

原级 X 射线谱强度分布的定量测定

郭常霖 吉 昂 陶光仪

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1981年3月13日收到

提 要

本文提出了衍射或荧光分析用的 X 射线管原级 X 射线谱强度分布的定量测定方法。在带有正比、闪烁计数管的衍射仪上用 LiF 分光晶体进行展谱测定。实验测定强度经校正计算还原为 X 射线管窗口处的强度。对荧光 X 射线管还应测定几个射线束方向的原级谱加以平均求得有效原级谱。分析了原级 X 射线谱数据的误差及其对基本参数法等实际应用的影响。

原级 X 射线谱强度分布的定量数据在 X 射线衍射和 X 射线荧光光谱分析工作中都有比较重要的作用。原级 X 射线谱强度是 X 射线衍射劳埃法测定晶体结构^[1]和 X 射线荧光光谱基本参数法定量分析^[2]的主要原始数据之一。

Gilfrich 等^[3-5]和 Loomis 等^[6]对荧光 X 射线管的原级 X 射线谱强度分布作过测定,但各数据相互间差别很大,且方法上也存在一定的问题。衍射分析 X 射线管整个原级谱强度分布的测定未见专门的报道。

原级 X 射线谱强度分布随 X 射线管的类型、阳极靶材、铍窗厚度、焦点形状、管子使用时间(新旧程度)以及施加电压、X 射线出射角等实验条件而变,因此在用到原级谱强度定量数据的工作中,都需根据实际使用的 X 射线管和实验条件对原级谱强度进行定量测定。可见,重要的不只是给出某些 X 射线管在特定实验条件下的原级谱数据,而是建立一个简单可行的原级 X 射线谱强度分布的定量测定方法。

一、原级 X 射线谱强度的测定和校正方法

原级 X 射线谱包括连续谱和特征谱线。由于连续谱分布范围广而每一波长处强度弱,故其测定比特征谱线者困难。作者之一曾提出了特征谱线强度定量测定的方法^[7]。整个原级谱的测定方法是在这一基础上经变化而来的。测定使用的仪器为 X 射线衍射仪,实验布置见文献^[7]的图 1。本工作所用仪器为英国产 Hilger-Watts Y-125 型测角仪,德意志民主共和国产 VRA-2 X 射线仪的高压发生器,计数管及记录系统。

电子束轰击靶面以出射角 α 发出的某波长 λ 的 X 射线强度为 I_1 , 经铍窗吸收衰减为 I_2 , 经路程为 l_2 的空气吸收衰减为 I_3 , 经荧光分析用分光晶体 LiF 衍射与吸收后为 I_4 , 经路程为 l_1 的空气吸收衰减为 I_5 , 经正比、闪烁联合计数管吸收衰减及吸收计数后为 I_6 。这些强度间的关系如下:

$$I_6 = \eta \cdot A_1 \cdot I_5 = B \cdot I_5,$$

$$I_5 = e^{-\mu_{m1}\rho_1 l_1} \cdot I_4 \equiv \phi_1 \cdot I_4,$$

$$I_4 = K \cdot \frac{\lambda^3}{\mu_{m2}} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \cdot Q \cdot I_3 \equiv K \cdot D \cdot I_3,$$

$$I_3 = e^{-\mu_{m1}\rho_1 l_2} \cdot I_2 \equiv \phi_2 \cdot I_2,$$

其中 η , A 分别为计数管的吸收计数效率和吸收衰减因子, μ_{m1} , ρ_1 分别为空气的质量吸收系数和密度; μ_{m2} 为分光晶体 LiF 的质量吸收系数; Q 为经研磨等工序处理后的实际分光晶体强度修正因子, D 为分光晶体的衍射效率, K 为常数.

$$I_6 = K \cdot B \cdot A_2 \cdot D \cdot I_2 \equiv K \cdot G \cdot I_2,$$

其中 $A_2 = \phi_1 \cdot \phi_2$ 为光路中总的空气吸收. 仅讨论与文献[7]不同的两个部分.

1. 正比、闪烁联合计数管的计数效率和吸收

盖革计数管死时间很大, 为减小校正计数损失带来的误差, 利用 X 射线荧光谱仪的正比、闪烁联合计数管 (图 1), 用闪烁计数管测原级谱的短波部分, 用正比计数管测长波部分.

对闪烁计数管

$$B_s = (1 - e^{-\mu_{m3}\rho_3 t_3}) \cdot e^{-\mu_{m4}\rho_4 t_4} \cdot e^{-\mu_{m5}\rho_5 t_5} \cdot e^{-2\mu_{m6}\rho_6 t_6},$$

式中 μ_{mj} , ρ_j , t_j 分别为第 j 种物质的质量吸收系数、密度和厚度, $j = 3$ 为掺铊(0.5%) 碘化钠晶体, $j = 4$ 为闪烁计数管铍窗, $j = 5$ 为正比计数管氩、甲烷混合气体(体积比 92%:8%), $j = 6$ 为正比计数管蒸铝(约 1000 Å) Mylar 膜(前后两层).

对正比计数管

$$B_p = (1 - e^{-\mu_{m5}\rho_5 t_5}) \cdot e^{-\mu_{m6}\rho_6 t_6}.$$

正比、闪烁计数管死时间很小, 连同电子学线路的总死时间约 5 μ s, 故只需校正衍射强度很强的特征谱线, 如 WL_{α_1} , L_{β_1} .

2. 荧光光谱仪 X 射线分光晶体的衍射效率

为测定很弱的连续谱, 要用衍射效率高的实际分光晶体, 例如用经表面研磨处理的实际分光晶体 LiF, 因此需加上研磨层修正因子 Q .

不同波长的 X 射线穿透 LiF 晶体的厚度不同, 因此受到不同程度的表面研磨层及内部晶体的衍射. 一般 LiF 分光晶体厚 $T = 5$ mm, 入射线以衍射角 θ 入射时在晶体中的路程为 $T \csc \theta$, 故对各种波长入射线基本不能透过, 可视为无穷厚. 通常研磨层厚 $t_2 = 50 \mu\text{m}$ ^[8]. X 射线透过研磨层的百分数

$$P = e^{-\mu_{m2}\rho_2 t_2}.$$

若经研磨的晶体薄层积分衍射强度为未经研磨的解理晶体同样厚薄层积分衍射强度的 a 倍, 则实际分光晶体与新鲜解理晶体衍射效率之比(即相对积分反射系数^[9])

$$Q = a(1 - P) + P.$$

a 随波长而变, 但在不大的波长范围(如 $\lambda = 0.3 - 2.5$ Å) a 值变化不太大. 若上式 a 看作为该波长范围 a 的平均值, 则上式的 a , Q 可认为是某一晶体的定值. 直接用实验测定 a 是困难的, 因为实际分光晶体比研磨层厚得多. 通常可测定的是 Q . 根据我们对 LiF

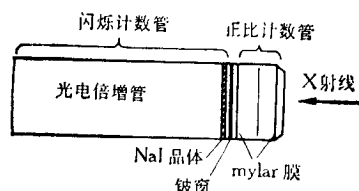


图1 正比、闪烁联合计数管结构示意图

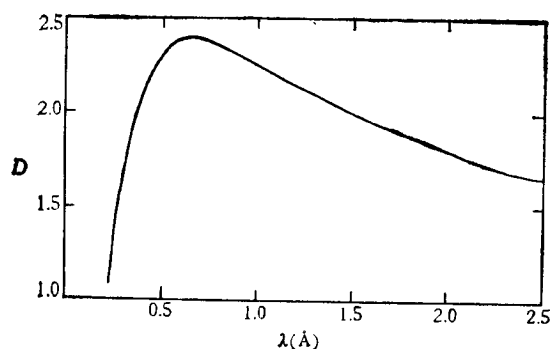


图2 LiF 分光晶体衍射效率随波长的变化

晶体解理面及研磨后相对积分反射系数的测定结果^[9],可推得 a 约为 7. 由此可得到我们所用的 LiF 分光晶体衍射效率 D 随波长变化的数据(图 2).

原级谱经分光晶体展谱后实验测得的 I_6 必须还原为刚出射到窗口外的 X 射线强度 I_2 . 用实际的各种 μ , ρ , t 数据, 代入上述各式, 就可求出总校正因子 G 或 G^{-1} .

我们所用的实验系统,

$$\rho_1 = 1.2928 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3,$$

$$\rho_2 = 2.64 \text{g/cm}^3,$$

$$\rho_3 = 3.68 \text{g/cm}^3,$$

$$\rho_4 = 1.848 \text{g/cm}^3,$$

$$\rho_5 = 1.6985 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3;$$

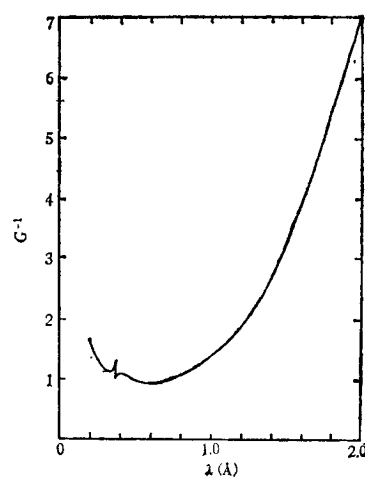
$$l_1 + l_2 = 295 \text{mm},$$

$$t_2 = 0.05 \text{mm},$$

$$t_3 = 1 \text{mm},$$

$$t_4 = 0.6 \text{mm},$$

$$t_5 = 34 \text{mm}.$$

图3 总校正因子随波长的变化
(闪烁计数管部分)

单层 Mylar 膜的吸收取自文献[10]的数据. 吸收系数 μ_m 数据取自光谱数据手册^[11], 小于 0.5 Å 的短波部分缺数据者则取自国际晶体学表^[12]. 所求得总校正因子随波长的变化如图 3 所示. 测得的各波长实验强度值 I_6 乘以 G^{-1} 后即得到 X 射线管出射窗口处各波长实际强度 I_2 (即原级谱).

二、荧光 X 射线管原级谱测定中的问题

衍射 X 射线管用上述方法得到的原级谱强度数据可直接用于实际应用中. 但荧光 X 射线管由于管的结构和实验几何配置上的原因使得特定条件下测得的原级谱强度不能代表实际中真正用到的原级谱强度. 主要有两方面原因:

1. 焦点大而不均匀

衍射X射线管靶面焦点通常为 $1 \times 10 \text{ mm}^2$, 出射角 $\alpha = 6^\circ$, 故视焦点为 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ 或 $0.1 \times 10 \text{ mm}^2$. 照相时用小孔光阑, 衍射仪用窄的狭缝限制入射束发散. 样品上的某一点可以看作是近似的一个很小的点焦点以一定的出射角发出的X射线照射. 原级谱只需用此条件作一次测定即可.

荧光X射线管焦点很大且不均匀. 小孔 ($\phi 10 \mu\text{m}$) 成象测定表明, 通常的荧光X射线管靶面焦点达 $6 \times 5 \text{ mm}^2$, 发射X射线源形状为对应于灯丝形状的螺旋形(图4). 因此样品上某一点受到很大焦点的各个部分以不同出射角发出的X射线的照射. 用衍射仪窄狭缝作一次原级谱测定只代表一小部分焦点在某一出射角下发射出的X射线谱.

2. 样品受到完全发散的X射线照射

荧光X射线管与样品距离很近且中间没有光阑和狭缝的限制(图5), 样品受到完全发散的X射线的照射. 为使激发的荧光X射线较强, 样品被照射的面积很大 ($18 \times 24 \text{ mm}^2$). 样品的不同部分受到焦点各部分的照射时, 射线束的方向不同. 因此X射线在靶面的出射角 α 和射线束与铍窗法线的夹角 β 在很大范围内 (α 约 $25^\circ - 65^\circ$, β 约 $0^\circ - 40^\circ$) 变化. X射线从靶体出射时受到靶材料和铍窗的吸收. 不同方向出射的X射线在靶体和铍窗中穿透的路程 t 不同, 这时不同波长的X射线受到的吸收也不同, 故 α 和 β 不同时原级谱的强度及分布形状就不同. 铍窗和靶体的吸收都很重要. 例如, 德意志民主共和国X射线管铍窗厚 1 mm , 钨靶X射线发射约在 $1 \mu\text{m}$ 数量级深层以内, 然而钨的质量吸收系数比铍约大 $2-3$ 个数量级, 所以两者的 $\mu_m t$ 在一个数量级内. 但是对原子序数小的靶(如铬靶)或经过一段使用因钨丝等的挥发在窗口沉积上一层钨等重金属时, 铍窗的影响更重要. 故 β 角大时, 原级谱长波部分强度较明显地降低.

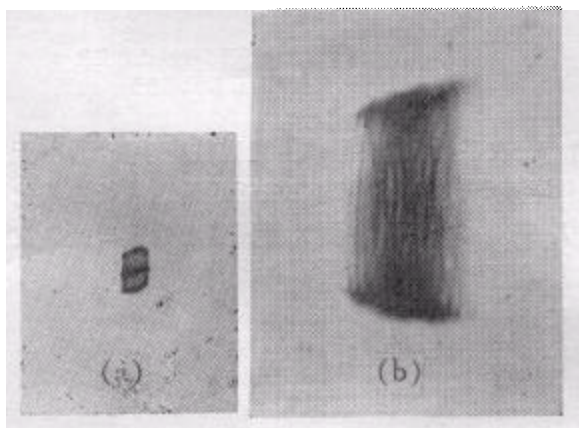


图4 X射线管焦点的小孔成象照片 $\times 5$
(a) 衍射X射线管(国产JX-50型)
(b) 荧光X射线管(德意志民主共和国产FSW60/50型)

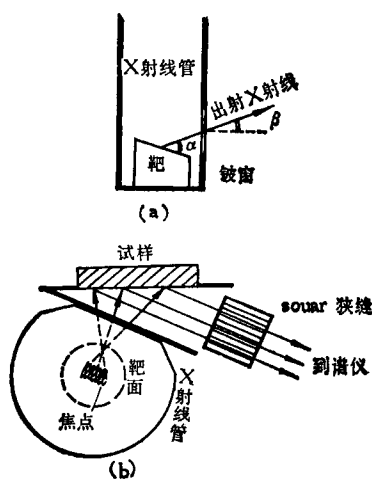


图5 荧光X射线管结构(a)及其与样品的位置关系(b)

三、测定实例

以荧光 X 射线管为例, 对一个使用过 780 小时的德意志民主共和国产 FSW60/50 型钨靶荧光 X 射线管在不同的高压和取出角情况下的原级谱进行了测定(这里只列出 50kV 下两种取出角时的数据)。

取出角的改变依靠一个特制的管架, 通过旋转可以改变固定在其上的 X 射线管与测角仪的相对取向。用两个窄狭缝光阑 (0.1—0.2 mm) 及梭拉光阑限制入射线的发散度, 接收狭缝也用窄狭缝 (0.1mm) 及梭拉光阑。

实验测得的 X 射线谱如图 6 所示。连续谱按 $0.02 \text{ \AA}$ 为一个间隔求平均强度 I_0 及积分强度 $I_0 \Delta \lambda$ 。特征谱线则用测衍射线下面积法(扣除连续谱背景)求出积分强度 $I_0 \Delta \lambda$ 。经校正后得 $I_2 \Delta \lambda$ 。校正后的两个取出角下原级谱的连续谱如图 7 所示。显然可见, 取出角不同时原级谱形状是不同的。

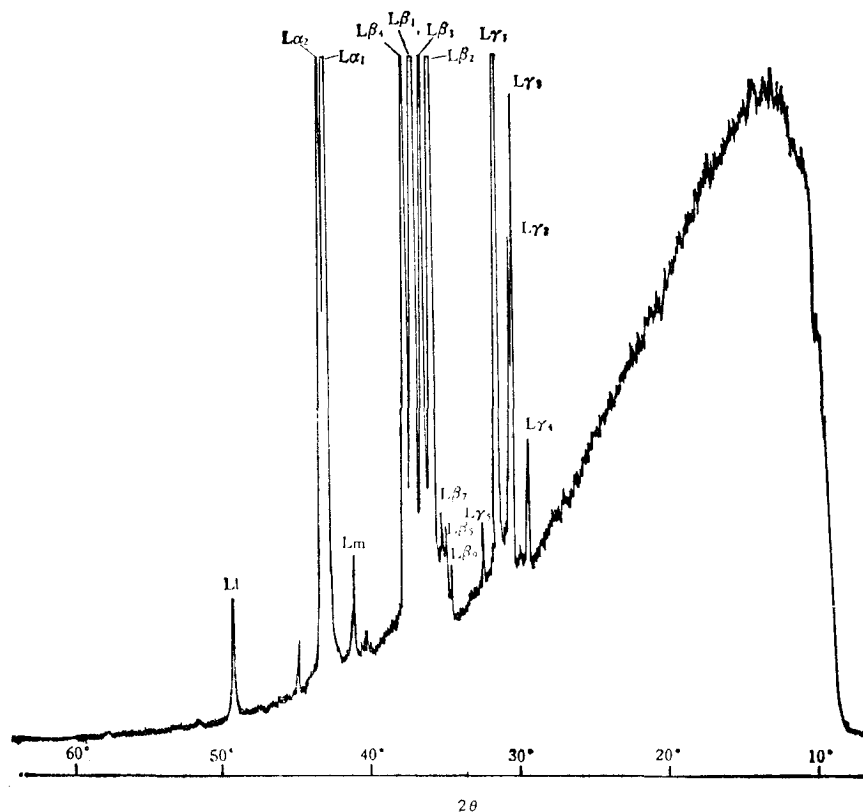


图 6 实验记录得的 W 靶 50 kV 下的 X 射线谱 β 角为 0°

目前已发表的荧光 X 射线管原级谱数据^[3-6]都是在某一特定的 α 角和 β 角下测定的, 一般取 $\beta = 0^\circ$, 这显然与实际使用的原级谱有一定的出入。实际使用的原级谱数据应为

不同的 α 和 β 下测得的所有原级谱数据取平均而来. 为简便起见, 一般只需测定几个 β 角下的原级谱数据取其平均值作为实际使用的有效原级谱. 在测定这几个原级谱时, 电压、电流、光阑等实验条件都要严格保持一致.

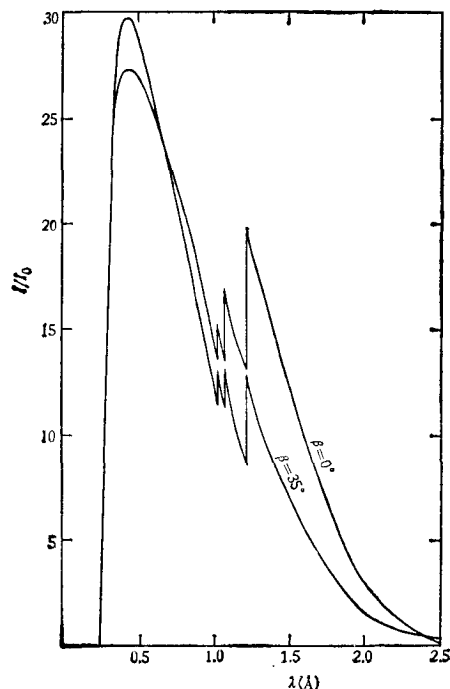


图7 经校正还原至X射线管窗口处的两个取出角下原级谱的连续谱

本文测定的德意志民主共和国产 FSW 60/50 荧光X射线管钨靶的有效原级谱数据见表1和表2. 从文献[3—6]及本文的五个钨靶恒电压(45—50kV, c. p.)下测定的原级谱数据可知, 相互间的差别较大(图8). 除了有测定方法和测定误差问题外, 还有X射线管的类型、使用状况等问题. 文献[3]和[4]用美国 Machlett 厂的 OEG-50 型管 ($\alpha = 20^\circ$), 文献[5]用荷兰 Philips 厂的 FAAQ60/3.5 型管 ($\alpha = 26^\circ$), 文献[6]用美国 General Electric 的 EA75Cr/W 型管. 文献[3—5]管的铍窗均厚 1mm. 所以在用到原级谱强度数据时, 最好不要随意选用某一数据, 而应对实际使用的X射线管作测定.

四、原级X射线谱数据误差对实际应用的影响

在X射线荧光光谱分析中用到原级谱强度数据的主要是基本参数法^[2]. 基本参数法利用原级谱强度分布和吸收系数等基本参数以及测得的分析元素X射线荧光强度迭代求解分析元素的含量, 它校正了元素间的吸收-增强效应, 可以在无需标样的情况下获得准确的定量分析结果.

当仅考虑原级和改级荧光X射线强度时, 基本参数法所给出的待测元素的相对荧光X射线强度表达式为

$$R_i = \left\{ \int_{\lambda_m}^{\lambda_c^i} \frac{\sin^{-1}\phi \cdot Q_{ip}(\lambda) \cdot I_0(\lambda) \cdot d\lambda}{\mu_m(\lambda) \cdot \sin^{-1}\phi + \mu_m(ip) \cdot \sin^{-1}\phi} + \sum_{jq} \int_{\lambda_m}^{\lambda_c^j} \frac{\sin^{-1}\phi \cdot Q_{jq}(\lambda) \cdot Q_{ip}(jq) \cdot H(\lambda) \cdot I_0(\lambda) \cdot d\lambda}{2[\mu_m(\lambda) \cdot \sin^{-1}\phi + \mu_m(ip) \cdot \sin^{-1}\phi]} \right\} / \left\{ \int_{\lambda_m}^{\lambda_c^i} \frac{\sin^{-1}\phi \cdot Q_{ip}^*(\lambda) \cdot I_0(\lambda) \cdot d\lambda}{\mu_m^*(\lambda) \sin^{-1}\phi + \mu_m^*(ip) \sin^{-1}\phi} \right\},$$

式中

$$H(\lambda) = \frac{\sin \phi}{\mu_m(ip)} \ln \left[1 + \frac{\mu_m(ip) \cdot \sin^{-1}\phi}{\mu_m(jq)} \right] + \frac{\sin \phi}{\mu_m(\lambda)} \ln \left[1 + \frac{\mu_m(\lambda) \cdot \sin^{-1}\phi}{\mu_m(jq)} \right].$$

除 μ_m 为质量吸收系数, 带 * 号为纯元素项外, 其余均沿用文献 [13] 所用的符号。从上式可知, 在分子、分母的三个积分中同样有原级谱 $I_0(\lambda)$ 的一次项。若 $I_0(\lambda)$ 在所用波长范围都乘一常数 k 时 R_i 值不变。可见, R_i 仅与原级 X 射线谱的相对强度分布有关。为了定量地描述两个原级谱数据相对差别的程度, 可以用其中一个原级谱作为基准, 在各个波长处将两个原级谱的强度作比较, 求出每一波长处强度变动的百分数 f_n 和给定波长范围内的强度平均变动百分数 $\bar{f}$ 。用各波长处 f_n 与 $\bar{f}$ 之差的绝对值的加权平均值 F 来表示原级谱形状相对变化的程度

$$F = \sum_n |f_n - \bar{f}| \cdot w_n,$$

加权因子 w_n 为各波长处强度在总强度中所占的百分比。

为分析原级谱测定误差对基本参数法应用的影响, 我们选用了 Gilfrich 等测定的 45kV 时钨靶 X 射线管的四个强度分布数据^[3-6], 分别在 Fe-Ni, Fe-Cr, Ni-Cr 和 Fe-Ni-Cr 四种体系的试样上用基本参数法进行计算。为了便于比较起见, 这三个原级谱的连续谱和特征谱线均以各自的 L_α 特征线强度作为 100 加以换算后作图(图 8)和列表(表 2)。原级谱相对偏差 F 以 1974 年的原级谱作为基准, 三个原级谱的比较如表 3 所示。由于四个试样体系中 K 系吸收限波长最长(元素 Cr)为 2.07 Å, 故计算 $\bar{f}$, F 时波长范围取 0.29 到 2.07 Å。1968 年和 1974 年两个原级谱相比较, 特征谱基本相同, 连续谱形状也接近相同, 但连续谱和特征谱之间的比例差别很大, F 达 40.5%。1975 年和 1974 年两个原级谱相比较, 无论连续谱或特征谱都有差别, 但不很大, F 为 22.0%。用这三个原级谱在 Fe-Ni-Cr 四个试样体系中作基本参数法计算时, 仍以 1974 年原级谱所得到的结果为基准, 将 1968 年和 1975 年原级谱所得的结果与之比较, 求出标样中各个元素含量的算术平均偏

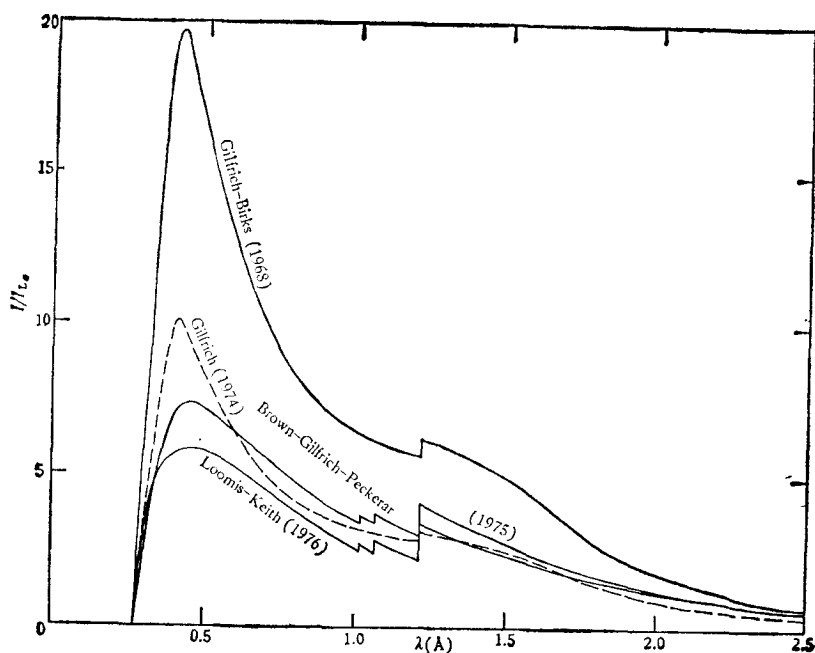


图 8 钨靶荧光 X 射线管原级谱测定值的比较 (以各自的 L_α 线强度作为 100 定标)

差 $AD \pm$ 值 (表 4). 这四种试样的 R_i 值数据均来源于文献 [14]. 从表 4 结果可见, 相对偏差较大 ($F = 40.5\%$) 的 1968 年原级谱所求得元素含量算术平均偏差 AD 也大 ($0.32-1.23\%$), 而 $F = 22.0\%$ 的 1975 年原级谱, AD 也小 ($0.03-0.21\%$). 这说明原级谱不太大的误差对基本参数法计算结果的影响较小, 一般要求原级谱测定值与真实值的相对偏差 F 不大于 20% 或更低些. 表 4 中所列本文测定谱平均偏差值仅作参考, 因本文谱是 50 kV 下测定的, 其他谱是 45 kV , 但这对 Fe-Cr-Ni 体系影响不大.

X 射线衍射劳埃法测定晶体结构中用的是连续谱. 连续谱的相对偏差直接影响劳埃衍射斑点的强度, 即劳埃斑点强度计算误差由原级谱引起的部分等于连续谱相对偏差值 F' . 衍射 X 射线管的 F' 值小于荧光 X 射线管的 F 值, 因为衍射管焦点小, 射线束由小孔光

表 1 FSW60/50 荧光 X 射线管 50 kV 下有效原级谱的连续谱数据

$\lambda(\text{\AA})$	$I_{\Delta\lambda}$	$\lambda(\text{\AA})$	$I_{\Delta\lambda}$	$\lambda(\text{\AA})$	$I_{\Delta\lambda}$	$\lambda(\text{\AA})$	$I_{\Delta\lambda}$	$\lambda(\text{\AA})$	$I_{\Delta\lambda}$
0.25	0.30	0.73	21.9	1.21	10.9	1.69	6.90	2.17	1.25
0.27	4.30	0.75	21.3	1.23	15.6	1.71	6.60	2.19	1.15
0.29	9.00	0.77	20.6	1.25	15.1	1.73	6.30	2.21	1.05
0.31	12.5	0.79	20.0	1.27	14.7	1.75	6.00	2.23	0.99
0.33	17.0	0.81	19.5	1.29	14.3	1.77	5.62	2.25	0.89
0.35	22.8	0.83	18.9	1.31	13.8	1.79	5.30	2.27	0.80
0.37	27.3	0.85	18.2	1.33	13.4	1.81	5.00	2.29	0.70
0.39	28.5	0.87	17.5	1.35	13.0	1.83	4.70	2.31	0.65
0.41	28.8	0.89	17.0	1.37	12.6	1.85	4.45	2.33	0.58
0.43	28.9	0.91	16.2	1.39	12.2	1.87	4.20	2.35	0.52
0.45	28.8	0.93	15.6	1.41	11.8	1.89	3.90	2.37	0.48
0.47	28.7	0.95	15.1	1.43	11.5	1.91	3.65	2.39	0.42
0.49	28.2	0.97	14.5	1.45	11.1	1.93	3.35	2.41	0.38
0.51	27.9	0.99	13.8	1.47	10.7	1.95	3.12	2.43	0.36
0.53	27.2	1.01	13.2	1.49	10.3	1.97	2.85	2.45	0.30
0.55	26.9	1.03	14.4	1.51	10.0	1.99	2.65	2.47	0.28
0.57	26.4	1.05	13.3	1.53	9.65	2.01	2.43	2.49	0.26
0.59	25.8	1.07	12.6	1.55	9.26	2.03	2.25	2.51	0.24
0.61	25.3	1.09	14.5	1.57	8.95	2.05	2.05	2.53	0.20
0.63	24.8	1.11	13.7	1.59	8.60	2.07	1.78	2.55	0.20
0.65	24.3	1.13	12.9	1.61	8.25	2.09	1.72	2.57	0.19
0.67	23.6	1.15	12.3	1.63	7.90	2.11	1.60	2.59	0.17
0.69	22.9	1.17	11.7	1.65	7.60	2.13	1.46		
0.71	22.5	1.19	11.3	1.67	7.30	2.15	1.35		

表 2 钨靶荧光 X 射线管原级谱特征谱线强度比较

相对强度 特征谱线($\text{\AA}$)	来源 I_s	本文测定谱	GB 测定谱 ^[3] (1968 年)	G 测定谱 ^[4] (1974 年)	BGP 测定谱 ^[5] (1975 年)	LK 测定谱 ^[6] (1976 年)
$L\gamma_3$	1.0620	1.99	0.44	0.44	1.30	0.90
$L\gamma_2$	1.0686	1.36	1.76	1.76	1.73	1.20
$L\gamma_1$	1.0986	9.23	4.70	4.69	11.4	7.90
$L\beta_{2,15}$	1.2454	24.1	30.4	30.3	28.6	21.7
$L\beta_3$	1.2627	8.30			9.35	7.09
$L\beta_1$	1.2818	48.1	68.8	68.8	62.0	47.0
$L\beta_4$	1.3016	6.66			9.35	7.09
$L\alpha_{1,2}$	1.4776	100	100	100	100	100
Ll	1.6782	2.85	2.33	2.33	3.40	3.50

表 3 钨靶特征谱所占比例及原级谱与 1974 年 G 谱比较的相对偏差

	本文谱	GB 谱	G 谱	BGP 谱	LK 谱
原级谱强度总和 (0.29—2.07 $\text{\AA}$)	551	864	554	560	473
原级谱中特征谱线强度总和	203	227	227	227	196
特征谱占原级谱强度的比例	36.8%	26.3%	41.0%	40.1%	41.5%
与 1974 年 G 测定谱比较的相对偏差 F	24.8%	40.5%	—	22.0%	33.0%

表 4 使用不同原级谱对 Fe-Ni-Cr 试样体系基本参数法结果的影响

平均偏差 体系及元素 $AD \pm$	Fe-Ni		Fe-Cr		Ni-Cr		Fe-Ni-Cr		
	Fe	Ni	Fe	Cr	Ni	Cr	Fe	Ni	Cr
原级谱									
GB 测定谱(1968 年)	0.39%	0.95%	0.53%	0.32%	1.23%	0.36%	0.23%	0.86%	0.44%
BGP 测定谱(1975 年)	0.08%	0.03%	0.03%	0.13%	0.03%	0.21%	0.06%	0.04%	0.18%
LK 测定谱(1976 年)	0.07%	0.25%	0.25%	0.14%	0.30%	0.24%	0.26%	0.21%	0.21%
本文测定谱	0.09%	0.28%	0.12%	0.05%	0.27%	0.01%	0.08%	0.19%	0.05%
G 测定谱(1974 年)	0.12%	0.14%	0.42%	0.53%	0.68%	0.66%	0.93%	0.66%	0.87%

注: 前四个测定谱分析结果的算术平均偏差都是以 1974 年 G 测定谱所得结果为基准作比较求得的, 而最后一行 G 测定谱的算术平均偏差是基本参数法结果与化学分析值比较的结果。

阑限制, α, β 固定 ($\alpha = \beta = 6^\circ$), 且不计特征谱线后相对偏差都相应缩小。

五、讨 论

X 射线衍射和荧光分析用到原级谱数据时要的是相对强度, 故本文未涉及原级谱强度的绝对测定问题。原级谱强度相对测定的误差主要来源于吸收系数 μ_m 、衍射效率 D 和仪器参数 (如 t_3, t_4, t_5, t_6 等) 的误差以及荧光 X 射线管实际有效原级谱与测定原级谱之间的差别。仪器参数 t 值若随仪器附有说明或可解剖直接测量时可得到很精确的数据。多取数个 β 角下测定原级谱取平均可得到较好的有效原级谱数据。所以原级谱主要误差来源是 μ_m, D 值误差。

质量吸收系数 μ_m 这一 X 射线分析的基本参数虽已有多种数据表(如文献[11],[12],[15],[16]等)可利用,但这些表数据的平均偏差达 5%。因此利用不同的 μ_m 表数据代入校正公式时会使原级谱的相对偏差达 10% 或更大些。这是原级谱的各种测定和校正方法都要遇到的主要问题。本文衍射效率 D 的计算是按简化情况来考虑的,未计及晶体完整程度的差别等因素,且 a 的测定数据也有误差。计算表明,若 a 值误差达最大(30%)时,原级谱相对偏差 F 值为 8.7%。综上所述,本文原级谱测定方法的相对偏差约 20%,对衍射管连续谱则要小些,故这已可满足一般分析的需要。

参 考 文 献

- [1] 郭常霖、周敬、叶恒强、郭可信, *J. Appl. Cryst.* 待发表.
- [2] J. W. Criss, L. S. Birks and J. V. Gilfrich, *Anal. Chem.*, **40**(1968), 1080; **50**(1978), 33.
- [3] J. V. Gilfrich and L. S. Birks, *Anal. Chem.*, **40**(1968), 1077.
- [4] J. V. Gilfrich, "Handbook of Spectroscopy", Vol. I, (Editor: J. W. Robinson), (1974), p. 232.
- [5] D. B. Brown, J. V. Gilfrich and M. C. Peckerar, *J. Appl. Phys.*, **46**(1975), 4537.
- [6] T. C. Loomis and H. D. Keith, *X-ray Spectro.*, **29**(1976), 104.
- [7] 郭常霖,物理学报, **29**(1980), 35.
- [8] L. S. Birks and R. T. Seal, *J. Appl. Phys.*, **28**(1957), 541.
- [9] 张龙生、郭常霖、黄月鸿,物理, **10**(1981), 38.
- [10] T. C. Loomis and H. D. Keith, *Appl. Spect.*, **29**(1975), 316.
- [11] W. J. Veigele, "Handbook of Spectroscopy", Vol. I, (Editor: J. W. Robinson), (1974), p. 155.
- [12] K. Lonsdale *et al.*, (Editors), "International Tables for X-ray Crystallography", Vol. III, p. 157.
- [13] T. Shiraiwa and N. Fijino, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**(1967), 2289.
- [14] S. D. Rasberry and K. F. J. Heinrich, *Anal. Chem.*, **46**(1974), 81.
- [15] R. Jenkins and J. L. de Vries, "Worked Examples in X-ray Analysis", (1978).
- [16] H. A. Liebhafsky *et al.*, "X-ray, Electrons, and Analytical Chemistry", (1972).

QUANTITATIVE DETERMINATION OF INTENSITY DISTRIBUTION OF PRIMARY X-RAY SPECTRUM

GUO CHANG-LIN JI ANG TAO GUANG-YI

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this paper, a method for quantitative determination of spectral distributions of primary radiation from X-ray tubes for diffraction and X-ray fluorescent spectral analysis is presented. The instrument used for this purpose is a diffractometer with a proportional-scintillation counter and a LiF analyzing crystal. The intensity distributions of primary X-ray spectrum obtained using a LiF analyzer are determined. 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. For the fluorescent X-ray tubes, several spectral distributions of different directions of primary X-ray beam must be determined and then the mean values of these data are calculated in order to obtain the effective spectral distributions. The errors of the spectral distribution data and its influence on the practical applications such as the fundamental parameter method are discussed.