

X射线荧光分析

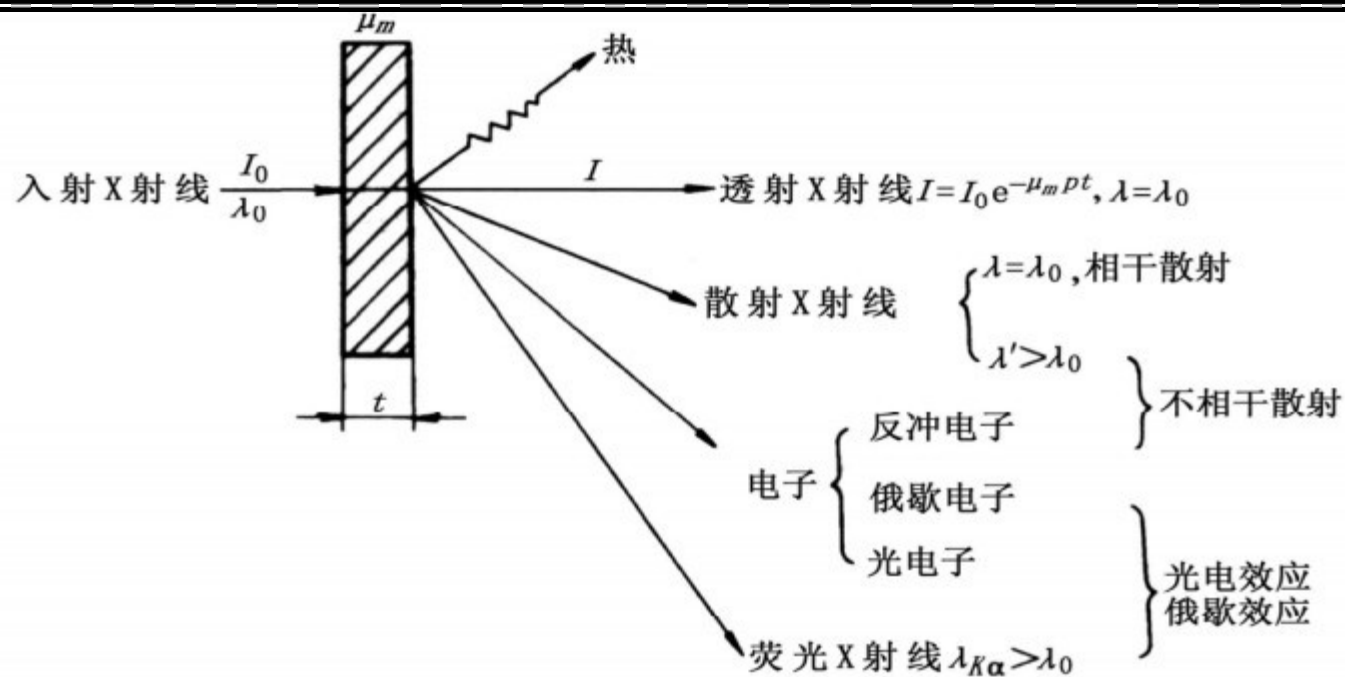
- 一、概述
- 二、X射线和X射线谱
- 三、X射线荧光分析

概述

- 1895年德国物理学家——“伦琴”发现X射。1895-1897年伦琴搞清楚了X射线的产生、传播、穿透力等大部分性质，为X射线衍射分析奠定了基础，并于1901年凭此获诺贝尔奖。
- 1912年劳埃进行了晶体的X射线衍射实验，发展了原级X射线光谱分析方法。
- 自20世纪四十年代，次级发射光谱即X射线荧光分析开始蓬勃发展。

概述

一束X射线通过物体后，其强度由于散射和吸收将被衰减，并且吸收是造成强度衰减的主要原因。



概述

什么是X射线荧光？

当X射线照射物质时，除发生散射，衍射和吸收等现象外，还产生次级X射线，即荧光X射线，而把用来照射的X射线叫原级X射线。所以X射线荧光仍是X射线。

概述

□ X射线荧光分析技术是一门新兴的分析技术，利用这种技术，可以对固体、粉末、液体甚至气体等样品进行定性和定量分析。

□ 如何利用 X 射线荧光分析进行定性分析和定量分析？

X 荧光波长 → 物质所含元素

X 荧光强度 → 物质所含元素的含量

概述

□ X射线荧光分析的突出特点：

- 1) 分析速度快；
- 2) 无损；
- 3) 制样简单，式样形式多样化；
- 4) 分析的元素范围广；
- 5) 分析准确度高。

□ 鉴于以上突出优点，X射线荧光分析技术在冶金、有色、地质、煤炭、造纸、建材、考古、商检等许多领域得到了越来越广泛的应用。对迅速指导生产起到了重大作用。

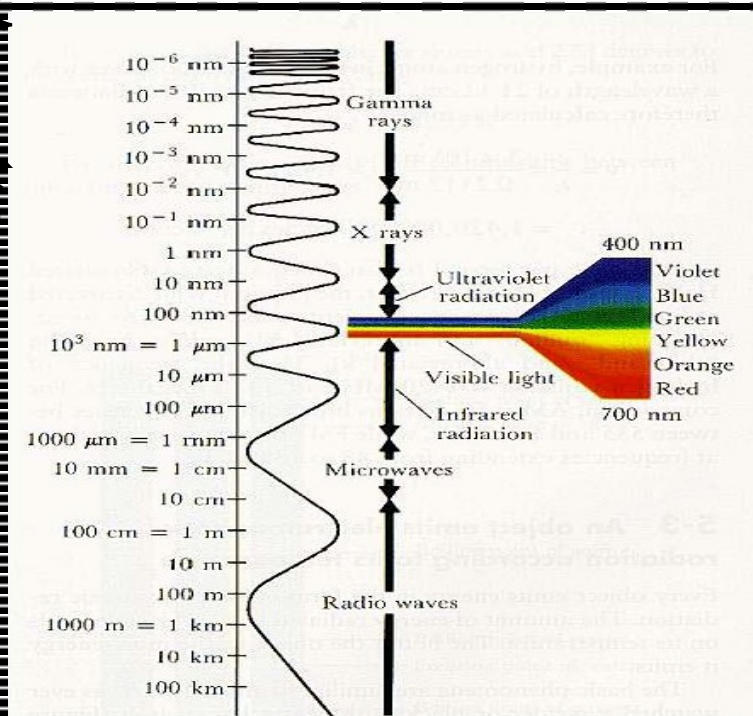
概述

□ X射线荧光分析法的局限性:

- 1) 分析轻元素有困难;
- 2) 灵敏度为 ppm 级;
- 3) 定量分析的样品要求严格;
- 4) 仪器构造复杂, 价格昂贵。

X射线与X射线光谱

□ X射线也是电磁波的一种，波长为 $10^{-6} \sim 10^{-3} \text{ nm}$ 左右。



X射线与X射线光谱

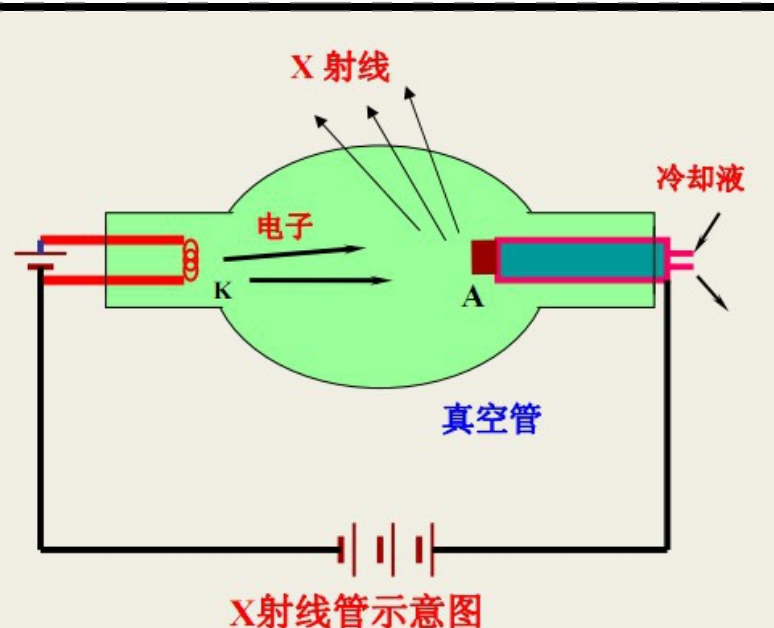
一、原级X射线的产生：

X射线是高速运动的粒子与某种物质相撞击后猝然减速，且与该物质中的内层电子相互作用而产生的。

X射线与X射线光谱

一、原级X射线产生的基本条件：

1. 产生自由电子——如加热钨丝发射热电子；
2. 加速电子使其高速定向运动——在阴极、阳极间施加高压；
3. 在电子运动路径上设置障碍物使其减速——阳极靶使其减速。

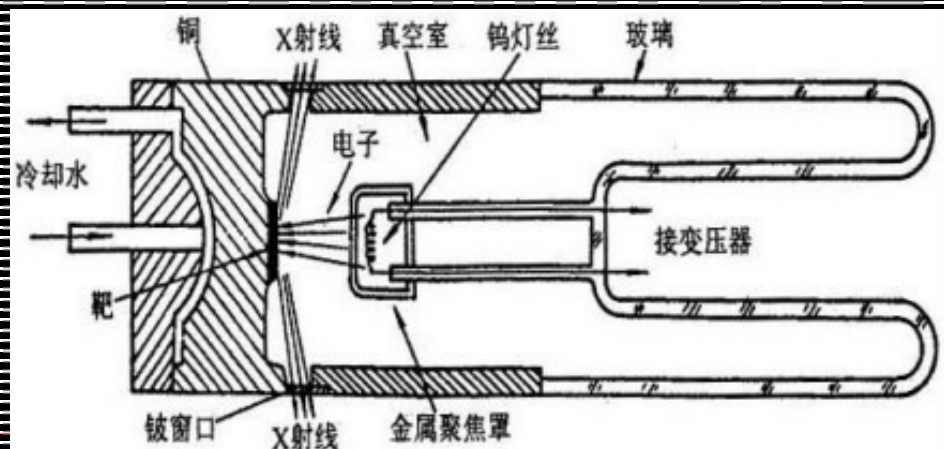


X射线与X射线光谱

三、X射线管

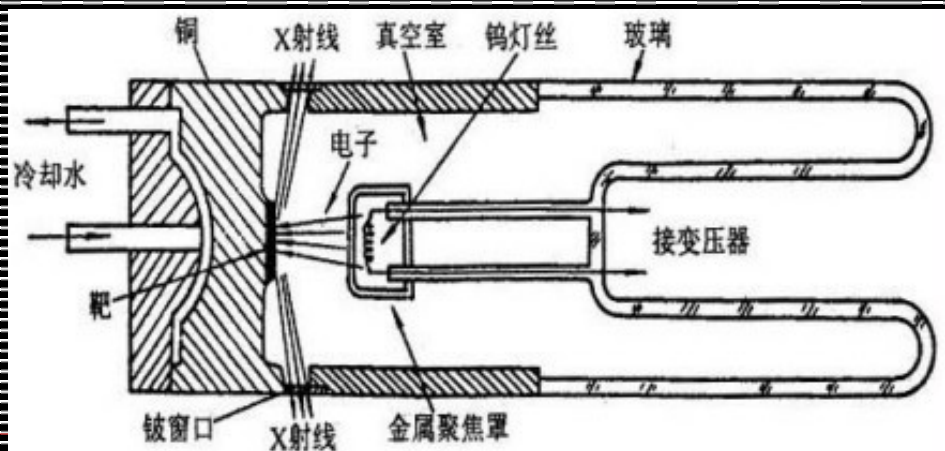
(1) 阴极 发射电子。一般由钨丝制成，通电加热后释放出热辐射电子。

(2) 阳极 靶，使电子突然减速并发出X射线。



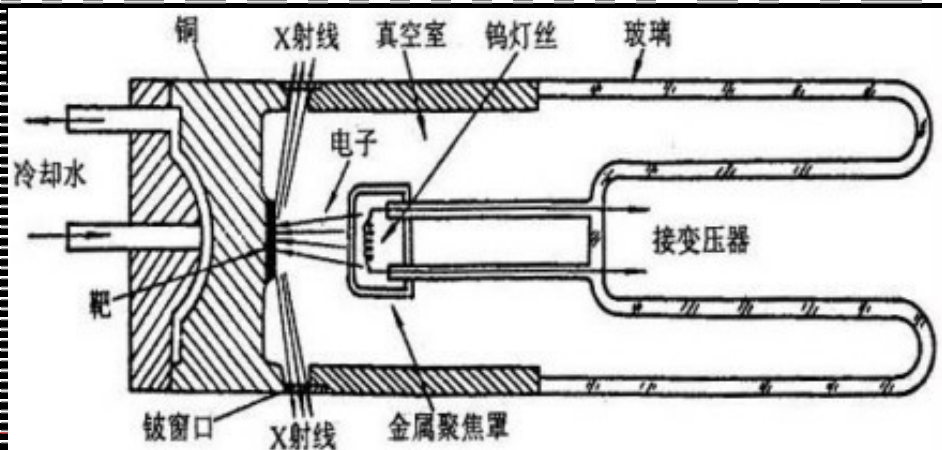
X射线与X射线光谱

(3) 窗口 X射线出射通道。既能让X射线出射，又能使管密封。窗口材料用金属铍或硼酸铍铍构成的林德曼玻璃。窗口与靶面常成 $3-6^\circ$ 的斜角，以减少靶面对出射X射线的阻碍。



X射线与X射线光谱

(4) 高速电子转换成X射线的效率只有1%，其余99%都作为热而散发了。所以靶材料要导热性能好，常用黄铜或紫铜制作，还需要循环水冷却。因此X射线管的功率有限，大功率需要用旋转

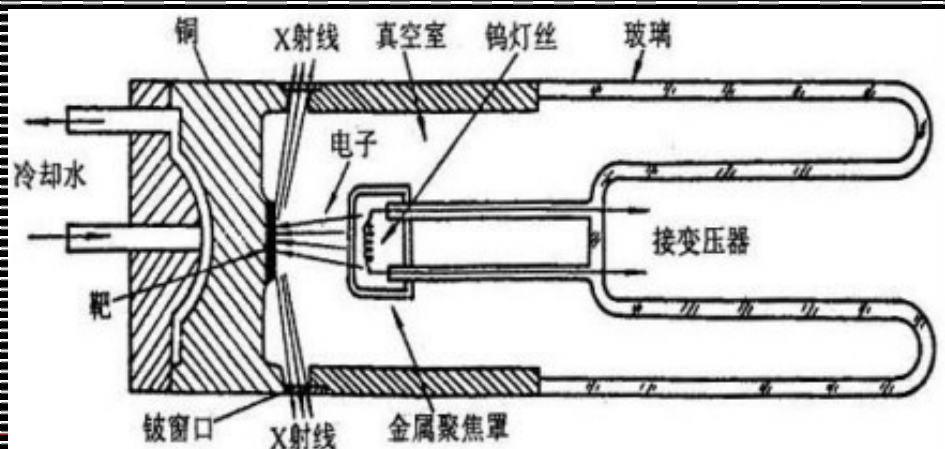


X射线与X射线光谱

(5) 焦点——阳极靶表面被电子轰击的一块面积，X射线就是从这块面积上发射出来的。焦点的尺寸和形状是X射线管的重要特性之一，焦点的形状取决于灯丝的形状，螺旋形灯丝产生长方形焦点；

□ X射线衍射工作中希望细焦点和高强度，

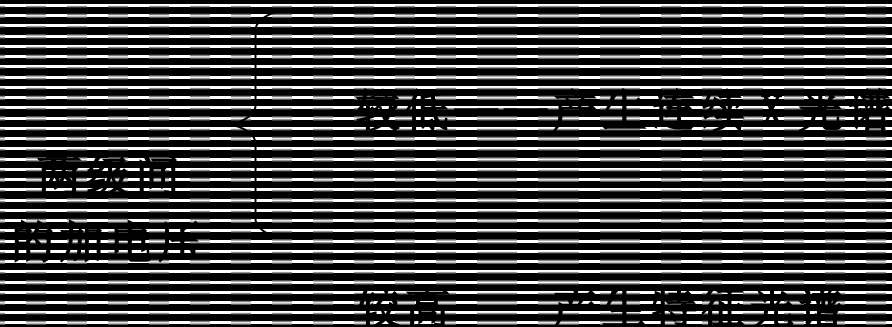
□ 细焦点可提高分辨率，高强度则可缩短曝光时间



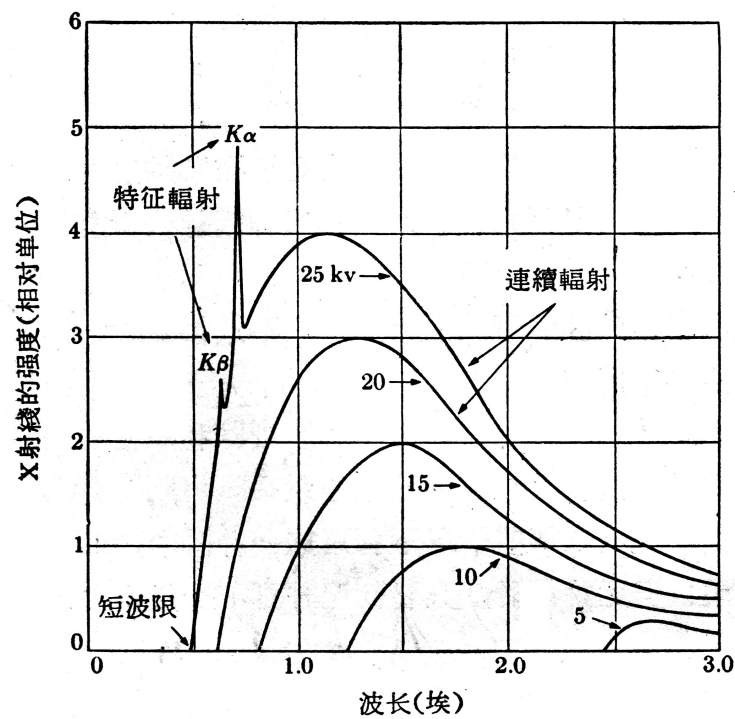
X射线与X射线光谱

四、X射线谱

X射线强度与波长的关系曲线，称之为X射线谱。



X射线由两部分构成，一是波长连续变化的连续谱，它的最小波长只与外加电压有关，另一部分是具有分立波长的线状谱，波长取决于靶材料，称为标识谱，特征谱。

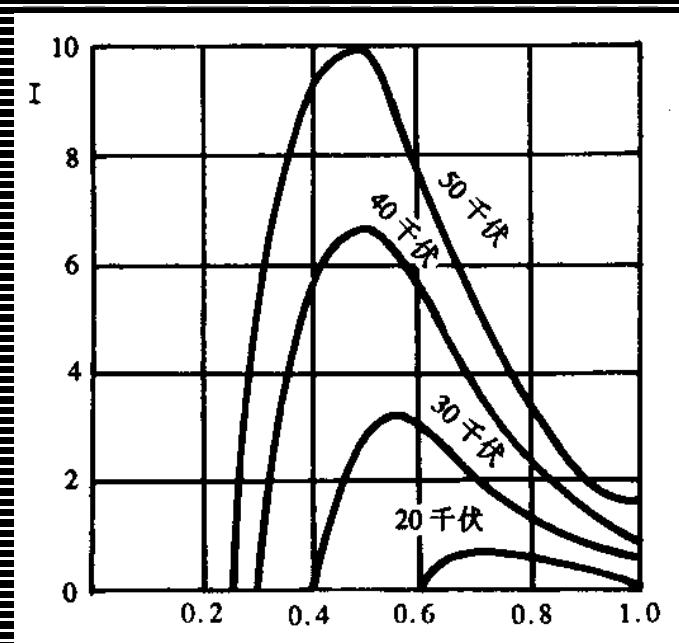


X射线与X射线光谱

1. 连续X射线

量子力学概念，当能量为 $h\nu$ 的电子与靶的原子整体碰撞时，电子失去自己的能量，其中一部分以光子的形式辐射出去，每碰撞一次，产生一个能量为 $h\nu$ 的光子，即“韧致辐射”。

大量的电子在到达靶面的时间，条件均不同，而且还有多次碰撞，因而产生不同能量不同强度的光子序列，即形成连续谱。



钨的X射线谱与管电压的关系

X射线与X射线光谱

若以质子激发原级X射线，由于韧致辐射的能量耗率与其质量平方成反比，故质子激发的连续光谱强度大致为电子激发的
 $(\text{电子质量} / \text{质子质量})^2 = (1/1840)^2 = 2.95 \times 10^{-7}$
因而质子的韧致辐射比电子要小得多。

X射线与X射线光谱

极限情况下，能量为 eV 的电子在碰撞中一下子把能量全部转给光子，那么该光子获得最高能量和具有最短波长，即短波限 λ_0 。强度的最大值在 λ_0 的 1.5 倍处。

$$eV = h\nu_{\max} = hc/\lambda_0$$

$$\lambda_0 = 1.24/V \quad (\text{nm})$$

由上式可以看出， λ_0 只与加速电压 V 有关， V 越大， λ_0 越短；而与靶材料无关。

X射线与X射线光谱

□ 连续光谱的总强度

连续光谱的总强度为：

$$I_{\text{连续}} = A i Z^2 V$$

A——比例常数

i——X光管管流（mA）

Z——靶原子序数

V——管压（kV）

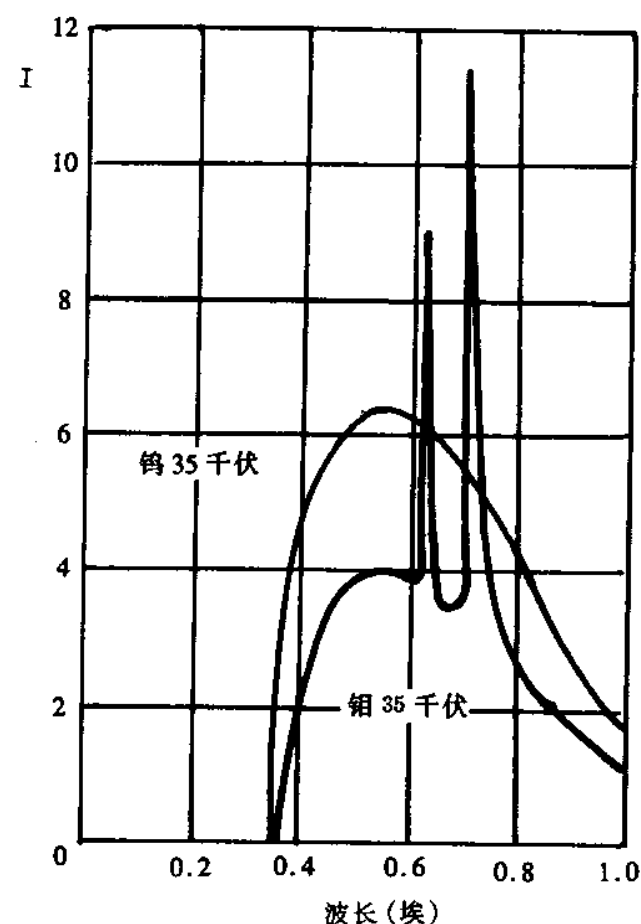
上式指出，连续光谱的总强度随V、i、Z的增大而增高，其中V的影响最大。

如果需要较大强度的X射线，靶材料要用较大原子序数（Z）的重金属、较大的X光管电流（i）以及尽可能高的X光管电压（V）。

X射线与X射线光谱

2. 特征(标识)X射线

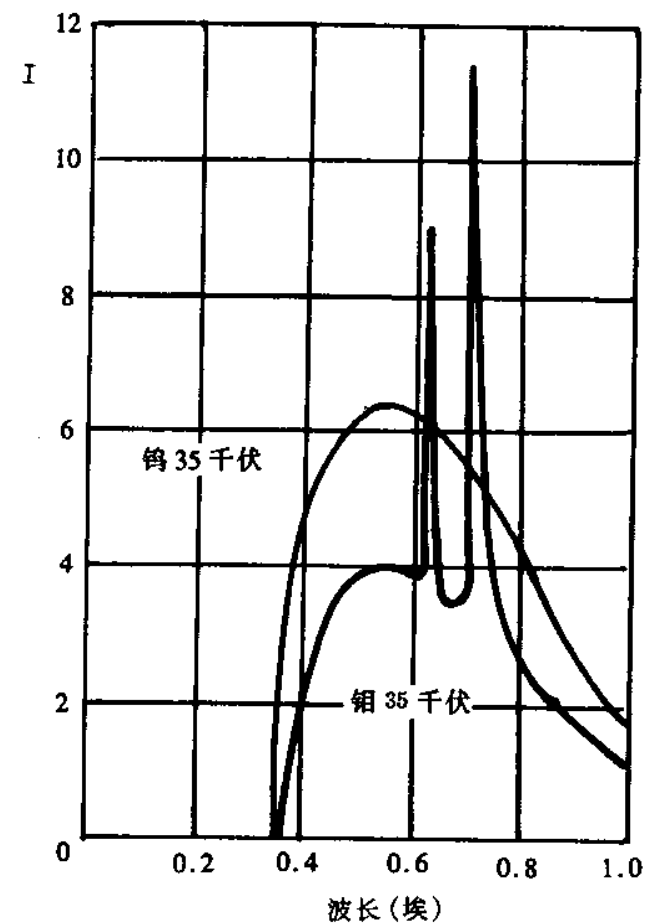
当加于X射线管的高电压增加到一定的临界数值,使高速运动的电子的动能足以激发靶原子的内层电子时,便产生几条具有一定波长的、强度很大的谱线,迭加在连续X射线谱上,见右图。



钨和钼的X射线谱与管电压的关系

X射线与X射线光谱

由图可知，当加速电压 $< 25\text{kV}$ 时，只有连续谱线，当达到 25kV 时，就产生了两条钨的特征曲线。这些谱线决定于靶材料，与入射电子的能量无关。它反应了靶材料的特征，故称为特征X射线。



钨和钼的X射线谱与管电压的关系

X射线与X射线光谱

□ 特征X射线的产生机理

特征X射线的产生机理与靶物质的原子结构有关。

原子壳层按其能量大小分为数层，通常用K、L、M、N等字母代表它们的名称。

但当管电压达到或超过某一临界值时，则阴极发出的电子在电场加速下，可以将靶物质原子深层的电子击到能量较高的外部壳层或击出原子外，使原子电离。

阴极电子将自己的能量给予受激发的原子，而使它的能量增高，原子处于激发状态。

如果K层电子被击出K层，称K激发，同时辐射出的X射线成为K系特征X射线，L层电子被击出L层，称L激发，同时辐射出的X射线成为L系特征X射线，其余各层依此类推。

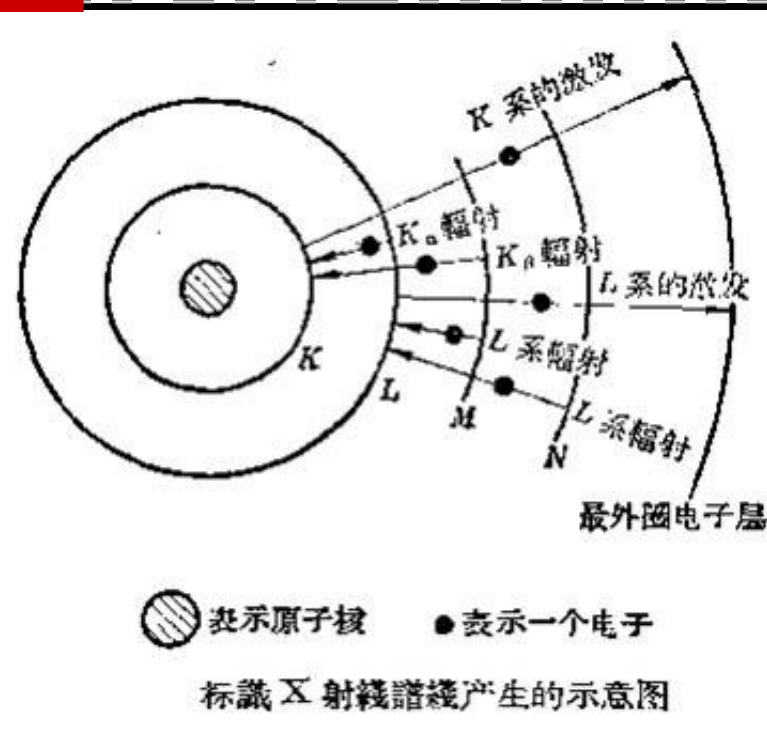
产生K激发的能量为 $W_K = h\nu_K$ ，阴极电子的能量必须满足 $eV \geq W_K = h\nu_K$ ，才能产生K激发，其临界值为 $eV_K = W_K$ ， V_K 称之为临界激发电压。

X射线与X射线光谱

□ 处于激发状态的原子有自发回到稳定状态的倾向，此时外层电子将填充内层空位，相应伴随着原子能量的降低。原子从高能态变成低能态时，多余的能量以X射线形式辐射出来。因物质一定，原子结构一定，两特定能级间的能量差一定，故辐射出的特征X射线波长一定。

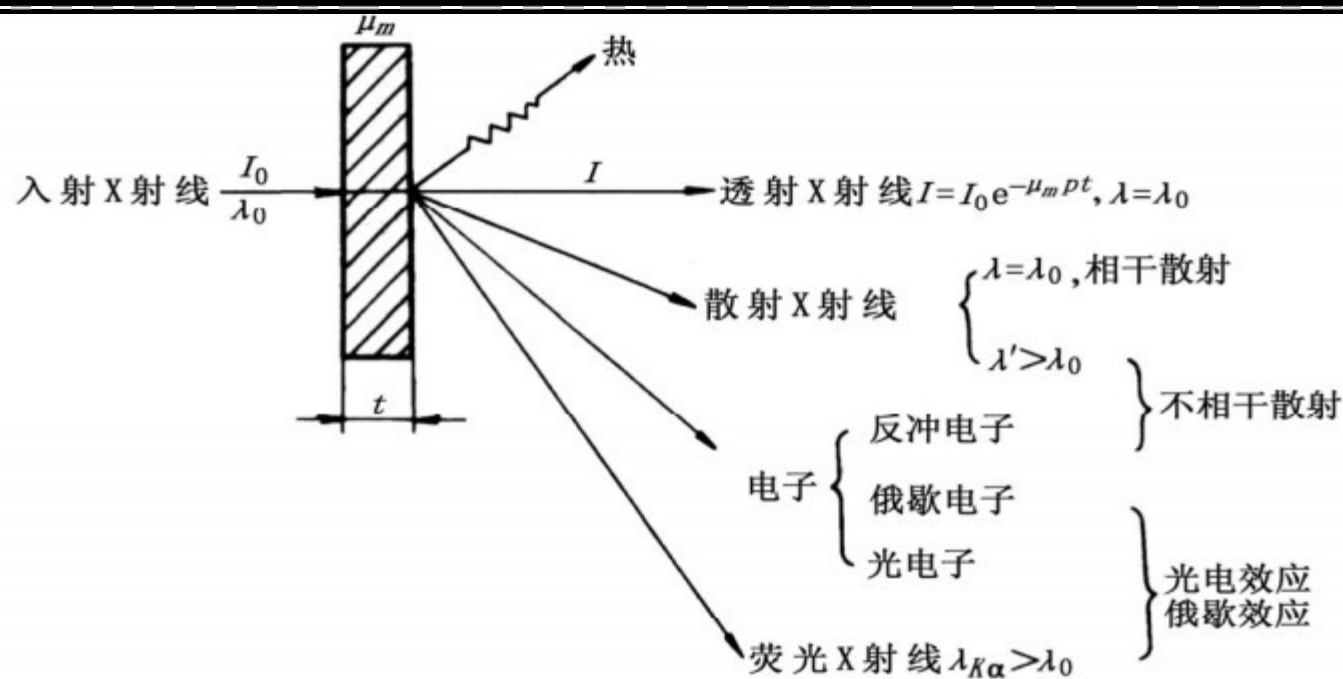
□ 当K电子被打出K层时，如L层电子来填充K空位时，则产生K α 辐射。此X射线的能量为电子跃迁前后内能级的能量差，即

$$h\nu_{K\alpha} = W_K - W_L = h\nu_K - h\nu_L$$



X射线与X射线光谱

五、X射线的散射、衍射和吸收



X射线与X射线光谱

1.X射线的散射

X射线照射到晶体上时，使晶体原子的电子核也随X射线电磁波的震动周期而震动。由于原子核的质量比电子大得多，主要考虑电子的振动，根据X光子的能量大小和原子内电子结合能的不同（即原子序数 Z 的大小）可以分为相干散射和非相干散射。

X射线与X射线光谱

□ 相干散射 (Rayleigh 瑞利散射, 弹性散射)

能量较小、波长较长的X射线 → 碰撞
(原子中束缚较紧、原子序数较大电子) → 辐射
电磁波的新振动波源:

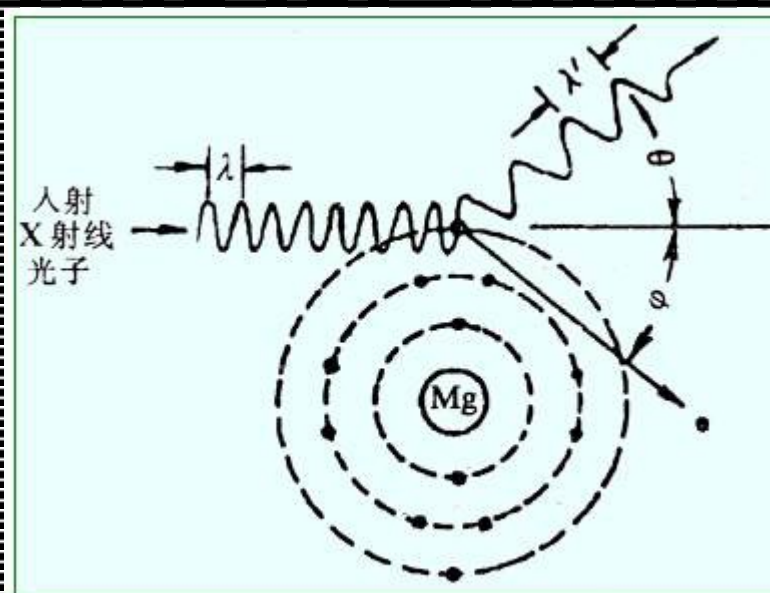
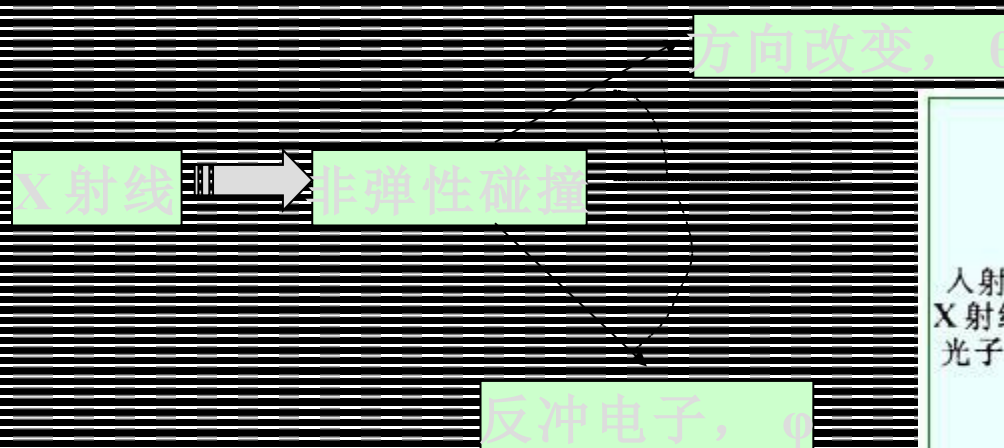
与X射线的周期、频率相同, 方向不同;
实验可观察到该现象:

相干散射是X射线在晶体中产生衍射以测
量晶体结构的物理基础:



X射线与X射线光谱

非相干散射（Compton 散射、非弹性散射）



X射线的非相干散射图

X射线与X射线光谱

实验表明，这种波长的改变 $\Delta \lambda$ 与散射角 θ 只有下面的关系：

$$\Delta \lambda = \lambda' - \lambda = K(1 - \cos \theta)$$

式中：

λ ：原级入射线的波长；

λ' ：非相干散射线的波长；

K ：散射体和入射线波长有关的常数。

从上式可以看出，原子序数越小，非相干散射越大，结果在衍射图上出现连续背景。

一些超轻元素如N、C、O等的非相干散射是主要的，这也是轻元素不易分析的一个原因。

X射线与X射线光谱

2.X射线的衍射

相干散射线的干涉现象；

λ 相等，相位差固定，方向同， $n\lambda$ 中 n 不同，产生干涉。

X射线的衍射线：

大量原子散射波的叠加、干涉而产生最大程度加强的光束；

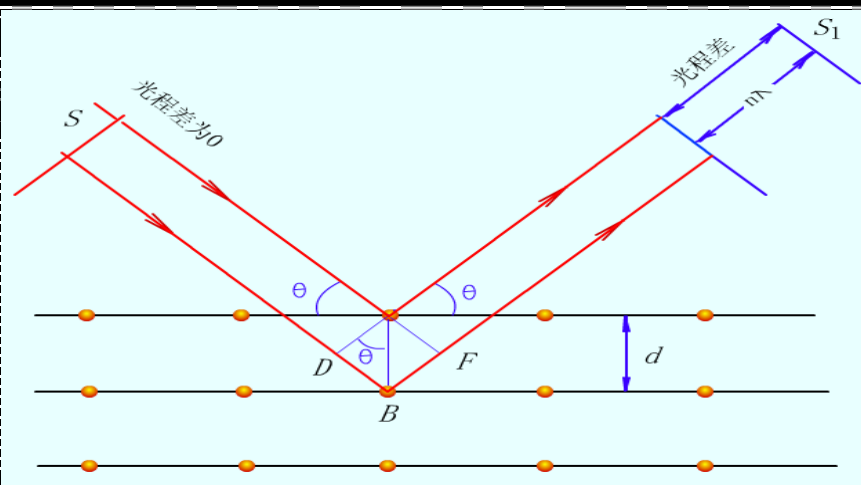
Bragg 衍射方程：

$$DB=BF=d \sin\theta$$

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

光程差为 λ 的整

数倍时相互加强；



X射线与X射线光谱

□ Bragg 衍射方程及其作

$$\lambda_{\text{衍}} = 2d \sin\theta$$

$|\sin\theta| \leq 1$; 当 $n=1$ 时, $n/2d \cdot |\sin\theta| \leq 1$, 即 $\lambda \leq 2d$

只有当入射 X 射线的波长 $\lambda \leq 2$ 倍晶面间距时, 才能产生衍射

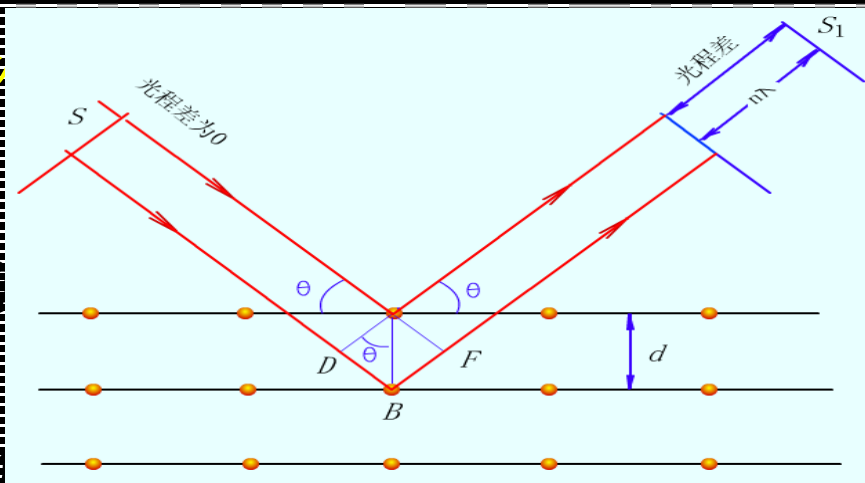
Bragg 衍射方程重要作用:

(1) 已知 λ , 测 θ 角, 计算

(2) 已知 d 的晶体, 测 θ

, 得到特征辐射波长 λ , 确

定元素, 这是 X 射线荧光分



X射线与X射线光谱

3.X射线的吸收

光电吸收 入射的X射线被物质所吸收

$$dI_0 = -I_0 \mu_l \cdot dl \quad \mu_l: \text{线性衰减系数};$$

$$dI_0 = -I_0 \mu_m \cdot dm \quad \mu_m: \text{质量衰减系数};$$

$$dI_0 = -I_0 \mu_a \cdot dn \quad \mu_a: \text{原子衰减系数};$$

衰减系数的物理意义，单位路程 (cm)、单位质量 (g)、单位截面 (cm²) 遇到一个原子时，强度的相对变化 (衰减)；

符合光吸收定律：

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu_l \cdot l)$$

固体试样时，采用 $\mu_m = \mu_l / \rho$ (ρ : 密

X射线与X射线光谱

X射线的强度衰减：吸收 + 散射；

总的质量衰减系数 μ_m ：

$$\mu_m = \tau_m + \sigma_m$$

τ_m ：质量吸收系数； σ_m ：质量散射系数；

$$\mu_m = kZ^4\lambda^3 \frac{N_A}{A_r}$$

k ：随吸收限改变的常数； Z ：吸收元素的原子序数；
 λ ：波长； N_A ：Avogadro 常数； A_r ：相对原子质量；

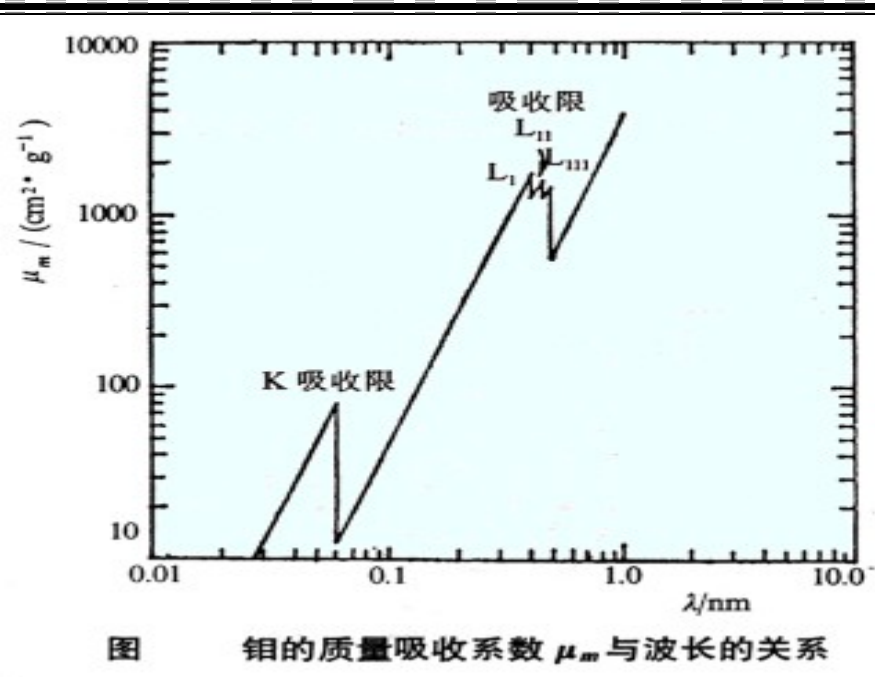
X射线的 $\lambda \uparrow$ ： $Z \uparrow$ ，越易吸收； $\lambda \downarrow$ ，穿透力越强；

X射线与X射线光谱

吸收限：一个特征X射线谱系的临界激发波长：

在元素的X射线吸收谱中，质量吸收系数发生突变，呈现非连续性；一个谱系的吸收结束，下一个谱系的吸收开始处：

能级(M, K)吸收限(波长)，激发需要能量↑。



X射线与X射线光谱

□ 散射吸收

除了真吸收外，散射作用也能使入射X射线强度减弱。X射线通过物质时强度的衰减是受到物质的吸收和散射的结果。由于吸收和散射两者无关性，因此，通常将 μ_m 表示为质量真吸收系数和质量散射系数之和。

对轻元素而言，主要是散射吸收，即非相干散射所造成入射X光的减弱。

□ 电子偶的生成

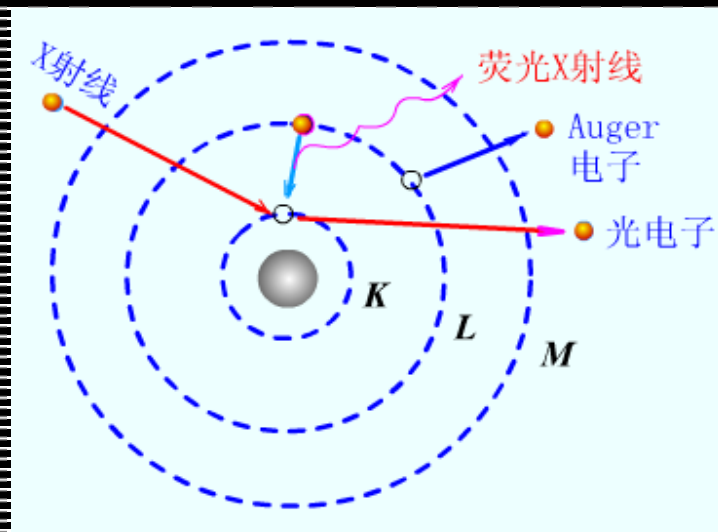
它要求X射线的光子的能量至少必须达到1.022兆电子伏特。此高能光子可被原子核吸收而产生电子偶，但这与常规的X射线管激发方式关系不大。

X射线荧光分析

一、X射线荧光的产生

特征X射线荧光——特征X射线光谱

当X射线的能量使K层电子激发产生光电子后，L层电子便落入K层空穴，这时能量 $\Delta E = E_K - E_L$ 以辐射形式释放出来，即K α 射线，也就是荧光X射线。



X射线荧光 $\lambda_f >$ 次级X射线 λ_i

(能量小) (能量大)

激发过程能量稍有损失

依据发射的X射线荧光 λ_f ，确定待测元素——定性

X射线荧光强度——定量

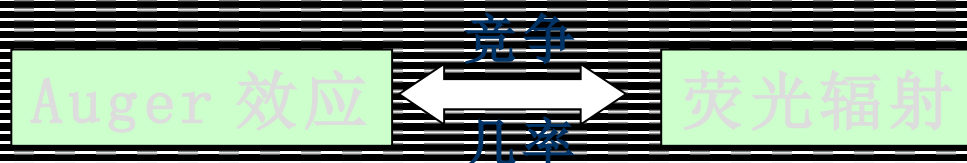
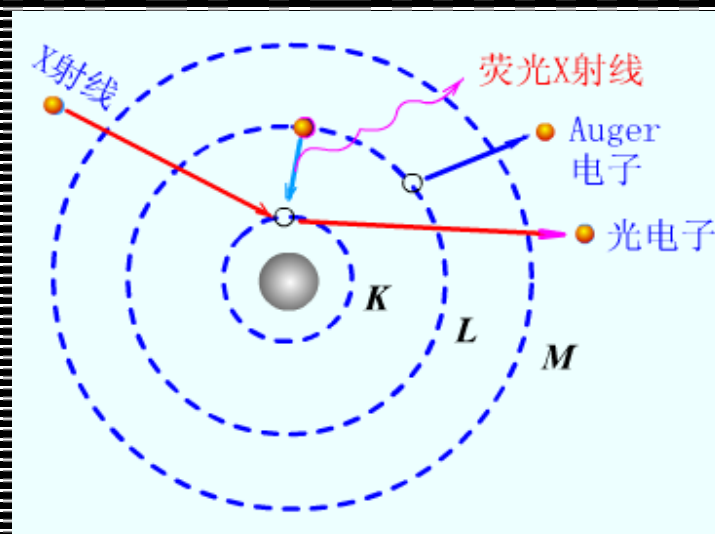
X射线荧光分析



X射线荧光分析

二、俄歇效应

- **Auger 电子**：后来所逸出的较外层的电子。
- 这种效应称为次级光电效应，内转换或无辐射跃迁。
- 各元素的 **Auger 电子** 能量固定——电子能谱分析法的基础。



X射线荧光分析

- 对于同一个原子来说，激发态原子在弛豫过程中释放的能量只能用于一种发射，或者发射荧光X射线，或者发射俄歇电子。对于大量原子来说，两种过程就存在一个几率问题。如果以 A 表示俄歇电子的几率，以 ω 表示荧光X射线的发射几率，两者之间的关系应为：

$$A + \omega = 1$$

- 原子序数小于 11 的元素， A 接近于 1，激发原子在弛豫过程中主要发射的是俄歇电子；
- 原子序数为 11 时， A 值与 ω 值相交， $A = \omega = 0.5$ ，两者各占一半；
- 原子序数较大的重元素的 A 较小， ω 较大，主要发射荧光X射线。所以通常荧光X射线仪测定轻元素较难。

X射线荧光分析

1. 莫斯莱定律

元素的荧光 X 射线的波长 (λ) 随元素的原子序数 (Z) 增加, 有规律地向短波方向移动。

$$\left(\frac{1}{\lambda}\right)^{1/2} = K(Z - S)$$

式中 K , S 为常数, 随谱系 (L , K , M , N) 而定, Z 为原子序数。

莫斯莱的发现对于揭示元素周期表上各元素的内在联系、原子内部结构和一些新元素的发现都做出了重大的贡献, 它也是 X 射线荧光的定性分析的数学基础。