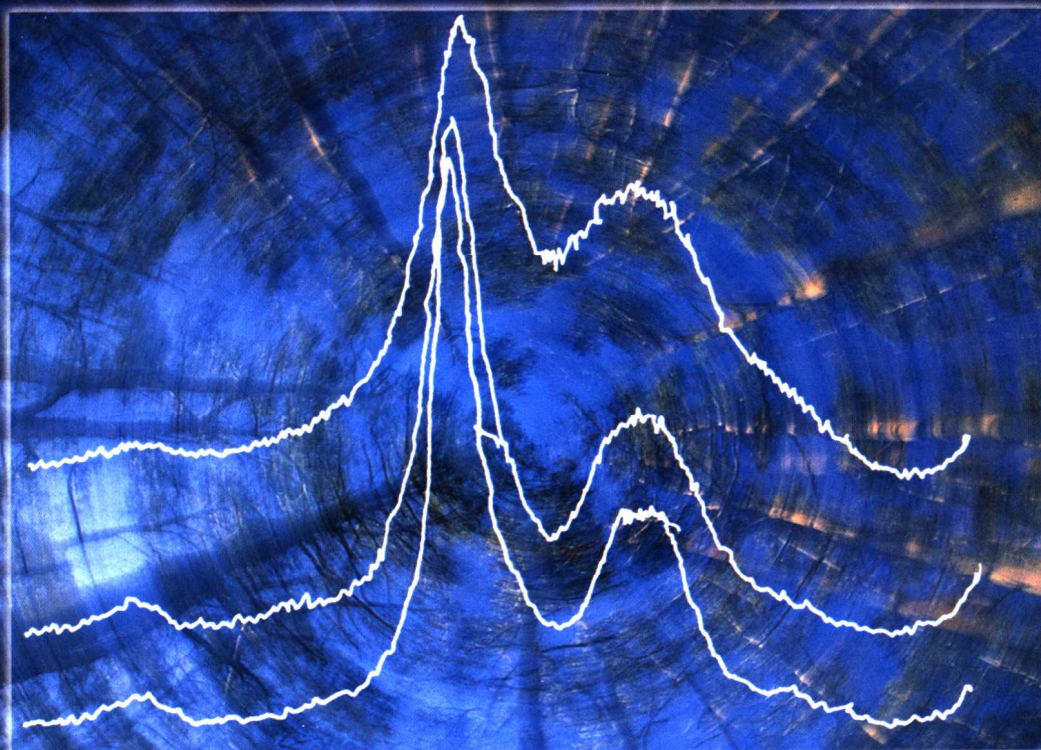


李 坚 等 著



木材波谱学



科学出版社

www.sciencep.com

木材波谱学

李 坚 等 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是我国第一部有关现代波谱分析技术与木质材料科学相互交叉融合之作。全书共分8章,分别阐述X射线衍射分析技术、化学分析光电子能谱技术、傅里叶变换红外光谱技术、核磁共振谱技术、电子自旋共振谱技术、快速傅里叶变换频谱分析技术、热分析技术、锥形量热仪分析技术等的基本原理及其在木材和木材复合材料研究中的具体应用。

图书在版编目(CIP)数据

木材波谱学/李坚等著. —北京:科学出版社,2003.3

ISBN 7-03-011024-2

I. 木… II. 李… III. 波谱分析-应用-木材学 IV. S781

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 106306 号

责任编辑:李 锋 周巧龙 孙克玮 / 责任校对:柏连海

责任印制:安春生 / 封面设计:王浩

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>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003年3月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2003年3月第一次印刷 印张:19

印数:1—2 000 字数:444 000

定价:38.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈杨中〉)

前 言

人类所从事的科学研究和生产实践活动的最终目的是为了改造客观世界,而要达到这一目的,首先必须要了解它、认识它。木材是区别于其他材料的一种特殊的天然材料,具有再生性、再利用性和再循环性。目前,对木材的构造学特性、木材的化学反应性以及木材与环境、人类的关系等诸多问题还没有完全明了,人们曾试图采取多种手段来揭示木材的内幕。研究实践证明,采用近代分析手段,如 X 射线衍射(X-ray)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、化学分析光电子能谱(ESCA)、核磁共振波谱(NMR)、热分析技术(如 DSC)以及联机分析等方法,对深入探索木材特性的细节有着重要作用。尤其是在人们探索采用各种方法改良木材的弊端,或赋予木材新的功能,以实现劣材优用和研制多功能、高性能的多种新型木质基复合材料的过程中,木材波谱分析已成为重要的研究手段。可以说,“木材波谱学”为研究者、学生和生产部门提供了认识木材、改良木材、利用木材的新手段、新方法。为此,著者在总结归纳了多年来在木材科学研究中应用现代波谱分析技术的成果和实践经验的基础上,融汇近代国内外与木材波谱分析相关的研究成果写成《木材波谱学》一书,期望它能够从事木材科学与技术、林产化工以及制浆造纸研究的科研人员和相关专业的高等院校师生提供有益的参考。

本书第 1 章由李坚撰写;第 2、5、8 章由李坚、王清文撰写;第 3 章由王清文撰写;第 4 章由方桂珍撰写;第 6 章由刘一星撰写;第 7 章由李坚、李淑君撰写。全书由李坚定稿和审定。

限于水平,书中谬误之处在所难免,恳请读者批评赐教。

著 者

2002 年 10 月

目 录

前 言

1 木材的 X 射线衍射分析技术	(1)
1.1 木材的构造学特征	(1)
1.1.1 细胞壁的超微构造	(1)
1.1.2 细胞壁层结构	(2)
1.1.3 纤维素的结晶结构	(3)
1.2 X 射线与 X 射线衍射原理	(5)
1.2.1 X 射线的产生	(5)
1.2.2 X 射线谱	(6)
1.2.3 X 射线与物质的作用	(9)
1.2.4 X 射线的衰减	(10)
1.2.5 X 射线衍射的基本原理	(10)
1.3 X 射线衍射技术的木材科学实践	(14)
1.3.1 测定木材纤维的超微结构	(14)
1.3.2 测定木材纤维的结晶度	(18)
1.3.3 测定木材纤维的微纤丝角	(31)
1.3.4 木材密度的检测	(42)
1.3.5 X 射线吸收法测定木材空隙度	(45)
参考文献	(47)
2 木材的化学分析光电子能谱	(48)
2.1 化学分析光电子能谱的基本原理	(48)
2.1.1 ESCA 谱仪	(49)
2.1.2 化学位移	(50)
2.2 ESCA 在木材研究中的应用	(51)
2.2.1 木材的典型 ESCA 谱图	(52)
2.2.2 ESCA 在木材表面化学处理研究中的应用	(54)
2.2.3 ESCA 在木材耐候性研究中的应用	(56)
2.2.4 ESCA 在木材表面微波等离子体处理研究中的应用	(56)
2.2.5 ESCA 在木材防腐研究中的应用	(61)
参考文献	(64)
3 木材的傅里叶变换红外光谱	(66)
3.1 红外吸收光谱原理简介	(66)
3.1.1 双原子分子的振动	(66)
3.1.2 多原子分子的简正振动	(68)

3.1.3 红外吸收光谱	(69)
3.2 傅里叶变换红外光谱的基本原理	(71)
3.2.1 迈克尔逊干涉仪与干涉图	(72)
3.2.2 干涉图的傅里叶变换和 FTIR 的获得	(74)
3.2.3 FTIR 光谱的特点	(75)
3.3 红外透射光谱的样品制备与数据处理	(77)
3.3.1 红外透射光谱的样品制备	(77)
3.3.2 红外透射光谱的常用数据处理方法	(81)
3.4 傅里叶变换红外光谱反射技术	(86)
3.4.1 衰减全反射光谱技术	(86)
3.4.2 漫反射光谱技术	(88)
3.5 傅里叶变换红外光谱显微技术	(90)
3.5.1 傅里叶变换红外显微镜	(90)
3.5.2 傅里叶变换红外显微镜的性能特点	(90)
3.6 气相色谱-傅里叶变换红外光谱联用技术	(91)
3.6.1 GC-FTIR 联用分析系统	(92)
3.6.2 GC-FTIR 分析系统的数据处理与光谱解析	(95)
3.7 红外光谱图与分子结构的关系	(97)
3.7.1 常见基团的特征吸收频率与指纹频率	(98)
3.7.2 影响基团特征吸收频率位移的因素	(100)
3.8 FTIR 在木材研究中的应用	(104)
3.8.1 木材的红外光谱特征	(104)
3.8.2 FTIR 在木材表面化学研究中的应用	(111)
3.8.3 FTIR 在木材保护处理研究中的应用	(112)
3.8.4 FTIR 在木材炭化过程研究中的应用	(114)
3.8.5 GC-FTIR 在 FRW 阻燃木材等温热解研究中的应用	(116)
参考文献	(121)
4 木材的核磁共振谱	(122)
4.1 核磁共振的基本原理	(122)
4.1.1 核磁共振的基本原理	(122)
4.1.2 原子核的弛豫	(124)
4.1.3 化学位移	(127)
4.2 木材的核磁共振 ^1H NMR 谱	(131)
4.2.1 木质素核磁共振 ^1H NMR 谱	(131)
4.2.2 纤维素和半纤维素的核磁共振 ^1H NMR 谱	(140)
4.3 木材的核磁共振 ^{13}C NMR 谱	(140)
4.3.1 核磁共振 ^{13}C NMR 谱的特点与测试技术	(140)
4.3.2 木质素的核磁共振 ^{13}C NMR 谱	(143)
4.3.3 纤维素和半纤维素的核磁共振 ^{13}C NMR 谱	(149)

4.4	木材的固体核磁共振 CP/MAS ^{13}C NMR 谱	(151)
4.4.1	高分辨率固体 NMR 谱基本原理	(152)
4.4.2	木材固体核磁共振 CP/MAS ^{13}C NMR 谱测试技术	(152)
4.4.3	纤维素的 CP/MAS ^{13}C NMR 波谱	(153)
4.4.4	木质素的 CP/MAS ^{13}C NMR 波谱	(157)
4.4.5	木材的 CP/MAS ^{13}C NMR 波谱	(159)
	参考文献	(164)
5	木材的电子自旋共振谱	(166)
5.1	电子自旋共振谱 ESR 的原理	(166)
5.1.1	电子自旋共振谱 ESR 的基本原理	(166)
5.1.2	电子自旋共振谱 ESR 的波谱参数	(167)
5.1.3	电子自旋共振谱 ESR 的实验方法	(169)
5.2	ESR 在木材研究中的应用	(171)
5.2.1	ESR 在木质素研究中的应用	(171)
5.2.2	ESR 在木材表面研究中的应用	(173)
5.2.3	ESR 在木材防腐研究中的应用	(174)
	参考文献	(178)
6	木材的快速傅里叶变换频谱分析技术	(180)
6.1	快速傅里叶变换的基本原理和方法简介	(180)
6.1.1	傅里叶变换概述	(180)
6.1.2	离散傅里叶变换	(181)
6.1.3	快速傅里叶变换	(183)
6.1.4	用计算机实现快速傅里叶变换	(184)
6.2	快速傅里叶变换波谱的测定仪器和方法	(185)
6.2.1	频谱分析仪和快速傅里叶变换频谱分析仪	(185)
6.2.2	赋有专用功能的频谱分析仪	(187)
6.3	快速傅里叶变换测试分析技术在木材物理学中的应用	(188)
6.3.1	快速傅里叶变换测试分析技术在木材及木质材料声振动特性研究中的应用	(188)
6.3.2	快速傅里叶变换测试分析技术在木材与木质材料无损检测中的应用	(198)
6.4	快速傅里叶变换测试分析技术在木材解剖学中的应用	(202)
6.4.1	应用光学傅里叶变换技术分析木材解剖学特性的探索	(202)
6.4.2	采用计算机图像处理 FFT 分析技术研究木材解剖学特性	(202)
6.4.3	应用 FFT 图谱分析木材解剖特征演化模式的初步探索	(230)
6.5	FFT 频谱测试分析技术在木质环境学研究中的应用	(232)
	参考文献	(236)
7	木材的热分析技术	(238)
7.1	热分析技术概述	(238)
7.1.1	热分析的发展简史	(238)

7.1.2	热分析术语及热分析技术分类	(239)
7.1.3	热分析的基本特征	(239)
7.2	热重法	(240)
7.2.1	热重法的原理	(240)
7.2.2	热重法的影响因素	(242)
7.2.3	热重实验方法和误差分析	(243)
7.3	差热分析	(243)
7.3.1	差热分析的基本原理	(243)
7.3.2	差热分析的影响因素	(244)
7.3.3	差热分析实验方法和误差分析	(245)
7.4	差示扫描量热法	(246)
7.4.1	差示扫描量热法基本原理简介	(246)
7.4.2	差示扫描量热法的影响因素	(247)
7.4.3	差示扫描量热实验方法和误差分析	(248)
7.5	其他热分析技术	(248)
7.5.1	逸出气检测和分析	(248)
7.5.2	热机械分析	(249)
7.5.3	热显微镜法	(251)
7.6	热分析技术在木材及相关材料研究中的应用	(251)
7.6.1	木材及其他天然纤维材料热性质的研究	(251)
7.6.2	木材燃烧性能评价	(256)
7.6.3	DSC 技术在木材化学研究中的应用	(257)
7.7	热分析技术在木材阻燃机理研究中的应用	(259)
7.7.1	实验方法	(259)
7.7.2	热重分析实验结果及讨论	(259)
7.7.3	差热分析实验结果及讨论	(262)
7.8	热分析与其他分析方法的联用	(264)
7.8.1	纤维素热分解的 TG-DTA-FTIR 联机分析	(264)
7.8.2	热分析联机分析木陶瓷烧结过程中的化学变化	(265)
	参考文献	(268)
8	木材的锥形量热仪分析技术	(269)
8.1	锥形量热仪(CONE)的工作原理	(269)
8.2	CONE 的燃烧参数	(270)
8.2.1	热释放参数	(270)
8.2.2	点燃参数	(270)
8.2.3	烟参数	(270)
8.2.4	尾气及其毒性参数	(271)
8.2.5	质量变化参数	(271)
8.3	CONE 在木材阻燃性能评价中的应用	(272)

8.3.1	材料与amp;方法	(272)
8.3.2	热释放性能	(273)
8.3.3	耐点燃性能	(276)
8.3.4	烟释放性能	(276)
8.3.5	烟气组成和毒性	(278)
8.3.6	试样燃烧过程中的质量变化	(282)
8.4	CONE 在木材阻燃机理研究中的应用	(285)
8.4.1	热辐射功率	(285)
8.4.2	热释放速率	(286)
8.4.3	总热释放量	(287)
8.4.4	有效燃烧热	(288)
8.4.5	质量损失速率	(288)
8.4.6	质量变化 $Mass$ 及成炭率	(289)
8.4.7	烟比率及比消光面积	(289)
8.4.8	烟气中的一氧化碳和二氧化碳	(290)
参考文献		(291)

1 木材的 X 射线衍射分析技术

木材是一种天然生成的由几种高聚物组成的有机复合体,其结构中纤维素质量约占木材细胞壁物质的 50% 左右,且具有两相结构——结晶区和无定形区,其超分子结构极其复杂。由于近代分析手段的创新,诸多研究者采用 X 射线衍射技术进一步探查木材内幕取得进展。本章重点描述木材的超微结构、X 射线衍射原理及 X 射线衍射分析技术在木材科学与技术中的应用。

1.1 木材的构造学特征

阐述与 X 射线分析技术有关的木材细胞壁和纤维素的超微构造。

细胞壁是植物细胞所特有的一种结构。木材是由许许多多的空腔细胞所构成,即木材的实体是细胞壁。木材细胞壁的结构,往往决定了木材及其制品的性质和品质。因此,对木材在细胞水平上的研究,也可以说主要是对细胞壁的研究。

木材的细胞壁主要是由纤维素、半纤维素和木质素三种成分构成。纤维素分子链聚集成束以排列有序的微纤丝状态存在于细胞壁中,赋予木材抗拉强度,起着骨架作用,故称此种结构物质为骨架物质;半纤维素以无定形状态渗透在骨架物质中,起着基体作用,借以增加细胞壁的刚性,故称其为基体物质;细胞壁中具有木质素,这是木材细胞壁的一种显著特征。木质素是在细胞分化的最后阶段才形成的,它渗透在细胞壁的骨架物质中,可使细胞壁坚硬,所以称其为结壳物质或硬固物质。

1.1.1 细胞壁的超微构造

1. 微团、微纤丝和纤丝

木材细胞壁的组织结构,是以纤维素作为“骨架”的。它的基本组成单位是一些长短不等的链状纤维素分子。这些纤维素分子链平行排列,有规则地聚集在一起,称为微团(又称为基本纤丝)。

由微团组成的一种丝状的微团系统称为微纤丝。由微纤丝组成纤丝;纤丝再聚集成粗纤丝;粗纤丝相互结合形成薄层;许多薄层再聚集成细胞壁。

在电子显微镜下观察,认为组成细胞壁的最小单位是微团,其宽度为 3.5~5.0nm,断面大约包括 40(或 37~42)根纤维素分子链。微团的长度变异较大。

2. 结晶区和非结晶区

微团是由许多纤维素大分子链聚集而成的连续结构,但沿微团的长度方向,纤维素大分子链的排列状态不甚相同。在大分子链排列最致密的地方,分子链平行排列,定向良好,形成纤维素的结晶区。分子链与分子链之间的结合力随着分子链间距的缩小而增大。当纤维素分子链排列的致密程度减小时,在分子链间形成较大的间隙,彼此之间的结合力下降,纤维素分子链间排列的平行度下降,此部分称为纤维素的非结晶区(即无定形区)。

结晶区与非结晶区之间无明显的绝对界限。在纤维素分子链长度方向上具有连续结构，一个纤维素分子链，其一部分可能位于纤维素的结晶区，而另一部分可能位于非结晶区，并延伸进入另一结晶区。也就是说，在一个微团的长度方向上包括几个结晶区和非结晶区。

1.1.2 细胞壁层结构

木材细胞壁的各部分常常由于化学组成的不同和微纤丝排列方向的不同，在结构上分出层次。在光学显微镜下，通常可将细胞壁分为胞间层(ML)、初生壁(P)和次生壁(S)，如图 1-1 所示。

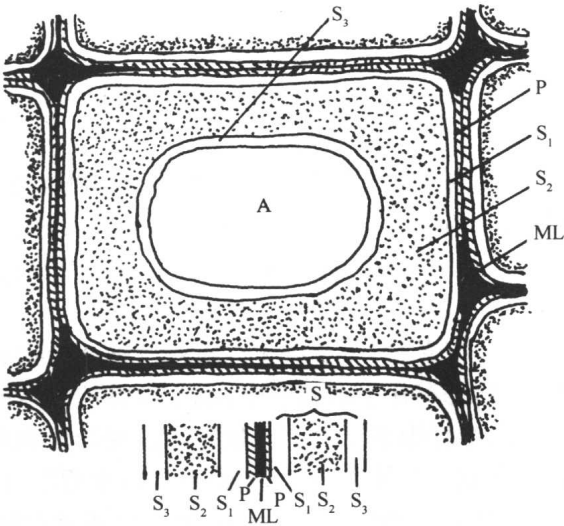


图 1-1 木材细胞壁的构造

A 细胞腔；P 初生壁；S 次生壁；ML 胞间层；S₁ 次生壁外层；
S₂ 次生壁中层；S₃ 次生壁内层

1. 胞间层

胞间层是细胞分裂以后最早形成的分隔部分，随即再于此层的两侧沉积形成初生壁。

胞间层主要由一种无定形、胶体状的果胶物质所形成，在偏光显微镜下呈各向同性。不过，在成熟的细胞中已很难区别出胞间层，因为通常在胞间层出现不久，很快在其两侧沉积了纤维素，形成初生壁。这种沉积过程是逐渐进行的。当细胞长大到最终形体时，胞间层常常很薄，很难将胞间层与初生壁区别开。实际上，通常将胞间层和其两侧的初生壁合在一起，称之为复合胞间层。

2. 初生壁

初生壁是在胞间层两侧最早沉积的壁层。初生壁一般较薄，为细胞壁厚度的 1% 以上。初生壁是在细胞继续增大时所形成的壁层，它可随着细胞的增大而不断增大，所以鉴定初生壁的标准，是看细胞不断增大时，薄层是否继续增大，并不考虑初生壁内是否有木质素。

初生壁在形成的初期，主要由纤维素组成，在偏光显微镜下呈各向异性；随着细胞增

大和速度的减慢,逐渐沉积有其他物质。

初生壁外表面上沉积的微纤丝排列方向与细胞轴略成直角,随后逐渐转变,并出现交织的网状排列,而后又趋向横向排列。但是,初生壁整个壁层上微纤丝排列都很松散,此种结构和微纤丝的排列状态,有利于细胞的长大。

3. 次生壁

次生壁是细胞停止增大以后,在初生壁上继续形成的壁层。次生壁的主要成分是纤维素和半纤维素的混合物。不过,在细胞壁发生木质化阶段时,此壁上还沉积有大量的木质素和其他物质。次生壁在偏光显微镜下呈现强烈的各向异性。

在次生壁上,由于纤维素分子链组成的微纤丝排列方向不同,又可明显地分出3层,即次生壁外层(S_1)、次生壁中层(S_2)和次生壁内层(S_3)。次生壁各层的微纤丝都形成螺旋取向,但斜度不同。 S_1 层的微纤丝呈平行排列,与细胞轴呈 $50^\circ \sim 70^\circ$ 角,以S形或Z形缠绕;在 S_2 层,微纤丝排列的平行度最好,微纤丝与细胞轴呈 $10^\circ \sim 30^\circ$ 角排列,近似平行于细胞轴;而 S_3 层的微纤丝与细胞轴呈 $60^\circ \sim 90^\circ$ 角,微纤丝排列的平行度不甚好,呈类似不规则的环状排列。在电子显微镜下管胞壁分层结构模式如图1-2。

在细胞壁中,次生壁最厚,占细胞壁厚度的95%以上。而次生壁上各层的厚度分别为: S_1 层和 S_3 层较薄, S_1 层为细胞壁厚度的9%~21%, S_3 层为细胞壁厚度的2%~8%; S_2 层最厚,占细胞壁厚度的70%~90%。

次生壁是在细胞增厚时形成的,当细胞的原生质体停止活动时,次生壁也就停止了沉积。由于次生壁的形成几乎都是在细胞固化时进行的,所以次生壁与原生质的关系往往是不可逆的。但也有很多的例外,例如木射线薄壁细胞和轴向薄壁细胞都有次生壁,而这些细胞腔中有时含有生活代谢活跃的原生质体。

次生壁的组成和结构非常复杂,是木材研究的主要对象。木材中的管胞、导管和木纤维等重要组成部分的细胞壁均有明显的次生壁。

1.1.3 纤维素的结晶结构

1. 纤维素的结晶区与无定形区

纤维中的纤维素聚集态是十分复杂的。一相结构理论没有得到公认,即纤维素是以无定形相(形成无定形区)存在的。较为普遍承认并沿用至今的是两相结构理论,即纤维素是以结晶相(形成结晶区)和无定形相共存的。但对两相分布和组成情况的观点还没有一致的意见。纤维素的兩相结构如图1-3所示。

在结晶区,纤维素分子链的排列定向有序,具有完全的规整性,靠侧面的氢键缔合构

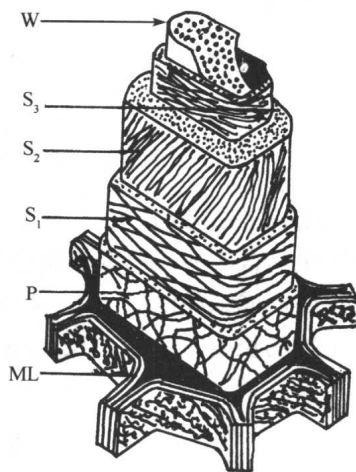


图1-2 在电子显微镜下管胞壁分层结构模式

ML 胞间层; P 初生壁; S_1 次生壁外层;
 S_2 次生壁中层; S_3 次生壁内层; W 瘤层

成一定的结晶格子,呈现出清晰的 X 射线衍射图。在无定形区,纤维素分子链的排列不呈定向有序,规则性不强,不构成结晶格子,但也不像液体那样无序,只是排列不整齐,结合松散而已。结晶区与无定形区之间无严格的界面,是逐渐过渡的。在无定形区和过渡区不显示 X 射线衍射图。由于纤维素分子链很长,所以一个分子链可以连续穿过几个结晶区和无定形区。纤维素除结晶区与无定形区以外,尚包含许多空隙,形成空隙系统。空隙的大小一般为 1~10nm,最大的可达 100nm。

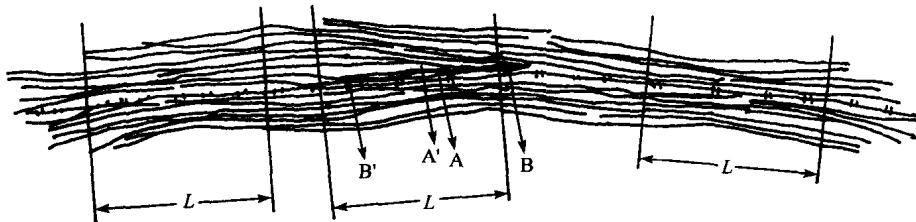


图 1-3 纤维素的两相结构式示意图(Mark, 1940)
 L 结晶区的长度; A、A'、B' 结晶区的链端; B 结晶区外的链端

2. 纤维素的结晶结构

生物化学合成的天然纤维素称为纤维素 I, 其结构属于单斜晶系, 单位晶胞在各个方向重复延展形成结晶区。图 1-4 为迈耶和米希提出的天然纤维单位晶胞的模型。单位晶胞三个轴的长度为: $a = 0.835\text{nm}$, $b = 1.030\text{nm}$ (纤维轴), $c = 0.790\text{nm}$, a 与 c 的夹角 $\beta = 84^\circ$ 。

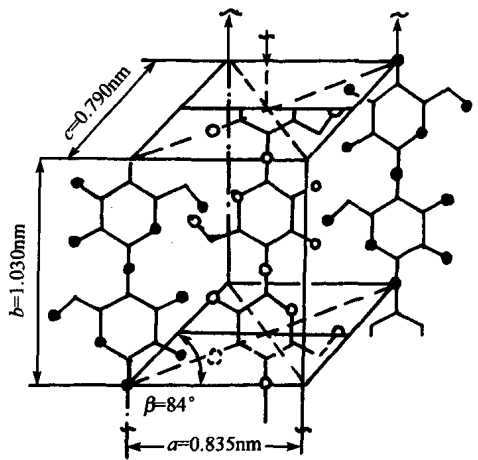


图 1-4 天然纤维素单位晶胞模型

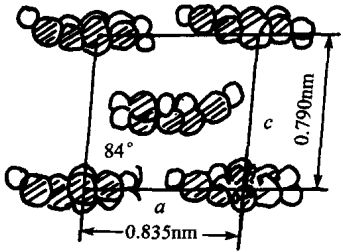


图 1-5 天然纤维素单位晶胞的 ac 平面投影图

在 b 轴方向, 晶格的 4 个角, 各角的一个纤维素分子链单位(纤维二糖)为相邻 4 个角所共有, 即每个角只占有 $1/4$, 实际 4 个角的总和为一个纤维素分子链单位, 即一个纤维二糖。单位晶胞中心的分子链单位为单位晶胞所独有, 但其高度与 4 个角上的分子链单位相差半个葡萄糖基, 而方向相反。从整体上看, 每个单位晶胞共有 4 个葡萄糖基, 即 2 个纤维二糖, 并且方向相反。

将图 1-4 所示的单位晶胞垂直投影与 ac 面上, 则得图 1-5。由图 1-5 测得, 在 a

轴方向相邻基环间的距离为 0.25nm,基环中的羟基完全可以形成氢键;在 c 轴方向相邻基环间的距离为 0.31nm,基环间只能以范德华力结合;在 b 轴方向基环间以氧桥联结。由于基环间 3 个轴向上的联结键型不同,因而纤维素的力学强度沿各个轴的方向也不同,这就是木材各向异性的基本原因所在。

许多研究证明,纤维素晶体属单斜晶系和斜方晶系。因此,纤维素是同质多晶的高分子化合物,其结晶结构的差异,会影响到纤维素性质的变化。

纤维素 I 经过处理可以形成许多变体,目前已知的有纤维素 II、纤维素 III、纤维素 IV 和纤维素 V 等 4 种变体。它们是经过某些化学药剂或高温处理而获得的,其结晶结构与纤维素 I 有差异。除海囊藻属外,从各种植物原料如棉花、木材、禾草类等制取的纤维素均称为天然纤维素,其结晶区均具有纤维素 I 的单位晶胞模型。

1.2 X 射线与 X 射线衍射原理

1.2.1 X 射线的产生

根据实验和理论论证都说明,当高速运动的电子撞击到一个金属靶上时,靶面上被电子撞击的部位就产生电磁波辐射。这种辐射中的一部分就是 X 射线。

X 射线是一种波长在 0.001~10nm 的电磁波,如图 1-6 所示。

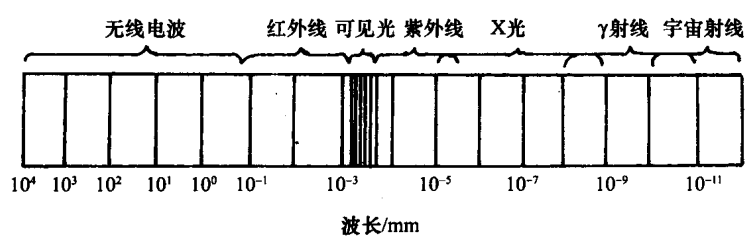


图 1-6 电磁波谱

X 射线管是获得 X 射线的最常用的装置中的一种(见图 1-7)。一个射线管都具有以下几部分:

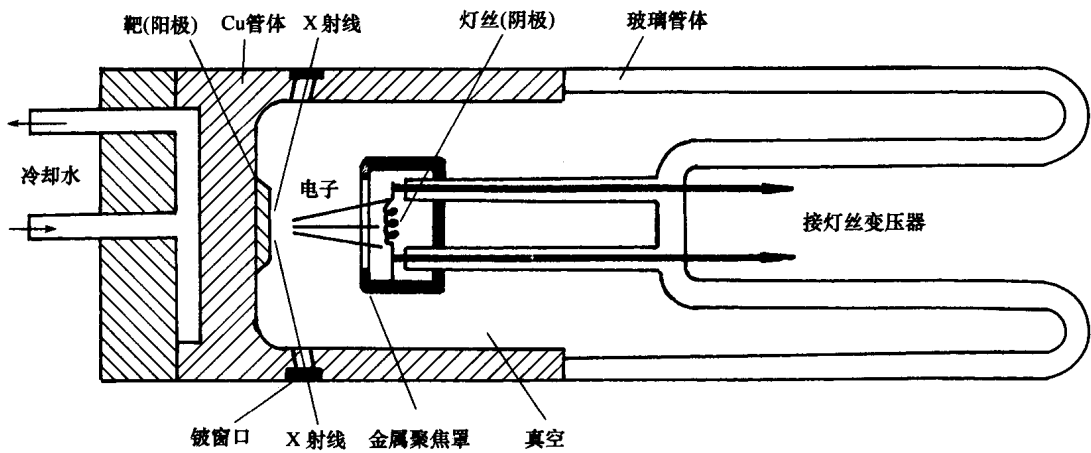


图 1-7 X 射线管结构示意图

① 一个产生电子的装置,称为阴极,又称为灯丝。它通常是由纯金属制成的。将其通电加热后,它可以发射电子。

② 一个阳极,又称靶。用以接受电子的撞击而发射 X 射线。通常是由纯金属制成的。为了使电子从阴极射向阳极,并且还要使电子具有较高的运动速度,在阴阳极间要加上一定的电压,此电压称为加速电压。习惯上,阳极与地电位(即零电位)相同,而阴极上加几千到几万伏特的负电位。由于高速运动的电子撞击阳极表面时,其动能绝大部分(约 98% 以上)都转化为热能,因此,阳极要用冷水强制冷却。

③ 在阳极的周围,安装一个和阴极保持相同电位的金属罩子,称为聚焦罩,聚焦罩上与阳极相对的部分开有一定形状——圆形或长方形(与阴极的形状配合)的开口。因为它具有与阴极相同的负电位,所以排斥电子,并迫使电子只能通过聚焦罩的开口处飞向阳极的靶面,并使电子只能撞击到阳极一个很小的区域,此区域称为焦斑, X 射线就从焦斑处发射出来。

④ X 射线管的管体一般用金属或玻璃制成,管内为真空,真空度不低于 1.3 mPa。在管壁适当部位,开几个窗口(一般为 1 个、2 个或 4 个),并用对 X 射线吸收较少的材料(例如铍薄片、含铍玻璃、薄云母片等)密封。X 射线只能通过这些窗口部位从 X 射线管中射出管外。

X 射线管中阴极灯丝被电流加热而发射电子流,再经高压加速场加速后,具有很大的能量($\geq 10^4 \text{eV}$),这种高速电子流打在阳极靶上,就可以从阳极靶上发出具有不同波长的 X 射线。如果定义单位时间内垂直通过单位面积上的光子数为 X 射线的强度,则测试强度按波长的分布,就能获得强度与波长之间的关系曲线。

1.2.2 X 射线谱

X 射线谱是指 X 射线强度 I 随波长而变化的关系曲线。

X 射线管发射出的 X 射线,经过适当的方法测量其波长和各种波长的强度,发现有两种 X 射线谱:一种是具有各种波长的连续射线谱,它和白光的、含有各种波长的可见光类似,有时也称为白色 X 射线;另一种是具有某些特定波长,其强度较高并叠加在连续 X 射线谱上的 X 射线谱,称为标识(或特征)X 射线谱。

1. 连续 X 射线谱

在一个 X 射线管阴阳极之间,加上一定的加速电压,保持一定的管电流,分别测出在不同管电压时 X 射线管所发射的 X 射线波长及其强度,可以得到如图 1-8(a)所示的曲线。当管电压不高于某一个特定值时, X 射线管发射连续 X 射线谱,即发射不同波长的 X 射线且其强度也不相同。从图中可以看出,连续射线谱上有一个短波限 λ_0 。随着管电压的增加,短波限向短波方向移动。此外还可以看到,强度最高的射线波长为 λ_m ,它也随管电压的增加而向短波方向移动;随着管电压的增加,所有波长的 X 射线强度均增加,整个曲线向左上方移动。

如果保持管电压不变,改变管电流的大小,可以得到如图 1-8(b)所示的曲线关系。从图中可以看出,随着管电流的增加,各种波长的相对强度也增加,但 λ_0 和 λ_m 均不变。

实验证明,当阳极物质改变时,在管电压和管电流保持一定的条件下,随着阳极物质的原子序数的增加,各种波长 X 射线的相对强度也增大,整个曲线向上方移动,但其 λ_0 、

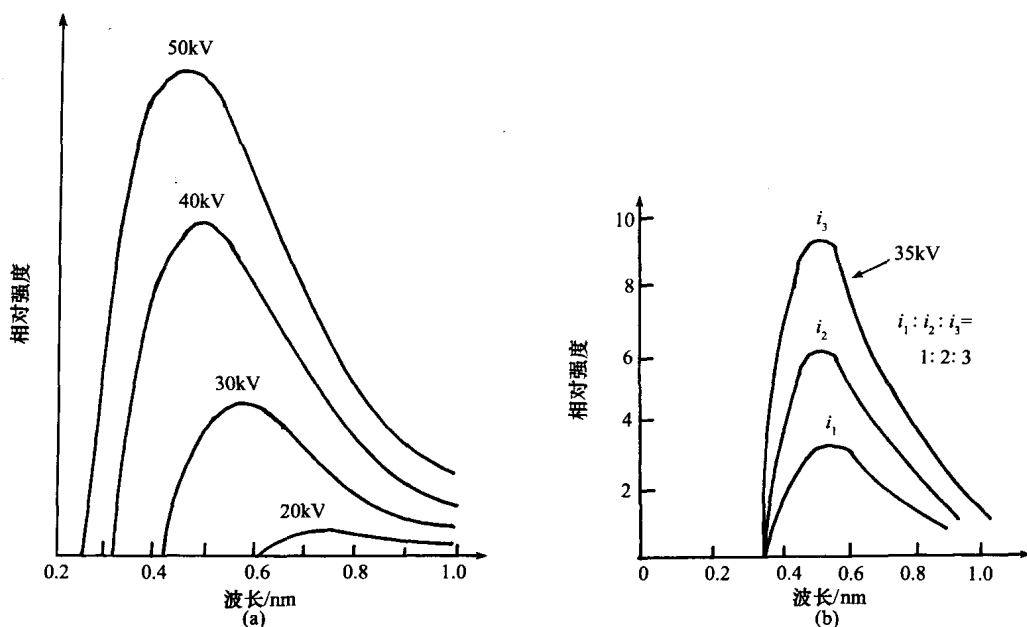


图 1-8 连续 X 射线谱

λ_m 均不变。 λ_0 、 λ_m 的数值与阳极材料的种类无关,只与加速电压有关。

根据有关的电磁波辐射的理论,可以对以上的 X 射线谱做出简单的解释。

在 X 射线管中,高速度运动的电子达到阳极表面时,它的运动突然受到阻碍,运动速度突然改变,因此产生了极大的负加速度。按照经典电动力学的理论可以证明,一个带电粒子的运动是变速运动(即有加速度)时,它的周围电磁场也发生急剧的变化,辐射电磁波。

进行 X 射线实验工作时,X 射线管管电流大约为 $10 \sim 20\text{mA}$ 。这个电流相当于在 1s 之内,约有 $(6 \sim 10) \times 10^{16}$ 个电子撞击到阳极。这样众多的电子撞击阳极时的速度、加速度以及其他条件是不可能完全相同的。因此,所辐射的电磁波也各不相同,形成连续射线谱。

在一般情况下,只有极少量的电子在一次碰撞之后,将其全部能量转化成光量子的能量,辐射出的波长为 λ_0 的电磁波。所以,与此相应的电磁波强度是很低的。但实际上,大多数电子与阳极碰撞后,只发射出能量为 $h\nu_1$ 的光量子。这时电子的能量变成 $eV' = eV - h\nu_1$ 。当电子再次与阳极相碰撞后,又发射出能量为 $h\nu_2$ 的光量子。依此类推,因此,所发射的就是连续射线谱。 λ_m 表示有较多的电子在与阳极碰撞后释放出值为 hc/λ_m 的能量,因而其强度较高。根据经验, λ_m 大约是 λ_0 的 1.5 倍。

当 X 射线管电压增高时,电子的动能增大, λ_0 、 λ_m 均向短波方向移动。同时,单位时间内产生的光量子数目以及每个光量子的平均能量增加,所以各种波长的相对强度增加,X 射线谱向上方移动。

2. 标识(特征)X 射线谱

在一个 X 射线管中,保持管电流不变,使管电压逐渐增加,则在管电压没有超过某一数值 V_K 时,只有连续射线谱产生。而当管电压超过 V_K 时,就会发现,在某些特定波长处,X 射线的强度突然增强了许多,如图 1-9 所示,若干强度很高的特征谱线叠加在连续

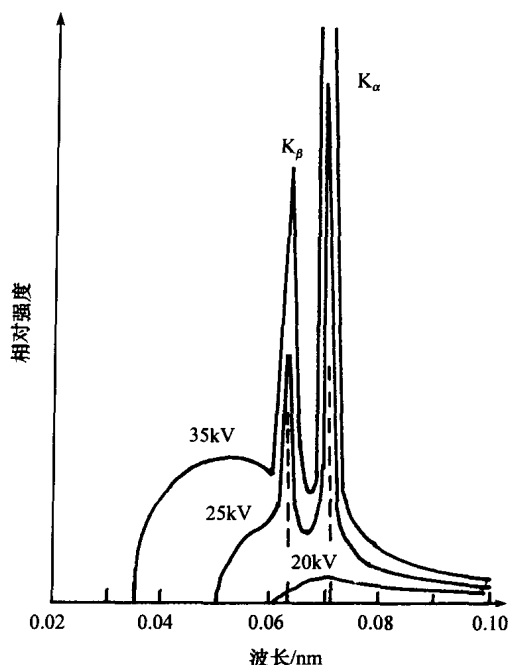


图 1-9 标识(特征)X 射线谱

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K(Z - \sigma) \quad (1-1)$$

式中： λ ——某系标识射线的波长；

Z ——原子序数；

K, σ ——对给定的标识射线系均为常数。

此式称为莫塞莱(H. G. J. Moseley)定律。

各种元素的 X 射线标识射线均精确地测量过,并且均已相应地给以命名。例如,在 K 系标识射线中,根据波长的长短称为 $K_{\alpha}, K_{\beta}, \dots$ 。 K_{α} 射线又分为两条波长相差很小(约 0.0004nm)的射线 $K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}$ 。 $K_{\alpha 1}$ 是 K 系射线中强度最高的谱线,它的强度约为 $K_{\alpha 2}$ 强度的 2 倍,为 K_{β} 的 5 倍。

在进行晶体结构分析时,常用的几种阳极物质的标识射线波长及其激发电压见表 1-1。

表 1-1 常用的几种阳极材料的标识射线波长及其激发电压

阳极物质名称	原子序数 Z	K 系标识射线的波长/nm				吸收限 λ_k / nm	激发电压 /kV	工作电压 /kV
		K_{α} (注)	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	K_{β}			
Cr	24	0.229 092	0.229 351	0.228 962	0.208 480	0.207 012	5.98	20~25
Fe	25	0.193 728	0.193 991	0.193 597	0.175 653	0.174 334	7.10	25~30
Co	27	0.179 021	0.179 278	0.178 892	0.162 075	0.160 811	7.71	30
Ni	28	0.166 041	0.166 169	0.165 784	0.150 010	0.148 802	8.29	30~35
Cu	29	0.154 178	0.154 433	0.154 051	0.139 217	0.138 043	8.86	35~40
Mo	42	0.071 069	0.071 354	0.070 926	0.063 225	0.061 977	20.10	50~55
Ag	47	0.056 231	0.056 378	0.055 936	0.049 701	0.048 582	25.50	55~60

注： $K_{\alpha} = (2 \times K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}) / 3$ 。