

能量色散 X 射线荧光方法

曹利国 主编

成都科技大学出版社

责任编辑 周兴泰 赵成永
封面设计 曹 欣

ISBN 7-5616-3639-3



9 787561 636398 >

ISBN 7-5616-3639-3/O · 284

定价：30.00 元

能量色散 X 射线荧光方法

曹利国(主编) 丁益民 黄志琦 编著

龙先灌
杨乐山 审

成都科技大学出版社

(川)新登字 015 号

责任编辑 周兴泰 赵成永

封面设计 曹欣

内 容 简 介

本书系统介绍了能量色散 X 射线荧光方法的原理、测试技术和实际应用。全书共分六篇,包括基础知识、X 射线荧光方法基础、实际工作、定性定量分析、基体效应校正和在地学、选矿、冶金、化工、建材、环境以及考古等诸多学科中的应用。在准确阐述物理概念的基础上,详细说明了实际工作方法,反映了方法的发展现状和最新成果。

本书概念清晰、叙述流畅、图文并茂。可作为研究生教材或本科生以及从事相关学科研究的科学工作者的参考资料。

能量色散 X 射线荧光方法

曹利国(主编) 丁益民 黄志琦 编著

成都科技大学出版社出版发行

西南冶金地质印刷厂印刷

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 23.125 插页 1

1998 年 4 月第 1 版 1998 年 4 月第 1 次印刷

印数 1—550 册 字数 543 千字

ISBN 7-5616-3639-3/O·284

定价: 30.00 元

序

大约两年以前,曾为曹利国教授的一本教材《核地球物理勘查方法》(1991,原子能出版社)写过一篇评语,对书中有关能量色散 X 射线荧光方法的论述颇感兴趣。与此同时,他曾与我所在的成都矿产地质研究所合作在大瑶山地区开展了 X 射线荧光方法的应用研究,取得了很好的成果。由此更进一步了解到 X 射线荧光方法以其轻便、快速、能及时提供元素近似定量数据的特点,可以为地质勘查和矿产资源评价提供重要信息。

确实,地质工作是一门既古老而又年轻的科学。在其发展的历史长河中,需要不断地提出新的理论,开拓新的领域,并吸收其他学科新的成就作为自身发展的动力。

能量色散 X 射线荧光方法的研究成功及其在地质工作中的应用,就是将 X 射线荧光方法原理与核技术方法结合并应用于地质学及其他相关学科的范例。一百年前 X 射线的发现,似乎与地质工作没有直接的关系,而只是以一种对于现代物理具有开拓性意义的研究成果而受到人们的重视。但是进一步的研究证明 X 射线的波长和强度与样品中元素的种类和丰度有密切的关系。这不只为元素周期表的排列次序和原子结构研究等理论问题提供了正确有力的论据,而且取得了从矿物中发现新元素和进行物质成分分析等具有实际意义的成果。从此,X 射线荧光方法在实验室元素成分分析中发挥了重要作用。近年,X 射线荧光方法与核探测技术结合,逐步发展成为一种轻便的、可以在现场工作的测试技术——能量色散 X 射线荧光方法,并首先应用于地质工作,这显然是一个重要的进步,不但在矿产资源评价,而且在地质理论研究中都具有重要价值。

这本《能量色散 X 射线荧光方法》展现了作者多年从事能量色散 X 射线荧光方法的教学和科学研究的丰硕成果,汇集了国内外科学工作者的有关资料,表明作者在这一领域中所具有的实际能力、丰富经验和很高的学术造诣。

这本著作的主要特点表现在以下几方面：首先加强了基体部分的论述，这对于一本专著和研究生教材是完全必要的。其次在详细介绍能量色散X射线荧光方法的探测技术和工作方法的基础上，深入研究了适合于能量色散X射线荧光方法的基体效应问题。而加强基体效应问题的研究，对提高工作人员的科学水平和学科的发展以及提高成果的可靠性都具有决定性的意义。第三，这本著作最主要的特色是大幅度拓宽了这一方法的应用范围。虽然能量色散X射线荧光方法首先在地质勘查工作中得到应用并取得了可喜的成绩，但是作者并没有局限于已有的成果，而是致力于这一方法在其他领域，如选矿、冶金、化工、石油、天然气、建材、机械、轻工以及材料科学等多方面的应用与研究，并收集了有关实例，展示了能量色散X射线荧光方法广阔的应用范围和前景。

当然，事物的发展不会停留在一个水平上，尤其是一个充满活力的新事物，必然会不断出现新的设想、新的方法和新的应用领域。而这些工作需要更多的科学工作者去完成。我愿意将这本专著介绍给广大读者，以引起人们对这门新的学科分支的发展和应用给予更广泛的关注，使之在诸多领域中取得更丰硕的成果。

中国科学院院士
地矿部成都矿产地质研究所所长

刘宝珺

1997年5月12日

前言

能量色散 X 射线荧光方法的研究成功并成功地应用于野外地质勘查工作,这一重要信息立即引起了我国地质部门和核技术应用部门的高度重视,并立即组织力量开展这方面的研究并取得了重要进展。1981 年,在恢复高考以后的第一届大学生进入高年级后,作者在教研室的支持下,在众多研究者的工作的基础上,在国内首先开出了以能量色散 X 射线荧光方法和堆中子活化分析方法在地学中应用为重点的“核地球物理勘探方法”课程,使能量色散 X 射线荧光方法从相对独立的仪器设备研制和工作方法研究提高到由基本原理、探测方法、数据处理、基体效应校正到实际应用所组成的一个比较系统的 X 射线荧光方法的新的分支。在几届大学本科生和研究生的教学经验基础上,1991 年由原子能出版社出版了《核地球物理勘查方法》,作为高等学校试用教材,供大学本科生和研究生使用。虽然,该书在出版后得到同行和有关方面的鼓励。但我深知此书尚存在许多不足之处,主要是:

① 基础薄弱,有碍主要内容的深入探讨和读者今后的进一步提高。

② 系统性较差,对内容的前后呼应注意不够。

③ 涉及的应用面不广,只着重论述了在矿产资源评价方面的应用,而忽略了能量色散 X 射线荧光方法作为一种轻便、机动的现场元素定量分析方法在各个学科中广泛的应用前景。

④ 除了印刷上的错漏处,对某些章节论述肤浅,甚至存在个别错误。

在《核地球物理勘查方法》出版之后,结合近几年对研究生的教学工作,就着手有关内容的补充、修改,以期在再版时能得到完善和提高。但是由于种种原因,始终未能如愿。近年来随着专业的调整,“能量色散 X 射线荧光方法”不但在研究生的课程设置中,而且在本科生的课程设置中常单独设课。而能量色散 X 射线荧光方法本身也迅速发展,其研究水平大幅度提高,因其应用范围上涉及众多学科而受到各方面的关注,甚至在以往联系甚少的考古学中都可能成为一种有力的手段。这本书就在这种情况下着手编写了。

针对 1991 年出版的《核地球物理勘查方法》(前半部分)的不足,在《能量色散 X 射线荧光方法》一书中,着重加强了基础知识的论述,力求概念清晰、论述准确。在保持学科内容完整性的前提下,对 X 射线荧光方法所涉及的基础知识作了必要的论证,这样有利于比较全面、深入地讨论方法本身的有关问题。近年能量色散 X 射线荧光方法的发展和广

泛应用,引起了我国广大科学工作者的关注,并取得了丰硕的成果。在本书中,也尽量引用国内学者的成果,以展示我国科学界的研究成果和学术水平。

能量色散 X 射线荧光方法作为 X 射线荧光方法的一个重要分支和核地球物理方法及核技术应用的重要组成部分,所涉及的方面极为广阔。除了最先应用并取得广泛赞誉的地质勘查和矿产资源评价之外,在选矿、冶金、建材、化工、生物医学、环境保护、工业产品检验以及贵金属检测、镀层研究、文物鉴定等多个方面,随着科学的发展和 X 射线荧光方法的提高,其应用的深度和广度必将进一步加大。

本书分为六篇,共计 22 章。包括绪论;基础部分:第一篇 X 射线及其基本性质,第二篇 X 射线荧光方法基础;工作方法部分:第三篇能量色散 X 射线荧光方法的实际工作,第四篇能量色散 X 射线荧光方法的定性定量分析,第五篇基体效应校正方法;最后是第六篇能量色散 X 射线荧光方法的实际应用。可以作为研究生的教材,或本科生及其他有关读者的参考资料。

其中,第二章原子结构由黄志琦编写;第二十章在地质勘查和矿产资源评价中的应用由丁益民、曹利国编写。曹利国编写了其他章节,并负责书稿的全面修改和图件清绘。

本书所引用的资料都在参考文献中或图表下方注明出处。在未查到原著的情况下则注明转引的文献或作者。本书作者与他人合作的研究成果,则按发表时的排名标明。而本书作者的研究成果和一般性原理图及示意图不标明出处。

在本书的编写工作中,得到《物探化探计算技术》编辑部、中子活化分析实验室的大力帮助。

刘宝珏院士为本书撰写了序言,给予了热情的鼓励和殷切的希望;四川联合大学原子核科学技术研究所龙先灌教授和四川省地矿局中心实验室总工程师杨乐山教授全面、仔细审读了全部书稿,并提出了中肯的意见,为本书的完善和提高起了重要作用。在此一并深表谢意。

我们将这一本书奉献在读者面前。但是由于笔者的知识水平和表达能力有限,以及收集到的资料不足,难免存在某些疏漏甚至错误,衷心希望各位读者不吝赐教,以期在今后有机会时加以更正。

曹利国

1997 年 5 月 1 日 成都

目 录

绪论	(1)
第一篇 X 射线及其基本性质	(11)
第一章 X 射线	(11)
1.1 X 射线的发现和实质	(11)
1.2 X 射线的波粒二象性	(13)
1.3 X 射线的度量单位	(15)
第二章 原子结构	(17)
2.1 光谱系和氢原子结构的经典理论	(17)
2.2 玻尔原子	(20)
2.3 多电子原子	(23)
第三章 X 射线能量和分支比	(29)
3.1 壳层电子的跃迁	(29)
3.2 莫塞莱(H. G. J. Moseley)定律	(33)
3.3 俄歇(P. Auger)效应和荧光产额	(35)
第四章 X 射线与物质相互作用	(39)
4.1 电磁辐射与物质相互作用的一般特点	(39)
4.2 光电效应	(41)
4.3 康普顿(A. Compton)散射效应	(44)
4.4 X 射线在物质中的吸收	(48)
第二篇 X 射线荧光方法基础	(55)
第五章 X 射线的激发	(55)
5.1 激发方式概述	(55)
5.2 电子激发	(57)
5.3 质子激发	(58)
5.4 电磁辐射激发	(60)
5.5 X 射线管	(61)
5.6 同步辐射光子源	(68)
5.7 放射性核素激发源(放射源)	(70)
5.8 激发效率	(77)
第六章 X 射线的探测	(79)
6.1 能量色散 X 射线荧光探测仪器的一般要求	(79)
6.2 X 射线探测器的特点	(81)
6.3 X 射线探测器的主要技术指标	(83)
6.4 正比计数器	(85)
6.5 闪烁计数器	(94)

6.6	探测器的组合使用	(108)
6.7	半导体探测器	(109)
6.8	几种探测器的比较	(125)
第七章 滤片		(130)
7.1	滤片工作原理	(130)
7.2	平衡滤光片对的物质成分选择	(133)
7.3	滤片厚度的理论计算	(133)
7.4	滤片制作工艺简述	(135)
7.5	滤片平衡性的测定和调整	(135)
第八章 X 射线计数率的基本公式		(137)
8.1	推导基本公式的假定	(137)
8.2	纯元素试样的 X 射线荧光计数率公式	(138)
8.3	多元素试样的 X 射线荧光计数率公式	(141)
8.4	透射式激发的 X 射线荧光计数率公式	(142)
8.5	散射射线计数率的基本公式	(143)
第九章 波长色散 X 射线荧光测量方法概述		(145)
9.1	波长色散方法的特点	(145)
9.2	X 射线光谱仪	(145)
9.3	布拉格定律	(146)
9.4	分析晶体	(147)
9.5	波长色散 X 荧光光谱方法的主要性能	(149)
9.6	双晶 X 射线荧光光谱测量	(151)
第十章 数理统计概念		(153)
10.1	误差及其表示方法	(153)
10.2	数理统计中的常用术语	(155)
10.3	数理统计基本知识	(161)
10.4	误差分析	(178)
第三篇 能量色散 X 射线荧光方法的实际工作		(182)
第十一章 仪器工作状态调整 and 性能测试		(182)
11.1	仪器的优化组合	(182)
11.2	仪器工作状态的选择	(185)
11.3	仪器稳定性检验	(187)
第十二章 样品及其制备		(191)
12.1	样品的基本概念	(191)
12.2	试样制备方法	(194)
第十三章 测试技术		(204)
13.1	探测装置的几何布置	(204)
13.2	测试方法	(208)

第四篇 能量色散 X 射线荧光方法的定性定量分析	(212)
第十四章 X 射线的仪器谱	(212)
14.1 X 射线仪器谱的形态	(212)
14.2 其他干扰谱线	(217)
14.3 谱峰面积或计数率的计算	(218)
14.4 X 射线谱的分解	(220)
第十五章 定性分析	(225)
15.1 能量刻度	(225)
15.2 元素识别	(227)
15.3 定性分析的干扰因素	(228)
第十六章 定量分析	(230)
16.1 方法概述	(230)
16.2 基体效应	(232)
第五篇 基体效应校正方法	(240)
第十七章 实验校正方法	(240)
17.1 经验分类法	(240)
17.2 稀释法	(243)
17.3 内标法和增量法	(245)
第十八章 参比校正方法	(249)
18.1 单滤片法和补偿法	(249)
18.2 特征 X 射线与散射射线计数率比值法	(252)
18.3 补偿-特散比法	(255)
18.4 散射射线计数率法	(257)
18.5 二元比例法	(261)
18.6 计数率参比标准法	(262)
第十九章 数学校正方法	(264)
19.1 影响系数法	(264)
19.2 基本参数法	(269)
19.3 半基本参数法	(274)
第六篇 能量色散 X 射线荧光方法的实际应用	(284)
第二十章 矿产资源评价及成矿规律研究	(284)
20.1 金属、非金属矿产地的评价方法	(284)
20.2 在元素分析和矿物学中的应用	(296)
20.3 在矿产资源评价中的应用	(300)
20.4 元素的空间分布及其在地质工作中的意义	(310)
第二十一章 在工业生产中的应用	(317)
21.1 工业产品的成分检验	(317)

21.2	在线分析	(320)
21.3	异形试样的归一化和贵金属成色分析	(321)
21.4	厚度测量	(325)
第二十二章	在其它方面的应用和前景	(331)
22.1	环境样品和生物样品的 X 射线荧光分析	(331)
22.2	在宝玉石和文物鉴定中的应用	(333)
22.3	X 射线荧光方法在元素价态分析中的应用	(338)
22.4	X 射线显微术	(341)
结束语		(345)
附录		(346)
附录 I	普适常数表	(346)
附录 II	φ200 分样筛的规格	(346)
附录 III	元素周期表	(347)
附录 IV	光子的质量衰减系数	(348)
附录 V	各种化学元素原子壳层的电子组态	(355)
附录 VI	元素吸收限及特征 X 射线能量表	(插页)
参考文献		(357)

绪 论

历史的简略回顾^[1,2,3,4,5,6]

经典物理学经过长期的发展,在上个世纪末已经达到近乎完美的程度。人们认为:各种理论问题已经得到解决;物理学已经发展到它的顶峰,剩下的问题只是某些细节的完善和有关参数的精确测定。但是,人类对客观世界的认识是没有止境的,绝不会停留在一个水平上。从 19 世纪末到 20 世纪初,一系列重大的发现给物理学带来一个革命性的变化。从亚原子粒子的研究到原子模型的建立;从放射性现象、原子核结合能的研究到人工放射性的实现;从量子论到相对论的提出和证实等为人们展现了一个崭新的天地。从理论上使人们认识到还存在一个**微观世界**有待进一步研究;从实践上,将世界推向**原子时代**。原子能科学技术的进步又推动了相关学科的兴起和发展。

在这些重大发现中,德国物理学家伦琴(W. C. Röntgen)在 1895 年对 X 射线的研究占有重要的地位。X 射线的发现,不但为核外电子排布的研究提供了重要途径,而且为元素成分分析提供了一种有力手段。

伦琴在研究稀薄气体放电现象时,发现一种以前从来没有观察到的射线。这种射线可以穿过对可见光不透明的物质使照像底片感光,并使荧光物质发光和气体电离。这种射线穿过物质时,会被吸收;一些物质对射线的吸收较微弱,而一些重物质却具有明显的吸收过程。更重要的是他发现射线的这些性质与所加电压和靶物质成分存在一定联系。伦琴将这种射线命名为“X”射线,就是“未知”的意思。虽然当时对 X 射线未能进行更加深入的研究,但这些初步认识已经为以后 X 射线荧光分析方法、吸收分析方法及其在工业上的应用提供了基本的理论依据。伦琴也由于这一重大发现于 1901 年获得诺贝尔物理学奖。

X 射线由于在原子结构研究以及分析、测试等实际应用中的重要意义而受到普遍的

关注,目前已经发展成为一个相对独立的学科,在物质成分分析、物质结构分析以及试样物理性质和形态的研究中发挥着越来越重要的作用。

自伦琴发现 X 射线以后,1908~1911 年巴克拉(C. G. Barkla)发现物质在受到 X 射线的辐照时会发射次级 X 射线。这种次级 X 射线又可以分为两种:一种与 X 射线管中电子轰击靶时产生的原级 X 射线的性质一致;另一种取决于阳极元素(试样)的性质。即每一种元素在 X 射线的照射下会发射一种本身固有的、具有特征性的 X 射线。巴克拉称之为“标识辐射”(即特征 X 射线或 X 射线荧光)。这一重要发现是 X 射线研究由定性的实验观察走向严格的定量研究的开端。

1912 年劳厄(M. von Laue)等人为证实 X 射线的波动性质,他假定 X 射线是一种具有一定波长的电磁波;与可见光具有相似的性质,可以产生干涉、衍射。只不过其波长较短,在通常用以研究可见光的实验装置上观察不到这些物理现象。同时,一般认为:完整的晶体是规则排列的点阵。相邻原子之间有一定的间距,约为 10^{-8} cm 量级。劳厄推测波长较短的 X 射线在晶体这一立体光栅上可能产生干涉现象,并进行实际验证。劳厄的实验取得了成功,证明了 X 射线的波动性,并估计 X 射线的波长约为可见光的万分之一。同时也证明了晶体结构确实是一种规则排列的空间点阵,可以作为研究 X 射线特性的立体光栅。

在劳厄关于射线干涉实验的基础上,1913 年布拉格父子(W. H. Bragg and W. L. Bragg)完成了 X 射线干涉图像定量解释的理论研究。他们认为:X 射线在规则晶体上的衍射,是 X 射线在排列整齐的、相互平行的原子点阵上反射出来在不同角度上产生干涉的结果。根据反射定律:入射角与反射角相等,在产生干涉现象时,立体光栅——晶体中原子点阵的面间距是主要参数,它决定了不同波长 X 射线产生干涉时的光程差和入射角。这一相关关系则表示为著名的“布拉格定律”。对于一些结构比较简单的晶体,可以根据单位体积内物质的数量、原子量和亚佛加德罗常数准确计算晶体点阵的面间距。当 X 射线束以不同的入射角入射时,根据干涉现象可以准确测定相应射线成分的波长。

布拉格的工作对 X 射线荧光方法具有重大意义。由此,可以定量测定 X 射线的波长,为 X 射线基本性质和有关理论研究以及 X 射线荧光方法的实际应用提供了必要的条件。

根据布拉格定律和由此建立的 X 射线分光计首先证实了巴克拉所提出的组成 X 射线的两部分——原级辐射和标识辐射,并测定了相应的波长。1913~1914 年,莫塞莱(H. G. J. Moseley)首先系统地研究了各种元素的标识辐射即特征 X 射线。他采用元素周期表中多种元素作为 X 射线管的靶材,分别研究各种元素特征 X 射线并测定其波长,确认元素特征 X 射线波长在 $10^{-11} \sim 10^{-10}$ m 量级,证实了劳厄对 X 射线波长的估计。更重要的是,他发现元素特征 X 射线的波长或频数与其原子序数之间存在一定关系,从而建立了著名的“莫塞莱定律”。莫塞莱定律确认元素与其特征 X 射线波长之间可以用简单表达式相联系并一一对应,即具有特征性。可以从 X 射线光谱上辨认出主要元素和杂质元素的

特征 X 射线。同时,在使用黄铜(70% Cu, 30% Zn)作 X 光管靶材时,发现 Cu 的特征 X 射线比 Zn 的强。即特征 X 射线的强度(当时这样称这一物理量,即照射量率)与元素在靶材中的含量相关。莫塞莱的这些成就实际上已经为 X 射线荧光方法应用于元素成分的定性、定量分析奠定了理论基础,使 X 射线荧光法前进了一大步。

由于布拉格、莫塞莱等人的重要贡献,X 射线方法取得了明显的进展并广泛应用于科学研究和元素成分分析。1923 年科斯特(D. Coster)和赫维西(G. von Hevesy)应用 X 射线荧光光谱方法从锆石中发现了 72 号元素铪(Hf)。1925 年,诺达克(W. Noddack)和塔克(J. Tacke)又用同样的方法发现了 75 号元素铼(Re)。此外,根据莫塞莱定律,由于 X 射线荧光的波长与其原子序数相关,只在轻元素和 X 射线荧光与外层电子跃迁相联系的某些谱线上射线能量在很小的程度上受元素价态的影响,因而 X 射线荧光方法在一些化学性质相似的元素分析中发挥了重要作用。例如对铈和钽,锆和铪以及镧系稀土元素分量的测定等都具有独到的优点。同时还正确解释了由于稳定同位素丰度差异造成元素周期表上原子量倒置(Ar—K, Co—Ni, Te—I 等)的现象。

从 X 射线荧光光谱分析发展的初期到本世纪 40 年代,都是以在高电压下加速的电子去轰击靶物质(试样)而获得其 X 射线为主要特征的。即所谓“原级 X 射线光谱方法”。由于方法本身的检出下限较差和操作复杂等弱点,虽然取得了很多重大成果,但局限在实验室应用于其他方法难于解决的某些元素分析。为了突破方法本身弱点的局限,在 40 至 50 年代,人们进行了大量研究工作,包括激发、探测方法的改进、新方法的研究和应用领域的拓宽等。尤其是近三十年来,与加速器技术、放射性核素生产和核辐射探测技术相结合,在激发、测试方法方面取得了长足的进展,为 X 射线荧光方法展现了极为广阔的前景。这些成就大致可以归纳为以下几方面:

1) 轻元素分析 由于原级 X 射线光谱分析在长波 X 射线波段具有较好的分辨率和灵敏度,因而在轻元素分析中占有一定的优势,并且在真空光路、长波分光晶体(包括膜晶体)和超薄窗流气正比计数管的研究中不断取得进展,使分析水平逐步提高,测定元素范围向更轻的元素扩展,因而受到普遍的重视。

2) X 射线荧光方法的发展 1923 年赫维西已经提出了采用 X 射线荧光方法来克服原级 X 射线光谱法所固有的强本底的干扰,以改善其检出下限,即用 X 射线管产生的 X 射线去激发试样,使之发射次级 X 射线,称为 X 射线荧光,再根据 X 射线荧光的能量、照射量率及其变化进行试样成分和物性研究。这样可以大幅度降低连续谱本底,降低检出下限。但是,由于试样发射的 X 射线荧光的照射量率很低,约为原级 X 射线的 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 量级,因而用原有的照像记录方法难于取得好的效果。1948 年,弗里德曼(H. Friedman)和伯克斯(L. S. Birks)采用核辐射探测技术中用以测定 γ 射线的盖格计数器探测 X 射线荧光,组成以密封 X 射线管激发—常压下各种形态试样—晶体分光—核辐射探测器检测的一套全新的 X 射线荧光光谱分析系统,使 X 射线分析在方法技术上前进了一大步,并广泛

应用于生产实际。

我国从 50 年代开始对 X 射线荧光方法的研究。1959 年中国科学院地质研究所试制成我国第一台 X 射线光谱仪。随后,很多单位开展了这方面的研究:试制了多种原级 X 射线光谱仪和 X 射线荧光光谱仪;在工作方法上也积累了丰富的经验。从当时其他方法难于解决的稀有分散元素成分分析和稀土元素分量测定开始,逐步扩展到常量元素分析,并广泛应用于地质、冶金、化工、建材、机械制造和其他科学研究中。

3) 能量色散 X 射线荧光方法的研究 1955 年勒韦克(Leveque)用 β 射线激发试样测定金镀层的厚度,从而开创了放射性核素源激发的能量色散 X 射线荧光方法之先河。这类方法是根据 X 射线荧光方法的基本原理,但采用了全新的激发方式和探测技术:利用放射性核素发射的具有一定能量的射线或粒子作激发源;以具有一定分辨率的核辐射探测器测定不同能量的 X 射线。因其具有进行现场和在线测量的潜力,因而受到各方面的重视。在很多国家先后开展了这方面的研究。60 年代后期,美国首先制成了能用于现场测量,适合地质勘查工作的便携式能量色散 X 射线荧光仪。它由放射性核素激发源—平衡滤光片—闪烁计数器—单道脉冲幅度分析器—数字显示定标器组成,功耗约 0.6 W,可以在现场使用。

我国在 60 年代末获得有关信息后,立即组织力量,在 1970 年开始能量色散 X 射线荧光探测方法的研究,在较短的时间里取得了显著的成绩。近年,由于新探测器的应用、工作方法的深入研究和计算技术,尤其是笔记本式计算机的引入,使之逐渐发展成为 X 射线荧光方法的一个最具活力的重要分支。

4) 新激发源的研究 原级 X 射线分析中,X 射线谱的强韧致辐射本底来源于电子在核的库仑场中的辐射损失。而辐射损失与带电粒子质量的平方成反比。因而采用质子、氦核等重带电粒子激发,可以在极低的本底下获得很好的检出下限。从而发展成质子 X 射线荧光分析、质子 X 射线荧光微区分析等一系列新方法。

同步辐射加速器的建成和运用,为能量色散 X 射线荧光分析提供了又一种高照射量率和能量上限可调的激发源,为微量、痕量元素及某些能量相近谱线的分析提供了一条新的途径。

5) 新型探测器的研究 半导体探测器的应用,使 X 射线荧光方法得到长足的进展。由于它具有较高的分辨率,使能量色散 X 射线荧光方法对多元素同时分析成为现实。但常用的 Si(Li)探测器和薄窗 Hp·Ge 探测器都需要在液氮温度下工作,甚至在液氮温度下保存。这限制了它的应用范围。因而人们在常温半导体探测器的研究中作了大量的工作,在国外已有实际应用的报导,但国内的研究产品的性能目前尚不尽人意。

此外,在提高常温下工作的闪烁计数器和正比计数器的性能方面也作了大量工作。但在原理上没有明显突破的情况下,性能也难以有较大幅度的提高。

6) 计算机的广泛介入 最初人们用计算机采集数据和作预处理,以减轻劳动强度和

避免人为的错误。随着高性能微机,尤其是低功耗高性能笔记本式微机的出现,可以用微机完成手工操作难于完成的大工作量运算,包括数据自动采集、预处理、谱峰分解、基体效应校正、资料分析、成图到成果输出等一系列工作。随着计算方法的不断完善和应用软件的不断更新,计算机已经成为 X 射线荧光方法中一种不可缺少的工具。

能量色散 X 射线荧光方法^[5,6]

从以上对 X 射线荧光方法在元素成分分析方面早期发展历史的粗略回顾已经可以看出:X 射线分析方法在理论、设备和实际应用方面都达到了很高的水平,并取得了卓越的成就。近几十年由于核技术的飞速发展和 X 射线荧光方法与核技术的紧密结合,为 X 射线荧光方法展现了又一个新的天地。其中,以放射性核素发射的射线或粒子作激发源,以核辐射探测器探测 X 射线能量和照射量率(常以计数率表示)的能量色散 X 射线荧光方法显示了独特的优点,受到各方面的关注。

所谓“能量色散”是相对于“波长色散”而言的,即采用核辐射探测技术研究 X 射线的能量谱。根据能量分布以辨认试样中不同元素组分,并测定各种能量 X 射线荧光的计数率,进行元素的定性、定量分析以及试样物理特征的研究。由于核辐射探测方法的高探测效率,可以探测很弱的 X 射线,因而激发源除了常用的 X 射线管外,很多低功率的射线源也可以利用;由于核辐射探测器具有一定的能量分辨率,可以直接测定 X 射线的能量,不再需要晶体分光系统。这些都使仪器设备的功耗、体积、重量大幅度减小,为 X 射线荧光方法应用于现场测量提供了必要的条件,使大量采集数据和实地调查成为现实。近年,以放射性核素发射的低能 γ 射线、 β 射线或 X 射线作为激发源;闪烁计数器、正比计数器或半导体探测器进行 X 射线荧光探测;脉冲幅度分析器或微机多道脉冲幅度分析器进行能量鉴别及数据处理的便携式 X 射线荧光仪以其轻便、机动、低成本、高效率的特点,在地质勘查、资源评价、采矿冶金、环境保护、工农业生产以及考古、生物医学等方面都发挥了重要作用。虽然其测量精度和检出下限还不够理想,但在现场能及时取得多种元素含量数据的特点,目前还难于用其他方法予以替代。

能量色散 X 射线荧光方法是以 X 射线的微粒性为依据的。在近代物理学中,确认电磁辐射的波粒二象性以后,人们就开始考虑根据 X 射线的微粒性,测定其能量来进行有关研究。但是为实现这一目标,却经过了几十年的努力才逐步达到现在的水平。

从 60 年代末以来,我国众多科学工作者积极开展了能量色散 X 射线荧光方法的研究。根据各单位涉及的学科领域和具备的实验条件从不同方面进行了大量深入细致的工作,取得了可喜的成绩。在 1978 年我国第一届活化分析会议上就将能量色散 X 射线荧光分析方法作为专题进行研讨。随后,在各届全国活化分析会议和有关专业会议上都有这方