
第七章 基本校正	71
第一节 基本参数法	72
一、理论荧光强度	72
二、相关基本参数计算	75
三、基本参数法	76
第二节 理论校正系数	77
一、基本影响系数	77
二、理论校正系数	81
三、系数变换	84
参考文献	85
第八章 分析误差和统计不确定	87
第一节 分析误差和分布函数	87
一、分析误差	87
二、分布函数	88
第二节 计数统计学	88
第三节 灵敏度、检出限及 XRF 中的误差来源	89
一、灵敏度和检出限	89
二、XRF 中的误差来源	90
第四节 不确定度及不确定度计算	90
一、测量不确定度	90
二、统计不确定度	91
三、误差传递与不确定度	91
四、不确定度计算式	92
五、平均值的 不确定度计算	93
六、统计波动	94
参考文献	94
第九章 XRF 中的化学计量学方法和应用	96
第一节 曲线拟合与遗传算法	96

一、遗传算法	97
二、遗传算法在 XRF 中的应用	97
三、不同拟合方法的比较	98
第二节 基体校正与神经网络	99
一、神经网络的发展与学习规则	100
二、神经网络模型——误差反传学习算法	100
三、神经网络及相关化学计量学方法在 XRF 中的应用	101
第三节 模式识别	102
一、模式识别方法与特性	102
二、支持向量机	103
三、模式识别方法在 XRF 中的应用	103
参考文献	104
第十章 样品制备	107
第一节 制样技术分类	107
第二节 分析制样中的一般问题	109
一、样品的表面状态	109
二、不均匀性效应	110
三、样品粒度与制样压力	110
四、X 射线分析深度与样品厚度	111
五、样品的光化学分解	113
六、其他问题	113
七、试样装入	114
八、污染控制	115
九、测定时须小心的样品	116
第三节 金属样品的制备	116
一、取样	116
二、金属样品的制备方法	117
第四节 粉末样品的制备	118
一、粉末压片法	118
二、玻璃熔片法	121
三、松散粉末法	126
第五节 液体样品	127
一、液体法	128
二、点滴法	129
三、富集法	129
四、固化法	130
第六节 其他类型样品的制备	130
一、塑料样品的制备方法	130
二、放射性样品	131
第七节 微少量、微小样品的制备	131
第八节 低原子序数元素分析的特殊问题	133
第九节 样品制备实例	134
一、全岩分析	134

二、石灰、白云石石灰和铁石灰.....	138
三、石灰石、白云石和菱镁矿.....	139
四、天然石膏及石膏副产品.....	140
五、玻璃砂.....	142
六、水泥.....	144
七、氧化铝.....	145
八、电解液.....	146
九、煤衍生物——沥青.....	147
十、树叶和植物.....	149
参考文献	150
第十一章 X射线荧光光谱仪的特性与参数选择	153
第一节 波长色散型X射线荧光光谱仪的特性与技术进展	153
第二节 X射线高压发生器.....	154
第三节 X射线光管特性与选择使用.....	154
第四节 滤光片、狭缝和准直器.....	156
第五节 晶体适用范围及其选择	157
第六节 2θ 联动装置	161
第七节 测角仪	161
第八节 探测器特性与使用	162
一、闪烁计数器.....	163
二、气体正比计数器.....	163
三、探测器的选择标准.....	165
第九节 脉冲高度分析器	166
第十节 实验参数的选择	169
一、仪器参数的选择.....	169
二、光学参数的选择.....	170
三、探测器与测量参数的选择.....	172
第十一节 能量色散XRF光谱仪的特性和注意事项	173
第十二节 全反射X射线荧光光谱仪特性与设计要点	174
参考文献	175
第十二章 仪器检定、校正与维修	176
第一节 仪器检定	176
一、实验室条件.....	176
二、检验项目及测量方法.....	176
三、技术指标.....	178
第二节 脉冲高度分析器的调整及仪器漂移的标正	179
一、脉冲高度分析器的调整.....	179
二、仪器漂移的校正.....	180
第三节 日常维护	180
一、真空泵油位检查.....	180
二、 P_{10} 气体的更换	181
三、高压漏气检测.....	181
四、密闭冷却水循环系统的检测.....	181

五、检查初级水过滤器.....	182
六、X射线光管的老化.....	182
七、日常检查项目.....	182
第四节 常见故障及维护	182
一、机械问题.....	183
二、X射线高压发生器.....	183
三、真空度不好.....	183
四、探测器的故障.....	184
五、样品室灰尘的清扫.....	184
第五节 仪器选型常用标准与判据	185
一、硬件.....	185
二、软件.....	185
参考文献	188

第一章 绪 论

第一节 X 射线荧光光谱的产生及其特点

X 射线是一种波长较短的电磁辐射,通常是指能量范围在 $0.1\sim 100\text{keV}$ 的光子。当用高能电子照射样品时,入射电子被样品中的电子减速,会产生宽带连续 X 射线谱。如果入射光束为 X 射线,样品中的元素内层电子受其激发,可产生特征 X 射线,称为二次 X 射线,或称为 X 射线荧光 (XRF)。通过分析样品中不同元素产生的荧光 X 射线波长(或能量)和强度,可以获得样品中的元素组成与含量信息,达到定性和定量分析的目的。

自 1895 年伦琴发现 X 射线以来,对 X 射线及相关技术的研究和应用已经过了 100 多年。其中,1910 年发现的特征 X 射线光谱,为建立 X 射线光谱学奠定了基础;20 世纪 50 年代推出的商用 X 射线发射与荧光光谱仪,使得 X 射线光谱学技术进入实用阶段;60 年代发展了能量色散 X 射线光谱仪,促进了 X 射线光谱学仪器研发的迅速发展,并使现场和原位 X 射线光谱分析成为可能。近代则出现了全反射和同步辐射 X 射线荧光光谱仪、粒子激发 X 射线光谱仪、微区 X 射线荧光光谱仪等。根据分辨 X 射线的方式,X 射线光谱仪通常可分为两大类,即波长色散 (WDXRF) 和能量色散 (EDXRF) X 射线荧光光谱仪。

X 射线荧光 (XRF) 分析技术的特点是适合于各类固体样品中主、次、痕量多元素同时测定,检出限约在 $\mu\text{g/g}$ 量级范围内,制样方法简单,现已广泛应用于地质、材料、环境、冶金样品的常规分析。XRF 作为一种无损检测技术,可直接应用于现场、原位及活体分析,在涂层与薄膜分析、安检、珠宝文物、大型器件探伤等原位分析,及核意外、太空探索等一些领域中占有重要地位。

X 射线荧光分析技术的缺点是检出限不够低,不适于分析轻元素,依赖标样,分析液体样品手续比较麻烦。由于电感耦合等离子质谱仪 (ICP-MS) 具有极佳的痕量、超痕量分析能力。因此目前国内外分析实验室一种流行的趋势是同时配备 X 射线荧光光谱仪和电感耦合等离子质谱仪,利用 XRF 分析含量较高的元素,而用 ICP-MS 分析低浓度的元素。

第二节 X 射线荧光分析技术的新应用

一、在生物、生命及环境领域中的应用

人类文明发展到现在,越来越重视人的生存环境和生活质量。开展生命起源、健康与疾病关系的研究,是世界关注的焦点之一。各国政府和科学家都付出了极大的努力进行研究,以达到减少疾病、增强健康的目的。健康、环境和材

料,是目前 XRF 分析技术的主要应用研究领域。

农作物、饮用水、食品与食物链等与人类生命直接相关,而土壤是农作物生长的基础,土壤污染是全球化环境问题之一。大气飘尘、水资源、沉积物等是环境方面的重点研究对象。探索全球气候与环境变化对人类未来发展的影响,正日益受到关注。为了解决这些领域的相关问题,各国科学家正不懈努力,探索着各种可能的途径,其中,XRF 技术已成功应用于环境、食物链、动植物、农产品、人体组织细胞及器官、生物医学材料、组织细胞、医学试剂、动植物器官、代谢产物中的无机元素测定。

目前 XRF 分析专家们已普遍走出了单纯进行分析测试研究的范畴,广泛开展了分析数据与所包含信息的相关性研究,试图揭示出分析结果与疾病及环境变化等的内在联系,为疾病诊断与预防、环境预测与治理等提供科学依据。

核技术在医学研究与应用中占有重要地位,当应用于与人类生命直接相关的医疗领域时,一方面它可用于治疗和诊断,另一方面也可能损伤健康的细胞,因此放射剂量学研究在国际上也收到了广泛重视。核技术应用与核材料安全由于与人类生存环境密切相关,目前更是引人注目。

二、在材料及毒性物品监测中的应用

在人们的日常生活中,许多材料都含有浓度不等的重金属元素,例如铅、铬、汞等。这些元素对人体有毒有害,其含量如超出允许范围,会极大损害人的健康,包括人的行为能力和智力水平。因此,欧盟针对塑料产品等的新标准已经生效,对有毒有害元素含量有了更为严格的限制。由于我国每年有大量塑材出口,这一标准的实施对我国原材料生产和出口有着极大的影响。而 XRF 技术则特别适合于用来监控相关材料中的有毒有害元素的含量,该技术已广泛应用于实际生产质量控制。

此外,XRF 在无损检测方面,具有其他分析技术无法比拟的优点,利用 X 射线扫描方法探测材料表层下面的缺陷是 X 射线无损检测技术的一个重要应用领域。

第三节 X 射线荧光光谱仪研制进展

在仪器研发方面,微区 XRF 分析光谱仪和新型能量探测器的研制发展很快,并表现出了极大的实用潜力。

首先,X 射线能量探测器技术目前已取得显著进展,甚至是突破,并带来了能量色散 X 射线光谱仪的迅速发展。超导隧道节和微热量计的分辨率已达到或超过波长色散 X 射线光谱仪的分辨率,Si-PIN 和硅漂移探测器(SDD)、电耦合阵列探测器(CCD)及四叶花瓣型(低能量 Ge)新型探测器等已实现了商品化,不仅可获得理想的分辨率,还可获得高计数率。目前这一领域的研究受到了广泛关注。

其次,X 射线毛细管聚焦技术目前在国际 X 射线荧光分析领域中已从研发走向实用。由于聚束毛细管 XRF 技术可提供无损、原位、微区分析数据和多维信息,在材料科学的研究与检测技术中具有无可替代的作用,例如硅晶片的无损

检测等。目前国内在聚束毛细管研究方面, 与国际同步发展, 产品获得国际同行认可, 是国内具有发展优势的一个研究领域。

X 射线光谱仪除常规波长色散 X 射线光谱仪外, 能量色散 X 射线光谱仪在最近若干年已取得了长足进步, 随着探测器技术的显著进步和各种原位和现场分析的现实需求, 能量色散 X 射线光谱仪的实用价值越来越大, 其地位也日益重要。

总体来看, X 射线光谱分析领域的发展特点主要表现在三方面: 一是研究重点多已转至仪器与技术革新, 如新型探测器和聚束毛细管光源的研究; 二是特别关注分析技术的实际应用和可能揭示的因果关系, 如关于生命科学及全球环境变化的相关性研究等; 三是根据现时严峻的全球反恐形势和核分析技术无损检测的特点, 大力开展了爆炸物、毒品等危险物品的分析识别技术研究。而单纯进行分析方法的研究已经较少, 这对于我们选择今后的研究方向是值得借鉴的。

参 考 文 献

- 1 Longoni A, Fiorini C, Guazzoni C, et al. A novel high-resolution XRF spectrometer for elemental mapping based on a monolithic array of silicon drift detectors and on a polycapillary X-ray lens. *X-Ray Spectrometry*, 2005, 34: 439~445
- 2 Tianxi Sun, Xunliang Ding. Determination of the properties of a polycapillary X-ray lens. *X-Ray Spectrometry*, 2006, 35: 120~124
- 3 Eggert T, Boslau O, Goldstrass P, Kemmer. J. Silicon drift detectors with enlarged sensitive areas. *X-Ray Spectrometry*, 2004, 33: 246~252
- 4 Samek L, Ostachowicz B, Worobiec A, et al. Speciation of selected metals in aerosol samples by TXRF after sequential leaching. *X-Ray Spectrometry*, 2006, 35: 226~231
- 5 Liqiang Luo. Chemometrics and its applications to X-ray spectrometry. *X-Ray Spectrometry*, 2006, 35: 215~225
- 6 Liqiang Luo, Chettle D R, Nie H, et al. Curve fitting using a genetic algorithm for the X-ray fluorescence measurement of lead in bone. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2006, 269 (2): 325~329
- 7 Braun T. Proceedings of the eighth international conference on nuclear analytical methods in the life sciences(NAMLS 8), *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2006, 269 (2): 241~516; 269 (3): 517~788; 270 (1): 1~276

第二章 基本原理

X射线是一种波长较短的电磁辐射，通常是指能量范围在 $0.1 \sim 100 \text{keV}$ 的光子。X射线与物质的相互作用主要有荧光、吸收和散射三种。X射线荧光是由物质中的组成元素产生的特征辐射，通过测量和分析样品产生的 X 射线荧光，即可获知样品中的元素组成，得到物质成分的定性和定量信息。

第一节 特征 X 射线的产生与特性

当用高能电子束照射样品时，入射高能电子被样品中的电子减速，这种带电粒子的负的加速度会产生宽带的连续 X 射线谱，简称为连续谱或韧致辐射。

另一方面，化学元素受到高能光子或粒子的照射，如内层电子被激发，则当外层电子跃迁时，就会放射出特征 X 射线。特征 X 射线是一种分离的不连续谱。如果激发光源为 X 射线，则受激产生的 X 射线称为二次 X 射线或 X 射线荧光。

一、特征 X 射线

图 2-1 显示了特征 X 射线产生的过程。当入射 X 射线撞击原子中的电子时，如光子能量大于原子中的电子束缚能，电子就会被击出。这一相互作用过程被称为光电效应，被打出的电子称为光电子。通过研究光电子或光电效应可以获得关于原子结构和成键状态的信息。在这一过程中，如入射光束的能量大得足以击出原子中的内层电子，就会在原子的内壳层产生空穴，这时的原子处于非稳态，外层电子会从高能轨道跃迁到低能轨道来充填轨道空穴，多余的能量就会以 X 射线的形式释放，原子恢复到稳态。如果空穴在 K、L、M 壳层产生，就会相应产

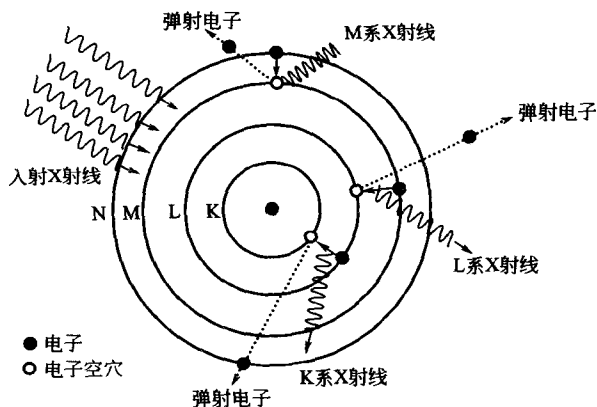


图 2-1 特征 X 射线的产生过程

生 K、L、M 系 X 射线。

光电子出射时有可能再次激发出原子中的其他电子，产生新的光电子。再次生成的光电子被称为俄歇电子，这一过程被称之为俄歇效应，如图 2-2 所示。

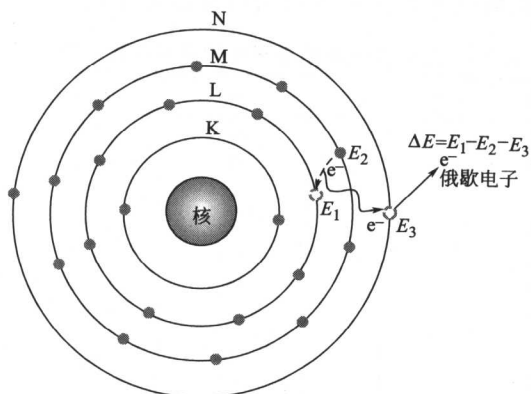


图 2-2 俄歇电子与俄歇效应

一元素受激发后辐射出的 X 射线光子的能量等于受激原子中过渡电子在初始能态和最终能态的能量差别，即发射的 X 射线光子能量与该特定元素的电子能态差成正比，即遵守能量方程：

$$E = h\nu \quad (2-1)$$

式中， E 为光子能量； ν 为射线频率； h 为普朗克常数。与波长的关系为：

$$E(\text{keV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1.2398}{\lambda} (\text{nm}) \quad (2-2)$$

受激元素辐射出的能量与该特定元素的轨道能级差直接相关，与原子序数的二次幂成正比：

$$\frac{1}{\lambda} = \nu = k(Z - \sigma)^2 \quad (2-3)$$

此即 Moseley 定律。式中， k 、 σ 均为特性常数，随 K、L、M、N 等谱系而定。

X 射线荧光是来源于样品组成的特征辐射，通过测定和分析 X 射线的能量或波长，即可获知其为何种元素，故可用来识别物质组成，定量分析物质中的元素含量。

二、特征谱线系

对于一给定元素，原子的初始和最终状态是由电子的量子数的不同结合方式所决定的。产生的特征谱线必须遵守一定的跃迁选择定则。

1. 电子组态

电子在原子轨道中的运动遵守量子理论，分别由主量子数 n (1, 2, 3, ...)、角量子数 l (0, 1, ..., $n-1$)、磁量子数 m (1, 0, -1) 和自旋量子数 m_s ($\pm 1/2$) 决定。四种量子数的结合原则必须符合泡利原理，即任一给定电子组态不能存在一个以上的电子，也即每四个量子数的结合对于一个电子而言是唯一的。