

X-射线光谱分析

L.S. 勃克斯 著

高新华 译

姚元恺 校

冶金工业出版社

X-射线光谱分析

L. S. 勃克斯 著

高 新 华 译

姚 元 恺 校

冶金工业出版社

本书系入門性參考讀物，根据L.S.勃克斯著“X-射綫光譜分析”一书第二版譯成。

全书共分十一章，基本內容是，X射綫物理基础，X射綫光譜的产生和測量机理，定量分析及数据处理方法，X射綫光譜分析的实际应用和試样制备。另外概述电子探針微区分析技术。附录为正文作了某些补充說明。

本书可供光譜分析工作者参考使用，也可供冶金、矿物、地质、石油、化工、生物等部門有关人員参考。

美国L.S.Birks

X-Ray Spectrochemical Analysis

1969 by John Wiley & Sons, Inc. 2nd ed.

* * *

X-射 綫 光 譜 分 析

L.S.勃克斯 著

高 新 华 译

姚 元 恺 校

*

冶金工业出版社出版

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

开本大32 印张 4 7/16 字数 112 千字

1973年9月第一版 1973年9月第一次印刷

印数00,001~14,000册

統一书号：15062·3059 定价（科四）0.47元

毛主席语录

……一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动，送进唾液胃液肠液，把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收。

譯 者 說 明

早在十九世纪末期伦琴发现X射线之后不久，人们就开始研究化学元素与X射线的关系。二十世纪初在挪威锆光谱研究中，利用X射线光谱成功地证实了72号元素铪的存在。但是，X射线光谱分析作为一种分析手段被广泛采用还是四十年代以后的事。

当今，X射线光谱分析已发展成为一种卓有成效的分析手段，它不仅可以从事常量元素定性定量分析，而且也能进行微量元素测定，可测元素的最低含量达到了百万分之几（ppm）。其可以测量的元素范围很广，在一次X射线激发的情况下，可测的元素范围从9号元素氟（F）至92号元素铀（U）；在直接电子激发情况下，可测元素的范围可扩大到5号元素硼。由于X射线特征谱线几乎与元素的物理状态和化学性质无关，故这种方法可弥补化学方法之不足，成功地分析化学性质极为相似的稀土、铌钽、锆铪等元素，扩大了分析的范围。另外X射线光谱分析还具有快速、准确、操作简单等特点，适用于生产流程的控制分析。

目前，国外已广泛采用这种分析方法，并用电子计算机进行定量分析的数据处理。在我国，应用这种分析技术的部门不断增加，而且有关部门已制成多道荧光X射线光谱仪，这对于广泛应用X射线光谱分析技术，意义十分重大。

本书原著名为X-Ray Spectro-chemical Analysis，初版于1959年发表，1969年再版。自初版发表至再版的十年间，在改进元件和提高分析技术方面取得了很大的进展。因此，X射线光谱分析的面貌发生了较大的变化，其分析能力也有很大的提高。著者综合这些成就，对初版作了修改和补充。本书适合于X射线光谱分析技术普及应用的需要。根据毛主席“洋为中用”的教导，特将原著第二版译成中文，以供大家参考。

由于水平有限，译文中难免出现不当之处，甚至错误，望读者指正。

译 者

1973年2月

目 录

第一章 简单原理	1
1.1 X射线波长与原子序数的关系	1
1.2 荧光X射线分光计的布置	1
1.3 各章大意	4
参考文献	4
第二章 X射线的发生、衍射和吸收原理	5
2.1 什么是X射线	5
2.2 特征X射线的发生	6
2.3 连续X射线光谱的发生	8
2.4 X射线的衍射	9
2.5 X射线的吸收和散射	11
参考文献	13
第三章 X射线的激发	15
3.1 X射线管一次辐射的光谱分布	15
3.2 试样元素特征谱线强度与一次辐射光谱的关系	18
3.3 X射线管和靶材的选择	20
3.4 其它激发方法	21
3.5 影响试样元素观测强度的其它因素	22
3.6 关于X射线激发提要	24
参考文献	24
第四章 波长色散分光计和晶体性质	26
4.1 平面晶体分光计	26
4.2 弯曲晶体分光计	28
4.3 其它色散装置	30
4.4 晶体的性质	34
4.5 分辨率计算的举例	38
4.6 分光计的总效率	40
参考文献	40
第五章 探测器和电路	42

5.1	正比计数器	42
5.2	脉冲幅度分布	44
5.3	能量鉴别和多道分析器	46
5.4	脉冲幅度分布随计数率的漂移	48
5.5	逸出峰	49
5.6	闪烁计数器	50
5.7	固体计数器	51
5.8	各种探测器的比较	52
第六章 能量色散		56
6.1	波长色散和能量色散的比较	56
6.2	数学分解	58
6.3	能量色散法的改进	61
6.4	用于能量色散的放射源	62
6.5	近邻元素分析的举例	63
	参考文献	67
第七章 分析的精密度和准确度		68
7.1	校准曲线	68
7.2	基体效应	69
7.3	液体或粉末的校准	72
7.4	固体试样的校准	75
7.5	分析的精密度和准确度	76
7.6	定时计数法和定数计时法的比较	79
	参考文献	80
第八章 定量分析的数学方法		82
8.1	经验系数法	82
8.2	Q_{ij} 系数的确定	83
8.3	经验系数法在分析上的应用	84
8.4	经验系数法在铁-镍基合金中应用的举例	85
8.5	基本参数法	86
8.6	计算机程序和计算方程	87
8.7	基本参数法在铁-镍基合金分析中应用的举例	90
8.8	数学计算法的展望	90

参考文献	90
第九章 X射线光谱分析和试样制备	91
9.1 固体试样	91
9.2 粉末试样	93
9.3 液体试样	94
9.4 固溶体(硼砂熔融)	95
9.5 薄膜和涂层	95
9.6 低含量	97
9.7 轻元素	98
9.8 非均匀试样和极限量试样	99
9.9 连续分析和过程控制	100
9.10 原子价对X射线发射线的影响	101
9.11 间接分析	105
参考文献	106
第十章 电子探针微区分析	107
10.1 仪器装备	107
10.2 硬物质试样的制备	108
10.3 软物质试样的制备	112
10.4 粉散物; 萃取复制品	112
10.5 定量分析、标准及计算	114
10.6 电子探针微区分析的应用	115
参考文献	116
第十一章 附录	118
附录1 X射线管一次辐射的光谱分布	118
11.1.1 测量仪器	118
11.1.2 光谱强度表	119
11.1.3 光谱强度表的使用	119
参考文献	125
附录2 几种常用的分光晶体	125
附录3 荧光产额平均值	126
参考文献	127
附录4 分析仪部件和分析条件的选择及定量分析的步骤	127

11.4.1 试样制备..... 127

11.4.2 设备..... 128

11.4.3 测量..... 128

第一章 简单原理

每个元素受高能辐射激发，即发射出具有一定特征的X射线谱线。测得该谱线的波长，即可知道是何种元素；测得其强度，即可知道该元素的含量。荧光X射线光谱分析是一种非常简单的分析技术。现向读者作如下简单的介绍。本章同时指出，以后各章之大意。

1.1 X射线波长与原子序数的关系

X射线光谱所以引人注目和被广泛应用，主要取决于：（1）各个元素特征谱的谱线数量少；（2）波长 λ 与原子序数 Z 的关系简单。此种关系的一般表达式^[1, 2]为：

$$\lambda \propto \frac{1}{Z^2} \quad (1-1)$$

式中比例常数，根据辐射系列 K ， L 等确定，这在第二章详细解释。例如 K_{α} 谱线，其关系式为：

$$\lambda \approx \frac{1300}{Z^2} \quad (1-2)$$

图 1-1 表示从硼(5)到铀(92)诸元素常用的 K ， L ， M 系谱线波长(λ)与原子序数(Z)的对数关系。钒的 K 系谱线和钨的 L 系谱线，如图 1-1 中的插图所示，以波长和相对强度详细表示。

有一些原子序数较大的元素，其 L 系或 M 系谱线几乎与某些低原子序数元素的 K 系谱线重叠，但用一般的分光计即可将其分开。另外，以谱线的数量和强度也可加以辨认。

1.2 荧光X射线分光计的布置 (Geometry)

荧光X射线分光计各部分的布置示于图 1-2。其主要部分：X射线管 A ，试样 B ，准光器 C ，分光晶体 D ，探测器 E 。试

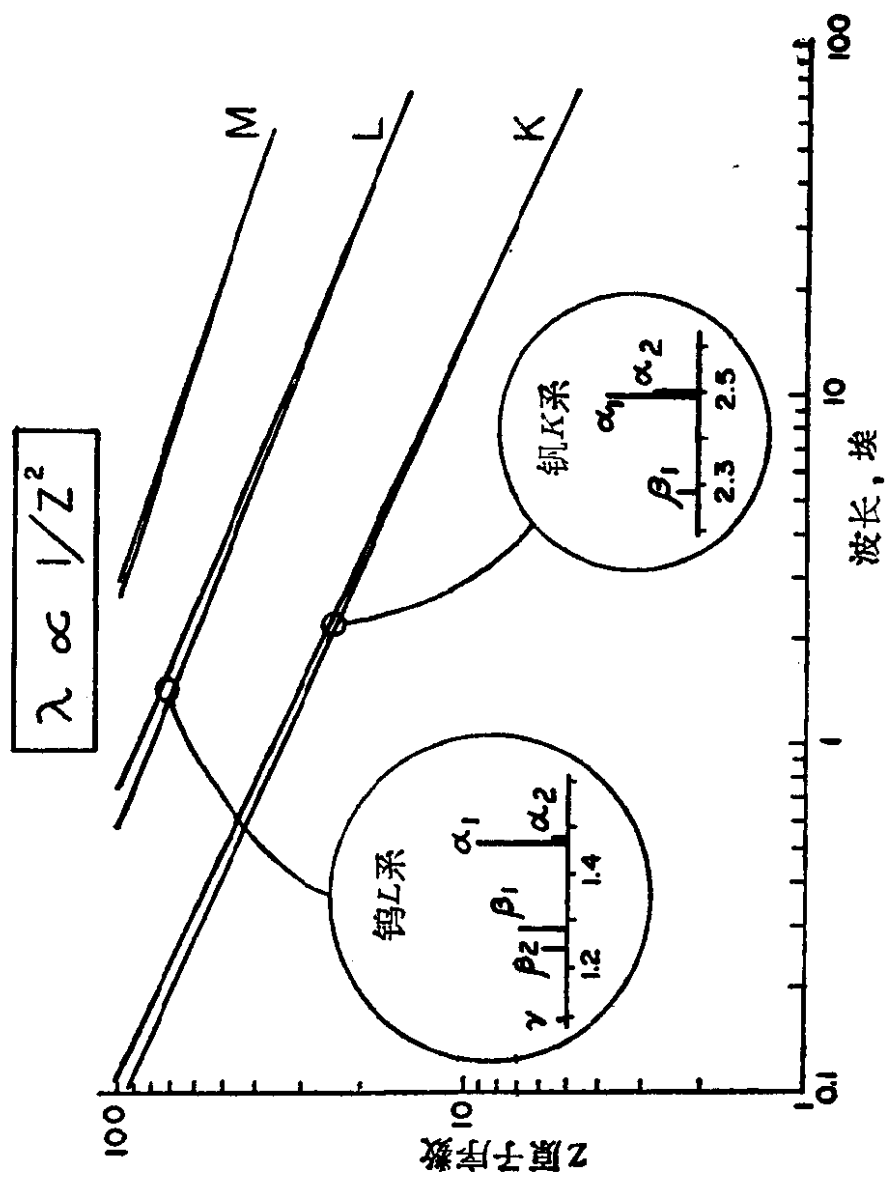


图 1-1 原子序数和波长的对数关系

样元素受来自 X 射线管的一次射线照射，产生特征 X 射线。受照射的试样可以是：单元素（如铜片），合金（如钢），粉状混合物（如油漆、颜料），或含某种元素的液体。因特征 X 射线是向各个方向发射的，故在分析时，应首先使其通过准光器，会聚成近似的平行光束。准光器一般是由若干平行的金属片构成。平行片的间隔最小为 0.127 毫米，最大为 1.27 毫米。准光后的光束，其角发散（Angular divergence）由准光器的片间隔大小确定，一般为 $0.07 \sim 0.7^\circ$ 。据第四章所述，准光器的允许角发散是影响分光计分辨率的限止因素。

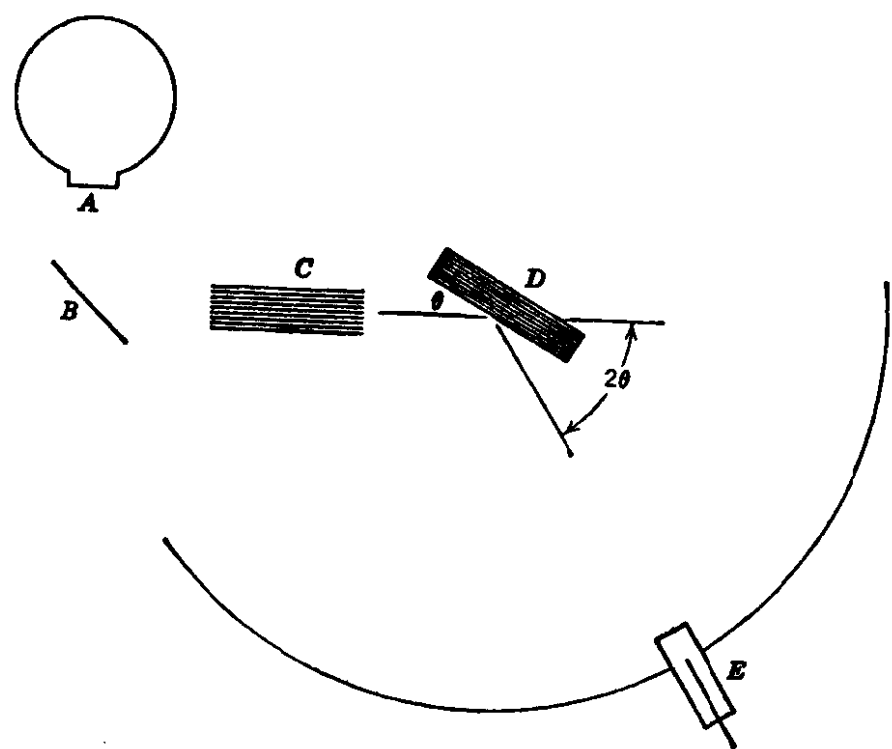


图 1-2 单面晶体分光计的布置
A. X 射线管； B. 试样； C. 准光器； D. 分光晶体；
E. 探测器

通过准光器而近似平行的多色光束照射晶体时，对于每个选定的晶体位置，仅有一种波长能按布喇格定律^[2, 3]发生衍射。布喇格衍射公式为：

$$n\lambda = 2d \sin \theta \tag{1-3}$$

式中 n ——衍射级数（一般常用一级衍射，即 $n=1$ ）；

λ ——波长，以埃为单位；

d ——分光晶体的晶面间距，以埃为单位；

θ ——入射光束与晶体表面的夹角。

衍射光束，在与入射光束相夹 2θ 角的方向出射，并由位于该方向的探测器接收。为测量试样中所有元素的特征谱线，分光晶体应于 $0\sim 90^\circ$ 间连续旋转。探测器则应以二倍于晶体的速度转动，以使其始终正对衍射光束。若测得谱线的波长，就能判断是什么元素。因为各元素谱线的强度与该元素在试样中的百分含量具有一定的关系，故测得某元素的谱线强度，即可知道该元素的百分含量。

1.3 各章大意

本书为入门性参考读物，可供从事荧光X射线光谱分析的人员参考，也可供需要一般地了解X射线分析方法及其应用范围的冶金、矿物、生物学等方面的技术人员阅读。据此，第二章X射线原理仅涉及一些简单的物理概念，如X射线的发生、衍射和吸收。这些概念是实际应用X射线方法时所必需的有益的基础。第三、四、五、六章涉及X射线光谱的产生和测量的机理。第七、八章阐述定量分析和数据处理。第九章介绍X射线光谱分析的实际应用和试样制备。第十章概要介绍电子探针微区域分析技术。附录1，2，3，4搜集了X射线管光谱分布表，常用晶体表和荧光产额表及其它有关资料。

参考文献

(1) H. G. J. Moseley, *Phil Mag.*, 26, 1031 (1913) .

(2) E. F. Kaelble, Ed., *Handbook of X-Rays*, McGraw-Hill, New York, 1967.

(3) W. L. Bragg, Ed., *The Crystalline State*, Bell, London, 1933.

第二章 X射线的发生、 衍射和吸收原理

2.1 什么是X射线

X射线与光、热和无线电波一样，都是电磁辐射，只是它的波长较其它辐射更短而已。波长短表示能量高。公式 $E=h\nu$ 适用于所有的电磁辐射；即能量 E 等于普朗克常数 h 与辐射频率 ν 之乘积。当然， ν 是通过光速 C 与波长 λ 发生联系的； $\nu=\frac{C}{\lambda}$ 。

X射线工作者在确定需用多大管压激发某一元素，和在判断一种元素的辐射能否激发其它元素，以及在了解吸收限与谱线发射的关系等问题时，经常采用该公式。公式中一般采用实用单位制和经过适当修正的常数。

$$\lambda = \frac{12400}{V} \quad (2-1)$$

式中 λ 以埃为单位， V 以电子伏特为单位。对于波长为 1 埃的X射线光量子，其能量为12400电子伏特； λ 为5000埃的绿光量子， V 等于 2.5 电子伏特；对于波长为 1 米 ($\lambda=10^{10}$ 埃) 的无线电波，能量 V 等于 1.2×10^{-6} 电子伏特。

在研究物质的物理、化学性质时，X射线所以如此有用，其主要理由是：

(1) X射线的能量相当于原子中内层电子的能级。据第一章所述，它仅与原子序数有关。因此可根据此种关系来区分不同的元素，这就是荧光X射线分析的依据。

(2) X射线的波长与固体或液体中的原子间隔几乎相同。因此，测得X射线的散射或衍射，就能了解原子在合金中、分子中，尤其是在结晶化合物中的排列情况，这就是X射线的衍射分析。

2.2 特征 X 射线的发生

特征 X 射线光子的发生过程分为二步：第一步如图2-1所示，高能量子如电子、X 射线光子或质子与原子发生碰撞，并从中驱逐一个内层电子。随后 ($10^{-12} \sim 10^{-14}$ 秒) 就是第二步，原子内电子重新配位，即原子中的内层电子空位由较外层电子补充，并同时放射出 X 射线光子。第一步是利用入射量子的能量，而第二步则是以特征 X 射线光子的形式放出能量。入射量子的能量必需略高于内层电子的结合能，其多余的能量便成为该电子的动能。但是，一个较外层电子在补充内层电子空位时所放出的能量与两个能级间的能量差准确相当。因此，释放出来的光量子，其特征能量 (伏特) 等于两个能级间的能量差。

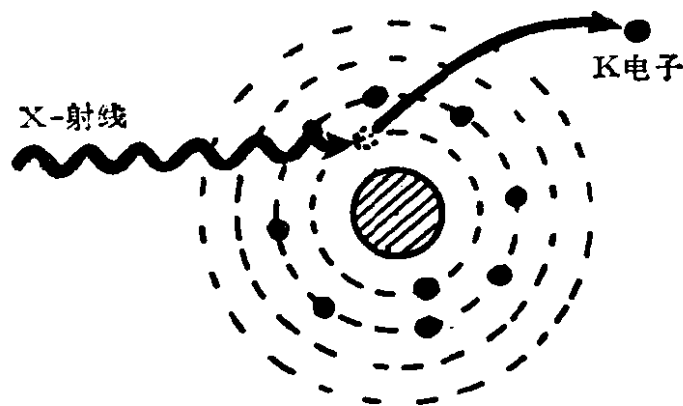


图 2-1 入射 X 射线光子从铁原子驱逐 K 层电子的示意图

能级图是原子能量的最简单表达，而且是解释同一辐射系列中出现几条谱线的有效工具。图2-2 为原子能级图的一部分〔1〕，它并没有按比例绘制，只起图解的作用。原子受激后可能发生的电子跃迁，由量子力学选择定则〔2〕确定，简言之，次量子数相差 ± 1 的电子跃迁都是允许的。原子主壳层 K、L、M 中的各个能级以次量子数 s 、 p 、 d 、 f 某符号表示。从图 2-2 可见，当一个 K ($1s$) 电子被驱逐出原子后，必为其中的 L 或 M 壳层中的 p 电子所补充。当 K ($1s$) 电子空位由 L_{III} 壳层中的 $2p$ 电子补充时，便发射出 K_{α_1} 特征 X 射线光子；若由 L_{II} 层中的 $2p$ 电子

补充时，便发射出 K_{α_2} 光子；若由 $3p$ 层中的一个电子补充时，便放射出 K_{β} 光子。由于 $3p$ 与 $1s$ 能级间的能量差大于 $2p$ 与 $1s$ 间的能量差，所以 K_{β} 辐射的光子能量就大于 K_{α} 辐射的光子能量，从公式2-1可知， K_{β} 谱线的波长较 K_{α} 谱线短。驱逐一个 K 层电子所需要的能量相当于 $1s$ 能级和基态能级或零间的能量差。这种能量差就叫做 K 系特征吸收能 V_K ，它通常大于 K 系中任一条谱线的能量。

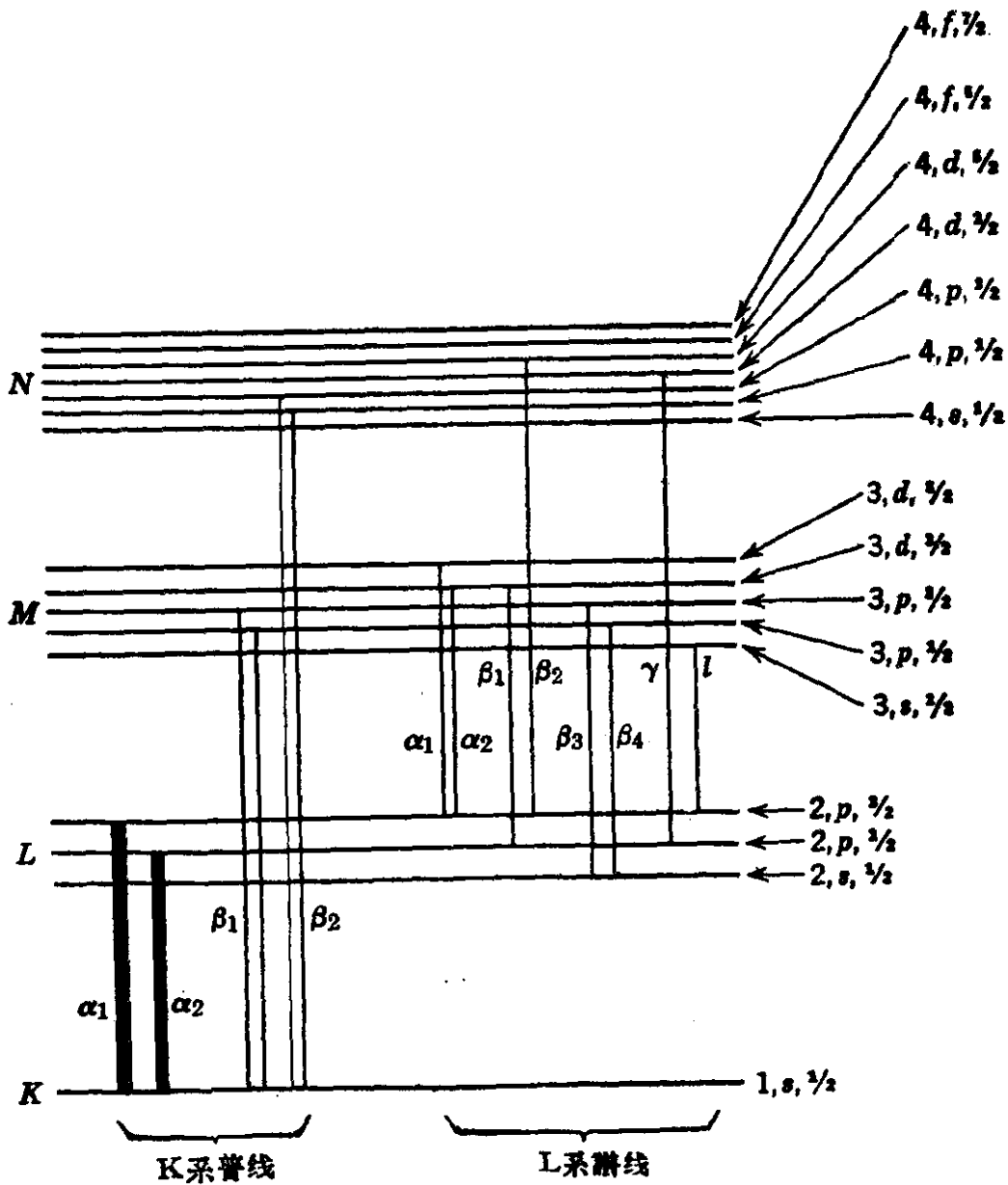


图 2-2 能级图的一部分，表示产生 K 、 L 系谱线的电子跃迁

若电子是从 L 壳层中被驱逐的，那么，补充者必定来自 M 或 N 等壳层。由于 L 壳层具有三个能级，故具有三个几乎相等的 L