

分析化学手册

〔美〕 J.A.迪安 主编



科学出版社
www.sciencep.com

第 10 章 X 射线方法

10.1 X 射线和 X 射线谱	10.3
表 10.1 X 射线发射谱的波长/Å	10.4
表 10.2 吸收边的波长/Å	10.6
表 10.3 特征 X 射线吸收能量/keV	10.9
表 10.4 X 射线发射能量/keV	10.11
10.2 仪器	10.13
10.2.1 X 射线管	10.13
10.2.2 准直器和滤波器	10.13
图 10.1 平面晶体 X 射线荧光谱仪的图示	10.14
表 10.5 常用靶元素的 β 滤波器	10.14
10.2.3 分析晶体	10.15
表 10.6 用于 X 射线谱的分析晶体	10.15
10.3 探测器	10.16
10.3.1 正比计数器	10.16
10.3.2 闪烁计数器	10.16
10.3.3 锂漂移半导体探测器	10.16
10.3.4 X 射线探测器的比较	10.17
10.4 脉冲高度鉴别	10.17
10.5 X 射线吸收法	10.17
10.5.1 原理	10.17
表 10.7 $K\alpha_1$ 和 $W L\alpha_1$ 线的质量吸收系数	10.18
10.5.2 X 射线照相	10.20
10.6 X 射线荧光法	10.20
10.6.1 原理	10.20
10.6.2 仪器	10.21
10.6.3 样品处理	10.21
10.6.4 基体效应	10.21
10.7 能量色散 X 射线谱仪	10.21
10.8 电子探针微分析	10.22
10.9 化学分析用电子能谱(ESCA)	10.22
10.9.1 原理	10.22
10.9.2 化学位移	10.23

10.9.3 ESCA 仪器	10.23
10.9.4 使用	10.23
10.10 俄歇电子能谱(AES)	10.23
10.11 X 射线衍射	10.24
10.11.1 原理	10.24
10.11.2 粉末衍射	10.24
表 10.8 $K\alpha_1$ 射线的晶面间距, $d \sim 2\theta$	10.25
10.11.3 聚合物表征	10.26
10.11.4 单晶结构测定	10.27
参考书目	10.27
参考文献	10.27

X 射线法包括一个内层能级电子跃迁引起的原子激发,这个电子通常来自最内层 K 能级或 3 个 L 能级中的一个能级.用电子直接轰击样品可以使原子激发(直接发射分析、电子探针微分析和俄歇电子能谱),也可用波长比分析元素短的 X 射线辐射样品(X 射线荧光分析)以激发原子.化学分析用电子能谱(ESCA)测量内层电子能级发射的电子能量,这一电子是由一束单色 X 射线轰击样品而产生的.在 X 射线吸收中,其强度因穿过样品物质而减少.X 射线通过晶面产生衍射,这就提供了有用的晶相定性鉴定法.

10.1 X 射线和 X 射线谱

当用足够能量的电子或 X 射线轰击一个原子时,可以从靶原子中的一个内层能级击出一个电子,外壳层的电子充填这个内层电子而产生了空位,而更外层的电子则充填外层电子的空位.每一个跃迁都伴随着一个 X 射线光子的释放,其能量具有某一元素的特征.测量样品激发所产生的各种光子的能量提供了一个鉴定组成元素的方法.测量光子的数目可用于对每一个元素的定量.

在一个 X 射线管中,用电子轰击阳极可产生连续辐射和阳极材料的特征射线.当足够能量的入射电子(或 X 射线光子)撞击一个原子时,可使原子内层的一个电子产生光激发,初始光激发所需的能量是吸收边能量.在质量吸收系数对波长作的图中,吸收边是一个锐的不连续分布.

它的电离是一个连续的过程——先是原子或靶的最外层电子(设为 M 能级),然后是有 3 个 L 吸收边的 L 能级电子,最后是 K 吸收边的 K 能级电子.

从原子中激发出一个 K 电子所需能量(大于电离极限)一定要大于 K 吸收边的能量.在一个 X 射线管上加的电压(或初始 X 射线能量, V)和波长 λ (以 $\text{\AA}$ 为单位)之间的关系由 Duane-Hunt 方程给出:

$$\lambda = \frac{hc}{eV} = \frac{12.393}{V} \quad (10.1)$$

式中: V 为 X 射线管电压/V;

e 为电子的电荷;

h 为普朗克常量;

c 为光速.

根据光谱选律,外壳层(L 和 M)的电子会经过迁移去充填 K 壳层的空位.这一过程可能发射一个 X 射线光子(在竞争过程中,释放的能量在原子中相互转换而引起一个二次电子发射,或俄歇电子.下面将讨论到俄歇能谱).所产生的射线具有元素和特殊跃迁的特征.

一个吸收边的波长总是比相应的发射线波长短.例如,以能量为单位, $K\alpha_1$ 线代表 K

边减去 L_{III} 边的差值. 相反, K 边是 K 能级和电离极限的差值.

每一个元素的特征 K 或 L 发射线(或吸收边)随不同元素而规则变化. 特征波长随元素的原子数增加而减少. 比较精确的讲, 一个给定类型的 X 射线的频率大约随所涉及元素的原子数的平方增加.

与可见紫外区所见到的光发射或光吸收谱相比较, X 射线(表 10.1)或吸收边(表 10.2)很简单, 它们只有很少几条谱线组成. 除了最轻的元素, X 射线谱既与样品的物理态无关, 也与它的化学组成无关, 这是因为化学键不涉及最内层电子, 且受价电子行为的影响不大.

表 10.1 X 射线发射谱的波长/ $\text{\AA}$

原子序数	元素	$K\alpha_2$	$K\alpha_1$	$K\beta_1$	$L\alpha_1$	$L\beta_1$
3	Li	240				
4	Be	113				
5	B	67				
6	C	44				
7	N	31.60				
8	O	23.71				
9	F	18.31				
10	Ne	14.616		14.464		
11	Na	11.909		11.617	407.6	
12	Mg	9.889		9.558	251.0	
13	Al	8.3392	8.3367	7.981	169.8	
14	Si	7.1277	7.1253	6.7681	123	
15	P	6.1549		5.8038		
16	S	5.3747	5.3720	5.0317		
17	Cl	4.7305	4.7276	4.4031		
18	Ar	4.1946	4.1916	3.8848		
19	K	3.7446	3.7412	3.4538	42.7	
20	Ca	3.3616	3.3583	3.0896	36.32	35.95
21	Sc	3.0345	3.0311	2.7795	31.33	31.01
22	Ti	2.75207	2.7484	2.5138	27.39	27.02
23	V	2.5073	2.5035	2.2843	24.26	23.85
24	Cr	2.29351	2.28962	2.08480	21.67	21.28
25	Mn	2.1057	2.1018	1.9102	19.45	19.12
26	Fe	1.93991	1.93597	1.75653	17.567	17.255
27	Co	1.79278	1.78892	1.62075	15.968	15.667
28	Ni	1.66169	1.65784	1.50010	14.566	14.279
29	Cu	1.54433	1.54051	1.39217	13.330	13.053
30	Zn	1.4389	1.4351	1.2952	12.257	11.985
31	Ga	1.3439	1.3400	1.20784	11.290	11.023
32	Ge	1.2580	1.2540	1.1289	10.435	10.174
33	As	1.1798	1.1758	1.0573	9.671	9.414
34	Se	1.1088	1.1047	0.9921	8.990	8.736
35	Br	1.0438	1.0397	0.9327	8.375	8.125

续表

原子序数	元素	K α_2	K α_1	K β_1	L α_1	L β_1
36	Kr	0.9841	0.9801	0.8785	7.822	7.574
37	Rb	0.9296	0.9255	0.8286	7.3181	7.076
38	Sr	0.8794	0.8752	0.7829	6.8625	6.6237
39	Y	0.8330	0.8279	0.7407	6.4485	6.2117
40	Zr	0.7901	0.7859	0.7017	6.0702	5.8358
41	Nb	0.7504	0.7462	0.6657	5.7240	5.4921
42	Mo	0.713543	0.70926	0.632253	5.4063	5.1768
43	Tc	0.6793	0.6749	0.6014	5.1126	4.8782
44	Ru	0.6474	0.6430	0.5725	4.8455	4.6204
45	Rh	0.6176	0.6132	0.5456	4.5973	4.3739
46	Pd	0.5898	0.5854	0.5205	4.3676	4.1460
47	Ag	0.563775	0.559363	0.49701	4.1541	3.9344
48	Cd	0.5394	0.5350	0.4751	3.9563	3.7381
49	In	0.5165	0.5121	0.4545	3.7719	3.5552
50	Sn	0.4950	0.4906	0.4352	3.5999	3.3848
51	Sb	0.4748	0.4703	0.4171	3.4392	3.2256
52	Te	0.4558	0.4513	0.4000	3.2891	3.0767
53	I	0.4378	0.4333	0.3839	3.1485	2.9373
54	Xe	0.4204	0.4160	0.3685	3.016	2.807
55	Cs	0.4048	0.4003	0.3543	2.9016	2.8920
56	Ba	0.3896	0.3851	0.3408	2.7752	2.5674
57	La	0.3753	0.3707	0.3280	2.6651	2.4583
58	Ce	0.3617	0.3571	0.3158	2.5612	2.3558
59	Pr	0.3487	0.3441	0.3042	2.4627	2.2584
60	Nd	0.3565	0.3318	0.2933	2.3701	2.1666
61	Pm	0.3249	0.3207	0.2821	2.282	2.0796
62	Sm	0.3137	0.3190	0.2731	2.1994	1.9976
63	Eu	0.3133	0.2985	0.2636	2.1206	1.9202
64	Gd	0.2932	0.2884	0.2544	2.0460	1.8462
65	Tb	0.2834	0.2788	0.2460	1.9755	1.7763
66	Dy	0.2743	0.2696	0.2376	1.9088	1.7100
67	Ho	0.2655	0.2608	0.2302	1.8447	1.6488
68	Er	0.2572	0.2525	0.2226	1.7843	1.5873
69	Tm	0.2491	0.2444	0.2153	1.7263	1.5299
70	Yb	0.2415	0.2368	0.2088	1.6719	1.4756
71	Lu	0.2341	0.2293	0.2021	1.6194	1.4235
72	Hf	0.2270	0.2222	0.1955	1.5696	1.3740
73	Ta	0.2203	0.2155	0.1901	1.5219	1.3270
74	W	0.213813	0.208992	0.184363	1.4764	1.2818
75	Re	0.2076	0.2028	0.1789	1.4329	1.2385
76	Os	0.2016	0.1968	0.1736	1.3911	1.1972
77	Ir	0.1959	0.1910	0.1685	1.3513	1.1578
78	Pt	0.1904	0.1855	0.1637	1.3130	1.1198
79	Au	0.1851	0.1802	0.1590	1.2764	1.0836

续表

原子序数	元素	K α_2	K α_1	K β_1	L α_1	L β_1
80	Hg	0.1799	0.1750	0.1544	1.2411	1.0486
81	Tl	0.1750	0.1701	0.1501	1.2074	1.0152
82	Pb	0.1703	0.1654	0.1460	1.1750	0.9822
83	Bi	0.1657	0.1608	0.1419	1.1439	0.9520
84	Po	0.1608	0.1559	0.1382	1.1138	0.9222
85	At	0.1570	0.1521	0.1343	1.0850	0.8936
86	Rn	0.1529	0.1479	0.1307	1.0572	0.8659
87	Fr	0.1489	0.1440	0.1272	1.030	0.840
88	Ra	0.1450	0.1401	0.1237	1.0047	0.8137
89	Ac	0.1414	0.1364	0.1205	0.9799	0.7890
90	Th	0.1378	0.1328	0.1174	0.9560	0.7652
91	Pa	0.1344	0.1294	0.1143	0.9328	0.7422
92	U	0.1310	0.1259	0.1114	0.9105	0.7200
93	Np	0.1278	0.1226	0.1085	0.8893	0.6984
94	Pu	0.1246	0.1195	0.1058	0.8682	0.6777
95	Am	0.1215	0.1165	0.1031	0.8481	0.6576
96	Cm	0.1186	0.1135	0.1005	0.8287	0.6388
97	Bk	0.1157	0.1107	0.0980	0.8098	0.6203
98	Cf	0.1130	0.1079	0.0956	0.7917	0.6023
99	Es	0.1103	0.1052	0.0933	0.7740	0.5850
100	Fm	0.1077	0.1026	0.0910	0.7570	0.5682

资料来源:J. A. Dean, ed. , *Lange's Handbook of Chemistry*, 14th ed. , McGraw-Hill, New York, 1992.

表 10.2 吸收边的波长/Å

原子序数	元素	K	L _I	L _{II}	L _{III}
3	Li	226.5			
4	Be	110.68			
5	B	66.289			
6	C	43.68			
7	N	30.99			
8	O	23.32			
9	F	17.913			
10	Ne	14.183			
11	Na	11.478		400	
12	Mg	9.512	197.4	247.92	
13	Al	7.951	142.5	170	
14	Si	6.745	105.1	126.48	
15	P	5.787	81.0	96.84	
16	S	5.018	64.23	76.05	
17	Cl	4.397	52.08	61.37	62.93
18	Ar	3.871	43.19	50.39	50.60
19	K	3.436	36.35	42.02	42.17
20	Ca	3.070	31.07	35.20	35.49

续表

原子序数	元素	K	L_I	L_{II}	L_{III}
21	Sc	2.757	26.83	30.16	30.53
22	Ti	2.497	23.39	26.83	27.37
23	V	2.269	20.52	23.70	24.26
24	Cr	2.07012	16.7	17.9	20.7
25	Mn	1.896	16.27	18.90	19.40
26	Fe	1.74334	14.60	17.17	17.53
27	Co	1.60811	13.34	15.53	15.93
28	Ni	1.48802	12.27	14.13	14.58
29	Cu	1.38043	11.27	13.01	13.29
30	Zn	1.283	10.33	11.86	12.13
31	Ga	1.195	9.54	10.61	11.15
32	Ge	1.116	8.73	9.97	10.23
33	As	1.044	8.108	9.124	9.367
34	Se	0.9800	7.505	8.417	8.646
35	Br	0.9199	6.925	7.752	7.989
36	Kr	0.8655	6.456	7.165	7.395
37	Rb	0.8155	5.997	6.643	6.863
38	Sr	0.7697	5.582	6.172	6.387
39	Y	0.7276	5.233	5.756	5.962
40	Zr	0.6888	4.867	5.378	5.583
41	Nb	0.6529	4.581	5.025	5.223
42	Mo	0.61977	4.299	4.719	4.912
43	Tc	0.5888	4.064	4.427	4.629
44	Ru	0.5605	3.841	4.179	4.369
45	Rh	0.5338	3.626	3.942	4.130
46	Pd	0.5092	3.428	3.724	3.908
47	Ag	0.48582	3.254	3.514	3.698
48	Cd	0.4641	3.084	3.326	3.504
49	In	0.4439	2.926	3.147	3.324
50	Sn	0.4247	2.778	2.982	3.156
51	Sb	0.4066	2.639	2.830	3.000
52	Te	0.3897	2.510	2.687	2.855
53	I	0.3738	2.390	2.553	2.719
54	Xe	0.3585	2.274	2.429	2.592
55	Cs	0.3447	2.167	2.314	2.474
56	Ba	0.3314	2.068	2.204	2.363
57	La	0.3184	1.973	2.103	2.258
58	Ce	0.3065	1.891	2.009	2.164
59	Pr	0.2952	1.811	1.924	2.077
60	Nd	0.2845	1.735	1.843	1.995
61	Pm	0.2743	1.668	1.766	1.918
62	Sm	0.2646	1.598	1.702	1.845
63	Eu	0.2555	1.536	1.626	1.775
64	Gd	0.2468	1.477	1.561	1.709
65	Tb	0.2384	1.421	1.501	1.649
66	Dy	0.2305	1.365	1.438	1.579

续表

原子序数	元素	K	L _I	L _{II}	L _{III}
67	Ho	0.2229	1.319	1.390	1.535
68	Er	0.2157	1.269	1.339	1.483
69	Tm	0.2089	1.222	1.288	1.433
70	Yb	0.2022	1.181	1.243	1.386
71	Lu	0.1958	1.140	1.198	1.341
72	Hf	0.1898	1.099	1.154	1.297
73	Ta	0.1839	1.061	1.113	1.255
74	W	0.17837	1.025	1.074	1.215
75	Re	0.1731	0.9901	1.036	1.177
76	Os	0.1678	0.9557	1.001	1.140
77	Ir	0.1629	0.9243	0.9670	1.106
78	Pt	0.1582	0.8914	0.9348	1.072
79	Au	0.1534	0.8638	0.9028	1.040
80	Hg	0.1492	0.8353	0.8779	1.009
81	Tl	0.1447	0.8079	0.8436	0.9793
82	Pb	0.1408	0.7815	0.8155	0.9503
83	Bi	0.1371	0.7565	0.7891	0.9234
84	Po	0.1332	0.7322	0.7638	0.8970
85	At	0.1295	0.7092	0.7387	0.8720
86	Rn	0.1260	0.6868	0.7153	0.8479
87	Fr	0.1225	0.6654	0.6929	0.8248
88	Ra	0.1192	0.6446	0.6711	0.8027
89	Ac	0.1161	0.6248	0.6500	0.7813
90	Th	0.1129	0.6061	0.6301	0.7606
91	Pa	0.1101	0.5875	0.6106	0.7411
92	U	0.1068	0.5697	0.5919	0.7233
93	Np	0.1045	0.5531	0.5742	0.7042
94	Pu	0.1018	0.5366	0.5571	0.6867
95	Am	0.0992	0.5208	0.5404	0.6700
96	Cm	0.0967	0.5060	0.5246	0.6532
97	Bk	0.0943	0.4913	0.5093	0.6375
98	Cf	0.0920	0.4771	0.4945	0.6223
99	Es	0.0897	0.4636	0.4801	0.6076
100	Fm	0.0875	0.4506	0.4665	0.5935

资料来源: J. A. Dean, ed., *Lange's Handbook of Chemistry*, 14th ed., McGraw-Hill, New York, 1992.

在 X 射线中使用能量正比探测器获得了 K 和 L 吸收边(表 10.3)及发射系列(表 10.4)所需的能量值. 表中所列的数值转换成 keV, 是用 Moseley 定律对实验波长值进行平滑处理所得到的. 虽然列出的数值给到 1 eV, 但化学形态可能使吸收边和发射线位移 10~20 eV. Fine 和 Hendee^[1] 还给出了 $K\beta_2$, $L\gamma_1$ 和 $L\beta_2$ 线的值.

表 10.3 特征 X 射线吸收能量/keV

原子序数	元素	K	L_I	L_{II}	L_{III}
1	H	0.0136			
2	He	0.0246			
3	Li	0.0547			
4	Be	0.112			
5	B	0.187			
6	C	0.284			
7	N	0.400			
8	O	0.532			
9	F	0.692			
10	Ne	0.874	0.048	0.022	
11	Na	1.08	0.055	0.034	
12	Mg	1.30	0.0628	0.0502	
13	Al	1.559	0.0870	0.0720	
14	Si	1.838	0.118	0.0977	
15	P	2.142	0.153	0.128	
16	S	2.469	0.193	0.163	0.162
17	Cl	2.822	0.238	0.202	0.201
18	Ar	3.200	0.287	0.246	0.244
19	K	3.606	0.341	0.295	0.292
20	Ca	4.038	0.399	0.350	0.346
21	Sc	4.496	0.462	0.411	0.407
22	Ti	4.966	0.530	0.462	0.456
23	V	5.467	0.604	0.523	0.515
24	Cr	5.988	0.679	0.584	0.574
25	Mn	6.542	0.762	0.656	0.644
26	Fe	7.113	0.849	0.722	0.709
27	Co	7.713	0.929	0.798	0.783
28	Ni	8.337	1.02	0.877	0.858
29	Cu	8.982	1.10	0.954	0.935
30	Zn	9.662	1.20	1.05	1.02
31	Ga	10.39	1.30	1.17	1.14
32	Ge	11.10	1.42	1.24	1.21
33	As	11.87	1.529	1.358	1.32
34	Se	12.65	1.66	1.472	1.431
35	Br	13.48	1.791	1.599	1.552
36	Kr	14.32	1.92	1.729	1.674
37	Rb	15.197	2.064	1.863	1.803
38	Sr	16.101	2.212	2.004	1.937
39	Y	17.053	2.387	2.171	2.096
40	Zr	17.998	2.533	2.308	2.224
41	Nb	18.986	2.700	2.467	2.372
42	Mo	20.003	2.869	2.630	2.525
43	Tc	21.050	3.045	2.796	2.680
44	Ru	22.117	3.227	2.968	2.839
45	Rh	23.210	3.404	3.139	2.995
46	Pd	24.356	3.614	3.338	3.181

续表

原子序数	元素	K	L _I	L _{II}	L _{III}
47	Ag	25.535	3.828	3.547	3.375
48	Cd	26.712	4.019	3.731	3.541
49	In	27.929	4.226	3.929	3.732
50	Sn	29.182	4.445	4.139	3.911
51	Sb	30.497	4.708	4.391	4.137
52	Te	31.817	4.953	4.621	4.347
53	I	33.164	5.187	4.855	4.559
54	Xe	34.551	5.448	5.103	4.783
55	Cs	35.974	5.706	5.360	5.014
56	Ba	37.432	5.995	5.629	5.250
57	La	38.923	6.264	5.902	5.490
58	Ce	40.43	6.556	6.169	5.728
59	Pr	41.99	6.837	6.446	5.968
60	Nd	43.57	7.134	6.728	6.215
61	Pm	45.19	7.431	7.022	6.462
62	Sm	46.85	7.742	7.316	6.720
63	Eu	48.51	8.059	7.624	6.984
64	Gd	50.23	8.383	7.942	7.251
65	Tb	52.00	8.713	8.258	7.520
66	Dy	53.77	9.053	8.587	7.795
67	Ho	55.61	9.395	8.918	8.074
68	Er	57.47	9.754	9.270	8.362
69	Tm	59.38	10.12	9.622	8.656
70	Yb	61.31	10.49	9.985	8.949
71	Lu	63.32	10.87	10.35	9.248
72	Hf	65.37	11.28	10.75	9.567
73	Ta	67.46	11.68	11.14	9.883
74	W	69.51	12.09	11.54	10.20
75	Re	71.67	12.52	11.96	10.53
76	Os	73.87	12.97	12.38	10.86
77	Ir	76.11	13.41	12.82	11.21
78	Pt	78.35	13.865	13.26	11.55
79	Au	80.67	14.351	13.731	11.92
80	Hg	83.08	14.838	14.205	12.278
81	Tl	85.52	15.344	14.695	12.65
82	Pb	87.95	15.861	15.200	13.03
83	Bi	90.54	16.386	15.709	13.42
84	Po	93.16	16.925	16.233	13.81
85	At	95.73	17.481	16.777	14.21
86	Rn	98.45	18.054	17.331	14.61
87	Fa	101.1	18.628	17.893	15.02
88	Ra	103.9	19.228	18.473	15.44
89	Ac	107.7	19.829	19.071	15.86
90	Th	109.8	20.452	19.673	16.278
91	Pa	112.4	21.096	20.295	16.720
92	U	115.0	21.757	20.944	17.163

续表

原子序数	元素	K	L _I	L _{II}	L _{III}
93	Np	118.2	22.411	21.585	17.606
94	Pu	121.2	23.117	22.250	18.062
95	Am	124.3	23.795	22.935	18.524
96	Cm	127.2	24.502	23.629	18.992
97	Bk	131.3	25.231	24.344	19.466
98	Cf	133.6	26.010	25.070	19.954
99	Es	138.1	26.729	25.824	20.422
100	Fm	141.5	27.503	26.584	20.912

资料来源:J. A. Dean, ed., *Lange's Handbook of Chemistry*, 14th ed., McGraw-Hill, New York, 1992.

表 10.4 X 射线发射能量/keV

原子序数	元素	K β_1	K α_1	L β_1	L α_1
3	Li		0.052		
4	Be		0.110		
5	B		0.185		
6	C		0.282		
7	N		0.392		
8	O		0.523		
9	F		0.677		
10	Ne		0.851		
11	Na	1.067	1.041		
12	Mg	1.297	1.254		
13	Al	1.553	1.487		
14	Si	1.832	1.740		
15	P	2.136	2.015		
16	S	2.464	2.308		
17	Cl	2.815	2.622		
18	Ar	3.192	2.957		
19	K	3.589	3.313		
20	Ca	4.012	3.691	0.344	0.341
21	Sc	4.460	4.090	0.399	0.395
22	Ti	4.931	4.510	0.458	0.452
23	V	5.427	4.952	0.519	0.512
24	Cr	5.946	5.414	0.581	0.571
25	Mn	6.490	5.898	0.647	0.636
26	Fe	7.057	6.403	0.717	0.704
27	Co	7.649	6.930	0.790	0.775
28	Ni	8.264	7.477	0.866	0.849
29	Cu	8.904	8.047	0.948	0.928
30	Zn	9.571	8.638	1.032	1.009
31	Ga	10.263	9.251	1.122	1.096
32	Ge	10.981	9.885	1.216	1.186
33	As	11.725	10.543	1.317	1.282
34	Se	12.495	11.221	1.419	1.379
35	Br	13.290	11.923	1.526	1.480
36	Kr	14.112	12.649	1.638	1.587
37	Rb	14.960	13.394	1.752	1.694

续表

原子序数	元素	K β_1	K α_1	L β_1	L α_1
38	Sr	15.834	14.164	1.872	1.806
39	Y	16.736	14.957	1.996	1.922
40	Zr	17.666	15.774	2.124	2.042
41	Nb	18.621	16.614	2.257	2.166
42	Mo	19.607	17.478	2.395	2.293
43	Tc	20.612	18.370	2.538	2.424
44	Ru	21.655	19.278	2.683	2.558
45	Rh	22.721	20.214	2.834	2.696
46	Pd	23.816	21.175	2.990	2.838
47	Ag	24.942	22.162	3.151	2.984
48	Cd	26.093	23.172	3.316	3.133
49	In	27.274	24.207	3.487	3.287
50	Sn	28.483	25.270	3.662	3.444
51	Sb	29.723	26.357	3.843	3.605
52	Te	30.993	27.471	4.029	3.769
53	I	32.292	28.610	4.220	3.937
54	Xe	33.644	29.779	4.422	4.111
55	Cs	34.984	30.970	4.620	4.286
56	Ba	36.376	32.191	4.828	4.467
57	La	37.799	33.440	5.043	4.651
58	Ce	39.255	34.717	5.262	4.840
59	Pr	40.746	36.023	5.489	5.034
60	Nd	42.269	37.359	5.722	5.230
61	Pm	43.811	38.726	5.956	5.431
62	Sm	45.400	40.124	6.206	5.636
63	Eu	47.027	41.529	6.456	5.846
64	Gd	48.718	42.983	6.714	6.059
65	Tb	50.391	44.470	6.979	6.275
66	Dy	52.178	45.985	7.249	6.495
67	Ho	53.934	47.528	7.528	6.720
68	Er	55.690	49.099	7.810	6.948
69	Tm	57.487	50.730	8.103	7.181
70	Yb	59.352	52.360	8.401	7.414
71	Lu	61.282	54.063	8.708	7.654
72	Hf	63.209	55.757	9.021	7.898
73	Ta	65.210	57.524	9.341	8.145
74	W	67.233	59.310	9.670	8.396
75	Re	69.298	61.131	10.008	8.651
76	Os	71.404	62.991	10.354	8.910
77	Ir	73.549	64.886	10.706	9.173
78	Pt	75.736	66.820	11.069	9.441
79	Au	77.968	68.794	11.439	9.711
80	Hg	80.258	70.821	11.823	9.987
81	Tl	82.558	72.860	12.210	10.266
82	Pb	84.922	74.957	12.611	10.549
83	Bi	87.335	77.097	13.021	10.836
84	Po	89.809	79.296	13.441	11.128
85	At	92.319	81.525	13.873	11.424
86	Rn	94.877	83.800	14.316	11.724
87	Fr	97.483	86.119	14.770	12.029
88	Ra	100.136	88.485	15.233	12.338
89	Ac	102.846	90.894	15.712	12.650

续表

原子序数	元素	$K\beta_1$	$K\alpha_1$	$L\beta_1$	$L\alpha_1$
90	Th	105.592	93.334	16.200	12.966
91	Pa	108.408	95.851	16.700	13.291
92	U	111.289	98.428	17.218	13.613
93	Np	114.181	101.005	17.740	13.945
94	Pu	117.146	103.653	18.278	14.279
95	Am	120.163	106.351	18.829	14.618
96	Cm	123.235	109.098	19.393	14.961
97	Bk	126.362	111.896	19.971	15.309
98	Cf	129.544	114.745	20.562	15.661
99	Es	132.781	117.646	21.166	16.018
100	Fm	136.075	120.598	21.785	16.379

资料来源: J. A. Dean, ed., *Lange's Handbook of Chemistry*, 14th ed., McGraw-Hill, New York, 1992.

来自不同靶的 X 射线相对强度随元素变化. 对于常用靶可以把比值 $K\alpha_1:K\alpha_2$ 假设为 2. 这些靶的 $K\alpha_2:K\beta_1$ 比值从 6~3.5 变化. $K\beta_2$ 线大约是 $K\alpha_1$ 的 1%. 在实际运用中, 这些比值必须经过校准, 这是由于射线管的窗口和空气的吸收值不同, 晶体中散射因子的比例和吸收的不同以及不同探测器的灵敏特性不同. 通常, K 和 L 系线的强度给出如下:

发射线	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$	$K\beta_2$	$L\alpha_1$	$L\alpha_2$	$L\beta_1$	$L\beta_2$	$L\gamma_1$
相对强度	500	250	80~150	5	100	10	30	60	40

在不能分辨 $K\alpha_1, K\alpha_2$ 双线的某些角度时, 可以用平均值 [$K\alpha = (2K\alpha_1 + K\alpha_2)/3$].

10.2 仪 器

在分析上有用的 X 射线是通过用 5~100 keV 的电子或 X 射线光子轰击样品而产生. 图 10.1 是与 X 射线法有关的 X 射线荧光中用的平板晶体谱仪. X 射线光源可以是一个 X 射线管、用来自 X 射线管中的光子辐射的一个二次靶, 或者核放射源. X 射线光子是通过一个准直器对准在单晶上. 分析晶体起衍射光栅的作用. 在整个测角仪角度范围内扫描可找到一个特定的角度产生波长符合布拉格定律的辐射, 这个将在以后讨论. 探测器以分析晶体角度的两倍旋转.

10.2.1 X 射线管

X 射线管是高真空密封的器件. 阳极靶一般用铜或钨, 在表面上看, 有一个非常小的掠射角度是用于衍射工作, 约 20° 角度用于荧光工作. 用水冷可消除靶产生的热, 有时也用旋转靶. X 射线束离开射线管通过一个很薄的铍窗口. 对于 $6\sim 70\text{\AA}$ 的波长, 超薄铝膜用于做窗口材料, 此装置必须抽真空或用氦气.

10.2.2 准直器和滤波器

通常用一组直径 $\leq 0.5\text{ mm}$, 长几厘米的管子准直来自 X 射线管的辐射. 在样品和分

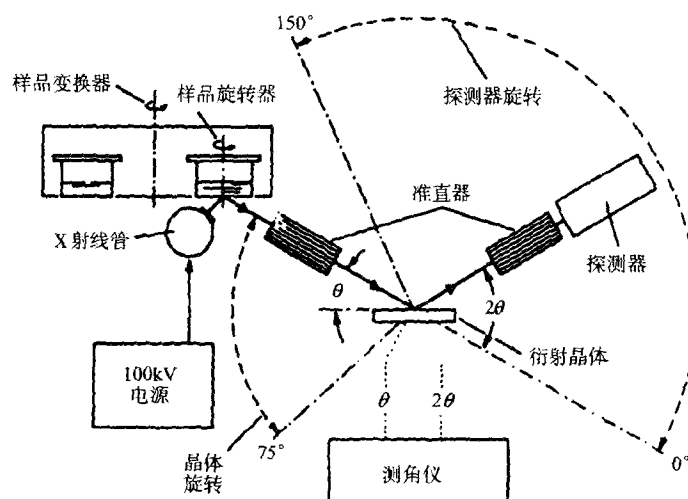


图 10.1 平面晶体 X 射线荧光谱仪的图示

(引自 G. F. Sugar and J. A. Dean, *The chemist's Ready Reference handbook*. McGraw-Hill, New York, 1990; courtesy of Philips Electronic Instruments.)

析器晶体之间、分析器晶体和探测器之间都放有准直器。

用于靶材料的金属 K 谱含有三个强线, $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ 和 $K\beta_1$ 。对于 X 射线衍射, 可用一个薄箔滤波器(一般用小于靶元素的相邻元素), 以减少 $K\beta_1$ 辐射。通常, 用一个吸收边波长在两个 X 射线之间的元素做滤波器, 以减少带有短波线的强度; 长波线(这里指 $K\alpha$)的穿透强度损失小。表 10.5(限于常用靶元素的 K 波长)列出计算的需要减少 $K\beta_1 : K\alpha_1$ 积分强度比到 1:100 的 β 滤波器厚度。滤波器放在单色仪的入口狭缝处(在 X 射线工作中称测角仪)。

表 10.5 常用靶元素的 β 滤波器

靶元素	$K\alpha/\text{\AA}$	激发 电压/keV	$K\beta_1/K\alpha_1 = 1/100$			
			吸收质	厚度/mm	g/cm^2	损失/% $K\alpha_1$
Ag	0.560834	25.52	Pd	0.062	0.074	60
Mo	0.71069	20.00	Zr	0.081	0.053	57
Cu	1.54178	8.981	Ni	0.015	0.013	45
Ni	1.65912	8.331	Co	0.013	0.011	42
Co	1.79021	7.709	Fe	0.012	0.009	39
Fe	1.93728	7.111	Mn	0.011	0.008	38
			MnO_2	0.026	0.013	45
Cr	2.29092	5.989	V	0.011	0.007	37
			V_2O_5	0.036	0.012	48
靶元素	$L\alpha_1$		$L\beta_1/L\alpha_1 = 1/100$			
			吸收质	厚度/mm	g/cm^2	损失/% $L\alpha_1$
W	1.4736	10.200	Cu	0.035		77

资料来源: J. A. Dean, ed., *Lange's Handbook of Chemistry*, 14th ed., McGraw-Hill, New York, 1992.

10.2.3 分析晶体

分析晶体就像单色仪中的光栅. 实际上, 单色的 X 辐射是通过 X 射线在晶面上的反射得到的. X 射线的波长 λ 、衍射角 θ 和每组晶面间距 d 由 Bragg 定律给出:

$$m\lambda = 2d \sin\theta \quad (10.2)$$

晶面 d 间距和测角仪转动的几何限制决定了各种分析晶体的有用波长范围(见图 10.1). d 值应该足够的小而使 2θ 角度大于 8° , 甚至用最短的波长也是这样. 一个小的 d 值有利于产生大的谱色散而使相邻谱线好分离. 另一方面, 小的 d 值能够使上限在分析的波长范围内. 测角仪在机械上限制 2θ 大约为 150° . 最后的要求是反射效率.

氟化锂对所有小于 $3\text{\AA}$ 的波长是最佳晶体. 季戊四醇和邻苯二甲酸氢钾晶体可用于 $3\sim 20\text{\AA}$ 的波长. 长波分析器是将一个光学平片浸渍到金属脂肪酸膜中约 50 次制备的, 这种方法得到的层厚为 180 个分子的厚度. 表 10.6 列出了常用的晶体.

表 10.6 用于 X 射线谱的分析晶体

晶 体	反射晶面	$2d$ 间距/ $\text{\AA}$	反射率
石英	5052	1.624	低
铝	111	2.338	高
黄玉	303	2.712	中
石英	2023	2.750	低
氟化锂	220	2.848	高
硅	111	3.135	高
石英	112	3.636	中
氟化锂	200	4.028	高
氯化钠	200	5.639	高
氟化钙	111	6.32	高
石英	1011	6.686	高
石英	1010	8.50	中
季戊四醇(PET)	002	8.742	高
乙二胺酒石酸(EDT)	020	8.808	中
磷酸二氢铵(ADP)	110	10.648	低
石膏	020	15.185	中
云母	002	19.92	低
邻苯二甲酸氢钾(KAP)	1011	26.4	中
软脂酸铅		45.6	
二十二烷酸铯		61.3	
硬脂酸铅		100.4	中

资料来源: J. A. Dean, ed., *Lange's Handbook of Chemistry*, 14th ed., McGraw-Hill, New York, 1992.

10.3 探测器

10.3.1 正比计数器

正比计数器由一个中心阳极和围绕它的圆筒阴极组成. 两个电极被安装在一个密封的器件中, 通常要用氩气充到 $80 \text{ torr}^{1)}$ 的压力, 再加上 20 torr 的甲醇或乙醇(或 0.08 torr 的氯气). 辐射进入一个厚约 $2 \sim 3 \text{ mg/cm}^2$ 的云母薄窗口. 对于波长很长的工作, 常用的窗口材料是插在聚乙酸甲基乙烯酯中的 $1 \mu\text{m}$ 铝膜(用于钠和镁的 X 射线). 氧、氮和硼 X 射线用 $1 \mu\text{m}$ 铸塑聚乙酸甲基乙烯酯或火棉胶膜.

进入探测器活性部位的每一个电离粒子与填充气碰撞产生一个离子对(氩阴极加上一个电子). 在电极上 $300 \sim 600 \text{ V}$ 的电压梯度影响下, 初始电子很快获得了足够的速度与另一个氩原子碰撞产生了一个新的离子对. 这就造成了电子向中心阳极的雪崩. 输出脉冲与初始电离粒子产生的初始对数目成正比.

如果允许正离子到达阴极, 它将产生激发新的放电的光子. 因为甲烷、乙醇或卤素气体分子比氩气的电离能小, 几次碰撞后, 向阴极移动的离子仅有那些低能粒子组成, 它们不可能产生光子. 当有机填充气离子在阴极放电时, 它们分解成各种分子碎片, 最后, 猝灭气体也就耗尽了. 计数器的寿命大约是 10^{10} 计数. 由于氯原子再结合, 卤素猝灭计数器的寿命超过 10^{13} 计数.

计数器对一个新的电离粒子没有反应的死时间大约是 250 ns . 有可能达到每秒 $200\,000$ 的计数率, 上限是用有关电路实现的. 这个探测器产生一个离子对需要 30 eV .

10.3.2 闪烁计数器

当一定的物质(闪烁器、磷或氟)用 X 射线照射时, 要发射一组脉冲可见光或近紫外辐射, 此光可通过一个光倍增管观察到(光放大增益). 这就是闪烁计数器. 用 1% 的铯(I)掺杂的碘化钠晶体是 X 射线中最好的闪烁器. 当这一辐射与 NaI(Tl) 晶体反应时, 激发了碘原子, 在回到基态时, 再发射的紫外脉冲辐射很快被铯原子吸收了, 继而产生了 410 nm 的荧光(接近蓝敏光倍增管的最佳波长). 这个晶体用铝膜封装以防潮, 同时也起内反射器作用. 死时间是 250 ns . 响应正比于 X 辐射的能量, 产生一个光电子需要 500 eV . 闪烁计数器可用在整个重要的 X 射线区($0.3 \sim 2.4 \text{ \AA}$), 并有可能到 $4 \text{ \AA}$.

10.3.3 锂漂移半导体探测器

锂漂移锗探测器实际上由一个无窗晶体(Ge-Li)、一个真空冷凝器(用冷凝泵维持)、一个液氮罐和一个预放大器组成. 使用电致冷探测器(Peltier 效应)省去了液氮的需要并可以让谱仪在任何地方操作. 固态的 Ge(Li) 和 Si(Li) 探测器是层状结构. 在这个结构中, 扩散的锂是活性区, 它将 p-型和 n-型分开, 锂离子(施主)移向并通过 p-型锗或硅直到仅有一层 p-型材料区. 所有体相材料内的受主被补偿了, 这个高阻(或本征)区成为辐射敏

1) $1 \text{ torr} = 1.333\,22 \times 10^2 \text{ Pa}$, 下同.