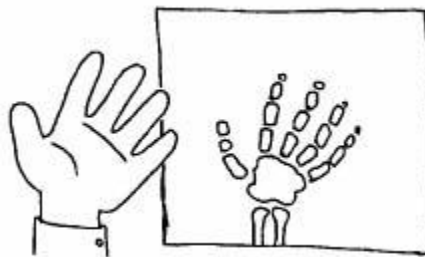


5.1 什么是荧光X 射线?

5.1 什么是荧光X射线?

说起「荧光X射线」，很多人首先会想起在X光摄影中所熟悉的「X射线」。X射线是1895年伦琴(W. C. Rontgen, 1845-1923)在进行放电管球的研究时偶然发现的放射线。他在实验中，发现覆盖放电管球的滤光镜在闪光，进而在放电管球和滤光镜中间放入物体后，注意到在滤光镜上映出了该物体的影子。

之后，透过自己的手确认了该现象，这件事很有名，可以说他是X光摄影的第一个体验人。



5.1.1 X射线的性质

象这样，X射线有穿透物质的性质。

另外，穿透时，也有因构成物质的元素不同而被吸收的性质。



构成物质的元素原子编号越大、该吸收效果也就越大。该物质就可利用于X光摄影。那么、以人体的X光摄影为例进行说明。

首先，确定人体的成分为

- ①骨格(成分元素为钙 Ca 原子编号20)
- ②水分(H₂O)、肌肉(成分元素为C、H、O等有机物轻元素)。

由于水分以及肌肉部分的原子序号小，X射线几乎不被吸收，在人体对面放置的写真板上感光。另一方面，有骨格的部分，受到吸收效果影响，X射线到达不了写真板，所以，该部分不被感光。其结果使得骨头的形状浮现出来，于是就可以诊断骨头断了或者没断等。受物体影响的X射线的吸收不只依存于原子序号，还依存于照射的X射线的波长及物体的厚度、构成物体元素的比率。

这种X射线的穿透性质，作为身边的例子，除了用于医疗以外，还被应用于在机场登机口所看到的防止劫机用的手提行李物品检查分析仪。再者，作为能够对高价的美术工艺品及出土的国宝毫不伤害的进行调查、识别的非破坏检查方法，被广泛的应用于文化财产保护领域。X射线除了具有透过和吸收性质外，还有一个重要的性质。那就是一照射X射线，就可以激发出构成该物质元素的X射线。象这样因X射线所激起的X射线称为荧光X射线。



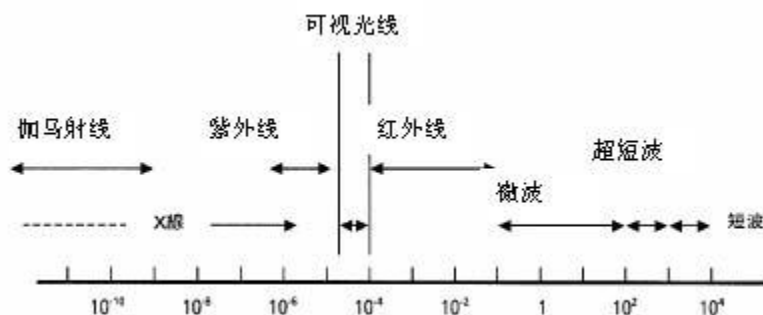
指纹因人而异，在进行犯罪搜查时，可以通过调查遗留在现场的指纹，作为逮捕罪犯的重要证据。同样，由物质产生的荧光X射线也具有元素所固有的能量(波长)，可以通过调查X射线的能量，分析(定性)未知样品的材质。

5.1.2 X射线的能量

X射线与我们每天沐浴的灿烂的阳光光线(可见光线及紫外线)及电热炉的红外线同样,都是电磁波的一种。

所谓电磁波是指「电和磁场的强弱在空间里传送的波动」,具有分别不同特征的波长(λ)和震动数(ν)。

电磁波中的X射线的波长领域如下图所示。



波长区域图

X射线和可见光线及紫外线相比,具有短波长(从 10^{-12} 到 10^{-8} 程度)。波长(λ)和光子能(E)如下式所示,呈反比例。

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

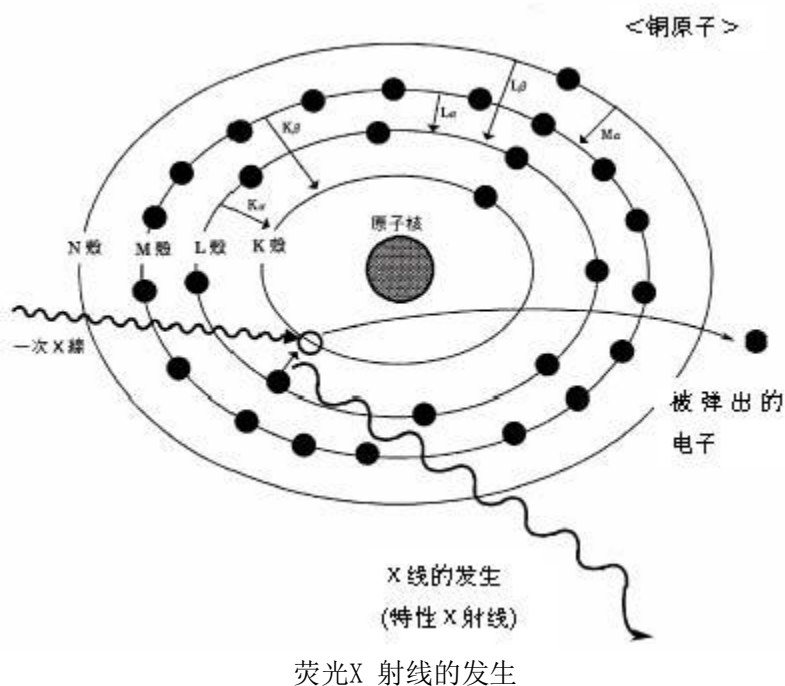
这里E 是一个光子的能量, h是比例常数,称为普朗克常数, C是光的速度。

从这个式子里可以得知,与可见光线和紫外线相比, X射线的能量高。

第5章 参考资料

5.1.3 X射线的发生

在「5.1.1X射线的性质」项目中，已经涉及到X射线照射在物质上产生荧光X射线，该X射线能量具有固有的值等内容，下面用图模式化地表示该内容。



这表示的是铜原子。中央是由质子、中子构成的原子核，它带有正电荷。其周围有29个电子(带有负电荷)与其保持着一定距离，并不断地旋转着。原子通常处于质子和电子数量相等的中性状态。电子由从内侧起K壳、L壳、M壳进入的场所和个数所决定。电子的个数和原子序号相同。与K壳、L壳、M壳等这些原子核的距离(结合能)同原子序号成比例变大。当X射线或电子射线照射在物质上时，象上图一样，内侧轨道电子(K壳)被某概率弹出。内侧一旦内侧产生电子弹出的空位后，作为原子变的非常不稳定(把它称为激发态)。因此，为了返回稳定状态，外侧的电子添补到空位中来。并且，与此同时，该轨道间的能量差作为电磁波也就是X射线释放出来。

5.1 什么是荧光X 射线?

比如, L 壳电子在填补K壳的空位时, K α 射线、M壳电子填补K壳时、K β 射线释放出来。在这些X射线的能量里有如下的关系。

$$E(K \alpha) < E(K \beta)$$

另外, 各自发生的概率也受原子序号的影响, 大约是

$$I(K \alpha) : I(K \beta) = 10 : 1 \sim 2$$

这表示的是各个X射线的强度比。

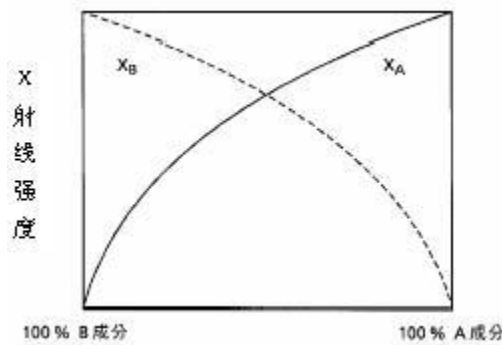
另外, 把由X射线管球发生、照射在样品上的X射线称为初级X射线。通过一次射线的照射, 从样品中产生的X射线叫做二次X射线或者荧光X射线。本分析仪是测定荧光X射线的强度, 求出膜厚。

5.1.4 X射线的强度

所谓X射线强度是相当于可视光线的亮度，用单位时间的X射线光子的数(cps; counts per second)来表示，该值称为「计数率」。X射线强度依存于物质中包含的各元素。



如上图所示，由元素A和元素B构成的物质被照射初级X射线，元素A的荧光X射线(X_A)和元素B的X射线(X_B)同时发生。如前所述，由于来自各元素的X射线能具有固有的值，所以、能够单独识别，独立测定X射线的强度。此时，物质中的元素A及元素B的成分比一变化， X_A 和 X_B 的强度也变化。

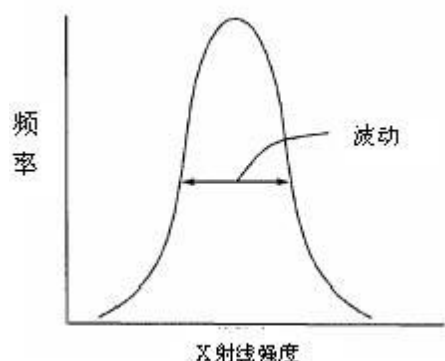


利用该现象，可以进行合金及溶液中的各成分的浓度（定量）分析。同样，比如测定2层的膜厚时，只要材料及各层的原子序号不同，就可以区别每个X射线，所以，利用与膜厚成比例的，各自X射线强度的变化现象，来求得各层的膜厚。

5.1.5 X射线的统计波动

由本分析仪进行的X射线计量，一般情况下，在其它的分光测定中不会成为问题，产生称作「统计波动」的误差。

假如用非常稳定的分析仪，即使对完全同一样品的X射线强度(计数) I ，每隔一定时间就测定一次，各次测定的X射线强度也稍稍不同。在这些X射线强度的平均值 I_{AVE} 的前后有“起伏”。该“起伏”，从不能预测每个测定的意义上讲不规则，但是，“起伏”本身却显示了概率分布的规则性。该“起伏”称为统计波动。



该起伏在「5.1.3X射线的发生」中进行了说明。外侧的电子填补内侧的电子空位时，同任何一个外壳跌落过来的电子概率现象一样。X射线的统计变动从经验上讲，变为X射线强度 I 的平方根 \sqrt{I} 程度。在决定相对于要求精度(反复性)的测定时间以及数据处理时，必须考虑。

特别是利用由X射线计量的测定数据进行品质管理时，有必要考虑因该统计变动产生的误差。

X射线强度统计误差的绝对值与 \sqrt{I} 成比例增大，相对的误差按

$$\frac{\sqrt{I}}{I} = \frac{1}{\sqrt{I}}$$

伴随着X射线强度(计数)的增加而减少。在同一样品中，要增加X射线强度，只能是扩大测定面积或延长测定时间。由于这些因子进入平方根，即使测定时间增大到4倍，也不能提高4倍的精度(反复性)，相对精度变为2倍

($\sqrt{4}$ 倍)。

本分析仪在显示测定结果或打印时，变为“测定值 \pm E. dev”的显示形式，该E. dev是从X射线强度的统计波动中，作为基准推测出的 1σ 的膜厚测定误差。