

ANCOREN



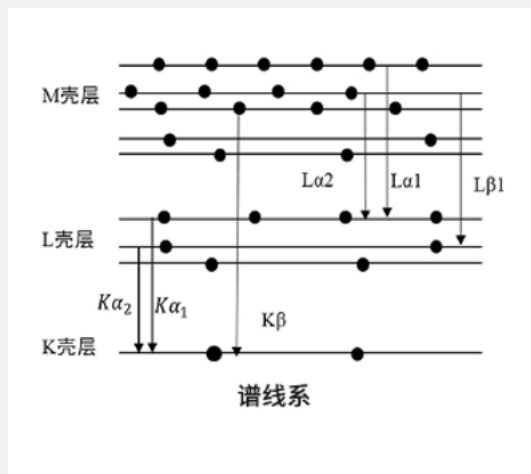
RAY FLUORESCENCE

X 射线荧光光谱法原理

X 荧光或荧光 X 射线

X 射线荧光就是物体在 X 射线照射下发出的 X 射线，它包含物体的很多化学组成的信息，通过对该荧光 X 射线分析确定物体中化学组成信息的仪器就是 X 射线荧光分析仪。

从原子物理学角度，对每一个化学元素来说，都有其特定的原子能级结构。当一束高能粒子与原子相互作用，且能量大于或等于原子某一轨道电子的结合能时，可将该轨道电子逐出，形成一个空穴，使原子处于激发状态，由于激发态不稳定，瞬时，外层电子会向空穴跃迁，使原子恢复到平衡态，这个过程称为弛豫过程。弛豫过程既可以是非辐射跃迁，也可以是辐射跃迁。当较外层的电子跃迁到空穴时，所释放的能量随即在原子内部被吸收而逐出较外层的另一个次级光电子，此现象称为俄歇效应，或无辐射效应；当较外层的电子跃入内层空穴所释放的能量不在原子内被吸收，而是以辐射形式放出，便是 X 射线荧光。当空穴产生在 K 层，不同的外层 (L、M、N.....层) 向空穴跃迁，产生的一系列辐射统称为的 K 系辐射，谱线为 K 系谱线。同样，空穴产生在 L 层时，辐射为 L 系辐射，谱线为 L 系谱线。X 射线荧光的能量与入射的能量无关，只取决于原子两能级差，而能级差完全由该元素原子壳层电子能级决定，故称该元素的特征 X 射线，也称 X 荧光或荧光 X 射线。



由于荧光 X 射线能量与该元素原子轨道能级差直接相关，根据量方程：

$$E = h\nu = h \frac{C}{\lambda}$$

E 为光子能量， ν 为射线频率， h 为普朗克常量，从而能量与波长的关系为：

$$E(\text{KeV}) = \frac{1.23984}{\lambda}$$

根据莫塞定律，频率与原子序数的二次幂成正比：

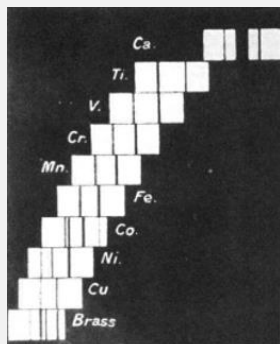
$$\left(\frac{1}{\lambda}\right)^2 = \nu = C(Z - \sigma)^2$$

所以知道特征 X 射线的能量或波长，即可获知其为何种元素，识别物质组成。这也是 X 射线荧光光谱分析（波谱与能谱分析仪）的最基本原理。

荧光光谱法基础理论

1) 莫塞定律

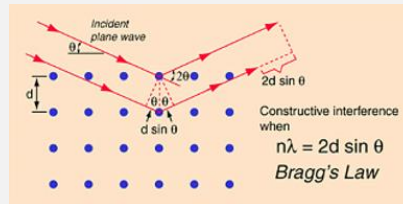
莫塞莱定律 (Moseley's law) 是反映各元素 X 射线特征光谱规律的实验定律。1913 年莫塞莱研究从铝到金的 38 种元素的 X 射线特征谱 K 线和 L 线，得出谱线频率的平方根与元素在周期表中排列的序号成线性关系。考虑到 X 射线特征光谱是由内层电子的跃迁产生，表明 X 射线特征光谱与原子序数是一一对应，使得 X 荧光分析技术成为定性分析可靠的方法之一。



$$\frac{1}{\lambda} = \nu = C(Z - \sigma)^2$$

2) 布拉格定律

布拉格 (Bragg's law) 是反应晶体衍射基本关系的定律, 这也是波长型 X 荧光仪分光原理, 使得不同元素不同波长的特征 X 荧光完全分开, 从而确定特征 X 射线的不同元素波长, 从而达到定性分析。

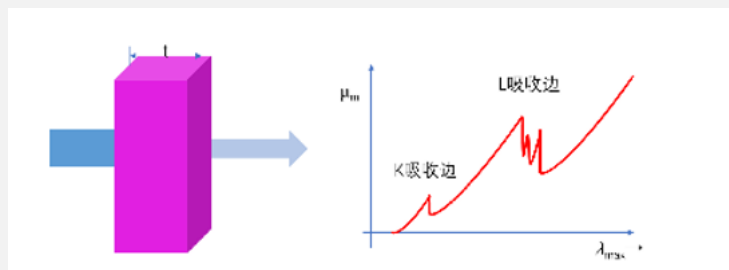


$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

2) 比尔-朗伯定律

比尔-朗伯定律(Lambert-Beer law)是反应样品吸收状况的定律, 涉及到理论 X 射线荧光相对强度的计算问题。当 X 射线穿透物质时, 由于光电效应、康普顿效应及热效应, X 射线强度会衰减, 表现出改变能量, 或者改变运动方向, 从而沿入射方向运动的相同能量的 X 射线光子数目减少, 这个过程称作吸收。

由于任意一种元素, 其质量系数随着波长的变化有一定数量的突变, 发生突变的波长称之为吸收限 (吸收边), 在各个吸收限之间, 质量吸收系数随波长的增大而增大。基体吸收增强效应是定量分析过程中的一个非常重要过程。



$$I = I_0 \exp(-ut)$$

式中: I_0 为入射初始强度, I 为经过物体后的出射强度, u 为线吸收系数, u_m 为质量吸收系数。

X 射线荧光光谱法基础理论 $I_s W_i$

X 射线荧光光谱法进行定量分析的基础依据是元素的荧光 X 射线强度 I_i 与试样中该元素的含量 W_i 成正比。

$$I_i = I_s W_i$$

其中 I_s 为 $W_i=100\%$ 时, 即该元素的荧光 X 射线的强度。根据上式, 可以采用标准曲线法、增量法、内标法等进行定量分析。但是这些方法都要使标准样品的组成与试样的组成尽可能相同或相似, 否则试样中的基体效应或共存元素的影响, 会给测定结果造成很大的偏差, 正是吸收增强效应的存在往往使得元素成分与元素荧光谱线的净强度之间关系呈现非常复杂的非线性关系。

所谓基体效应是指样品的基体化学组成与物理化学状态的变化对 X 射线荧光强度所造成的影响。化学组成的变化，会影响样品对一次 X 射线和 X 射线荧光的吸收，也会改变荧光增强效应。例如，在测定不锈钢的 Fe 和 Ni 等元素，由于一次 X 射线的激发会产生 Ni: K α 荧光 X 射线，Ni: K α 在样品中可能被 Fe 吸收，使 Fe 激发产生 Fe: K α ，测定 Ni 时，由于 Fe 的吸收效应使结果更低，测定 Fe 时，由于荧光增强效应使结果偏高。但是，配置相同的基体又几乎是不可能的，随着计算机技术不断发展，关于基体校正的算法也在不断成熟，20 世纪末，基本参数法开始用于基体中元素间的吸收增强效应校正，20 世纪 90 年代至今，发展较为平稳，算法不断改进。

基本参数法通过对 X 射线荧光光谱产生到探测的各个环节进行计算，过程包括原级 X 射线，经滤光片（或单色器）后进入样品的入射 X 射线，样品内部发生各种基体吸收增强效应、散射效应（瑞利散射和康普顿散射），以及探测器接收到样品出射的 X 射线后发生的各种效应等，简单说就是根据理论公式推算出荧光光谱，通过多次迭代一系列浓度值来计算各元素理论荧光强度，并将理论强度与实测强度相比较，使两者达到某一预定精度，其最后的浓度值将作为各元素的含量结果。

基本参数法将物理学明确的 X 射线荧光现象通过软件编程的方式来解决样品中元素含量与元素荧光强度不成线性的问题，即将基体效应、元素吸收增强效应等充分计算，从而得到正确的定量结果。基本参数法的应用极大扩展了 X 射线荧光的应用范围，也解决了某些领域中元素定量的难题。