

衍射分析用的 X 射线管谱线 纯度的定量测定*

郭 常 霖

(中国科学院上海硅酸盐化学与工学研究所)

提 要

本文提出了衍射分析用的 X 射线管谱线纯度的定量测定方法。在国产衍射仪上用石英单晶作分光晶体进行展谱测定。实验测得的各种波长 X 射线的强度应还原为 X 射线管窗口处的出射强度。对影响强度的各种因素作了详细的理论分析,给出了对应于不同靶、不同杂质元素的强度还原换算因子表。X 射线管阳极靶元素主特征谱线强度用铜或铝吸收箔进行衰减,以避免计数损失造成的误差。用这一方法,对许多 X 射线管进行了测定。

X 射线衍射实验通常要求用单一波长的入射 X 射线,故一般采用纯金属材料作阳极靶材。当阳极材料不纯或阴极灯丝钨、聚焦罩材料钢中的铁、锰以及焊料镍、银等挥发沉积于靶面时,X 射线谱中将出现杂线。电子束聚焦不良,或靶面反射、散射的电子撞击 X 射线管内材料,也会产生相应杂质元素的特征 X 射线。入射 X 射线束谱中杂线的存在一般使衍射谱图上出现额外的衍射线,严重影响了分析工作的进行,甚至导致错误的判断。为此,一般要求入射 X 射线束谱中任一杂线的强度 I_i 与靶材元素主特征谱线的强度 I_e 之比 $Q_i = I_i/I_e$ 不大于某一百分数,例如百分之一。因此,定量测定谱线的纯度及其在不同实验条件下的变化,是鉴定 X 射线管质量及正确使用 X 射线管进行实验的重要问题。

Ladell 和 Parrish^[1]曾提出用轧制多晶钼片作分光器的一种测定方法,但灵敏度差且有错误。本文提出一种普遍适用的衍射分析用的 X 射线管谱线纯度定量测定的方法。

一、谱线强度校正的理论分析

所需测定的强度是指刚射出 X 射线管窗口的 X 射线束谱中各种特征谱线的强度,故直接探测定量几乎是不可能的。必须用衍射仪展谱作间接测定,所得到的强度数据要经过校正还原为窗口处的真实强度。实验的几何布置及参数如图 1 所示。

电子束轰击靶面发出的某波长 λ 的 X 射线强度为 I_1 ,经窗口吸收衰减为 I_2 ,经路程 l_1 的空气吸收衰减为 I_3 ,经分光晶体衍射与吸收后为 I_4 ,经路程为 l_2 的空气吸收衰减为 I_5 ,经盖革计数管云母窗吸收衰减及气体吸收计数为 I_6 。这些强度之间的关系如下:

* 1978 年 12 月 11 日收到。

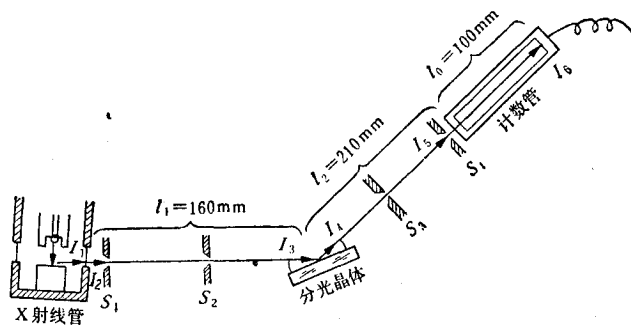


图1 定量测定杂质谱线含量的衍射仪几何布置示意图

$$I_6 = e^{-\mu_{m1}\rho_1 l_1} \cdot (1 - e^{-\mu_{m2}\rho_2 l_0}) \cdot I_5 \equiv \phi_1(\lambda) \cdot \phi_2(\lambda) \cdot I_5,$$

$$I_5 = e^{-\mu_{m3}\rho_3 l_2} \cdot I_4 \equiv \phi_3(\lambda) \cdot I_4,$$

$$I_4 = K \cdot \lambda^3 \cdot F^2 \cdot L_p \cdot A \cdot e^{-B(\frac{\sin\theta}{\lambda})^2} \cdot I_3 \equiv K \cdot \phi_4(\lambda, \theta) \cdot F^2 \cdot I_3,$$

$$I_3 = e^{-\mu_{m3}\rho_3 l_1} \cdot I_2 \equiv \phi_5(\lambda) \cdot I_2,$$

其中 μ_{m1} , μ_{m2} 和 μ_{m3} 分别为云母计数管中气体和空气的质量吸收系数; 而 ρ_1 , ρ_2 , ρ_3 则分别为这三者的密度; l_1 为云母窗厚; l_0 为计数管有效工作区长度; F 和 A 为分光晶体的结构因子和吸收因子; K 为常数; L_p 为偏振因子; $e^{-B(\frac{\sin\theta}{\lambda})^2}$ 为温度因子。由此可知, 实测强度 I_6 与 X 射线管窗口处强度 I_2 之间关系为

$$I_6 = K \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 \cdot \phi_3 \cdot \phi_4 \cdot \phi_5 \cdot F^2 \cdot I_2 \equiv K \cdot G \cdot I_2.$$

如对第 i 元素杂线, 其变数脚标下加 i , 靶元素主线其变数脚标下加 t , 则该杂质元素的杂线百分含量为

$$Q_i \equiv \frac{I_{2i}}{I_{2t}} = \frac{G_i}{G_t} \cdot \frac{I_{6i}}{I_{6t}} \equiv H_i \frac{I_{6i}}{I_{6t}}.$$

上述的函数 ϕ , F 或 G , H 都随波长而变。下面对各函数逐个进行分析。

1. 计数管计数效率随波长的变化

经测定, 云母窗厚约 $20 \mu\text{m}$; μ_{m1} 按理想天然白云母组分 $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 计算, $\rho_1 = 2.9 \text{ g/cm}^3$; μ_{m2} 按通常的 Ar 55 cm 汞柱压力计算, $\rho_2 = 1.201 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$; 对所有元素 K_α 及 L_α 波长均算出 $\mu_{m1}(\lambda)$, $\mu_{m2}(\lambda)$, $\phi_1(\lambda)$, $\phi_2(\lambda)$ 和 $\phi_1(\lambda) \cdot \phi_2(\lambda)$ 。后面三函数随波长的变化如图 2 所示, $\lambda = 3.44 \text{ \AA}$ 处的跃变是云母中元素 K 的吸收限。

2. 射线所经过的路程上对空气的透过率随波长的变化

空气组成按主要的组分计算, N_2 : 74.47%, O_2 : 23.25%, Ar: 1.28%, 密度经计算为 $1.2928 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ 。 $\phi_3(\lambda)$ 和 $\phi_5(\lambda)$ 中的 l_1 , l_2 合并为 $l = l_1 + l_2 = 37 \text{ cm}$ 。对所有元素的 K_α 和 L_α 波长计算出 $\phi_3(\lambda) \cdot \phi_5(\lambda)$, 与波长 λ 的关系如图 3 所示。

3. 分光晶体的结构因子

结构因子 $F_{hkl} = \sum_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$ 中原子散射因子为^[2]

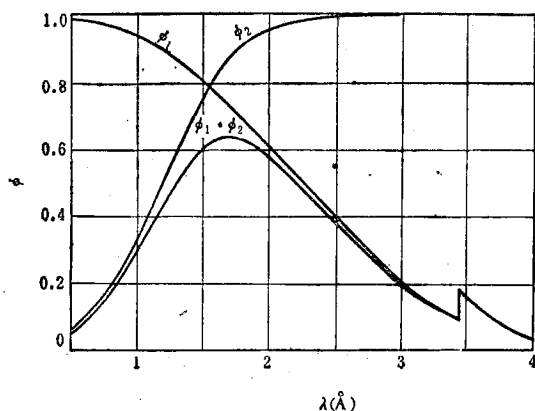


图2 计数管的计数效率随波长的变化

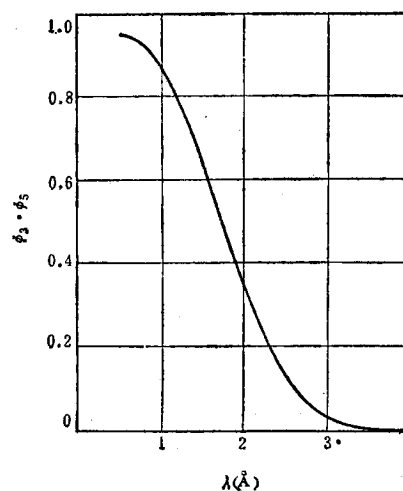


图3 X射线在 37 cm 路程空气中的透过率随波长的变化

$$f(\lambda) = f_0 + \Delta f'_k(\lambda) + \Delta f''_k(\lambda),$$

其中 $\Delta f'_k$ 和 $\Delta f''_k$ 分别为原子散射因子中色散项的实部和虚部, 为构成晶体元素的原子序数 Z 、吸收边 λ_k 以及入射线波长 λ 的函数

$$\Delta f'_k(\lambda) = \frac{2^7 e^{-4}}{9} \left[\frac{4}{(1 - \delta_k)^2} \cdot \frac{1}{x^2} \cdot \ln |x^2 - 1| - \frac{1}{(1 - \delta_k)^3} \left(\frac{2}{x^2} + \frac{1}{x^3} \ln \left| \frac{x-1}{x+1} \right| \right) \right],$$

$$\Delta f''_k(\lambda) = \begin{cases} \frac{2^7 e^{-4}}{9} \cdot \pi \left[\frac{4}{x^2(1 - \delta_k)^2} - \frac{1}{x^3(1 - \delta_k)^3} \right] & x > 1, \\ 0 & x < 1, \end{cases}$$

其中 $x = \lambda_k/\lambda$, $\delta_k = (A - 911/\lambda_k)/A$, $A = (Z - 0.3)^2 + 1.33 \times 10^{-5}(Z - 0.3)^4$. 如

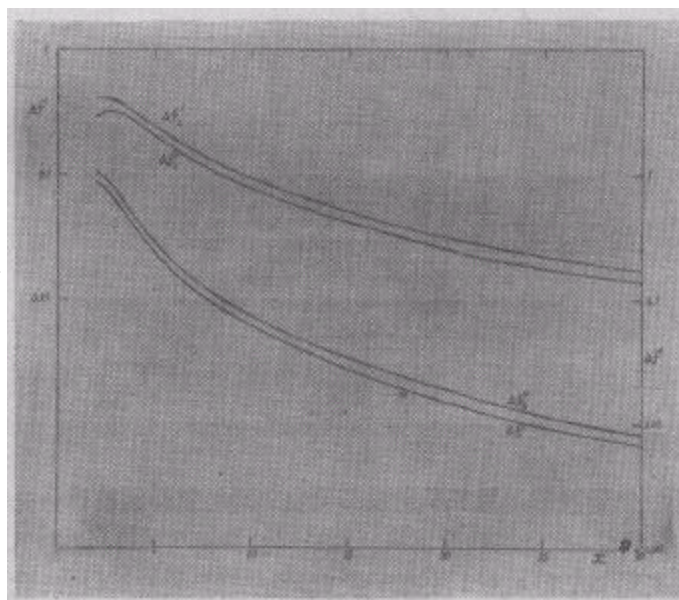


图4 原子散射因子色散项与波长关系(实际计算中使用部分)

确定了分光晶体为石英, 则可从式求出其组成元素硅和氧的 $\Delta f'_k$, $\Delta f''_k$ 随波长 λ 的变化, 如图 4 所示.

若选用石英晶体 (10 $\bar{1}$ 1) 为衍射面, 则 $\sin \theta/\lambda = 0.15$, 从国际结晶学表等^[3,4]可查出 $(f_0)_{\text{Si}^{+4}} = 9.54$, $(f_0)_{\text{O}^{2-}} = 6.75$. 将石英晶体结构参数^[5]及 f_0 , $\Delta f'_k$, $\Delta f''_k$ 所求得的数据代入结构因子 F 公式中, 可求出对应不同波长 λ 的 F 值.

4. 分光晶体衍射强度的其余部分

$\phi_4(\lambda, \theta)$ 函数包含几个因子. 对所选的石英分光晶体, 温度因子中 B 随波长和温度变化不大, 对于一定的衍射面 $\sin \theta/\lambda$ 是定值, 故 $\exp \left[-B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right]$ 可视为常数. 对于单晶的零层衍射情形, 洛伦兹偏振因子 $L_p = (1 + \cos^2 2\theta)/\sin 2\theta$. 对于片状厚晶体对称反射情形, 吸收因子 $A = 1/2\mu_{m4}$, 因此

$$\phi_4(\lambda, \theta) = \frac{\lambda^3}{\mu_{m4}} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta},$$

对不同波长时的 λ^3/μ_{m4} 值作了计算, 如图 5 所示.

根据上述对各种函数的计算数据, 可算得各种靶材 X 射线管不同杂质谱线的总校正因子 H 值. 表 1 给出了从 Ag 到 Ti 最可能出现的十三种元素的 H 值.

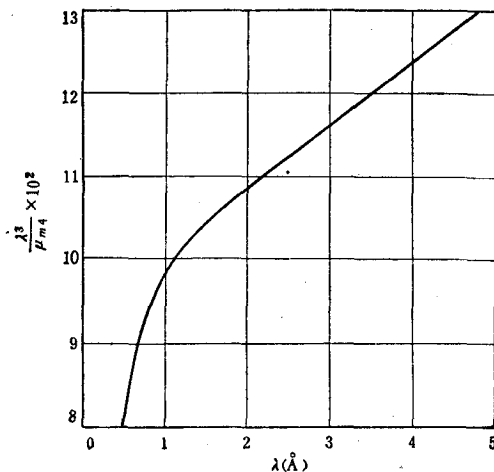


图 5 石英晶体 λ^3/μ_{m4} 随波长 λ 的变化

二、杂质谱线含量测定方法中的几个问题

1. 分光晶体的选择

通常杂质谱线含量很低, 用多晶或强择优取向的轧制金属箔作分光器时, 杂线峰很低, 定性检测灵敏度差, 定量准确度不高. 用轧制金属钼箔^[1]时, 钼的结构因子项中原子散射因子色散项实部 $\Delta f'_k$ 在 $x = 1$ 处有一跃变, 相应的波长为 $0.62 \text{ \AA}$. 此波长附近有 Ag, Pd, Rh, Mo 等 K_α 线, 它们的 $\Delta f'_k$ 很大, 色散校正误差较大.

表 1 将记录强度比 I_{ij}/I_{0i} 还原为 X 射线管窗口处强度比 I_{ij}/I_{in} 的总校正因子 H 值

H 因子 杂质 靶	Ag	Mo	Zr	Sr	Zn	W	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	Ti	石英(1011)衍射角 2θ
Ag	—	0.606	0.539	0.465	0.380	0.397	0.428	0.498	0.632	0.841	1.31	2.31	13.7	9.64°
Mo	1.65	—	0.890	0.768	0.628	0.655	0.707	0.822	1.04	1.39	2.16	3.82	22.6	12.22°
Zr	1.86	1.12	—	0.863	0.706	0.737	0.794	0.923	1.17	1.56	2.43	4.29	25.4	13.53°
Sr	2.15	1.30	1.16	—	0.818	0.854	0.921	1.07	1.36	1.81	2.81	4.98	29.4	15.09°
Zn	2.63	1.59	1.42	1.22	—	1.04	1.13	1.31	1.66	2.21	3.44	6.08	35.9	24.83°
W	2.52	1.53	1.36	1.17	0.958	—	1.08	1.25	1.59	2.12	3.30	5.83	34.4	25.60°
Cu	2.34	1.42	1.26	1.09	0.888	0.927	—	1.16	1.48	1.97	3.06	5.41	31.9	26.69°
Ni	2.01	1.22	1.08	0.935	0.764	0.798	0.860	—	1.27	1.69	2.63	4.65	27.5	28.76°
Co	1.58	0.958	0.852	0.735	0.602	0.628	0.677	0.787	—	1.33	2.07	3.66	21.6	31.09°
Fe	1.19	0.720	0.641	0.553	0.452	0.472	0.509	0.592	0.752	—	1.56	2.75	16.2	33.71°
Mn	0.764	0.463	0.412	0.355	0.291	0.303	0.327	0.380	0.483	0.643	—	1.77	10.4	36.70°
Cr	0.432	0.262	0.233	0.201	0.164	0.172	0.185	0.215	0.273	0.364	0.566	—	5.90	40.11°
Ti	0.0732	0.0443	0.0395	0.0340	0.0278	0.0291	0.0313	0.0364	0.0463	0.0616	0.0958	0.169	—	48.62°

用单晶作分光器时衍射极强,杂线可表现出较强的峰。选用石英(10 $\bar{1}$ 1)、硅(111)、氟化锂(100)等作分光器有很大优点。这些都是X射线光谱分析中的常用分光晶体,容易找到,且不同波长对应的衍射角 2θ 值有现成数据可查^[6]。这些分光晶体由轻元素组成,吸收小, $x=1$ 处 Δf_k 值的跃变不影响一般常见元素的色散校正。表1的 H 值是对分光晶体为石英(10 $\bar{1}$ 1)而言的,在要求不高的情况下,也可用于以硅及氟化锂作分光晶体的情形。然而对准确数据来说,不同分光晶体的 H 值应分别计算。

2. 选择适当的吸收箔以衰减主特征元素谱线强度

应选容易找到的纯度高和厚度、密度均匀的金属箔。我们选用约0.05 mm厚的紫铜箔和约0.1 mm厚的纯铝箔。吸收箔对靶的主特征射线 K_α 强度 I_0 的衰减率为

$$k \equiv \frac{I_0}{I} = \exp(\mu_{m5} \rho_5 t_2),$$

其中 I 为衰减后的强度, μ_{m5} , ρ_5 和 t_2 为吸收箔的质量吸收系数密度和箔厚。

用对一定面积的吸收箔精确称重的方法求得铜箔厚47.5 μm , 铝箔厚98 μm 。然而文献中所给出的质量吸收系数数据^[3,7-10]有差别,有的差达5%,故影响了 k 值的准确计算。因此改用多层箔法测定 k 值,每加一层箔前后强度比值为 k ,可多次改变层数将求得值予以平均(见表2)。但晶体分光所得到的波长 λ 的衍射束中包含了 $\lambda/2$, $\lambda/3$, $\dots$ 等的谐波,其强度相当于该波长的连续谱线强度。虽然这些谐波强度很低,但吸收箔对它的吸收也小,故会导致测定数据与理论计算数据的偏离。由于X射线衍射实验中多数探测X射线系统对波长无判别能力,所以从实用原则出发可不考虑谐波的影响。

表2 各种靶 K_α 线对Cu箔(Cr靶对Al箔)的衰减率 k 值

靶元素 箔层数	Ag	Mo	Cu	Co	Fe	Cr
一层箔 k_1	3.0	8.1	8.3	26.5	60.9	60.4
二层箔 k_2	9.0	66	69	700	—	—
三层箔 k_3	27	540	570	—	—	—

3. 盖革计数管计数分辨时间的校正

盖革计数管分辨时间 τ 比闪烁或正比计数管大两、三个数量级,计数损失很大,必须校正。若实测计数为 n_0 ,则未漏记前的实际计数 $n = \frac{n_0}{1 - \tau_e n}$,其中 τ_e 为计及施加给X射线管的高压波形因子后的有效分辨时间。对于不同计数管或使用不同时间后 τ_e 都应实际测定,可用多层箔法^[11,12]或单层箔法^[13,14]。为了减少误差,要求选择实验条件,使实测计数 n_0 不超过1500 cps。

4. 强度测定方法

实验中发现作较大计数时,盖革计数管出现计数疲劳现象,计数值逐渐降低并趋向定值。所以定时计数法测定高衍射强度会引起较大误差,故应采用记录曲线法,定量扫描记

录用较慢速度($(1/4)^\circ/\text{分}$), 定性扫描可用快速($4^\circ/\text{分}$).

5. X 射线管高压和管流的选择

一定的高压下不同元素 K_α (或 L_α) 谱线激发效率差别很大, 主要取决于不同元素 K 系 (或 L 系) 激发电压的差别. 因此施加的 X 射线管高压不同, 测出的杂线含量不同. 例如对一个 Mo 靶在不同高压下测得的 WL_α 杂线含量如图 6 所示. 显然, 对重元素靶施加低的高压值 (如 $1.5-2 V_K$, V_K 为靶材元素 K 系激发电压) 时轻元素杂线很容易显示, 但其激发电压大于施加电压的重元素杂线不能显示. 因此定性扫描时要用 $1.5-2 V_K$ 及 45 kV 各扫描一次, 以分别显示轻、重元素杂质. 例如定性扫描时, Cu, Co, Fe 靶用 15 kV , Ag, Mo 靶用 25 kV .

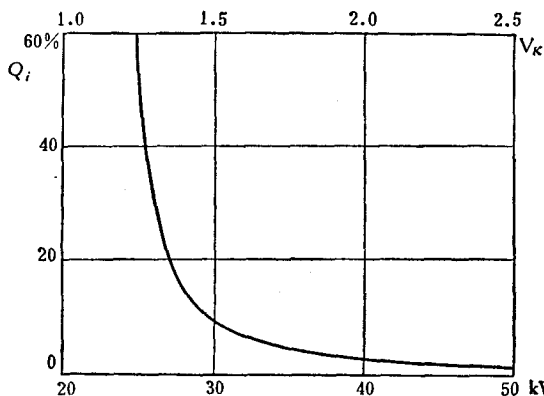


图 6 一个 Mo 靶 X 射线管 WL_α 杂线含量随施加高压的变化

定量测定时所需施加的高压必须按不同靶实际常用高压值. 由于高压为某元素 K 系激发电压 V_K 的 3—5 倍时, 特征谱线与背景的强度比最大, 因而一般可选 $4 V_K$ 作为定量测定用, 若此值大于 X 射线管最高额定电压, 则取该额定电压. 因此 Ag, Mo, Cu, Co, Fe, Cr 等靶的定量扫描高压分别为 $50, 50, 35, 31, 28, 24 \text{ kV}$.

管流改变不影响杂线含量测定值, 故可选择适当管流以使定量测定时最大峰值计数在 1500 cps 以下.

三、测定实例

对数十个不同靶的国产 JX-50 系列衍射 X 射线管进行了测定. Cu, Mo, Ag 靶管的功率为 1 kW , Fe, Cr, Co 靶为 0.35 kW , 额定高压 50 kV , 靶面焦点 $1 \times 10 \text{ mm}^2$, X 射线取出角 6° . 测定仪器为国产 Y-2 型衍射仪, 高压为全波整流平滑滤波方式, 测角仪上配 J131 X 型盖革计数管, 有效分辨时间 τ_e 约 $150 \mu\text{s}$. 衍射仪经严格调整. 用表面经研磨处理的石英 ($10\bar{1}1$) 单色器晶体. 晶体置于样品台上后经过 θ 至 2θ 分别反复调节至主要峰的衍射极大值, 然后锁紧同步扫描机构. 定性扫描 2θ 范围应能记录所有从 Ag 到 Ti 的 K_α 线, 一般从 $5-60^\circ$, 典型的如图 7 所示.

定量扫描只分别扫描定性谱图中鉴定出的杂质元素及靶元素的主特征谱线的峰. 一般每个峰只需扫描 0.8° 范围, 有些峰因受到干扰可加大扫描范围, 如 $\text{Fe}K_\alpha$ 近旁有 $\text{Mn}K_\beta$ 线, 必要时可将两峰一起扫描以决定背景强度. 定量扫描时一旦决定了管电流和垂直狭缝高度等条件, 在整个定量过程中都不允许改变, 只能改变衰减倍率, 靶元素主特征谱线用改变吸收箔片数来使峰不超出记录纸范围. 收集峰值强度应先将峰高及背景均经分辨时间校正再取两者的差值. 对于靶 K_α 线还需将此值乘以吸收箔的校正因子 k_n 值,

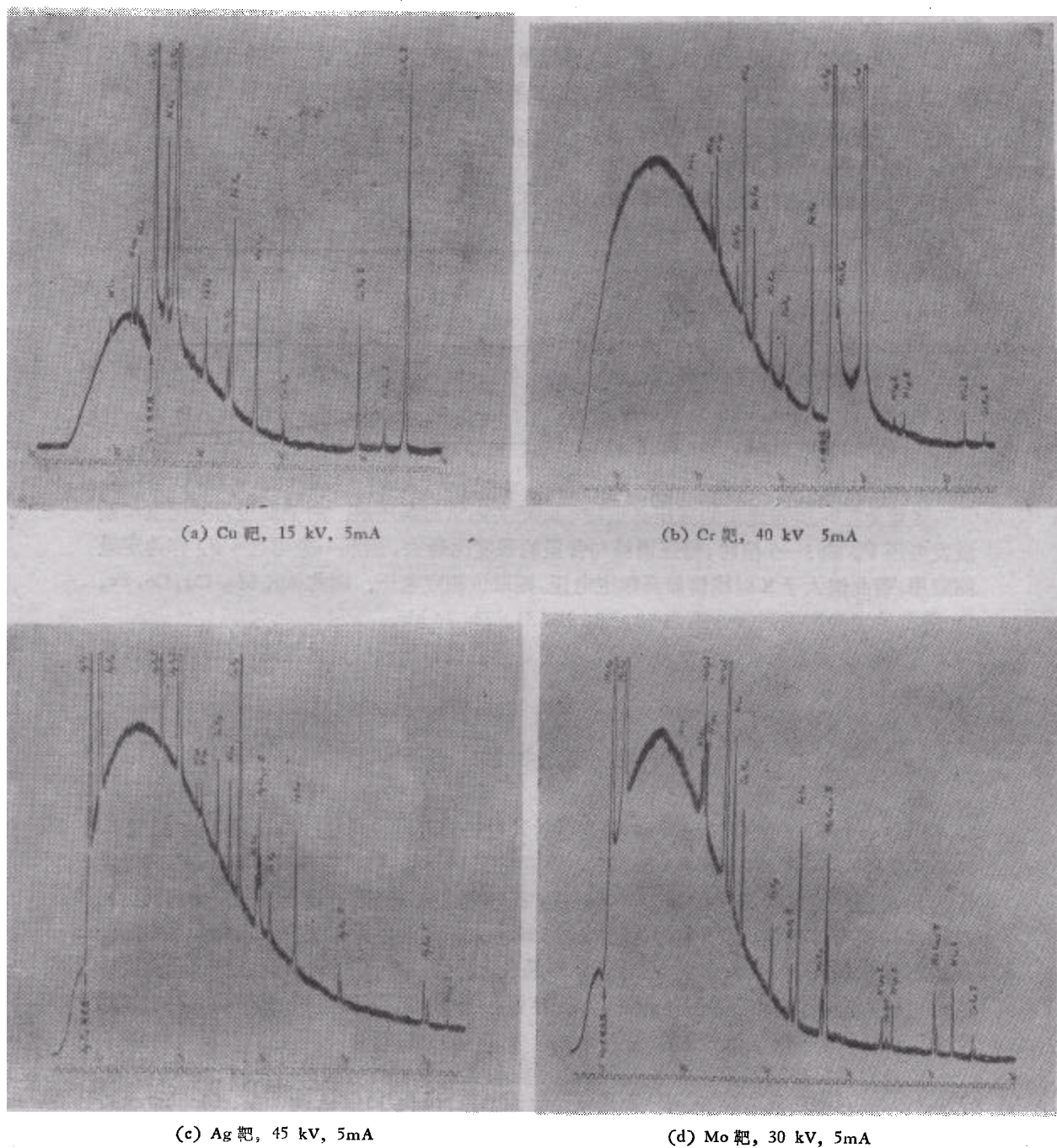


图 7 若干靶的定性扫描实例

横坐标为 2θ ; 纵坐标为强度 ($\times 1000$ cps), 适当的强度由变化光阑的垂直高度来调节

表 3 若干 X 射线管杂质谱线百分含量 Q_i 的实测结果

杂质元素 靶元素 及靶号		Ag	W	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	Ct
Ag-1	无滤片		0.43				0.68		
	加滤片		0.08				—		
Ag-2	无滤片		3.47	0.04			0.33		0.67
	加滤片		0.07	—			—		—
Mo-1			1.5	0.52			0.76	1.5	
Mo-2			0.35	0.61			0.25	0.35	
Cu-1			0.53				0.79	0.77	
Cu-2			3.0				4.7	1.0	
Cu-3		0.44	0.28				0.88	1.9	0.11
Cu-4	无滤片		0.22				0.76	0.34	
	加滤片		—				0.16	—	
Co-1	无滤片		0.20				0.11	0.12	
	加滤片		0.01				0.10	0.11	
Fe-1					0.08				
Fe-2			0.08		0.08	1.3			
Cr-1			0.21	0.12			0.23	0.16	
Cr-2	无滤片	0.02	1.3	0.14			0.47	1.5	
	加滤片	0.56	0.21	—			—	—	

n 为所用箔的层数。经校正后杂线峰强与靶 K_α 峰强之比乘上 H 值即为该元素杂质谱线含量。

表 3 列出部分测试结果。有些靶经超负荷使用(如 Cu-2)及几千小时使用, W, Fe, Mn 杂线明显增高。表中还列出加 β 滤片和不加滤片的比较, 杂线含量多数都降低了, 只有某些长波的靶(如 Cr 靶)的 Ag 杂线反而增高, 这是因为滤片对 $\text{Cr}K_\alpha$ 的吸收比对 $\text{Ag}K_\alpha$ 的吸收要大。

四、讨 论

1. 谱线纯度的定义和标准

实际干扰衍射图分析的是杂线造成的额外衍射的可觉察程度, 这不是一种叠加效应, 显然谱线纯度不是指所有元素杂质谱线含量 Q_i 的相加, 而是 Q_i 中的最大者。另外谱线纯度与实验条件密切相关, 若施加电压、高压波形情况、仪器几何布置、是否加滤片以及样品对象等不同时同一个 X 射线管所测得的 Q_i 值也不同。因此测定纯度及制定标准都必须明确规定实验条件。一般国外 X 射线管说明书中只简单地说该管杂质谱线含量小于 1%, 不指出在何种条件下定的标准, 因而没有多大意义。Philips 生产的 X 射线管 1976 年说明书上注明是施加 40 kV 高压并在加 β 滤片条件下测定的, 这种标准又是过宽了, 加滤片后对杂质谱线吸收多数比对靶 K_α 线吸收要大得多。特别是常用的 Cu 靶加 Ni 滤片后

对最常出现的 WL_{α} 杂线几乎全部吸收了。

衍射 X 射线管纯度标准一般可规定为, 对 X 射线管施加以四倍于靶材元素 K 系激发电压的直流或纹波整流高压下所发出的 X 射线射出窗口时, X 射线谱中所含最强杂质谱线强度与靶材主特征谱线强度之比值 Q 应小于 1%。对 Ag, Mo 靶激发电压的四倍太高, 可采用 X 射线管最高额定电压。

2. K_{α} 双线重叠及积分强度换算问题

记录所得的强度曲线一般为 K_{α_1} 与 K_{α_2} 重叠的峰, 然而钨的 L_{α_1} 和 L_{α_2} 双线却可分开。另外 I_0 是指 K_{α_1} (或 L_{α_1}) 单一谱线的积分强度^[12]。但计算结果表明 K_{α} 双线的分离角 $\Delta 2\theta$ 从 Ag 到 Ti 元素都在 $4.3' \pm 0.3'$ 范围, 差别很小。因此除 WL_{α} 外, 这些元素 K_{α_2} 对 K_{α_1} 峰值强度的增强效应是接近相等的。然而 $I_0 = I_p \cdot \beta$ 式中 (I_p 为峰值强度) 积分宽度 β 的确随 2θ 增加, 但对 Ag K_{α} 到 Cr K_{α} 测定结果 β 只差 50%。按理实验得到的峰值强度应经上述双线校正并乘以 β 值变换成积分强度才能代入公式求 Q_i , 但我们认为弱线能被人眼觉察是取决于峰值强度而不是积分强度, 因此杂质谱线百分含量定义可直接用峰值强度比值, 这样可不必进行双线校正和积分强度变换。

3. X 射线管高压及整流方式对 Q_i 值的影响

如前所述, 高压改变引起杂线含量 Q_i 变化的情况取决于靶的 K 系激发电压 V_K 与某杂线激发电压 V_{Ki} 之差。若 $V_K > V_{Ki}$, 则 Q_i 随 V 增加而下降; 反之若 $V_K < V_{Ki}$, 则 Q_i 随 V 增加而增加。

直流高压与全波整流的情形, 杂线含量也不同。直流高压有更多的较高的高压部分, 对激发重元素(高 V_K 值)有利。全波整流时, 低于 V_K 的波形部分对激发该 X 射线是不起作用的。所以 $V_{K0} > V_{Ki}$ 时, 全波整流比直流高压时的 Q_i 大; $V_{K0} < V_{Ki}$ 时则相反。

4. X 射线取出角的影响

X 射线从靶面发出时受到靶体的自吸收, 在定性扫描曲线图 7 中可明显看到自吸收的跃变。一般对轻元素的长波谱线吸收大。然而若杂线波长正处于靶元素的吸收限附近则引起吸收跃变, 如 Fe 靶中 Cu 的杂线要受到强烈的吸收。取出角的改变使靶体对不同波长吸收差别也发生改变, 取出角越小, 吸收差别越严重。所以取出角很小(如 2°) 的 Fe 靶中很难发现 Cu 的杂线。由于靶体对自己的主特征谱线吸收不大, 所以一般取出角越小杂质含量总是减少。

5. 仪器光路的长短及抽真空的影响

德拜照相机与外森堡照相机直径一般为 57.3 mm, 比衍射仪光路短得多, 空气吸收很小, 这对长波谱线有利。所以照相机对长波轻元素杂质容易显示, 即长波杂线含量要比衍射仪法大。照相机或衍射仪 X 射线路程处抽真空后就不存在空气吸收的影响。

对于未抽真空的一般衍射仪, 其杂线含量就相当于未经 H 校正的直接用 I_0 强度比值求出之值。

6. X 射线探测手段不同的影响

不同种类的计数管和底片对不同波长的探测效率很不相同, 具体数据可参考有关文献[16, 17]. 显然不同探测手段杂线表现含量不同. NaI 闪烁计数管除了波长 0.3 Å 的碘吸收限处有一跃变外, 一般波长范围探测效率差别不大, 都在 90% 左右. 而盖革计数管和充 Xe 正比计数管类似, 探测效率变化很大, 从 Zn 到 Cr 都在 60% 左右, 而 Ag, Mo 只有 10% 左右. 因而用闪烁计数管探测除 Mo 靶外的各种靶中的 Ag 杂线含量比用盖革计数管及充 Xe 正比计数管要大得多.

参 考 文 献

- [1] J. Ladell and W. Parrish, "Advances in X-Ray Diffractometry and X-Ray Spectrography", Edited by W. Parrish, (1956), p. 19.
- [2] R. W. James, "The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays", (1954), p. 160.
- [3] "International Tables for X-Ray Crystallography" (1962), Vol. III, p. 202.
- [4] M. J. Buerger, "Crystal Structure Analysis", (1960), p. 260.
- [5] R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structure", Second Edition (1963), Vol. 1. p. 312.
- [6] "X-Ray Wavelengths for Spectrometer", Third Edition (1964), p. 267.
- [7] E. P. Bertin, "Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis", (1970), p. 638.
- [8] H. A. Liebhafsky *et al.*, "X-Rays, Electrons, and Analytical Chemistry", (1972), p. 526.
- [9] R. D. Dewey, "Handbook of X-Ray and Microprobe Data", (1969).
- [10] "Handbook of Chemistry and Physics", 55-th edition, (1975), p. E-138.
- [11] L. E. Alexander, E. Kummer and H. P. Klug, *J. Appl. Phys.*, **20**(1949), 735.
- [12] R. H. Bragg, *Rev. Sci. Instrum.*, **28**(1957), 839.
- [13] M. A. Short, *Rev. Sci. Instrum.*, **31**(1960), 618.
- [14] R. D. Burbank, *Rev. Sci. Instrum.*, **32**(1961), 368.
- [15] A. J. C. Wilson, "Mathematical Theory of X-Ray Powder Diffractometry".
- [16] J. Taylor and W. Parrish, *Rev. Sci. Instrum.*, **26** (1955), 367.
- [17] H. Morimoto and R. Uyeda, *Acta Cryst.*, **16**(1963), 1107.

QUANTITATIVE DETERMINATION OF SPECTRAL PURITY OF X-RAY TUBES FOR DIFFRACTION ANALYSIS

GUO CHANG-LIN

(Shanghai Institute of Chemistry and Technology of Silicates, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this paper, a method for quantitative determination of spectral purity of X-ray tubes for diffraction analysis is presented. The instrument used for this purpose was a home-made diffractometer with a monochromator of quartz crystal plate which is used as the analyzer. The experimental values of the X-ray intensities of various wavelengths must be expressed in terms of intensities just emitted from the X-ray tube window. Theoretical analysis of the various factors affecting intensity was made in detail, and the conversion factors for the reduction of intensities corresponding to different target elements and impurities was summarized in a table. The intensity of major characteristic spectrum line of the target element was attenuated by Cu or Al absorption foils, so as to avoid the errors caused by counting loss. Using this method, the spectral purity of a number of X-ray tubes was determined.