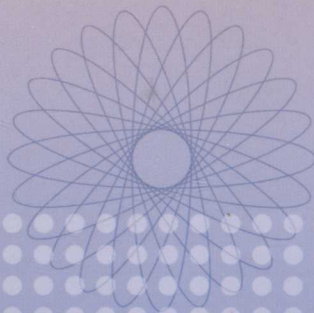
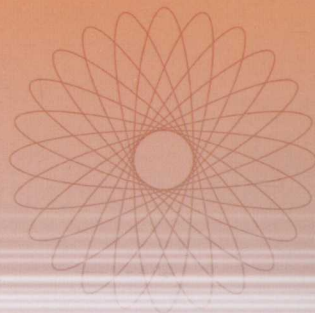


实用X射线光谱分析

实用X射线光谱分析

杨明太 任大鹏 编著



原子



原子能出版社

0657.34

实用 X 射线光谱分析

杨明太 任大鹏 编著

原子能出版社

图书在版编目(CIP)数据

实用 X 射线光谱分析/杨明太,任大鹏编著. —北京:原子能出版社,2008. 11
ISBN 978-7-5022-4266-4

I. 实… II. ①杨… ②任… III. X 射线荧光光谱法-荧光分析 IV. O657. 34-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 166537 号

内 容 简 介

本书是介绍 X 射线光谱分析技术的综合性参考书。

本书共分三篇十一章,分别对 X 射线光谱分析的基本原理、X 射线物理、X 射线荧光光谱分析、全反射 X 射线荧光光谱分析、质子激发 X 射线光谱分析和电子探针显微分析作了全面的介绍。讲述了在实际应用中需掌握的基本理论和必要的数学公式,另外,还介绍了 X 射线光谱分析的常用分析方法和应用成果,简述了该领域的新技术和新进展。

本书从实用角度出发,不求内容的完备高深,但求简捷实用为主要目的。本书可供从事 X 射线光谱分析之工作者使用,亦可为有关部门和仪器研制人员提供参考。

实用 X 射线光谱分析

出版发行 原子能出版社(北京市海淀区阜成路 43 号 100048)

责任编辑 王裕新

技术编辑 潘玉玲

责任校对 徐淑惠

责任印制 丁怀兰 刘芳燕

印 刷 保定市中华美凯印刷有限公司

经 销 全国新华书店

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 14.375

字 数 357 千字

版 次 2008 年 11 月第 1 版 2009 年 4 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5022-4266-4

印 数 1—1000

定 价 46.00 元

前 言

1895年德国物理学家伦琴(Roentgen W C)发现了X射线,1896年法国物理学家乔治(Georgs S)发现了X射线荧光,1948年弗利德曼(Friedman H)和伯克斯(Birks L S)首先研制了第一台商品性的波长色散X射线荧光光谱仪。自此以后,X射线光谱分析技术得到了快速发展。经过半个多世纪的努力,X射线荧光光谱仪已由单一的波长色散X射线荧光光谱仪发展成拥有波长色散、能量色散、电子探针、全反射、同步辐射和质子激发X射线光谱仪等手段的一个大家族。

当今,X射线光谱分析技术已被广泛应用于冶金、地质、矿物、石油、化工、生物、医疗、刑侦、考古等诸多部门和领域,已成为对物质的化学元素、物相、晶体结构进行试测,对人体进行医检和微电路的光刻检验等的重要分析手段,也是材料科学、生命科学、环境科学等普遍采用的一种快速、准确而又经济的多元素分析方法,X射线光谱仪是野外现场分析和过程控制分析等方面首选仪器之一。X射线光谱分析可检测元素的范围从4号元素(Be)到Be以上的所有元素;波长色散和能量色散X射线荧光光谱分析的检测限可达 10^{-6} 量级,对水样的分析可达 10^{-9} 量级;全反射X射线荧光光谱分析的绝对灵敏度可达 10^{-12} g;质子激发X射线光谱分析的绝对灵敏度可达 10^{-16} g,相对灵敏度可达 $1\ \mu\text{g/g}\sim 10^{-1}\ \mu\text{g/g}$ 。可以说,X射线光谱分析已成为物质组成分析的必备方法之一,它是一门公认的、成熟而强有力的分析技术,是分析实验室的重要工具。

随着我国的改革开放和科学技术迅猛发展,我国从20世纪80年代初开始大量引进国外X射线光谱仪和分析技术。与此同时,我国开始了X射线光谱仪的研制和生产,并占有一定的市场份额。目前,X射线光谱分析技术已在我国许多领域得到了较为广泛的应用,并取得了许多可喜的成果。

编写本书的主要目的在于较系统地介绍X射线光谱分析技术及其应用。

本书着重论述了 X 射线光谱分析的基本原理和常规方法,较为详细地叙述了波长色散、能量色散、电子探针、全反射和质子激发 X 射线光谱分析所涉及的试样制备、定性分析、定量分析和谱仪等,还收集了各元素的 K、L 和 M 壳层临界吸收能量(波长)及相应特征 X 射线能量(波长)数据。

本书由四川材料与工艺研究所全额资助出版。全书共分三篇十一章,其中,第十章由任大鹏执笔,其余各章均由杨明太撰写。在本书的编写过程中,帅茂兵、邹乐西、韦孟伏等研究员和周南华提出宝贵的修改意见,赖新春、刘柯钊及相关部门领导对本书进行了仔细审阅,吴伦强和张连平同志为本书资料的收集、整理、图表绘制给予了大力协助,齐红莲、高戈和杨光文等同志为本书做了大量的文字录入工作,借此一并表示衷心感谢!

需要指出,基于作者的知识水平和实践的局限性,以及写作时间的仓促,书中错误、疏漏和不尽人意之处在所难免,诚恳欢迎广大读者和同行专家不吝赐教、予以斧正。

作者

2008 年 1 月

目 录

第一篇 X 射线光谱分析基础

第一章 X 射线物理学基础	(3)
§ 1.1 X 射线光谱分析的发展简史	(3)
§ 1.2 X 射线	(4)
§ 1.3 X 射线的产生	(5)
§ 1.4 X 射线谱	(6)
§ 1.5 X 射线与物质的相互作用	(9)
§ 1.6 X 射线荧光强度的理论计算	(16)
参考文献	(19)
第二章 X 射线光谱分析概述	(21)
§ 2.1 术语	(21)
§ 2.2 X 射线光谱分析的基本原理与特点	(22)
§ 2.3 X 射线光谱仪的分类	(23)
§ 2.4 X 射线光谱分析的现状与发展	(25)
参考文献	(28)
第三章 特征 X 射线的激发	(30)
§ 3.1 概述	(30)
§ 3.2 X 射线管激发	(30)
§ 3.3 放射源激发	(32)
§ 3.4 加速粒子激发	(33)
§ 3.5 不同激发方式的性能比较	(34)
参考文献	(36)

第二篇 X 射线荧光光谱分析

第四章 波长色散 X 射线荧光光谱分析	(39)
§ 4.1 概述	(39)
§ 4.2 X 射线的波长色散(晶体分光)	(40)
§ 4.3 探测	(52)
§ 4.4 测量	(58)
§ 4.5 谱仪性能测试	(63)
§ 4.6 波长色散 X 射线荧光光谱仪现状及其应用	(67)
参考文献	(71)
第五章 能量色散 X 射线荧光光谱分析	(73)
§ 5.1 概述	(73)
§ 5.2 谱仪基本结构	(73)
§ 5.3 滤波选择	(75)
§ 5.4 二次激发	(76)
§ 5.5 探测器	(77)
§ 5.6 能谱采集	(82)
§ 5.7 WDXRF 谱仪与 EDXRF 谱仪的区别	(86)
§ 5.8 谱仪性能测试	(89)
§ 5.9 能量色散 X 射线荧光光谱仪的现状及其应用	(90)
参考文献	(94)
第六章 样品制备	(96)
§ 6.1 概述	(96)
§ 6.2 固体块样的制备	(98)
§ 6.3 粉末样的制备	(100)
§ 6.4 熔融样的制备	(102)
§ 6.5 溶液样的制备	(105)
§ 6.6 特殊样品的制备	(107)
参考文献	(114)

第七章 定性分析和半定量分析	(116)
§ 7.1 概述	(116)
§ 7.2 定性分析	(117)
§ 7.3 半定量分析	(119)
参考文献	(122)
第八章 定量分析	(123)
§ 8.1 概述	(123)
§ 8.2 外标法	(124)
§ 8.3 内标法	(127)
§ 8.4 增量法	(130)
§ 8.5 数学校正法	(131)
§ 8.6 波长色散谱仪定量分析条件的设定	(134)
§ 8.7 能量色散谱仪定量分析条件的设定	(136)
§ 8.8 X 射线荧光光谱定量分析中的不确定度	(137)
参考文献	(145)

第三篇 其它 X 射线光谱分析

第九章 全反射 X 射线荧光光谱分析	(149)
§ 9.1 概述	(149)
§ 9.2 TXRF 基本原理和装置	(150)
§ 9.3 全反射 X 射线荧光光谱仪	(152)
§ 9.4 全反射 X 射线荧光分析的基本特点	(154)
§ 9.5 全反射 X 射线荧光光谱分析的应用与展望	(157)
参考文献	(159)
第十章 电子探针显微分析	(161)
§ 10.1 概述	(161)
§ 10.2 仪器构造与工作原理	(162)
§ 10.3 电子探针显微分析仪的分析方法及应用	(169)
§ 10.4 电子探针显微分析仪性能测试	(176)
参考文献	(178)

第十一章 质子激发 X 射线光谱分析	(180)
§ 11.1 概述	(180)
§ 11.2 质子激发 X 射线光谱分析装置	(180)
§ 11.3 质子静电加速器	(182)
§ 11.4 PIXE 真空分析靶室	(182)
§ 11.5 PIXE 非真空分析装置	(184)
§ 11.6 PIXE 分析样品制备	(185)
参考文献	(188)
附录	(190)
附录 1 K 壳层临界及激发能和 K 系特征 X 射线能量	(190)
附录 2 K 壳层临界吸收限和 K 系特征 X 射线波长	(195)
附录 3 K 系特征 X 射线相对强度和 K 壳层荧光产额	(200)
附录 4 L 壳层临界激发能和 L 系特征 X 射线能量	(205)
附录 5 L 壳层临界吸收限和 L 系特征 X 射线波长	(210)
附录 6 L 系特征 X 射线相对强度和壳层平均荧光产额	(215)
附录 7 M 系特征 X 射线波长	(219)
附录 8 M 系特征 X 射线能量	(221)

第一篇 X 射线 光谱分析基础

第一章 X 射线物理学基础

§ 1.1 X 射线光谱分析的发展简史

1895 年,德国物理学家伦琴(Roentgen W C)^[1,2]发现了一种波长极短的高能电磁波,被称作伦琴射线(其后,称为 X 射线)。伦琴对其进行了多方面的深入实验研究,发现该射线具有以下特性:1) X 射线可以穿透不透明的物质,并被物质所吸收而使其强度衰减;2) 不同密度或不同原子量的物质对 X 射线的吸收也不一样,轻元素所构成的物质对 X 射线几乎是透明的,重元素所构成的物质则发生强烈的吸收;3) X 射线能使亚铂氰酸钡的荧光屏发出可见光、照相底片感光 and 气体发生电离等。

1908—1911 年,巴克莱(Barkla C G)^[3,4]观测到物质在受到 X 射线辐照后会发射出次级 X 射线。此射线分为两种:第一种是与辐照的原级 X 射线的性质完全一样;第二种则是由被辐照的元素所决定,即每一种元素都可以发射出自己固有的 X 射线,巴克莱称这种射线为特征 X 射线;他还证实了吸收限和元素特征 X 射线谱系的存在,并将元素的这些不同的谱系命名为 K、L、M、N、O 等。

1912 年,劳埃(Von Laue M)等^[5]则发现了水合硫酸铜晶体的 X 射线衍射效应。他的主要贡献在于:1) 最终确认 X 射线是一种以 Å ($1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm}$,是国际上暂时使用的单位。)进行量度的电磁波;2) 证实了经典晶体学 19 世纪 80 年代建立的晶体点阵理论;3) 孕育并开拓了现代 X 射线晶体学;4) 证明了 X 射线的波动性。

1913 年,布拉格(Bragg W L)^[6]建立了 X 射线的布拉格定律:在晶体作为 X 射线衍射的光栅时,X 射线是从晶体中排列整齐、相互平行的原子面上反射出来的。根据反射定律,反射角等于入射角。所以当反射发生时,这种原子面间距决定了具有一定波长的 X 射线的反射角。如果知道了晶体的原子面间距,就可以依次改变入射角而直接测量出不同波长的 X 射线。这就是通常所说的布拉格定律。至此,X 射线通过晶体的干涉现象才有了定量的描述。

1913 年,库利奇(Coolidge W D)发明热等丝高真空 X 射线管,为 X 射线光谱仪的研制提供了关键部件。

1913—1914 年,莫塞莱(Moseley H G J)^[7]发现了元素的特征 X 射线的波长与原子序数间的相互关系,即元素的特征 X 射线的波长倒数的平方根与原子序数成正比,称之为莫塞莱定律。此定律为后来的 X 射线光谱分析的定性和定量分析奠定了基础。

1922 年,哈定(Hadding A)^[8]第一个将 X 射线光谱分析技术应用于矿物分析,并逐渐成为发现新元素的重要手段之一。

1923 年,D. 科斯特(Coster D)和赫维西(Hevesy G Von)^[9,10]发现元素铯,这是用其 X

射线光谱辨认出来的第一个元素。同年,格洛克尔(Glocker R)和 W. 弗罗迈耶(Frohnmeyer W)^[11,12]提出 X 射线吸收限光谱测量技术。

1928 年,梭拉(Soller W.)^[13]研制成了采用平行片准直器的 X 射线光谱仪。格洛克尔和施赖伯(Schreiber H)^[14]运用了 X 射线二次发射(荧光)光谱技术。盖革(Geiger H)和密勒(Muller W.)^[15]成功研制了一种可靠性很好的充气性探测器。

1948 年,弗利德曼(Friedman H)和伯克斯(S. Birks L)^[16]首先研制了第一台商品化的 X 射线荧光光谱仪。同年,卡斯顿(Castings R)和吉尼尔(Guinier A)制成第一台电子探针仪。

1971 年,Yoneda 和 Horiuchi 提出:利用 X 射线在光学平面的全反射现象来激发样品被测元素的特征 X 射线,可达到分析之目的。德国 Rich Seifer 公司制成第一台实用商业全反射 X 射线荧光光谱仪。

1958 年以前,世界各地使用的 X 射线荧光光谱仪不过 50 台,而到 1971 年却增加到近万台;随着现代核物理探测技术和电子技术的飞速发展,特别是计算机的广泛应用和计算机软件的日新月异,使 X 射线光谱分析的工作效率和准确度得到了显著提高,X 射线光谱分析技术的广泛应用更加势不可挡;据估计,到 1989 年全世界各种类型的 X 射线荧光光谱仪有三万多台。经过半个多世纪的努力,X 射线荧光光谱仪已由单一的波长色散 X 射线荧光光谱仪发展成拥有波长色散、能量色散、电子探针、全反射、同步辐射和质子 X 射线光谱仪等一大家族。

X 射线光谱分析技术已被广泛应用于冶金、地质、矿物、石油、化工、生物^[17,18]、医疗^[19]、刑侦^[20]、考古^[21]等诸多部门和领域。X 射线光谱分析不仅成为物质的化学元素、物相、晶体结构进行试测,对产品和材料质量进行无损检测,对人体进行医检和微电路的光刻检验等的重要分析手段,也是材料科学、生命科学、环境科学等普遍采用的一种快速、准确而又经济的多元素分析方法。目前,X 射线光谱分析可测铍(Be)以上的所有元素;波长色散和能量色散 X 射线荧光光谱仪的检测限可达 10^{-6} 量级,对水样的分析可达 10^{-9} 量级;全反射 X 射线荧光光谱仪的绝对灵敏度可达 10^{-12} g;质子 X 射线荧光分析的绝对灵敏度可达 10^{-16} g,相对灵敏度可达 $1\sim 10^{-1}$ $\mu\text{g/g}$;同时,X 射线光谱仪也是野外现场分析和过程控制分析的首选仪器之一。因此,X 射线光谱分析已成为物质组成分析的必备方法之一,是分析实验室的重要工具。

随着我国的改革开放和科学技术迅猛发展,我国从 20 世纪 80 年代初开始大量引进国外 X 射线光谱仪和分析技术,并开始了 X 射线光谱仪的研制和生产。目前,我国已有多家制造能量色散 X 射线荧光光谱仪的厂商,在不少方面具有一定的优势。X 射线光谱分析技术已在我国许多领域得到了较为广泛的应用,并取得了许多可喜的成果。

§ 1.2 X 射线

1 X 射线的本质

X 射线与可见光一样同属电磁波,但其波长比可见光的波长(380~780 nm)要短得多,X 射线的波长习惯上是指 0.01~10 nm 范围内的电磁波。图 1-1 示出了 X 射线在电磁波谱

中的相对位置。就 X 射线光谱分析而言,0.01~50 nm 范围内的电磁波均属研究对象。但在常规分析中应用的是 0.1~23 nm 之间的电磁波。因为 1 nm 左右为超铀元素的 K 系谱线;22.8 nm 为轻金属锂的 K 系谱线。

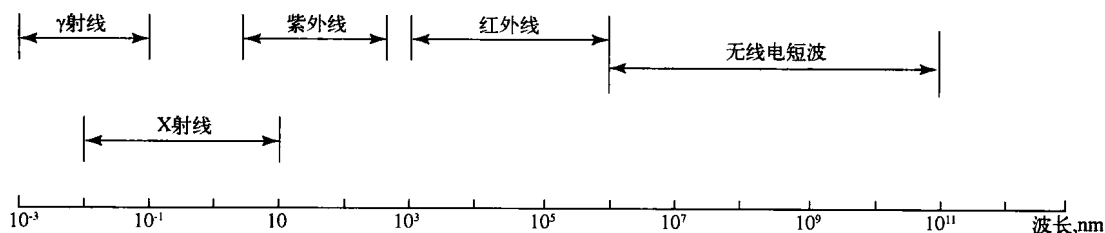


图 1-1 X 射线在电磁波谱中的相对位置

2 X 射线的性质

X 射线主要具有如下特性

1) **X 射线具有波、粒二相性** X 射线与物质作用时,可使气体电离、产生磷光与荧光、不相干散射、光电吸收以及具有一定的能量和动量等特征,表现其粒子性;X 射线与物质作用时,其衍射、偏振、相干散射、以光速传播和具有一定波长及频率,这表现出了其波动性。X 射线是不连续的粒子性和连续的波动性的矛盾统一体^[22],X 射线的波长色散与能量色散就是分别建立在波动性和粒子性基础上的。X 射线能量 E 与波长 λ 的关系为:

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (1-1)$$

$$\text{或 } E = 1.23984/\lambda \quad (1-2)$$

式中: E ——X 射线光子的能量,keV,1 keV=1.602 2×10⁻¹⁹ J;

h ——普朗克(Planck)常数, $h=6.626 2\times 10^{-34}$ J·s⁻¹;

ν ——振动频率;

c ——光速, $c=2.997 292\times 10^{10}$ cm·s⁻¹;

λ ——波长,nm。

2) **传播与折射** X 射线在真空中能以光速沿直线方向传播,其折射率几乎等于 1,但不能像可见光那样利用折射原理进行聚焦。

3) **穿透能力强** X 射线能穿透黑纸,使溴化银乳胶片感光,并可用于医学上的人体 X 光透视与拍片,以及工业材料的检验。

4) **电离作用** X 射线可使惰性气体等物质发生电离。

5) **具有衍射现象** X 射线照射晶体时,晶体点阵起衍射光栅的作用。

6) **磷光及荧光效应** X 射线照射物质时,可使 ZnS、CdS 和 NaI 等物质产生磷光;可使组成物质的元素的内层电子激发、跃迁而发射各元素的特征荧光 X 射线。

§ 1.3 X 射线的产生

1895 年,伦琴发现用高速电子轰击金属极板时会产生一种新的射线。这种射线人眼看

不到,但这种射线能使照相底片感光,使许多晶体和人造萤光粉发出明亮可见的荧光,这种射线通过空气时能使空气电离,产生一些生物及化学效应,而且还能贯穿一定厚度的物质。由于刚发现时不知道这种射线是什么,因而用数学上的未知数 X 来命名,称它为 X 射线(物理学上又称它为伦琴射线),沿用至今。

最初,产生 X 射线的主要装置是 X 射线管。X 射线管是在高真空玻璃管中的一端装有阳极板(钨、钨或铜等金属),另一端装有一阴极金属丝构成,并在高真空玻璃管的一侧设有一 X 射线出射口。当在阴极与阳极之间加上数万伏特的高压时,阴极丝在高温和管内静电场的作用下发射电子,形成电子云,经聚焦罩后聚成电子束,在阴极和阳极间高电位差作用下得到加速,电子以极高的速度从阴极射向阳极板,阳极板被电子轰击后便产生 X 射线。事实上,只要用高能量子如电子、低能 γ 射线、 α 粒子或质子等与原子发生碰撞,都可以产生 X 射线。

§ 1.4 X 射线谱

用较高能量的射线或粒子直接与物质的原子发生碰撞所产生的 X 射线谱一般由连续谱和特征谱两部分构成。如图 1-2 所示,虚线所示部分叫连续谱,实线所示部分叫特征谱。

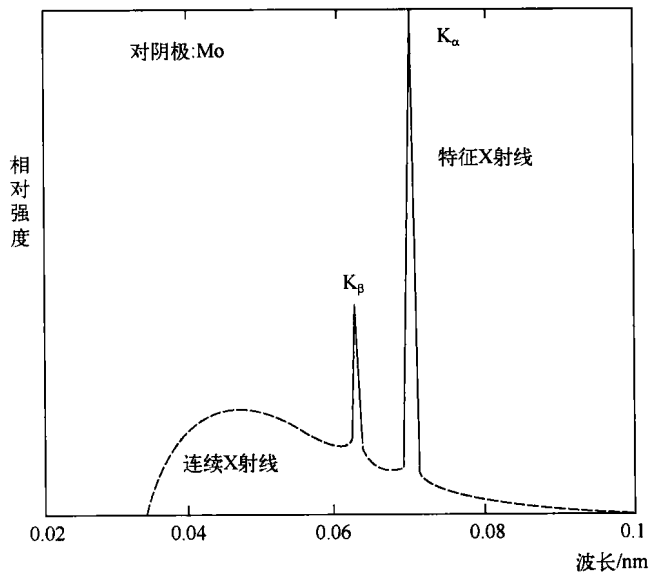


图 1-2 X 射线荧光谱

1 连续谱(又称白色 X 射线谱)

如果用较高能量的电子入射时,入射电子直接与原子发生相互作用,从而入射电子失去其部分或全部能量。当入射电子的能量未完全转化为 X 射线或转化程度不一时,致使辐射的电磁波波长有相当宽的分布,因而导致早期被称谓“韧致辐射”或“白光”^[23]。在 X 射线管中,连续谱的最短波长相当于最大的电子能量,即短波限波长(λ_{\min})。短波限与靶材的原

子序数无关,仅取决于外加电压(V)的大小。在连续谱中各元素光谱分布的形状是相似的,但原子序数越大绝对强度就越高。短波限波长(λ_{\min})与外加电压的关系如下。

$$\lambda_{\min} = 1.239\ 84/V \quad (1-3)$$

式中: λ_{\min} ——连续谱的短波限波长, nm;

V ——外加电压, kV。

一般来说,电子并非碰撞一次就被停止,而是碰撞多次逐步丧失能量,而且电子的能量仅部分释放,所产生的 X 光子能量比较小(波长比 λ_{\min} 长)。必须指出,只有在电子激发的情况下,才出现连续谱。至于质子激发,其连续谱的强度约为电子激发强度的(电子质量/质子质量)²倍,即约为(1/1 800)²倍,实际上这是无法观察的。因此,利用质子激发的元素分析灵敏度大大高于电子激发。另外,当以常规的 X 射线管工作时,不论是原级或次级激发,在选择工作条件时都应考虑到连续谱强度分布的特点^[24]。在测量中,由连续谱或其散射射线构成的背景,还可用来作为拟定定量分析方法的依据。背景标准法就是一例,这在原级和次级 X 射线分析中均有应用^[25]。

由于入射 γ 射线或 X 射线能量的损失不是连续变化的,它要么全部损失,要么没有损失,因此,低能 γ 或 X 射线激发时不存在连续谱。在 X 射线荧光光谱分析中,所观察到的背景仅仅是由试样散射的入射辐射所构成,在较小的程度上也可能由准直器或分光晶体发射的特征 X 射线所致。

电子激发产生的连续谱具有如下特征:

- 1) 连续谱的最大强度波长约处在 1.5 倍短波限位置附近。
- 2) 连续谱的强度随热电子加速电压的平方而增加,跟 X 射线管电流和所激发元素的原子序数 Z 近似成正比。

2 特征谱

如果在 X 射线管上施加一定的电压,当所加电压超过某一临界电压时(阳极元素特有的电压,叫做激发电位)就会产生具有阳极元素特定波长的特征谱;如果用较高能量的射线或粒子轰击样品,只要入射射线或粒子的能量足够大,必然会产生具有被轰击物各元素特定波长的特征 X 射线谱。特征 X 射线的发生过程分为两步:第一步如图 1-3 所示,高能射线(X 射线)或粒子(电子或质子)与原子发生碰撞,并从中激发出一个内层电子。随后($10^{-12} \sim 10^{-14}$ s),原子内层电子重新配位,即原子中的内层电子空位由较外层电子填充,并同时放出 X 射线。第一步是利用入射量子的能量,而第二步则是以 X 射线的形式放出能量。产生特征 X 射线的入射量子的能量必须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,一个较外层电子在填充内层电子空位时所放出的能量与两个能级间的能量差相等。因此,释放出来的 X 射线光量子的能量等于两个能级间的能量差。

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

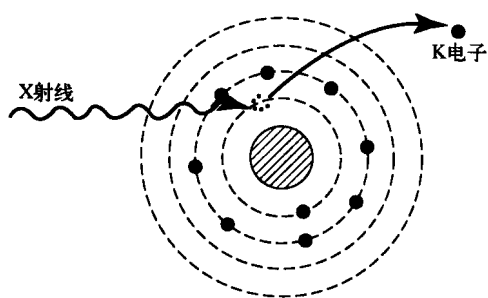


图 1-3 铁原子 K 层电子被激发示意图

具。图 1-4 为原子能级图的一部分^[26]，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^[27]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 等符号表示。

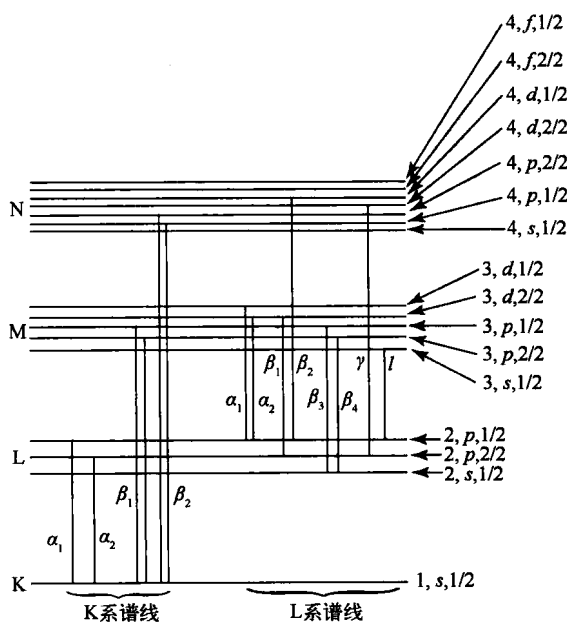


图 1-4 K、L 系能级简谱

从图 1-4 可见，当一个 K($1s$) 电子被激发至外壳层或逐出原子后，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；若由 L_{II} 层中的 $2p$ 电子补充时，便发射出 K_{α_2} 特征 X 射线；若由 $3p$ 层中的一个电子补充时，便放射出 K_{β} 特征 X 射线。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 X 射线能量就大于 K_{α} 辐射的 X 射线能量。从公式 1-3 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。这种能量差等于 K 系特征激发能 E_k ，也相当于 K 系吸收限的能量，它大于 K 系中任一条谱线的能量。L 系和 M 系的情形与此相同。

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，故具有三个极相近的 L 系吸收能 E_{L_I} 、 $E_{L_{II}}$ 、 $E_{L_{III}}$ 。根据选择定则， $2s$ 电子空位必须由 p 电子补充， $2p$ 电子空位可由 s 或 d 电子补充。至于 M 系，情况就更加复杂。

在同一系列中，每条谱线的强度取决于各个较外层能级发生电子跃迁的概率。这里可指出某些普遍性，例如在 K 系辐射中， K_{α_1} 的强度约二倍于 K_{α_2} 之强度，约五倍于 K_{β} 谱线之强度。在 L 系中，大多数元素的 L_{α_1} 强度均大于 L_{β} ，但这并不是非常准确的，有些元素则相反，这可从谱线相对强度表中发现^[28]。早在 1925 年前，量子力学理论的建立尚未完善时，就开始命名某些特征谱线了，最初是以谱线的强度作为命名的依据的。因此，对于某些谱线的名称（如 L_{β} ），尽管从量子力学的观点来看是不合理的，但是已经沿用下来成了习惯。这就是 L 系中谱线强度出现反常的原因。