



X

梁
钰
编著

射线荧光光谱

分析基础

内 容 简 介

本书是一本介绍 X 射线荧光光谱分析基础知识的书,阐述了 X 射线光谱分析的物理基础;波长色散型 X 射线荧光光谱仪的基本结构、部件工作原理;定性、半定量、定量、薄膜、镀层分析的相关理论、分析方法、干扰因素和校正方法以及各类分析样品的制样技术。本书还介绍了 X 射线荧光分析领域国内外近年的一些新进展,其中包括能量色散 X 射线荧光分析、全反射 X 射线荧光分析、同步辐射 X 射线荧光分析、微束 X 射线荧光分析及质子激发 X 射线分析等的原理、仪器和应用。书后附有常用的物理常数、参数及应用实例。

本书可做从事 X 射线荧光光谱分析人员的入门教材,也可为分析化学领域的科研人员、分析人员和大专院校学生提供有益的参考。

图书在版编目(CIP)数据

X 射线荧光光谱分析基础/梁钰编著. —北京: 科学出版社, 2007.

ISBN 978-7-03-019865-5

I. X… II. 梁… III. X 射线荧光光谱法—光谱分析
IV. 0657.34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 135714 号

责任编辑: 谭宏宇 / 责任校对: 连秉亮
责任印制: 刘 学 / 封面设计: 一 明

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

南京展望文化发展有限公司排版

江苏省句容市排印厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007 年 9 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2007 年 9 月第一次印刷 印张: 17 1/2

印数: 1—2 500 字数: 340 000

定价: 32.00 元

前言

PREFACE

X射线荧光光谱分析,作为一种重要的分析手段,目前已广泛应用于材料分析的各个领域。

由于X射线荧光光谱分析的高精度、高灵敏度、准确性和自动快速等优点,它不仅已成为冶金、水泥、石化、半导体等生产现场质量控制和质量管理必不可少的工具,并且对新材料的研制开发,物矿资源的勘探利用,以及环境保护、医药卫生、文物鉴定等领域起着举足轻重的作用。

本书共有六章,分别介绍了X射线荧光光谱分析的基本原理,分析基础,波长色散X射线荧光光谱仪的基本结构、部件的工作原理,定性、半定量、定量分析方法和制样技术等。在最后的章节,除了重点阐述了能量色散X射线荧光分析,还介绍了X射线荧光分析近年的一些新进展,其中有全反射X射线荧光分析、同步辐射X射线荧光分析、微束X射线荧光分析及质子激发X射线分析等的一些基本理论、设备和应用。书后还附有各种常用的物理常数、参数及应用实例。

由于本书是一本X射线荧光光谱分析的基础书,所以编写内容力求简明扼要,文字通俗易懂,并辅以图表说明,以利于初学者尽快理解、掌握此门科学技术。希望本书的出版既可成为从事X射线荧光光谱分析人员的入门教材,也可作为分析化学的科教工作者提供有益的参考。

本书的编写得到了河野久征博士、片岗由行先生、吴为民先生的大力支持,吉昂研究员、陶光仪研究员在本书的撰写过程提出了宝贵、积极的意见,在此表示由衷的感谢。

目 录

CONTENTS

前言

第一章 X射线荧光光谱原理	1
1.1 概述	1
1.2 X射线和X射线光谱	3
1.2.1 X射线的特征	3
1.2.2 X射线光谱	5
1.2.3 X射线和物质的作用	9
1.3 特征荧光X射线	10
1.4 X射线的吸收和散射	16
1.4.1 X射线的吸收	17
1.4.2 X射线的散射	19
1.5 X射线的分光	21
1.6 X射线荧光光谱分析的特点和应用	22
1.6.1 特点	22
1.6.2 应用	23
第二章 波长色散X射线荧光光谱仪	25
2.1 仪器的组成	26
2.2 荧光X射线的激发	26
2.2.1 X射线高压发生器	27
2.2.2 X射线管	27
2.2.3 热交换器	30
2.2.4 一次X射线滤光片	31
2.2.5 X射线光路	32
2.3 荧光X射线的分光	33

2.3.1 限制光栏	33
2.3.2 衰减器	33
2.3.3 准直器	34
2.3.4 分光晶体	35
2.4 荧光 X 射线的探测和脉冲高度分析	42
2.4.1 正比计数器	43
2.4.2 闪烁计数器	45
2.4.3 脉冲高度分布和脉冲高度分析器	46
2.4.4 2θ 联动机构	49
2.4.5 流气型正比计数器芯线污染和清洁	50
2.4.6 气体密度稳定器	51
2.5 测角仪	51
2.6 固定道背景自动扣除装置	53
第三章 定性分析和半定量分析	55
3.1 定性分析	55
3.1.1 定性分析方法的建立	56
3.1.2 定性分析谱图解析	57
3.1.3 谱峰分解	62
3.1.4 背景计算和扣除	63
3.2 半定量分析	63
3.2.1 半定量分析的一般情况	63
3.2.2 光电子基本参数法	66
3.2.3 散射线基本参数法	66
3.3 元素分布分析	69
3.3.1 $r-\theta$ 样品台	70
3.3.2 元素分布分析	70
3.3.3 微小区域分布分析	70
第四章 定量分析	72
4.1 概述	72
4.2 定量分析中的基体效应	74
4.2.1 吸收效应	74

4.2.2 增强效应	75
4.3 基体效应的数学校正	77
4.3.1 经验系数法	77
4.3.2 基本参数法	81
4.3.3 理论影响系数法	83
4.4 实验校正法	85
4.4.1 内标法	85
4.4.2 标准加入法(增量法)	90
4.4.3 稀释法	91
4.5 定量分析的谱线干扰和校正	92
4.5.1 定量分析的谱线干扰	92
4.5.2 谱线干扰的消除和校正	94
4.6 定量分析步骤	97
4.6.1 定量分析测定条件选择	97
4.6.2 定量分析流程	100
4.7 定量分析误差	101
4.7.1 误差的种类	101
4.7.2 统计误差的处理	101
4.7.3 精密度和准确度	102
4.7.4 死时间和计数的漏计	104
4.7.5 灵敏度 检测限 测定下限	105
4.8 定量分析管理	106
4.8.1 X射线强度的标准化	106
4.8.2 分析管理	109
4.9 薄膜和多层膜分析	109
4.9.1 薄膜X射线荧光光谱分析的一般概念	110
4.9.2 多层薄膜的基本参数法	114
4.9.3 薄膜分析的应用	116
第五章 取样、制样和样品保管	120
5.1 X射线荧光分析样品误差的类型	120
5.2 样品制备的一般方法	120
5.3 金属样品的取样和制样	122

5.3.1 金属样品的取样	122
5.3.2 金属样品的表面处理	126
5.4 粉末样品的取样和制样	128
5.4.1 粉末样品的主要误差来源	128
5.4.2 取样	130
5.4.3 压片法	130
5.4.4 特殊粉末制样法	134
5.5 熔融制样法	136
5.5.1 玻璃熔片法	136
5.5.2 熔融条件的选择	137
5.5.3 熔融过程和注意事项	141
5.6 液体样品的取样和制样	144
5.6.1 直接溶液法	144
5.6.2 纸上点滴法	146
5.6.3 分离富集法	148
5.7 特殊样品制样法	150
5.8 样品的保存	151
5.8.1 金属样品的保存	151
5.8.2 粉末样品的保存	152
第六章 能量色散及其他 X 射线荧光光谱分析方法	153
6.1 能量色散 X 射线荧光光谱分析	153
6.1.1 概述	153
6.1.2 能量色散 X 射线荧光光谱仪	154
6.1.3 应用	163
6.2 全反射 X 射线荧光光谱分析	164
6.2.1 概述	164
6.2.2 全反射 X 射线荧光光谱仪	166
6.2.3 应用	168
6.3 同步辐射 X 射线荧光光谱分析	170
6.3.1 概述	170
6.3.2 同步辐射源	171
6.3.3 应用	172

6.4 微束 X 射线荧光光谱分析	174
6.4.1 概述	174
6.4.2 微束 X 射线荧光光谱仪	174
6.4.3 应用	175
6.5 质子激发 X 射线分析	176
6.5.1 概述	176
6.5.2 质子激发 X 射线分析装置	177
6.5.3 应用	177
参考文献	179
附录 1 物理和化学基本常数	183
附录 2 元素及化合物密度	184
附录 3 吸收限波长和临界激发能量	189
附录 4 特征 X 射线波长和能量	193
附录 5 K 壳层荧光产额 ω_k	207
附录 6 K 系伴线波长($\text{\AA}$)	208
附录 7 K 系线辐射跃迁几率	210
附录 8 干扰谱线表	212
附录 9(a) 质量吸收系数(μ/ρ : cm^2/g)	219
附录 9(b) 质量吸收系数($M\alpha$ 、 $M\beta$ 线)	247
附录 10 熔融制样烧失量校正方法和实例	255

第一章

X 射线荧光光谱原理

常用的化学元素分析方法有湿法化学分析和仪器分析。仪器分析通常包括原子发射光谱法、原子吸收光谱法、质谱法、X 射线荧光光谱法等。X 射线荧光光谱分析是目前材料化学元素分析方法中发展最快、应用领域最广、最常用的分析方法之一,并在常规生产中很大程度上取代了传统的湿法化学分析。

X 射线荧光光谱分析(X-ray fluorescence analysis, XRFA)是一种非破坏性的仪器分析方法。它是由 X 射线管发出的一次 X 射线激发样品,使样品所含元素辐射特征荧光 X 射线,也就是二次 X 射线,根据谱线的波长和强度对被测样品中元素进行定性和定量分析。X 射线荧光光谱法也被称为 X 射线二次发射光谱法。

1.1 概 述

1895 年德国巴伐利亚州维尔茨堡大学的伦琴教授(W. C. Röntgen)在实验室里发现了一种新的辐射,这是一种能透过人的骨组织,又能使照相底片感光,穿透力极强的射线。由于不清楚这种射线的本质,于是用“X”这个数学上表示未知数的符号来命名它,这就是 X 射线,也被称为伦琴射线。由于发现了 X 射线,又在 X 射线的性质方面进行了卓有成就的研究,伦琴在 1901 年成为第一位诺贝尔物理学奖的获得者,在 1927 年前又有五位科学家在 X 射线学领域继伦琴后获此殊荣。

X 射线光谱和 X 射线荧光光谱分析的方法是经过几代科学家和实验人员的努力才发展至今日在学科理论和实验技术上的日趋完善和成熟。以下是 X 射线光谱分析发展的大事记。

1895 年 伦琴发现 X 射线。

1908 年 巴克拉(C. G. Barkla)和沙特拉(Sadler)发现物质受 X 射线辐照后会发射出和物质中组成元素相关的谱线并把它称作为标识辐射,也就是所谓的特征谱线。

1912 年 劳厄(M. V. Laue)证实 X 射线在晶体中的衍射。结合 1906 年巴克拉发现的 X 射线偏振特性确认了 X 射线的波动性本质;布拉格等发现的电离特性证明 X 射线的粒子性;共同归纳了 X 射线是一种电磁波,具有波粒二象性。

1913 年 布拉格(W. L. Bragg, W. H. Bragg)父子根据 X 射线选择性衍射的特点,建立了简单实用的布拉格定律。

1913 年 莫塞莱(Moseley)研究了各种元素的特征光谱,发现元素的特征谱线波长倒数的平方根与该元素原子序数成正比,这就是有名的莫塞莱定律,它奠定了 X 射线光谱分析的基础。

1922 年 哈丁(A. Hadding)第一次把 X 射线光谱法用于矿物的元素分析。

1923 年 科斯特(D. Coster)和赫维西(G. Von. Hevesy)在锆英石中发现第 72 号元素铪,这是用 X 射线光谱辨认出的第一个元素。

1926 年 格洛克尔(R. Glocker)使用不同于原来的原级 X 射线光谱法,应用二次发射进行定量分析。

1928 年 盖革(H. Geiger)和密勒(Müller)首次提出用充气计数管代替照相干板法来进行 X 射线的测量。

1948 年 弗里德曼(H. Friedman)和伯克斯(L. S. Birks)研制出第一台商品 X 射线荧光光谱仪。

1966 年 勃劳曼(Browman)等将放射性同位素源和 Si(Li)探测器结合使用。

1969 年 伯克斯(Birks)等研制出第一台能量色散 X 射线荧光光谱仪。

1970 年 约翰逊(Johansson)报道了几个 MeV 能量质子轰击样品引起元素特征谱线。

1971 年 Yoneda 和 Horiuchi 首次报道将全反射技术应用在少量样品的痕量分析上。

1974 年 Y. Dzubag 首先把偏振技术应用于能量色散 X 射线荧光分析。

以后的几十年里,随着现代科学技术的发展,尤其是电子技术、真空技术、光学技术、计算机技术的发展,在各国科学家和从事 X 射线荧光光谱分析领域研究的几代人的努力下,X 射线荧光光谱分析技术和分析仪器都得到了很大的发展。

我国的 X 射线光谱分析起步于 20 世纪 50 年代末,中国科学院长春应用化学研究所等单位先后从前苏联引进原级 X 射线光谱仪,60 年代初,李安模、马光祖等人着手进行我国第一台原级 X 射线谱仪的研制。以后国内相关研究院所从欧洲和日本等国家和地区引进商品 X 射线荧光光谱仪,并进行了大量的应用研究和技

术开发工作,陈远盘等我国老一代的科研人员从早期的主要进行难分离元素如铈、钽、锆、铅、铀、钍等的分析,开始对该领域从理论到应用更全面的研究和实践。

20 世纪 80 年代是我国 X 射线荧光光谱分析研究非常活跃并取得长足进步的年代,除了对理论的探究,在轻元素分析、基体校正软件的开发、和国外的交流等各方面也取得了很大的成绩,最重要的是涌现了一支至今还活跃在此领域的专家和骨干科研及应用队伍,为 X 射线荧光分析技术在我国普及、提高和后继人员的培养作出了极大的贡献。

这些年来,除了在全国范围内的各种形式的学术报告会、研讨会、学习班、技术交流现场会、仪器推介会等外,自 1982 年由谢忠信等编著的我国第一本 X 射线光谱分析书籍《X 射线光谱分析》至今,我国出版的关于 X 射线荧光光谱分析的书籍包括译著已有二十多种,广受读者和仪器用户的欢迎。

现在,X 射线荧光光谱分析的应用十分广泛,已成为各种材料的主、次量和痕量组分高精度、高自动化的分析技术,尤其在企业生产质量控制和质量管理方面成为不可缺少的工具。X 射线荧光分析在地质、矿探、钢铁、生物科学、生命科学、环境科学、电子、微电子、考古、博物、艺术等领域得到了广泛的应用。除了波长色散荧光分析,能量色散、全反射荧光分析,偏振激发、同步辐射激发、微束 X 射线、质子激发、质子探针等也在我国得到了广泛的重视,在这些方面的研发和应用工作正紧紧和世界先进水平同步进行。

1.2 X 射线和 X 射线光谱

1.2.1 X 射线的特征

1. X 射线波长

和可见光一样,X 射线也是一种电磁辐射,但它的波长比可见光短得多。X 射线介于紫外线和 γ 射线之间,并在短波端和 γ 射线重叠,在长波端逼近远紫外辐射。如图 1-1 所示,X 射线的波长范围约在 $0.005 \sim 10 \text{ nm}$ ^① 和物质的基本单元原子直径处于相当的数量级。波长较短的 X 射线称为硬 X 射线,波长较长的称为软 X 射线。

X 射线荧光光谱分析常用波长约在 $0.01 \sim 2 \text{ nm}$ 左右。轻元素(低原子序数元素)和超轻元素(超低原子序数元素)的波长较长。一些超轻元素的 $K\alpha$ 线波长: ${}_4\text{Be}$ 为 11.3 nm , ${}_5\text{B}$ 为 6.76 nm , ${}_6\text{C}$ 为 4.47 nm , ${}_7\text{N}$ 为 3.16 nm , ${}_8\text{O}$ 为 2.37 nm , ${}_9\text{F}$ 为 1.83 nm ,等等。

^① $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$, $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}$ 。

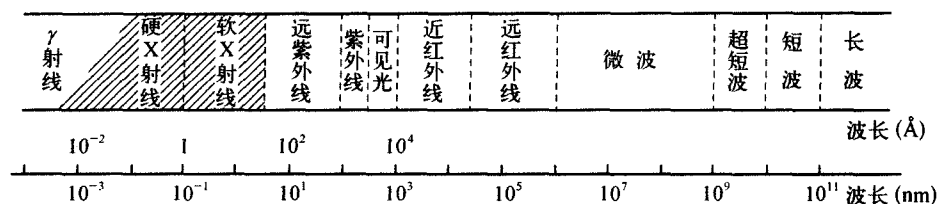


图 1-1 电磁波谱图

X 射线作为电磁波,具有波动和粒子二象性。它的波动性表现为 X 射线是随时间变化的、以一定几何方式振荡的电场,具有表示场强的波峰和波谷,以一定的频率和距离(波长)在真空中沿直线方向传播,传播速度等于光速。除了速度还表现出反射、衍射和相干散射等特性。

而 X 射线的粒子性可看成它是由大量以光速运动,具有确定能量的粒子流——X 射线光(量)子;具体体现在它的动能、光电吸收、非相干散射、气体电离、闪烁现象等,X 射线光子具有可计数性。

X 射线的波动性和粒子性是共存的,常以 X 射线的波动性来解释 X 射线的传播;以 X 射线的粒子性来分析 X 射线和物质相互作用时产生的种种现象。

下面概括了 X 射线的物理特性,它们大多和 X 射线荧光光谱分析的发展尤其是 X 射线荧光光谱仪的设计理念有着直接的关系。

2. X 射线特性

1) 感光作用 X 射线能使照相底片感光变黑,此特性被用在常见的照相术和医学 X 光片。

2) 电离作用 X 射线能电离气体,利用它电离某些惰性气体(例如 Ar、He、Kr 等)设计出充气型正比计数器类型的 X 射线探测器。

3) 荧光作用 X 射线照射 NaI、ZnS 等物质产生接近可见光荧光(X 射线的闪烁现象),探测 X 射线强度的闪烁计数器就是利用该原理进行设计的。

4) 衍射现象 X 射线通过晶体时发生衍射,可以利用分光晶体作为单色器对 X 射线进行衍射分光,把不同波长的谱线分开,然后分别进行探测。

5) 折射率接近 1 X 射线通过不同介质时几乎不折射,基本仍是直线传播。所以,X 射线不能像可见光那样利用折射现象对 X 射线聚焦。

6) 穿透能力强 X 射线能透过许多材料,如木材、玻璃、某些金属、不同密度的生物组织,所以能用于金属材料的探伤和医疗中拍摄透射生物器官的 X 光片等。

7) 不受电场和磁场的影响 在电磁场中不发生偏转。

3. X 射线能量

X 射线光子能量 E 和波长 λ 之间的关系见式(1-1),此公式可视为波、粒二

象性的统一：

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (1-1)$$

其中, h 为普朗克(Plank)常数, $6.626\ 18 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ (焦耳·秒); ν 为 X 射线光子频率, 单位为 Hz (赫兹); c 为光速, 为常数, $3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (米·秒⁻¹)。 λ 为波长, 单位为 nm。

简化后

$$E = \frac{1.239\ 8}{\lambda} \quad \text{或} \quad E \simeq \frac{1.24}{\lambda} \quad (1-2)$$

能量 E 的单位为 keV (千电子伏特)。

4. X 射线强度

物理学上 X 射线强度是指平行的 X 射线光束单位时间 s (秒) 通过和它垂直的单位面积 cm^2 (厘米²) X 射线的总能量, 以 $\text{eg} \cdot \text{s}^{-1}$ (尔格·秒⁻¹) 表示。

在 X 射线荧光光谱分析中, 是以单位时间通过探测器窗口的人射 X 射线光子数即计数率来表示。

荧光 X 射线分析中, X 射线强度单位为计数率 cps (counts per second) 或 kcps (kilo counts per second), 是指每秒计数或每秒千计数。

X 射线强度所用的符号通常为 I (Intensity), I_i 是指 i 元素的强度。

1.2.2 X 射线光谱

1. X 射线的产生

当高速运动的电子或带电粒子 (如质子、 α 粒子等) 轰击物质时其运动受阻, 和物质发生能量交换, 电子的一部分动能转变成为 X 射线光子辐射能, 以 X 射线形式辐射出来。

图 1-2 表示 X 射线如何产生, 也是 X 射线荧光光谱分析常用的 X 射线管的工作示意图。

真空条件下, 在阳极靶和阴极灯丝之间加上一高电压, 阴极灯丝在管电流的作用下, 发射出大量加速电子, 轰击靶面, 产生 X 射线。

从 X 射线管辐射的一次 X 射线 (也被称作初级 X 射线, 原级 X 射线) 是由两种本

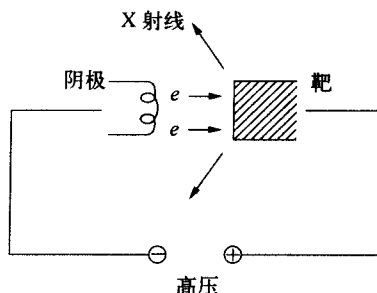


图 1-2 X 射线的产生

质完全不同的 X 射线组成。一种为连续谱线,就是强度随波长连续分布的多色 X 射线谱。另一种是特征谱线,它是叠加在连续谱上,具有阳极靶元素特征的单色(线状)X 射线谱。

图 1-3 为 45 kV 电压下铑(Rh)靶 X 射线管辐射的 X 射线光谱图,其中包括有连续谱线和阳极靶材 Rh 的 K 系和 L 系的特征谱线。这两种光谱产生的机制、规律、特点和在 X 射线荧光光谱分析中的作用有所不同。

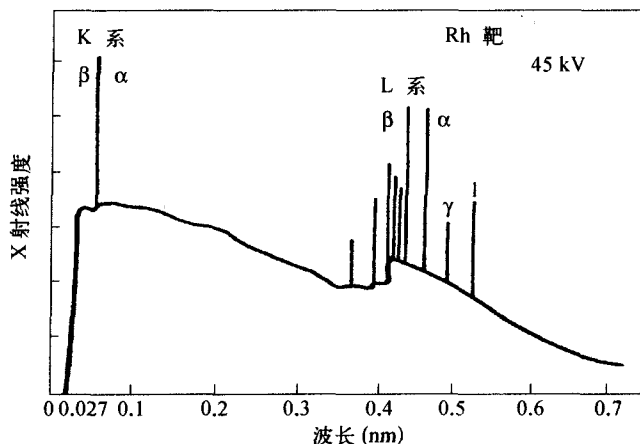


图 1-3 Rh 靶 X 射线谱

2. 连续光谱

连续光谱(continuous radiation)又名白色 X 射线或韧致辐射(white X-ray or bremsstrahlung radiation),它是由某个最短波长为起端包括强度随波长连续变化的谱线组成。

(1) 连续光谱的产生

在一定的电压下,阴极发射的加速电子具有一定的动能,当电子轰击阳极靶时,电子穿过靶材元素原子核的库仑场(Coulomb field)时失去能量而减速,电子减少的能量(ΔE)转化成发射的 X 射线光子能量($h\nu$), $\Delta E = h\nu$ 。大量电子轰击阳极靶时,由于瞬间轰击时间不同,穿透靶的深度不同,损失的能量也不同,如果电子将全部能量释放,形成的 X 射线光子能量最大,波长最短,为连续谱的短波限($\lambda_{\min}$);而有的电子经过多次碰撞逐步释放能量,电子释放的能量转化成不同能量的 X 射线波谱,形成了大于短波限的不同波长的 X 射线谱带。图 1-3 下部为 Rh 靶的连续光谱。

对于最短波长,电子的动能等于 X 射线光子能量:

$$\frac{mv^2}{2} = eV = h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\min}} \quad (1-3)$$

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV} \quad (1-4)$$

由于 $e = 4.80 \times 10^{-10}$ 静电单位, 1 电压静电单位 $= 300 \times 10^{-3} \text{ kV}$, 代入式 (1-4), 即

$$\lambda_{\min} = \frac{1.24}{V} (\text{nm}) \quad (1-5)$$

该式为 $\lambda_{\min}$ 和加速电压的关系, 式中电势 V 的单位为 kV 。

(2) 连续光谱的特点

1) 谱线强度随波长变化。

2) 谱线强度分布取决于 X 射线管电压 V , 管电流 i 和靶元素原子序数 Z 。

$$I \propto iV^2Z \quad (1-6)$$

由于初级 X 射线强度会影响分析灵敏度, 为了得到较高的强度, 除了提高管压和管流, 有时采用重金属元素作靶材也是一个途径。

3) 最短波长 $\lambda_{\min}$ 取决于 V , 和 i, Z 无关, 随着管电压升高, $\lambda_{\min}$ 朝短波方向移动。

4) 连续光谱最大强度所对应的波长大约为短波限的 1.5 倍左右, 其微小的差别和所施加的电压、电压的波形及靶材的原子序数有关。

$$\lambda_{\max} = 1.5\lambda_{\min} \quad (1-7)$$

5) 连续谱线的强度空间分布存在偏振, 这种强度分布的各向异性特点只和管电压、波长变化有关, 与靶材原子序数无关。

图 1-4 为连续谱线的强度和 X 射线管电压、管电流及靶材原子序数的关系。

其中: (a) 管压、靶材确定时, 强度 $I \propto$ 管流。

(b) 管流、靶材确定时, 强度 $I \propto (\text{管压})^2$ 。

(c) 管压、管流确定时, 强度 $I \propto$ 靶材原子序数。

(3) 连续谱线在分析上的意义

1) 在以 X 射线管激发时, 连续光谱是样品的主要激发源。由于它的强度连续分布, 能量也连续分布, 所以对周期表不同元素不同谱线的激发有普遍的适用性。

2) 连续光谱激发样品时部分被散射, 连续光谱的散射线是构成背景的主要来源, 会影响分析元素的检测限, 尤其对痕量元素, 故在建立定量分析条件时必须注意。

3) 散射线构成的背景可以用来拟定定量分析方法。例如: 散射线内标法就

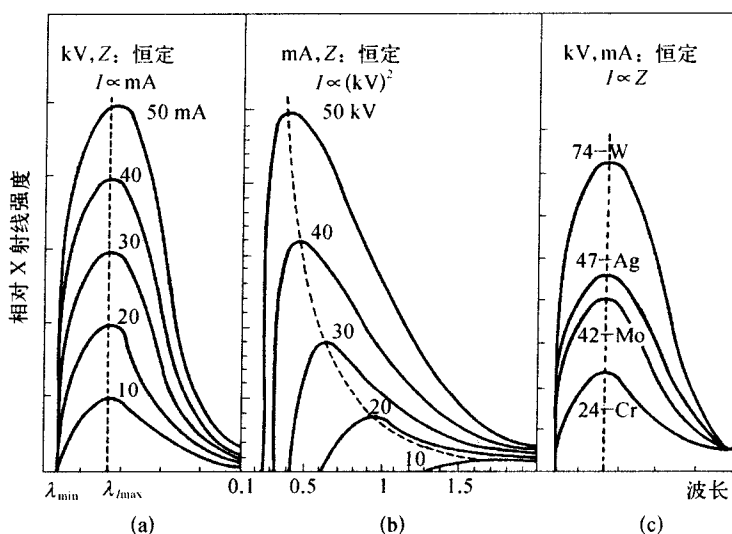


图 1-4 连续 X 射线谱分布

是利用散射线作内标线的一种定量方法,该方法在定量分析章节中会详细叙述。

3. 特征谱线

特征谱线(characteristic radiation)又名标识谱,是单色 X 射线。它是若干波长一定而强度较大的 X 射线线谱,特征 X 射线体现了靶材的特征,和靶材元素的原子结构及原子内层电子跃迁过程有关,是样品的又一激发源。

(1) 特征谱线产生

当 X 射线管电压达到一定高度,高速运动的电子具有足够的能量可以激发靶元素原子内层的电子时,就会产生反映靶元素原子结构特征的谱线,即特征谱线。也就是图 1-3 中叠加在连续谱线上 λ 为 0.06 nm 左右和 λ 为 0.5 nm 左右的线谱,它们是靶元素 Rh 的 K 系和 L 系的特征谱线。作为特征谱线,它的产生机制及特点和特征荧光 X 射线相似,将在后面详细叙述。

(2) 莫塞莱定律

莫塞莱研究了几十种阳极靶的 K 系和 L 系特征谱线得出特征谱线波长 λ 和原子序数 Z 的关系:

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = k \cdot (Z - \sigma) \quad (1-8)$$

式中, k, σ 均为常数,其中 k 随线系不同而不同, σ 为屏蔽常数。

式(1-8)表示元素特征谱线的波长倒数的平方根和原子序数成正比。由于不同元素具有不同的原子结构,相对同一线系的特征谱线,由于能量不同,波长

也不同。图 1-5^[1]为莫塞莱定律所表达的原子序数和波长的关系图。

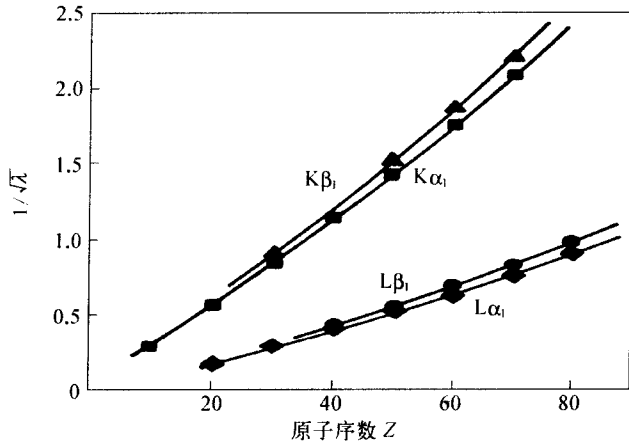


图 1-5 莫塞莱定律对 K 系和 L 线系谱线的图示

莫塞莱定律很好地揭示了周期表上各元素之间的内在联系,提供了辨别不同元素的判据。利用这种关系,根据物质所辐射的特征谱线的波长 λ ,就可以知道原子序数为 Z 的元素存在,即可对物质进行定性;根据元素特征谱线强度的大小可进一步设法对物质中存在元素的含量进行确定,也就是定量分析。莫塞莱定律奠定了 X 射线光谱分析的基础。

1.2.3 X 射线和物质的作用

从 X 射线管发出的波长为 λ 、强度为 I_0 的一次 X 射线,通过厚度为 t 的物质(样品),入射 X 射线和物质的相互作用,表现出如图 1-6 所示的各种现象:一部分 X 射线透过物质后强度发生衰减,程度如图中公式所示,这和入射 X 射线的

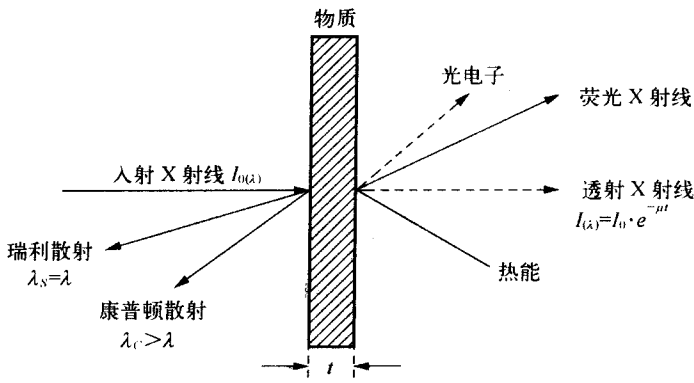


图 1-6 X 射线和物质的相互作用