

物质成分的光谱分析

X-射线荧光光谱分析

周俊

junzhou@ustc.edu.cn

紫外-可见-近红外光谱、原子荧光光谱、电子探针显微
分析仪机组

办公电话：0551-63606443（紫外、原子荧光）

0551-63607757（电子探针）

理化中心主页：<http://pic.ustc.edu.cn/>

X射线学

X射线透视学

X射线衍射学

X射线光谱学

X射线荧光光谱分析

中国科学技术大学理化中心

1. X射线荧光光谱相关知识（2节课）

**2. X射线荧光光谱仪结构及测试过程
（3节课）**

3. 电子探针（1节课）

- 1929 年施赖伯(Schreiber) 首次应用X射线荧光光谱分析
- 1948 年制造了第一台用X光管的商品型X射线荧光光谱仪

目前X射线荧光光谱分析已经成为高效率的现代化元素分析技术；被定为国标标准(ISO)分析方法之一

X射线荧光光谱分析法的特点

1) 优点:

① 由于仪器稳定，分析速度快，自动化程度高。用单道X射线荧光光谱仪测定样品中的一个元素只需要5~20秒。用多道光谱仪，能在20至100秒内测定完样品中全部的待测元素（能同时分析多达48种元素）。

② X射线荧光光谱分析与元素的化学结合状态无关。晶体或非晶体的块状固体、粉末及封闭在容器内的液体或气体均可直接测定。

③ X射线荧光光谱分析是一种物理分析方法。

分析元素种类为元素周期表中 ${}^4\text{Be} \sim {}^{92}\text{U}$ ，分析的浓度范围为 $10^{-6} \sim 100\%$ ；

一般检出限达 $1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ，全反射X射线荧光光（TXRF）谱的检测限可达 $10^{-3} \sim 10^{-6} \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

④ 非破坏分析、测量的重现性好。

⑤ 分析精度高。分析精度 $0.04\% \sim 2\%$ 。

⑥ X射线光谱比其他发射光谱简单，易于解析，尤其是定性分析。

⑦ 制样简单，试样形式多样化，块状、粉末、糊状、液体都可以，气体密封在容器内也可分析。

⑧ X射线荧光分析也能表面分析，测定部位是0.1mm深以上的表面层，可以用于表面层状态、镀层、薄膜成分或膜厚的测定。

能有效地用于测定膜的厚度和组成。

⑨ 能在250 μm 或3mm范围内进行定位分析，面扫描成像分析；具有在低倍率定性、定量分析（带标样）物质成分。

2)缺点:

① 由于X射线荧光光谱分析是一种相对的比较分析，定量分析需要标样对比，标样的组分最好与被测样的组分接近。

② 原子序数低的元素，其检出限及测定误差一般都比原子序数高的元素差；对于部分超轻元素(H、Li)，目前还不能直接进行分析。

③ 检测限不够低， $>1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

④ 仪器相对成本高，普及率低。

- XRF新技术的发展如:

1. 新型探测器: 锂漂移硅探测器、硅漂移探测器、电耦合阵列探测器 (CCD)、及四叶花瓣型 (低能量Ge) 探测器。

2. 聚束毛细管新光源的应用: 它可更好的提供无损、原位、微区分析数据和多维信息; 同步辐射光源的应用。

3. 仪器的小型化: 全反射型, 多晶高分辨型

- XRF分析在更多的领域得到应用

1. 以往多在地质、钢铁、考古等领域。

2. 目前拓展到材料、化学、物理、生物、工程等各个领域。

X射线荧光分析原理

当样品中元素的原子受到高能X射线照射时, 内层电子接收到高能X射线形成自由电子, 留下空穴, 外层电子跃迁至此空穴时即发射出具有一定特征的X射线谱, 特征谱线的波长只与元素的原子序数(Z)有关, 而与激发X射线的能量无关. 谱线的强度和元素含量的多少有关, 所以测定谱线的波长, 就可知道试样中包含什么元素, 测定谱线的强度, 就可知道该元素的含量。

这其中主要涉及到X射线与物质的相互作用, 即X射线产生、吸收和散射三种现象。

第一节 X射线的物理性质

6.1.1 X射线与X射线光谱

1) X射线： 1895年德国物理学家伦琴（W.C.Roentgen）研究阴极射线管时，发现管的阴极能放出一种有穿透力的，肉眼看不见的射线；由于它的本质在当时是一个"未知数"，所以取名X射线。

X射线和可见光一样属于电磁辐射，但其波长比可见光短得多，在 $10^{-3} \sim 50 \text{ nm}$ 。

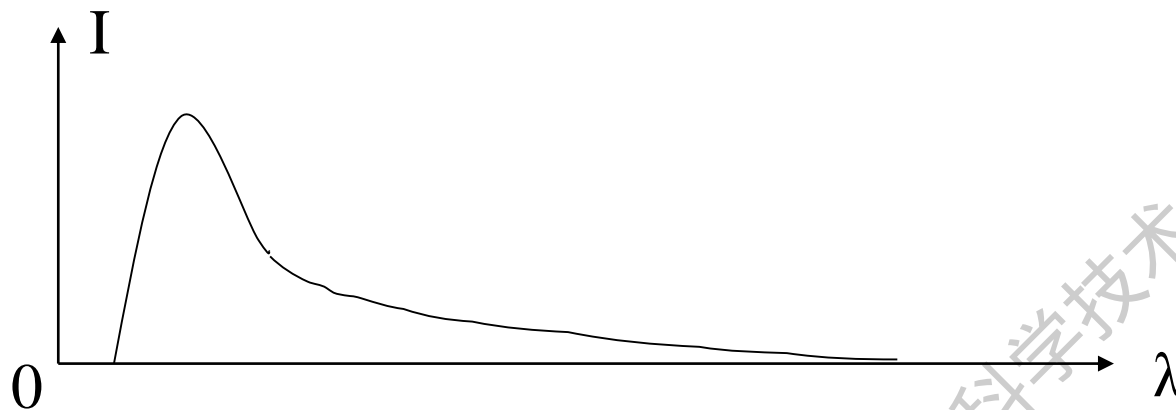
通常能量范围在 $0.1 \sim 100 \text{ keV}$ 的光子。

2)X射线光谱:

X射线光谱分为连续光谱和特征光谱两类。

①连续光谱

连续X射线光谱是由某一最短波长(短波限)开始的波长具有连续分布的X射线谱组成。



产生的机理：

连续光谱是由高能的带电粒子撞击金属靶面时受到靶原子核的库仑力作用，突然改变速度而产生的电磁辐射。由于在撞击时，有的带电粒子在一次碰撞中损失全部能量，有的带电粒子同靶发生多次碰撞逐步损失其能量，直到完全丧失为止，从而产生波长具有连续分布的电磁波。因此，它也称为轫致辐射、白色X射线或多色X射线。

短波限：

设高速运动的带电粒子(如电子)的能量为 eV ，如果与靶面一次碰撞后全部损失能量产生X射线，这种X射线光子具有的能量为最大，即波长最短，也就是连续光谱中的短波限 (λ_0)。

短波限波长跟靶物质的种类无关，仅取决于电子加速电压 (V) 的大小。短波限波长与加速电压 V 的关系如下：

$$e \cdot V = h\nu_{\max} = hC / \lambda_0, \quad \therefore \lambda_0 = hC / e V \quad (6-3)$$

若 V 以伏特为单位， λ_0 以nm为单位，则：

$$\lambda_0 = (1.2398 / V) \quad (\text{nm}) \quad (6-4)$$

一般来说，带电粒子并非碰撞一次就丧失全部能量，而是碰撞多次才逐步丧失能量，每碰撞一次，带电粒子仅释放部分能量；所以实际过程中产生的X射线光子能量比 $h\nu_{\max}$ 小，也就是波长要比 λ_0 长。

连续光谱具有如下特征：

a. 连续光谱的总强度为

$$I = A i Z V^2 \quad (6-5)$$

式中A为比例常数，i为电子束的电流强度，Z为靶元素（阳极材料）的原子序数，V为电子的加速电压，I与它们成正比。

b. 短波限仅与加速电压有关，与电流和靶材无关。要得到高能量的X射线光子只有通过增加加速电压来实现。

c. 连续光谱的最大强度处的波长约在1.5倍短波限位置附近，与短波限一样仅与加速电压有关。

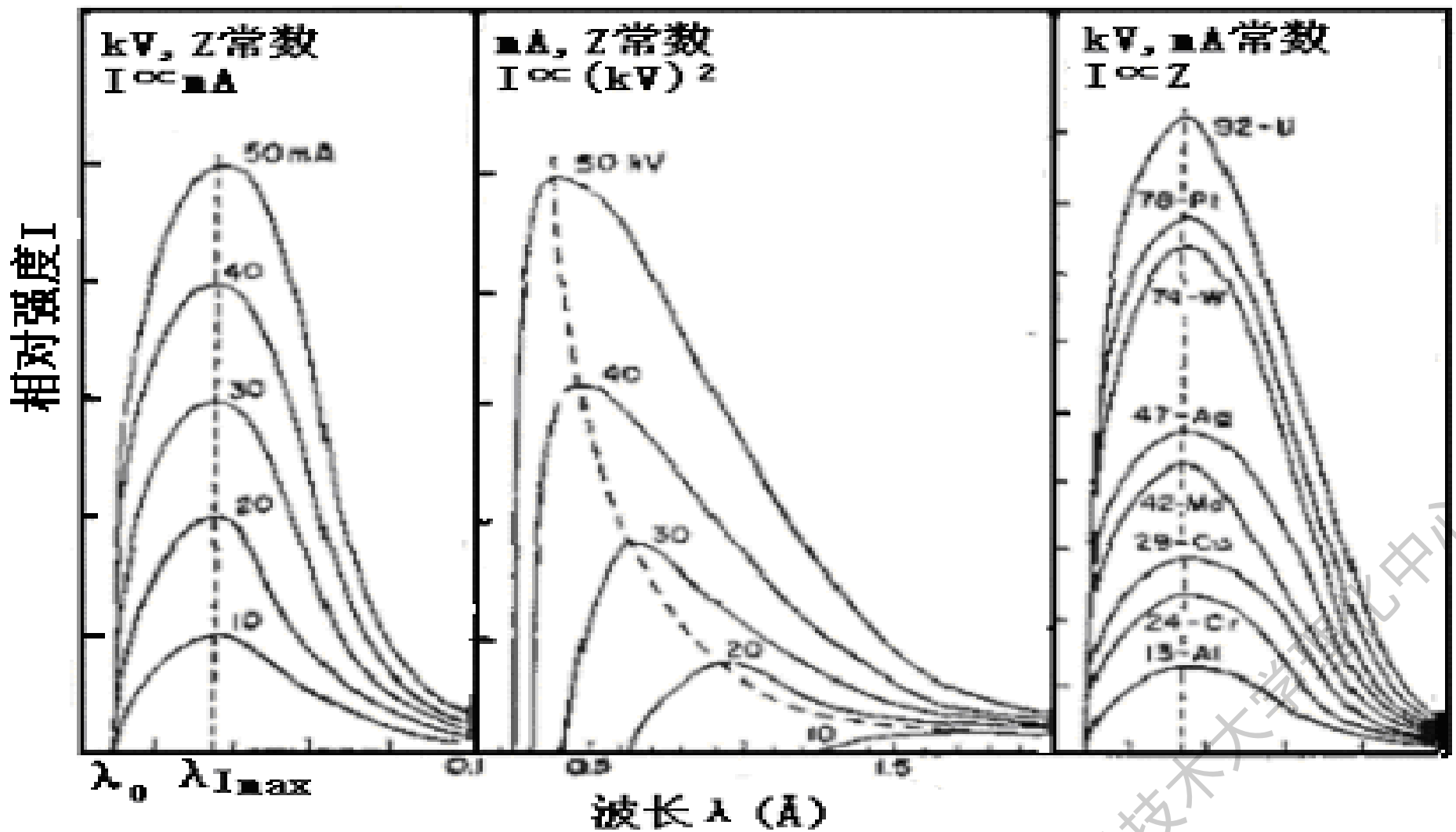


图1 电子束的电流强度、加速电压和靶原子序数对X射线连续谱的影响

▲当增加电流*i*时，短波限 λ_0 和最大强度处的波长 λ_{\max} 不变，但最大强度增大；

▲当加速电压*V*增加时，最大强度处的波长向短波方向移动，最大强度也增大；

▲在加速电压和电流不变的情况下，用大*Z*的靶材时，短波限和最大强度处的波长不变，最大强度增大。

d. 连续光谱的强度分布经验公式为：

$$I(\lambda) = k i Z \frac{1}{\lambda^2} \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} - 1 \right)$$

式中k为常数。写成能量的形式：

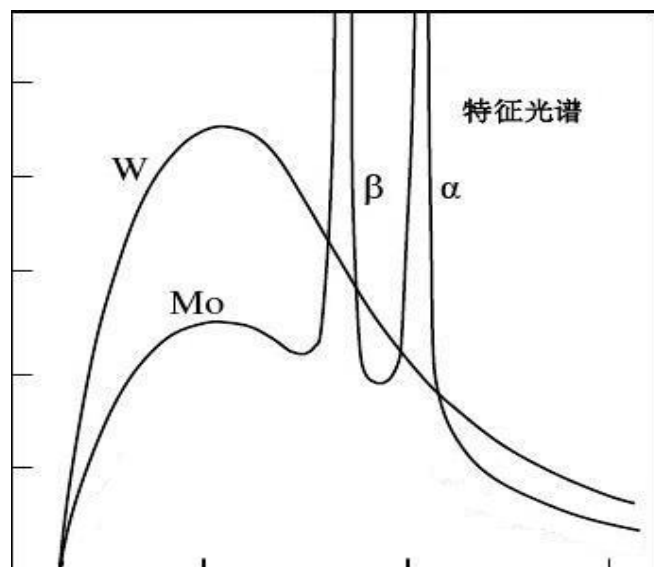
$$I(E) = k i Z \frac{E^2}{h^2 c^2} \left(\frac{E_{max}}{E} - 1 \right) \quad (6-6)$$

在X射线荧光光谱分析中连续光谱主要用作激发源，这是由于它的强度存在着连续分布的形式，因而对于周期表上所有元素的各个谱系的激发具有最普遍的适应性。

②特征光谱(单色X射线):

特征光谱是若干具有一定波长而不连续的线状光谱，亦称标识光谱或单色X射线。它是当原子的内层电子出现空位而外层电子来填充时所发射出来的X射线。

碰撞→跃迁↑(高)→空穴→跃迁↓(低)



简单地说，XRF的测试原理就是用连续光谱激发出样品的特征光谱，然后对特征光谱进行检测。

根据玻尔的理论，在原子中发生这样的电子跃迁的同时，将辐射出带有一定波长(或能量)的谱线来，这谱线就是该原子的特征X射线，称为二次X射线，或称为X射线荧光（XRF—X-Ray Fluorescence）；在X射线荧光光谱分析中，一般都用高能的X射线照射物质而产生的，用于照射物质的X射线称为初级X射线，也叫原级X射线或一次X射线。

特征X射线具有的特点：

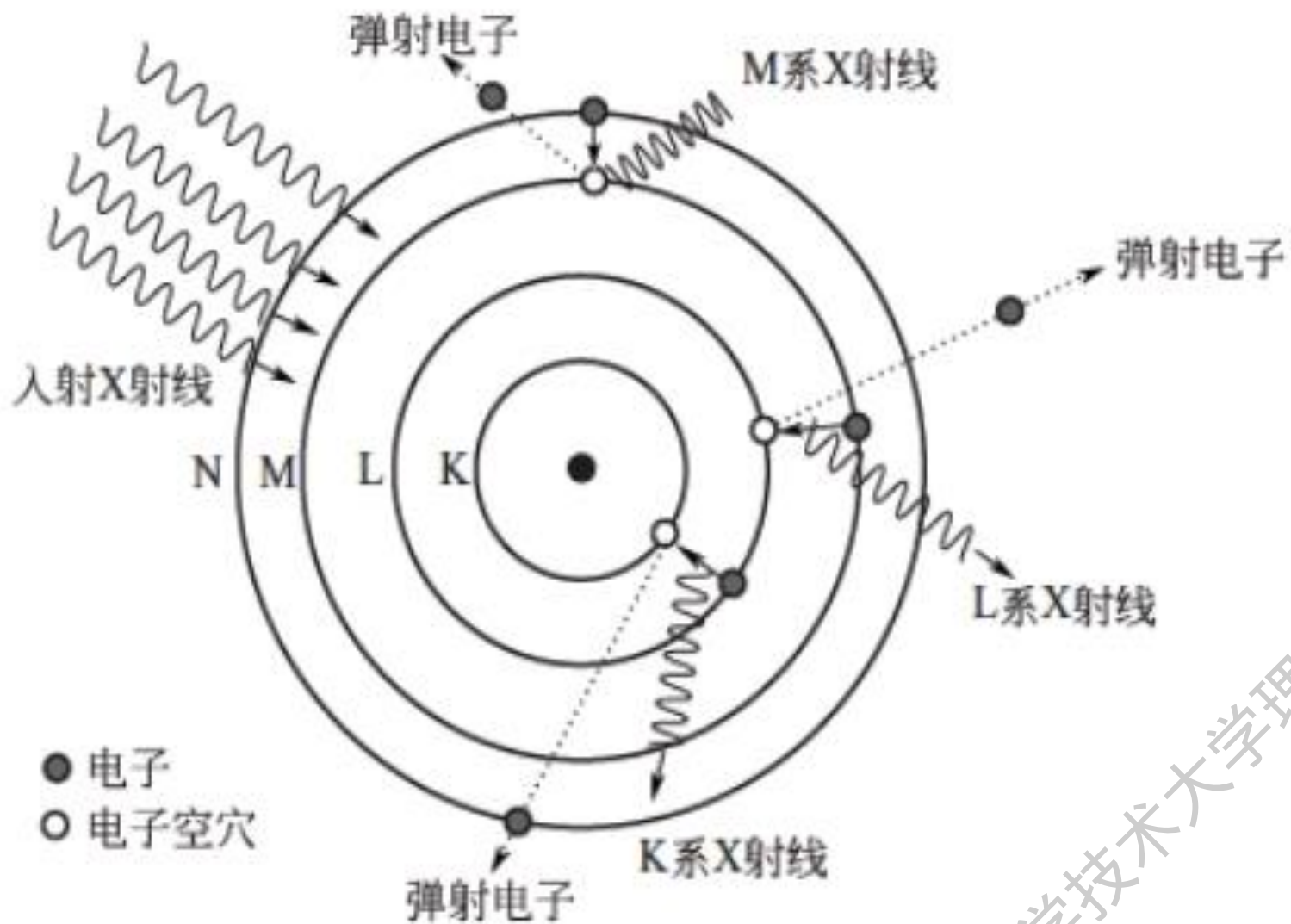
a. 由于同种元素的原子的能级差是一样的，对于同一元素的原子发射出来的X射线的波长或能量是固定的。所以从原子中发射出来的X射线就是某种元素的“指纹”。故称为特征光谱。

b. 特征光谱分为K、L、M...等谱系。

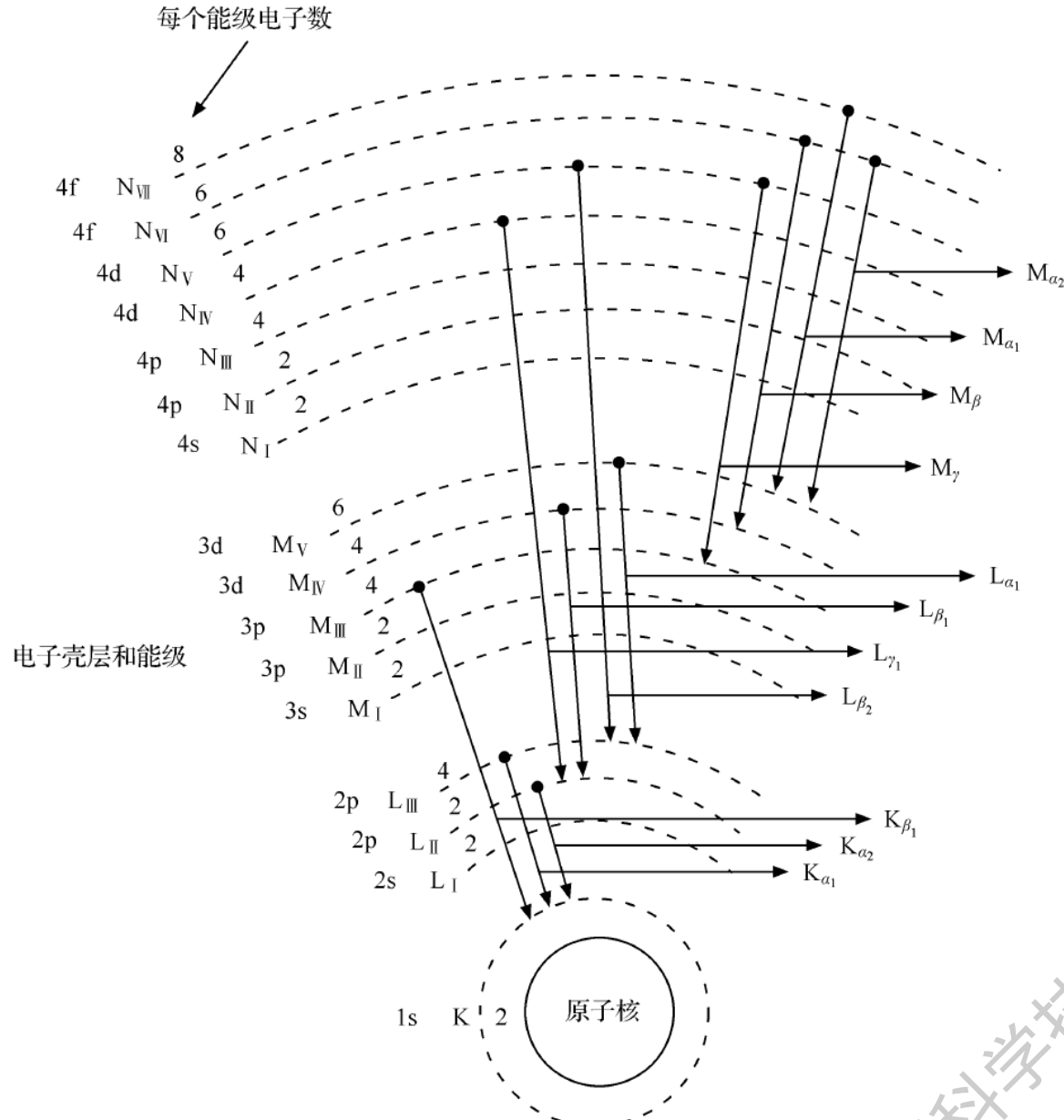
当原子内K层电子被打掉，外层电子跃迁到K层辐射出的X射线称为**K系特征X射线**；L层电子被打掉，外层电子跃迁到L层辐射出的X射线称为**L系特征X射线**；同样，M层电子被打掉，外层电子跃迁M层辐射出的X射线称为**M系特征X射线**；.....。

由于原子内层出现空位时，可以从不同的外层电子跃迁到内层，辐射X射线的波长(或能量)是不一样的，所以每一个谱系又由若干谱线所组成。例如K系中有 $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ 、 $K\beta_1$等谱线。

但是并不是所有的外层电子都可以跃迁到内层产生X射线，电子跃迁是遵守选择定则的。



特征X射线产生过程示意图



W原子电子壳层能级、分布及发射的K、L和M系特征谱线

表6—1 K系谱线相对强度

谱线名称	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$ 、 $K\beta_3$	$K\beta_2$ 、 $K\beta_4$
跃迁能级	$L_3 \rightarrow K$	$L_2 \rightarrow K$	M_2 及 $M_3 \rightarrow K$	N_2 及 $N_3 \rightarrow K$
相对强度	100	50	15	3

表6—2 L系谱线相对强度

谱线名称	$L\alpha_1$	$L\alpha_2$	$L\beta_1$	$L\beta_2$	$L\beta_3$	$L\beta_4$	$L\gamma_1$
跃迁能级	$M_5 \rightarrow L_3$	$M_4 \rightarrow L_3$	$M_4 \rightarrow L_2$	$N_5 \rightarrow L_3$	$M_3 \rightarrow L_1$	$M_2 \rightarrow L_1$	$N_4 \rightarrow L_2$
相对强度	100	10	50	12	10	7	6

特征谱线大致相对强度比，K：L：M=100：10：1

各种特征谱线的波长大小决定于原子内部产生该谱线电子跃迁的始态能级与终态能级，其能量的一般表达式为：

$$h \frac{c}{\lambda_{n1 \rightarrow n2}} = E_{n1} - E_{n2} = \Delta E_{n1 \rightarrow n2}$$

即得特征谱线的波长为：

$$\lambda_{n1 \rightarrow n2} = \frac{hc}{E_{n1} - E_{n2}} \quad (6-7)$$

例如 $K\alpha_1$ 线，电子从 L_{III} 层跃迁到K层，其波长为：

$$\lambda_{K\alpha_1} = \frac{hc}{E_{L_3} - E_K} \quad (6-8)$$

同样可计算 $K\alpha_2$ 、 $K\beta_1$ 、 $L\alpha_1$ 、.....等谱线波长。

c. 要产生K系谱线，必须将原子中K层电子打掉，并且轰击的粒子必须具有比K层电子逸出所作的功 W_K 大。如果轰击粒子是电子，它的加速电压为（V），电子所具有的动能为（ eV_K ），刚好等于K层电子逸出原子所需的能量。则

$$eV_K = W_K = h\nu_K = \frac{hc}{\lambda_K}$$

$$\therefore V_K = \frac{1.24}{\lambda_K} \times 10^4 \quad (\text{伏}) \quad (6-9)$$

式中 $h\nu_K$ 为高速电子能量全部转化为X射线光子的能量， V_K 为激发K系X射线所需施加的最低电压，称为临界激发电压。

也就是说要激发K系X射线，加速电子所需电压V必须大于等于 V_K ，否则是激发不出K系X射线的， λ_K 称为激发限波长。

同样，有一个L系临界激发电压 V_L 。要激发L系X射线，加速电子所需电压 V 必须大于等于 V_L 。由于原子内部电子愈靠近原子核，与核联系愈紧密，因此激发K系X射线的电子所需的加速电压要比L系高，同样L系比M系高。

对于同是K层电子，当 Z 愈大，则原子核对K层电子联系也愈紧密，激发K系X射线的电子所需的加速电压也愈高，L、M系也是一样。

特征X射线的强度与激发它的高能电子束的电流 i 和加速电压 V 有关，对于K系谱线的强度 I_K 为：

$$I_K = Ci(V - V_K)^n \quad (6-10)$$

式中 C 为常数， n 也是常数， $n \approx 1.5 \sim 1.7$ ， V_K 为临界激发电压，一般 V 是 V_K 的3~5倍。

使物质产生特征X射线光谱的方法除了用高能带电粒子轰击外，还有很多其它方法，见图（6—2）

(A) 初级（电子）激发；

(B) 二次（X射线或 γ 射线）激发；

(C) γ 内转换（ γ 衰变的一种）；

(D) β 内转换（ β 衰变的一种）；

(E) 轨道电子俘获（衰变的一种，核内质子捕获变成中子）。

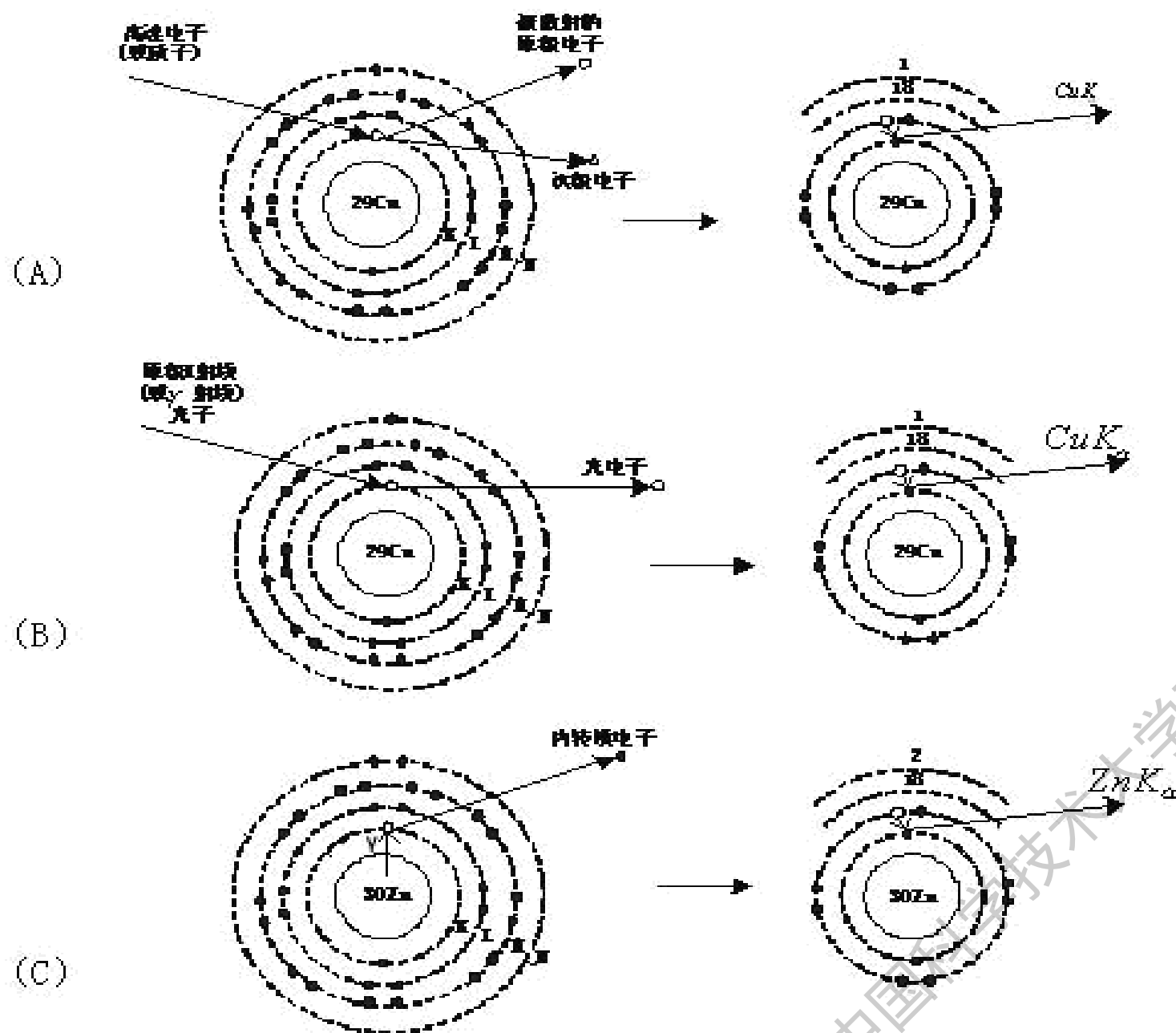
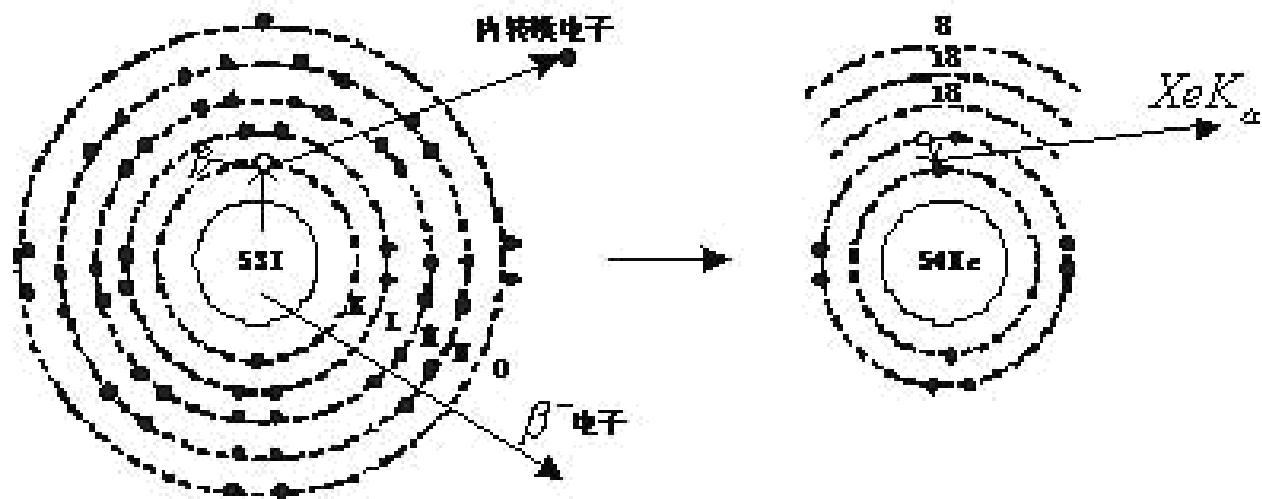


图6—2(a) 特征X射线光谱产生方式

(D)



(E)

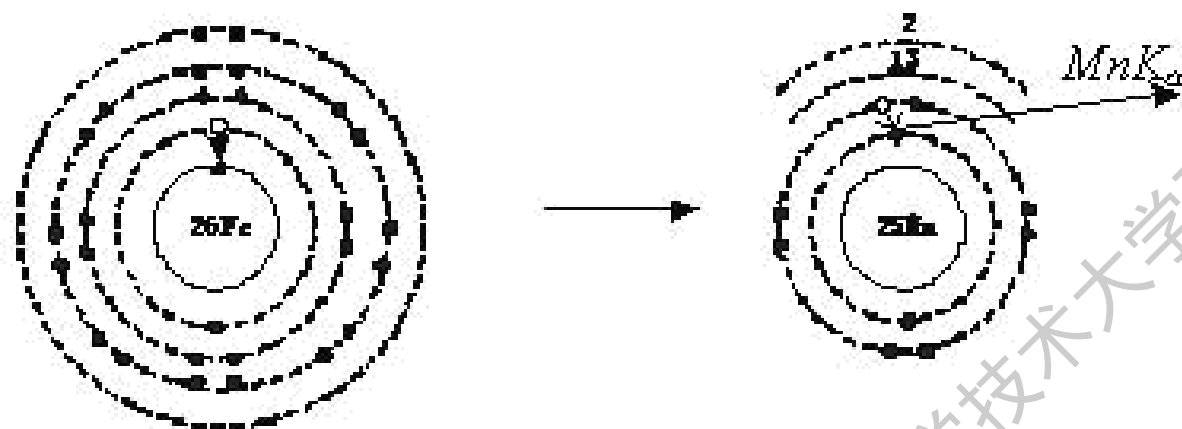


图6—2(b) 特征X射线光谱产生方式

d. **Moseley定律** 1913年英国物理学家Moseley 首先发现，特征X射线的波长(或能量)与原子序数 (Z) 有关，并且随着元素的原子序数的增加，特征X射线有规律地向波长变短方向移动，根据这一规律建立了Moseley定律：即元素的X射线特征波长倒数的平方根与原子序数成正比。

$$\lambda^{-\frac{1}{2}} = a(Z - b) = \mathbf{KR}(Z - b) \quad (6-11)$$

式中R为里德伯常数 ($R=1.097 \times 10^7 \text{m}^{-1}$)，a、K、b为常数随不同的谱系而确定，在K α 系谱线中 $b=1$ ， $K=3/4$ ，在L α 系谱线中 $b=7.4$ 、 $K=5/36$ 。

Moseley定律揭示了特征X射线波长与元素的原子序数的确定关系，奠定了X射线光谱定性分析的基础。

6.1.2 俄歇效应、荧光产额

当原子内层电子层出现空位，外层电子跃迁填充时多余的能量可以特征X射线放出，但是这种能量也可以改变原子本身的电子分布，从而在该原子内自己导致由外层射出一个或多个电子，这种现象叫做俄歇效应，由外层射出的电子称为俄歇电子。

俄歇效应的一个重要结果是：由于一部分高能粒子被原子吸收后产生俄歇电子，从而使原子中产生的特征X射线实际数目要比原子内层电子层出现空位数少。

因此，原子中某一内层q出现一个电子空位后产生相应的q系X射线荧光的几率，叫做荧光产额，用符号 W_q 表示，显然 $W_q < 1$ 。

所谓K系荧光产额就是单位时间内发出的所有K系谱线的光子数 N_K 与同时间内产生的K层电子空位数 N 之比。

即

$$W_K = \frac{N_K}{N} \quad (6-12)$$

6.1.3 X射线的吸收

X射线照射到物体上，一部分被物体散射，一部分被物体吸收，一部分透过物体。

1) 质量吸收系数：一束X射线原来的强度为 I_0 ，通过一厚度为 t 的物体后，由于物体的吸收和散射使强度衰减为 I ，强度的衰减 dI 与入射X射线的强度 I 和物体的厚度 dt 成正比，其关系式为：

$$dI = -\mu_1 I dt \quad (6-15)$$

式中比例常数 μ_1 叫做线性衰减系数，它是由物体的密度和入射线的波长所决定。将(6—15)式积分后得：

$$I = I_0 e^{-\mu_1 t} \quad (6-16)$$

式中 I 为通过厚度 t 后的X射线强度； I_0 为入射X射线强度。

若以 ρ 表示照射物体材料的密度，则在X射线束的单位截面内材料的质量 $m=\rho t$ ，则式(6—16)可写成：

$$I = I_0 e^{-\frac{\mu_1}{\rho} \rho t}$$

令 $\mu=\mu_1/\rho$ 则：

$$I = I_0 e^{-\mu \rho t} = I_0 e^{-\mu m} \quad (6—17)$$

式中比例常数 μ 称为质量衰减系数，它也是与单位截面内材料的质量和入射线的波长有关，单位为 $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ 。

由于光的强度衰减有二个原因：物体的吸收和散射。所以质量衰减系数 μ 可以写成两部分之和，即

$$\mu = \tau + \sigma \quad (6-18)$$

式中 τ 为质量吸收系数， σ 为质量散射系数。在一般的情况下， $\tau \gg \sigma$ ，因此 σ 就可以忽略不要了，所以 $\mu \approx \tau$ 。因为质量衰减系数 μ 比 τ 易于在实验中测量，所以质量吸收系数就用 μ ，将 μ 又称为质量吸收系数。

通过实验测定，得出实验公式：

$$\mu = CZ^{\beta}\lambda^{\alpha} \quad (6-19)$$

式中C为常数，指数 β 、 α 近似于4和3，实际上 β 和 α 的值分别在2.5~4.0和2.2~3.0的范围内变动。质量吸收系数一般都有表可查；现在计算质量吸收系数最接近实际测量的公式为：

$$\mu = Ck\lambda^n \quad (6-20)$$

式中常数C与元素的原子序数有关，常数k、n与谱系有关。

故重元素对X射线有较多的吸收，也因此常利用Pb板来进行X射线屏蔽或防护。

2)吸收限（边）：从(6—19)式可知， μ 与 Z 、 λ 有关。对于同一元素的即 Z 一定， μ 与 λ 有关， $\mu=Ck\lambda^n$ 。但 μ 与 λ 的关系不是一条连续的曲线，曲线显示出一些突然的不连续处，这些突然的不连续处称为吸收限。

这些吸收限的波长(λ_a)正好对应着原子各壳层或支层的激发限的波长 λ_K (即 $\lambda_a=\lambda_K$)。对于K层电子当 $\lambda<\lambda_K$ 时，波长为 λ 的X射线具有足够的能量把K层电子打出去。同样对于L层电子也是一样。

与K层电子激发限相应的吸收限称为K系吸收限。

与L层电子激发限相应的吸收限称为L系吸收限。

又因为L层有三个支层，又分LI、LII、LIII吸收限。

M系也是一样，M层有五个支层，.....。

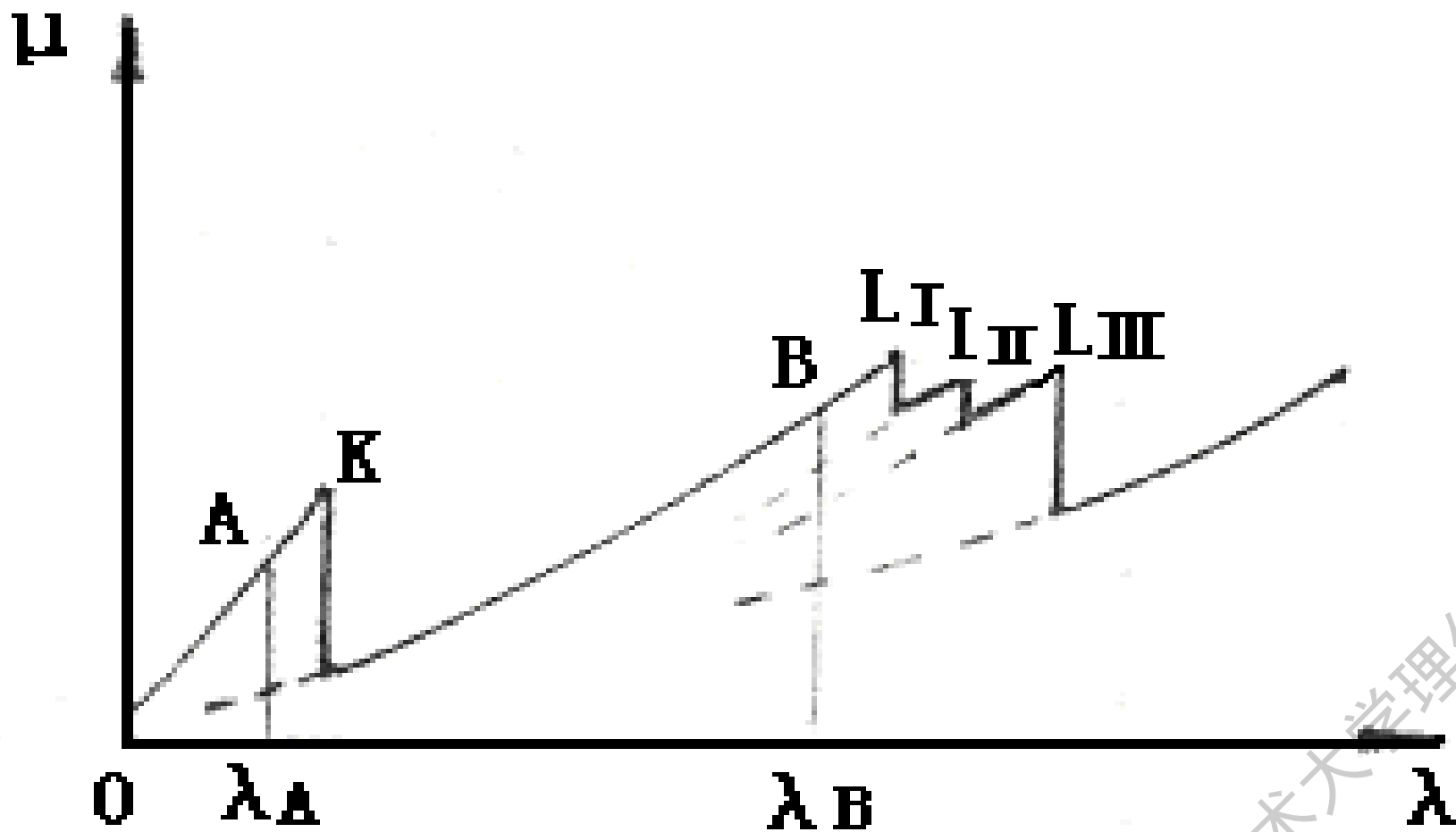


图6—3 质量吸收系数与波长的关系

从图6—3上可以看出，当波长小于并越接近吸收限波长的X射线激发效率就越高，吸收越强， μ 就大。对波长刚大于K系吸收限的X射线就不能激发K系了，只能激发L系，但对L系来讲它的能量大了一些，故吸收率就小。这样曲线就出现了一些突然变化的不连续处。

6.1.4 X射线的散射

当X射线照射到物体上时，一部分就要产生散射。

X射线的散射分为相干散射(瑞利—Rayleigh散射)和非相干散射(康普顿—Compton散射)。

1) 相干散射：

X射线是波长很短的电磁波，电磁波是一种交变的电磁场。当它照射到晶体上时，X射线便与晶体中的原子相互作用，相干散射是指入射线光子与原子内受核束缚较紧的电子(如内层电子)发生弹性碰撞作用，仅其运动方向改变而没有能量改变的散射，这种现象叫做X射线相干散射，相干散射又称为弹性散射。

这种相干散射的现象是讨论X射线在晶体中产生衍射现象的物理基础。

由于X射线的散射是球面波向四面八方射出，各方向上的相干散射X射线强度 I_R 对于偏振X射线为：

$$I_R = I_0 \frac{e^4}{m^2 C^4 R^2} \sin^2 \theta \quad (6-26)$$

式中 e 为电子电荷， m 为电子静止质量， C 为光速， R 为测量点到电子的距离， θ 为入射线与散射方向的夹角。

相干散射由于受物质表面形状等影响较小，因此常被用于样品形态校正，以在一定程度上补偿形态、粒度等变化对测量结果的影响。

2) 非相干散射

当X射线与原子中束缚力(结合能)较弱的电子或自由电子发生碰撞, 电子被碰向一边, 而X射线光子也偏离了一个角度。此时, X射线光子的一部分能量传递给电子, 转化为电子的动能。X射线光子就失去一部分能量, 因为 $E=h\nu=hC/\lambda$, X射线光子碰撞后能量减小、频率变小、波长变大。由于碰撞后, 散射的方向各光子不一样, 失去的能量各光子也不一样, 这样它们的波长各不相同, 两个散射波的位相之间没有关系, 因此不能造成干涉作用, 故这种散射称为**非相干散射**, 也叫康普顿散射

相干散射和康普顿散射是形成X荧光分析的散射本底的主要原因。

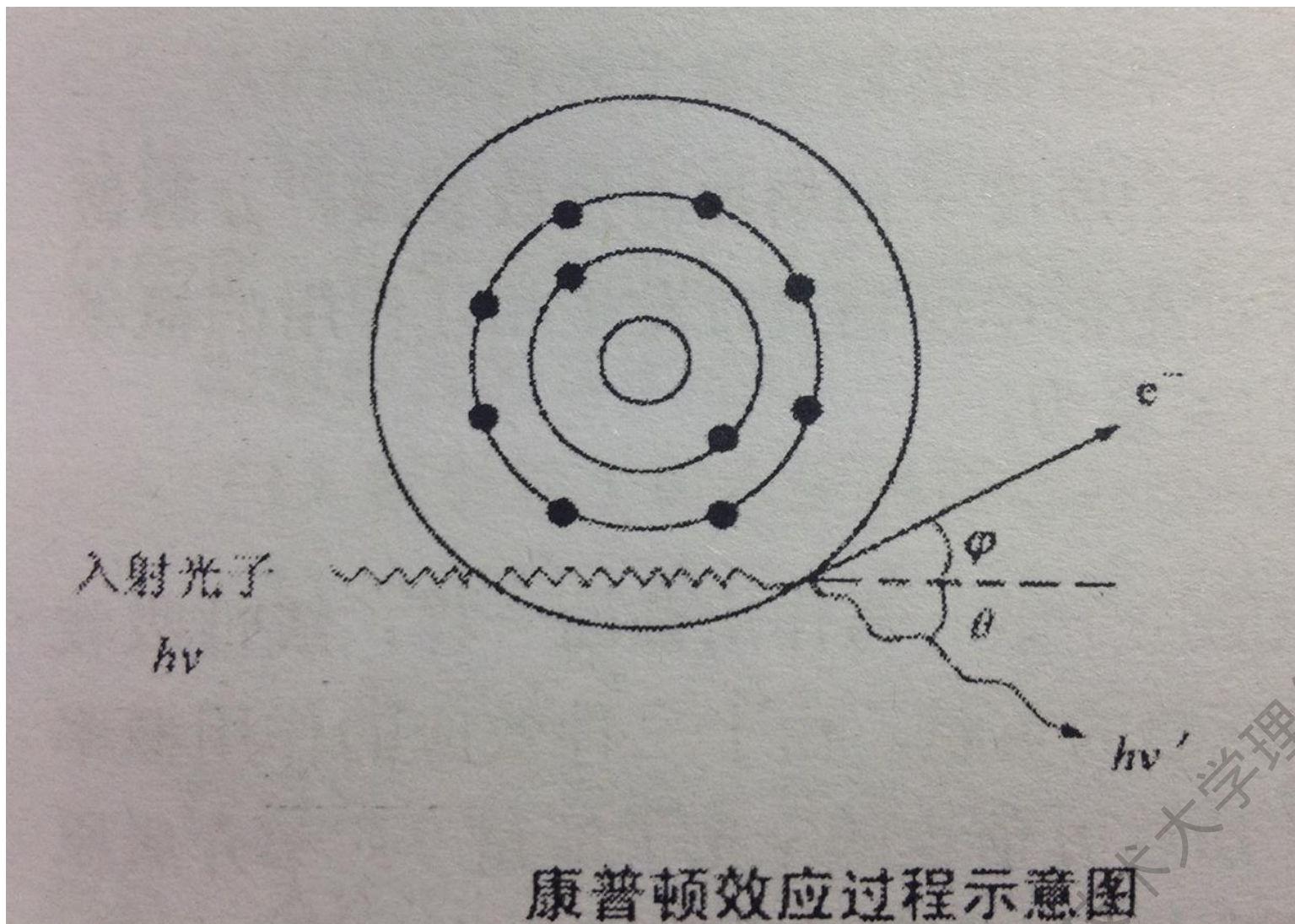


图6—4 X射线非相干(康普顿)散射
一般X射线荧光光谱仪的 θ 角为 $\pi/2$ ，即入射X射线的轴与准直器的轴垂直。

上图中，入射X射线的能量： $E_1 = m_X C^2 = h\nu_1$ ，

则 $m_X = \frac{h\nu_1}{C^2}$

入射X射线的动量： $P_1 = m_X C = \frac{h\nu_1}{C^2} \cdot C = \frac{h\nu_1}{C} = \frac{h}{\lambda_1}$

散射X射线的能量： $E_2 = h\nu_2$ ； 动量： $P_2 = \frac{h\nu_2}{C} = \frac{h}{\lambda_2}$

设速度为U的电子质量为m $m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \beta = \frac{U}{C}$

电子的动能为： $E_e = \frac{1}{2} m U^2 = \frac{1}{2} \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} \cdot U^2$

动量为： $P_e = mU = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} U$

根据能量守恒定律：

$$h\nu_1 = h\nu_2 + \frac{1}{2} \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} U^2 \quad (1)$$

•根据动量守恒定律
入射X射线方向：

$$\frac{h\nu_1}{c} = \frac{h\nu_2}{c} \cos\theta + \frac{m_0 U}{\sqrt{1 - \beta^2}} \cos\varphi \quad (2)$$

•垂直于入射X射线方向
动量之和为零：

$$0 = \frac{h\nu_2}{c} \sin\theta + \frac{m_0 U}{\sqrt{1 - \beta^2}} \sin\varphi \quad (3)$$

式中有四个未知数： ν_2 、 θ 、 φ 和 U 。三个方程可以消去两个未知数 φ 和 U 得：

$$\nu_2 = \frac{\nu_1}{1 + \frac{h\nu_1}{m_0 c^2} (1 - \cos\theta)} \quad (6-28)$$

3) 非相干与相干散射的相对强度

非相干与相干散射线产生的机理是不同的，其相对强度亦随入射X射线的波长、散射角 θ 、以及散射体的原子序数有关。

非相干散射线的强度 I_c 与相干散射线的强度 I_R 之比，与 λ 、 θ 、 Z 的关系一般为：

$$\frac{I_c}{I_R} \approx \left(\frac{3}{4} + \frac{k\lambda_q}{2\lambda^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right)^4 - 1 \quad (6-31)$$

式中 $k = \frac{h}{m_0 c} = 0.0243 \text{ \AA}$ 。 λ_q 为 q 能级吸收限波长，与 Z 有关。

例如：散射体铜的 MI 系吸收限波长， $\lambda_{qCu} = 91.685 \text{ \AA}$ 则：

$$\frac{I_c}{I_R} \approx \left(\frac{3}{4} + \frac{0.0243 \times 91.685}{2 \times 1^2} \sin^2 \frac{\pi}{4} \right)^4 - 1 = 1.92$$

这时非相干散射的强度是相干散射的强度近似于2倍。

又例如散射体铜MIV系吸收限波长为 $\lambda_{qCu}=793.498 \text{ \AA}$,
 $\lambda=1 \text{ \AA}$, $\theta=\pi / 2$, 则就是说, 这时散射几乎是非相干的。

$$\frac{I_C}{I_R} \approx \left(\frac{3}{4} + \frac{0.0243 \times 793.498}{2 \times 1^2} \sin^2 \frac{\pi}{4} \right)^4 - 1 = 961.9$$

但对于K系, 散射几乎都是相干的。

非相干散射与相干散射强度比随物质的原子序数增加而降低。物质组成元素的原子序数越低时, 非相干散射作用越强。故轻元素会产生非常强的Compton峰, 甚至掩盖待测元素的有用信息。

6.1.5 X射线的衍射

相干散射与光干涉现象相互作用的结果可产生X射线的衍射（XRD）。X射线衍射与晶格排列有密切相关，可用于研究物质的结构。

晶体是原子呈现周期性无限排列的三维空间点阵结构，而且点阵的周期（面间距）与X射线的波长很相近，它们的大小是同一数量级（Å）的，因此晶体可以作为X射线的衍射光栅。当X射线射到晶体上时，晶体就起了光栅的作用，使X射线产生的相干散射线发生干涉，干涉的结果使散射的强度增强或减弱。干涉现象是散射光线之间存在着光程差（ ΔS ）引起的。当光程差 ΔS 等于波长的整数倍（ $n\lambda$ ）时，光的振幅才能互相叠加，即光的强度增强，否则就会减弱，甚至散射线完全抵消。

产生衍射的条件是：

- ①入射线、反射线(衍射线)和晶体的衍射面的法线在同一平面内；
- ②入射线和反射线(衍射线)同晶体衍射面的夹角相等，即掠射角等于出射角；
- ③从同一衍射面族不同的面上反射出来的射线，其光程差为波长的整数倍。

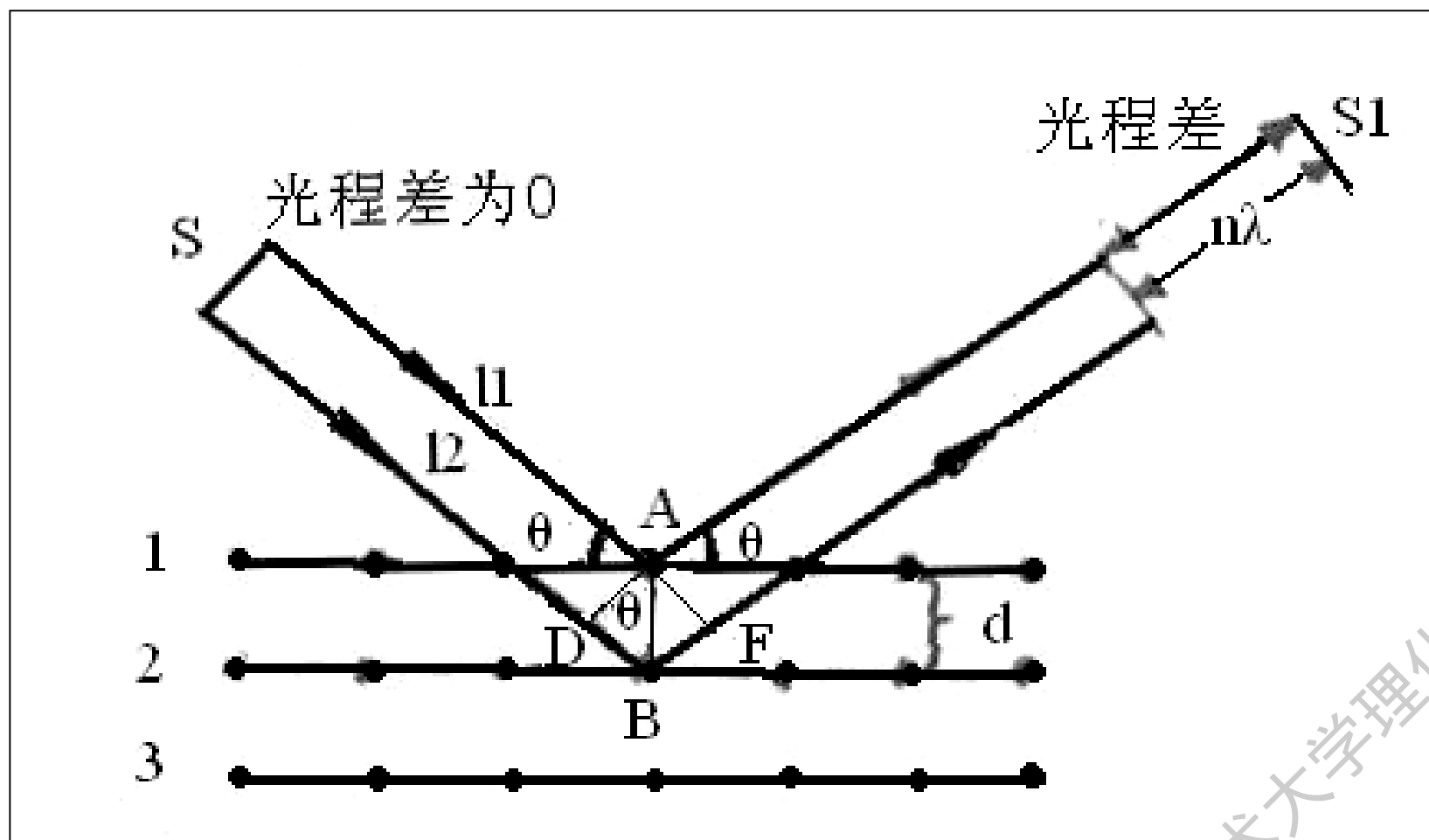


图6—5 晶体产生X射线衍射的条件

设晶体的某一晶面族平行晶面1、2、3，晶面间距离为d。两束光L1、L2从S点射出，此时光程差为0；光束L1射到晶面1，然后到达S1；光束L2射到晶面2，然后到达S1。显然L2要比L1多走DB+BF一段路程，而DB=BF=d sinθ。根据衍射条件，只有当光程差ΔS=DB+BF=2dsinθ 为波长的整数倍时，强度增加，即

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (6-32)$$

其中 n=1、2、3..... 整数，分别为一级、二级、三级.....衍射；d为晶面间距；θ为掠射角。(6-32)式称为布拉格衍射公式。

变化一下布拉格公式，即

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d}$$
$$\because \sin\theta \leq 1$$
$$\therefore \frac{n\lambda}{2d} \leq 1$$

$$\text{当} n=1 \text{时} \quad \lambda / 2d \leq 1$$

$$\text{则} \quad \lambda \leq 2d \quad (6-33)$$

从(6—33)式可知。只有当入射X射线的波长小于或等于2倍的晶面间距(2d)时，才能产生衍射现象。

布拉格衍射公式有二个重要的应用：

① 用已知波长(λ)的X射线来照射晶体样品，测量衍射线的衍射角 θ ，用布拉格衍射公式计算出晶体的晶面间距 d ，从而推断样品的结构，这就是X射线衍射结构分析。

② 让样品中发射出来的特征X射线照射 d 已知的晶体，测量衍射线的衍射角 θ ，用布拉格衍射公式计算出样品中发射出来的特征X射线的波长，从波长可以确认样品中所含的元素，这就是波长色散X射线荧光光谱元素分析。

表6—3 X射线衍射分析与X射线荧光光谱分析比较

$2d\sin\theta=n\lambda$				
	d	θ	λ	分 析
X射线衍射 分析	能被求出	测量	已知	d表示物质结构 用于物质结构分析
X射线荧光 光谱分析	已知	测量	能被求出	λ 表示元素 用于成分元素分析