

饱和曲线法的初步探讨

曹利国 陈 岩 敖 奇 李惠娟

(成都地质学院)

在能量色散X射线荧光分析中,用实验方法直接测定样品的吸收系数,进行基体效应的校正是一类行之有效的办法。但以往都是根据某一特定能量的射线穿过样品时的吸收过程来测定吸收系数。本文利用样品中特征谱线强度随厚度变化的规律(饱和曲线)在中间层厚度下计算吸收系数。较直接地反映了样品特性。这不但对吸收效应的校正有效,而且在一定条件下对增强效应也有校正作用。

文章着重讨论了综合灵敏度因子 KI_0 的实际意义。并提出用实验方法测定 KI_0 和吸收系数 μ 从而进行“准绝对测量”的想法。

文章最后列举了不同情况下进行校正的实验结果,以证明方法的正确性。

关键词: 能量色散X射线荧光分析 饱和曲线法 综合灵敏度因子 KI_0 准绝对测量

一、基本原理

1、问题的提出

在能量色散X射线荧光分析中,常用各种方法来测定样品的吸收系数,从而进行基体效应校正^[1-4]。但是这些方法的依据都是某一特定能量的射线穿过样品时的吸收过程。因而只对吸收效应有效。

由X射线荧光强度的基本公式^[5]可以看出:特征X射线强度随厚度的变化(饱和曲线)正好反映了样品对待测X射线的吸收情况。当存在增强效应时,在同一厚度下强度增大。这可以看作吸收系数减小的效果(负吸收概念)。这一物理过程也将表现在特征谱线强度随厚度的变化过程中。因而根据饱和曲线计算样品的吸收系数,从而进行基体效应校正,不但对吸收效应有效,而且对增强效应也应该有效。

2、饱和曲线的讨论

根据X射线荧光强度的基本公式:

$$I_K = \frac{KI_0 \cdot W_K}{\mu} (1 - e^{-\mu M}) \quad (1)$$

式中, I_K 为待测元素的特征X射线强度; I_0 为激发源一次射线强度; K 为与待测元素物理性质和测量装置有关的常数; W_K 为样品中待测元素含量。 M 为试样的质量厚度(g/cm^2); μ 为样品的“联合质量吸收系数”(cm^2/g), $\mu = (\mu_o/\sin\phi) + (\mu_K/\sin\psi)$; μ_o 、 μ_K 为样品对激发源一次射线和待测元素特征X射线的质量吸收系数; ϕ 、 ψ 为激发源一次射线的入射角和特征X射线的出射角。

(1)式也可以写作:

$$I_K/I_\infty = 1 - e^{-\mu M} \quad (2)$$

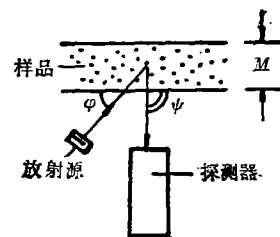


图1 几何布置

式中, $I_{\infty} = KI_0 \cdot W_K / \mu$ 。

由此可以看出: 不论根据特征谱线强度 I_K 随厚度 M 的变化, 或者用饱和强度 I_{∞} 归一以后, I_K/I_{∞} 随厚度 M 的变化都可以计算质量吸收系数 μ 。

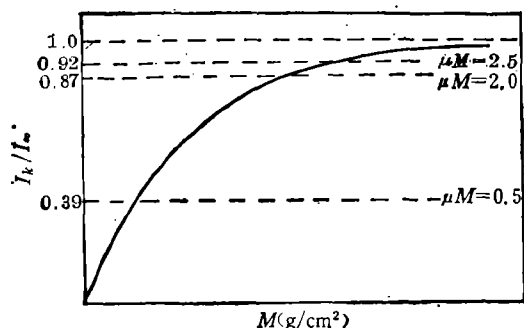


图2 归一化饱和曲线

和同一待测元素来说, KI_0 为一常数。式中只有两个未知数: μ 和 W_K 。因而只需要将同一样品制作两个不同质量厚度 M_1 和 M_2 ($M_2 > M_1$) 的试样。分别测定特征谱线强度 I_{K1} 和 I_{K2} 。代入(1)式, 联立求解:

$$\begin{cases} I_{K1} = \frac{KI_0 \cdot M_K}{\mu} (1 - e^{-\mu M_1}) \end{cases} \quad (3)$$

$$\begin{cases} I_{K2} = \frac{KI_0 \cdot W_K}{\mu} (1 - e^{-\mu M_2}) \end{cases} \quad (4)$$

对于这一超越方程组, 在 M_1, M_2 为任意值时, 不便直接求解。将(3)式与(4)式相除, 化简, 并取判别式:

$$i = (I_{K2} - I_{K1}) - (I_{K2} \cdot e^{-\mu M_1} - I_{K1} \cdot e^{-\mu M_2}) \quad (5)$$

若假定 μ^* 为上方程组的解。给定任意 μ 值。

当	$\mu < \mu^*$	则	$i < 0$
	$\mu = \mu^*$		$i = 0$
	$\mu > \mu^*$		$i > 0$

于是给定一组 I_{K1}, I_{K2}, M_1, M_2 和初值 $\mu = 1$, 在计算机上用逼近法求解 μ^* 。程序框图如图3。由此, 得到各样品的吸收系数 μ 和待测元素含量 W_K 。

在实际工作中, 不一定有较好的计算工具, 这可以取 $M_2 \rightarrow \infty$ (M_1 必须在中间层范围内) 于是:

$$I_{K2} = KI_0 \cdot W_K / \mu = I_{\infty} \quad (4')$$

代入(3)式, 化简得:

$$\mu = \frac{1}{M_1} \cdot \ln \left(\frac{I_{K1}}{I_{\infty}} - 1 \right) \quad (6)$$

计算 μ 并代入(4')计算 W_K 。或者也可以用量板法求取 μ^* 的近似值: 制作同一样品的两种不同厚度试样 M 和 M_{∞} , 分别测定其特征谱线强度 I_K 和 I_{∞} 。用 I_{∞} 归一得到 I_K/I_{∞} , 并在事先绘制好的以 μ 为参量的 $I_K/I_{\infty} \sim M$ 量板上读取 μ^* 的近似值。

二、试样的制备方法和厚度测量

对于特征谱线能量较大的元素，中间层试样的制备方法比较简单。例如，对于金属元素锡($E_{KSn}=25.27\text{keV}$)，由于基体成份的差异，吸收系数一般在 $5-7\text{cm}^2/\text{g}$ 变化。若取 $\mu \cdot M$ 为 $1-2$ ，则试样的测量厚度为 $0.15-0.4\text{g}/\text{cm}^2$ 。若样杯截面积为 20cm^2 ，可粗称 $3-8\text{g}$ 样品放在样杯中手工铺平。并用带环形高度刻度的圆柱状压块压平、压实。再用精度为 10^{-4}g 的天平称取总质量，扣除样杯质量后，即可计算试样的质量厚度 M 。

对于特征谱线能量较小的元素（轻元素或重元素的 L 系谱线）制作比较困难。主要因为吸收系数较大而要求厚度 M 较小，故不容易制作均匀。例如铜($E_{KCu}=8.047\text{keV}$)，由于样品中物质成分不同，吸收系数常在 $80-100\text{cm}^2/\text{g}$ 。若取 $\mu \cdot M$ 为 $1-2$ ，则试样厚度为 $0.01-0.025\text{g}/\text{cm}^2$ 。这需要将 $0.2-0.5\text{g}$ 样粉平铺在样杯底面 20cm^2 范围内。用手工方法很难办到，为此，可以使用沉淀法或抽滤法制样。

1. 沉淀法 85ml无水酒精加15ml乙醚，再加0.1g 5%火棉胶溶液。在磨瓶口中摇匀备用。

取研磨至200孔目的样粉少许，在小试管中与5ml火棉胶酒精乙醚溶液混合，用搅棒搅动，成悬浊液。迅速倒入水平平台上的底部为 $4-10\mu\text{m}$ 蒸铝有机膜的浅样杯中。令其缓慢沉淀。待酒精、乙醚挥发后，少量火棉胶将样粉均匀粘在样杯底上。

测量完毕后，用模板切下中间部分试样，用精度为 10^{-5} 的天平称取其总重量。再用水洗去样粉，酒精脱水，红外灯下低温干燥后，称取有机膜质量。根据样粉净质量和模板面积计算试样质量厚度。

2. 抽滤法 在100ml蒸馏水中加入1mg分析纯淀粉。在水浴中加热到 100°C 。自然冷却备用。

在试管中放入一定量的研磨至200孔目的样粉，连同搅棒在 $105-110^\circ\text{C}$ 下烘两小时。在干燥缸中冷却至室温。用精度为 10^{-5} 的天平称取总质量。加入10ml稀淀粉溶液，搅匀，成悬浊液。迅速倒入聚四氟乙稀抽滤漏斗中。漏斗底部为微孔玻璃，其上平铺微孔滤膜。缓慢抽

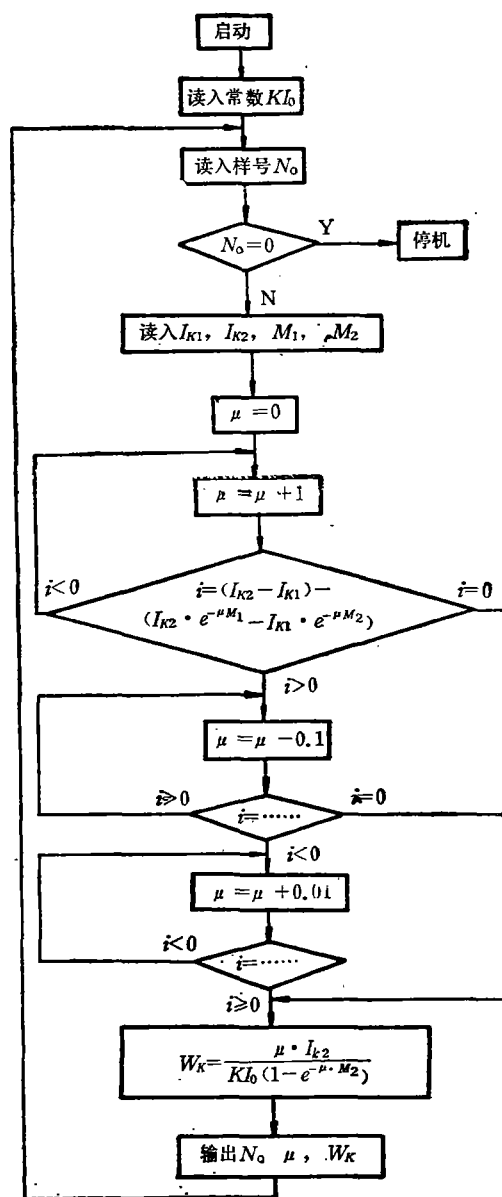


图3 程序框图

滤, 样粉即平铺在微孔滤膜上。

将试管、搅棒及残留的样粉在105—110°C下烘两小时(试管口朝斜上方), 在干燥缸中冷却至室温。然后称取其质量, 与总质量之差即为微孔滤膜上的样粉量。准确测量聚四氟乙烯漏斗截面积。计算试样质量厚度。

由于聚四氟乙烯的水不浸润性, 漏斗壁上几乎不粘样粉和溶液。

无论用沉淀法或抽滤法制备中间层试样, 其厚度可以准确测量, 但不容易准确控制。因为在试管中加入的样粉并不能完全转移到试样上去。残留部分的量与矿石的物理性质和操作人员的技巧有关。只能根据经验估计取样量。

三、特征谱线强度的测量

测量装置与图1所示的几何布置基本相同。使用环状源可以使入射角 ϕ 和出射角 ψ 更接近于90°。

为了排除谱峰重叠对强度计算准确度的影响, 本文中所用数据都是用Si(Li)半导体探测器测量, 用SCORPIO-3000多道谱仪记录和“AXIL”X射线谱分析程序求取谱峰净峰面积。在计算过程中, 除了仔细选择和测定有关能量刻度、分辨率刻度、吸收系数、本底函数等参数外, 对地质样品中元素成分也作了必要的考虑和修正, 从而使测量数据比较可靠。

四、常数 KI_0 的意义及其测量方法

综合灵敏度因子 KI_0 取决于待测元素的物理性质、探测器的探测效率、几何布置及激发源的能量分布和强度。所以在同一条件下测定某一特定元素的含量时, KI_0 应保持不变。因而可以用 KI_0 来衡量方法的适用性。也就是说在基体变化范围内和待测元素含量变化范围内测定 KI_0 的数值。若 KI_0 保持恒定或在允许误差范围内变化, 则方法是有效的。其变化幅度就标志着引入误差的大小。

根据公式(1)

$$KI_0 = \mu I_K / W_K \cdot (1 - e^{-\mu M}) \quad (7)$$

选取一组待测元素含量已知的样品。其中, 待测元素含量和基体成分应包括工作范围内的一般值和极限值。将测得的特征谱线强度 I_K 和相应的质量厚度 M 、质量吸收系数 μ 代入(7)式。计算综合灵敏度因子 KI_0 。

由公式(7)可以看出: KI_0 与 W_K 在公式中位置是可以互换的。因而可以用前述程序进行计算。根据 KI_0 数据的稳定与否判定方法的有效性。在允许误差范围内, 取平均值作为公式中的常数。

综合灵敏度因子 KI_0 可以用绝对测量方法(或称基本参数法)进行计算^[6]。但是由于各个基本参数数据的不准确性, 给计算结果引入很大的误差。用上述方法求取综合灵敏度因子 KI_0 和样品吸收系数 μ , 实际上是用实验方法求取这些基本参数在这一特定装置、特定元素下的综合效应。因而可以看作是一种“准绝对测量方法”。在测定样品的吸收系数 μ 之后, 可以直接根据特征谱线强度用前述方法和程序进行含量计算。

五、校正效果

用饱和曲线法对几种地质样品进行基体效应校正试验。地质样品成分复杂, 并且变化幅

度大。可能比合金和氧化物样品具有较大的难度。

1、当样品中不存在增强元素或增强效应可以忽略时，由于基本公式中考虑了吸收过程对射线强度的影响，因而用饱和曲线法测得的吸收系数对基体效应进行校正，理论与实际情况是一致的。应该具有较广泛的适用性。

(1)选用一种山西某铜矿矿石标样，其主要成分为： $W_{Ca}=9.96\%$ 、 $W_{Fe}=8.08\%$ 、 $W_{Cu}=2.32\%$ ，制作质量厚度由 $0.000459\text{g}/\text{cm}^2$ 至 $0.05161\text{g}/\text{cm}^2$ 的试样共十个。实测其饱和曲线如图4所示。对于不同元素的特征X射线，由于 KI_0 、 W_K 和 μ_K 各不相同，曲线具有明显的差异。由于是选用经仔细研磨、混匀的同一标样，在很大程度上避免了取样误差、粒度效应和含量分析误差的影响。因而曲线比较光滑，数据比较可靠。在中间层范围内计算 KI_0 ，结果如表1所示。

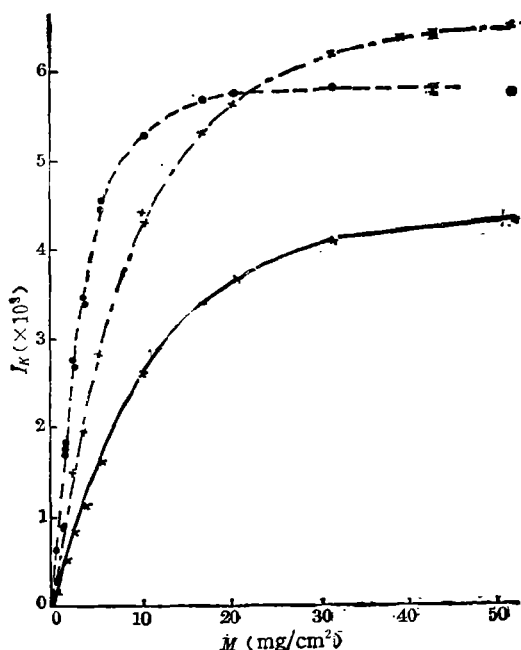


图4 CaK_α 、 FeK_α 和 CuK_α 的饱和曲线
· I_{Ca} + I_{Fe} × I_{Cu}

对于 CaK_α 线，由于 ^{238}Pu 对钙K系谱线的激发效率低，特征谱线强度较小，统计误差较大。但综合灵敏度因子 KI_0 的相对标准误差仍然小于 $\pm 8\%$ ；对于 FeK_α 线和 CuK_α 线， KI_0 的相对标准误差都小于 $\pm 2\%$ 。在实际工作中，我们注意到试样厚度必须均匀，测量必须准确。同时两个计算点之间 $\mu \cdot M$ 要有足够大的差别。不然由于误差的叠加会使 μ 值计算不准确。

(2)对于山西某铜矿不同矿区的矿石，直接根据其在饱和厚度下的特征X射线强度或用平衡滤片测得的计数率差值计算样品中的铜含量时，由于样品基质(主要是铁含量)不同，因而具有不同的换算系数，即工作曲线斜率不同。在该铜矿的大量样品中，选取了两组约20个样品，用饱和曲线法进行基体效应校正。其中601钴孔(ZK 601)见矿长度约12m。取样部位除矿石外，包括表外矿和围

表1 铜矿石中间层范围内 KI_0 计算结果

CaK_α			FeK_α			CuK_α		
$\mu \cdot M$ 范围	$\mu(\text{cm}^2/\text{g})$	KI_0	$\mu \cdot M$ 范围	$\mu(\text{cm}^2/\text{g})$	KI_0	$\mu \cdot M$ 范围	$\mu(\text{cm}^2/\text{g})$	KI_0
0.365 2.75	278	15.3	0.54 3.47	113.2	87.2	0.452 2.68	86.9	162.5
	243	14.6		112.3	86.8		85.1	161.4
	256	15.5		113.1	87.6		82.2	160.8
	279	16.0		109.2	85.6		85.4	161.7
	258	15.3		109.7	84.5		87.5	165.6
	254	14.0						
平均	261.3	15.12	平均	111.5	86.34	平均	85.42	162.40

岩,共约20m。矿石中铁含量甚高。302穿脉(CM302)是在开采坑道中采集的样品。矿体假厚度约6m。包括表外矿和围岩采样总长度约11m。样品中铜含量变化较均匀,而铁含量偏低。

对于这些基体成分用肉眼不能准确鉴别的样品和对大量样品进行分析时,由于其工作曲线的斜率不同,不便计算(图5a)。由于铜矿石中基体效应主要是铁元素的吸收作用,因而用饱和曲线法可以取得较好的结果。不同类型的矿石(从X射线谱看主要是钙、铁含量不同)用前一实例测得的 $KI_0(\text{Cu})$ (162.40)计算,其铜含量的误差一般在 $\pm 10\%$ 以内(图5b)。即不同矿区,不同基质成分的样品可以用同一常数 KI_0 进行计算,并取得了较好的结果。

2、对于增强效应的探讨。

一般认为:增强效应引入的误差比吸收效应要小得多。所以常常忽略不计。但是在某些情况下,尤其是在待测元素含量较低、需要准确测量而增强元素含量很高时,也会引入较大的误差。广西锡矿中,锡含量一般在 10^{-4} — 10^{-2} 量级。而增强元素钨含量变化很大。在部分样品中高达4%,使增强效应不能忽略。

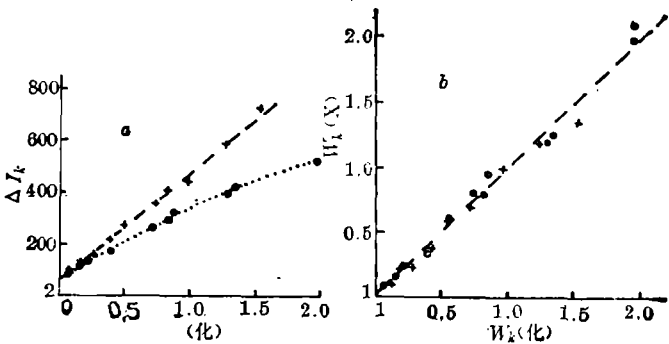


图5 不同基体对 ΔI_K 的影响和校正效果
· ZK601 + CM302

增强效应可以用“负吸收”概念来解释。即特征谱线强度随厚度的增加由于增强效应的影响而较快。类似于吸收系数减小的特征。在基本公式中联合质量吸收系数 μ 将附加一项数值为负的 μ' :

$$\mu = (\mu_0/\sin\varphi) + (\mu/\sin\psi) + \mu' \tag{8}$$

这种吸收系数的变化,用任何射线源某一能量的X射线穿过样品时测定吸收系数的方法是不能反映的。而饱和曲线却正好反映了强度随厚度变化的过程。因而用饱和曲线法测定的吸收系数应该包含增强效应引入的负吸收。

表2 钨含量对 $KI_0(\text{Sn})$ 的影响

$W_{Ba}\%$	$KI_0(\text{Sn})$	平均	误差
0.0	99.6; 103.4; 104.1; 101.0	102.0	0
1.21	102.9; 100.5	101.7	- 0.3
2.40	104.6; 107.1	105.8	+ 3.7
5.11	104.1; 102.7	103.4	+ 1.4
7.10	102.1; 103.5	102.8	+ 0.8
8.85	104.5; 106.2	105.1	+ 3.3
12.50	101.9; 110.5; 103.4	106.9	+ 4.8
17.52	130.5; 126.8; 131.0	130.1	+ 27.8
25.1	152.3; 146.8	149.6	+ 46.7

模拟广西锡矿的成分。以二氧化硅为基质与二氧化锡、硫酸钨配制不同比例的样品,研究钨对锡的增强作用(表2)。当样品中不存在增强效应时($W_{Ba}\% = 0$), $KI_0(\text{Sn}) = 102.0$;当钨含量在15%以上时, $KI_0(\text{Sn})$ 明显增强。说明在这种情况下将引入很大的误差。但钨含量在8%以下时, $KI_0(\text{Sn})$ 与钨含量为0时的误差不超过 $\pm 5\%$,即在测量误差量级。正如在讨论综合灵敏度因子 KI_0 的意义时提到: KI_0 可以用来衡量方法的适用性。若 KI_0 保持恒定则表明这一方法是有效的,而其数值的变化幅度则表示这一方法引入误

(下转第31页)

参 考 文 献

- [1] 张桂林等, 核技术, 12, 1 (1986)。
- [2] U. Gonser ed., Applications of Mössbauer spectroscopy, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1981,
- [3] G. Longworth and R. Jain, *J. Phys. F: Metal Phys.*, 8, 351 (1978).
- [4] S. J. Campbell and P. E. Clark, *ibid*, 4, 1073 (1974).
- [5] 陈国梁, 半导体学报, 6, 627 (1985)。
- [6] R. J. Th. Limdgreen et al., *Nucl. Instr. Meth.*, 209/210, (1983). *Radia. Eff.*, 71, 289 (1983).
- [7] T. Shigematsu et al., *Hyp. Int.*, 15/16, 383 (1983).
- [8] S. J. Campbell et al., *J. Phys. F: Metal Phys.*, 2, 1114 (1972).
- [9] I. Vineze and I. A. Campbell, *ibid*, 3, (1973)。

(1986年4月29日收到)

(上接第12页)

差的范围。由表2所列数据看,当钨含量低于8%时,饱和曲线法对增强效应的校正是有效的。但也应该注意到 KI 值的误差(与 $W_{Ba}=0$ 对比)普遍为正值,说明增强效应并没有完全消除。

六、结 语

通过理论分析和对各种类型样品的测试,证明用饱和曲线法测定吸收系数并用以进行基体效应的校正具有较广泛的适用性。尤其是在只存在吸收效应时,由于基本理论依据和实际情况的一致性,使之在各种情况下都具有较好的效果。

用负吸收概念来研究增强效应,在一定范围内是有效的。当增强元素含量较高时,引入很大的误差。这可能是“负吸收”双曲线模型对增强过程的近似性引起的。因而要可靠、准确地解决增强效应的校正问题,还有待于从增强效应的基本理论和数学表达式方面进一步深入研究。

饱和曲线法的测量精确度,在很大程度上取决于制样的均匀性和厚度测量的准确性。对于高能量特征X射线和低吸收系数样品比较容易解决。但在吸收系数较大时,要求试样厚度在 $0.1\text{g}/\text{cm}^2$ 以下。用手工方法制样其均匀程度很难保证。对于 $30\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下的样品,虽然可以用抽滤法得到较均匀的试样,但厚度的准确测量又比较麻烦。因而制样方法有待进一步完善。

参 考 文 献

- [1] 杨乐山和吴传智, 分析化学, 2, (1974)。
- [2] R. D. Gianque, *Anal. Chem.*, 45, 4, 671 (1973).
- [3] 周蓉生等, 成都地质学院学报, 1, (1983)。
- [4] 周蓉生等, 同上, 4, (1983)。
- [5] 张家骅等, 放射性同位素X射线荧光分析, 第一版, 原子能出版社, 1981年。
- [6] E. P. 伯廷著, 李瑞城等译, X射线光谱分析的原理和应用, 第一版, 北京国防工业出版社, 1983年。

(1985年12月2日收到)

General review on some aspects of food irradiation

Shanghai Study Group of Food Irradiation

Keywords: food irradiation absorbed dose radiation preservation mechanism
health standard radiation technology

The preliminary study on method of saturated curve

Cao Liguo Chen Yan Ao Qi Li Huijuan
(Chengdu College of Geology)

It is an available method to determine directly the absorption coefficient of sample with the matrix effect correction. In this paper the absorption coefficient is calculated using the relation of the characteristic X-ray intensity with the thickness of samples (saturated curve). The method explains directly the feature of the sample and the correction of the enhanced effect in certain condition. The method is not as same as the usual one in which the determination of the absorption coefficient of sample is based on the procedure of absorption of X-ray penetrating sample.

The sensitivity factor KI_0 is discussed. The idea of determinating KI_0 by experiment and quasi-absoluted measurement of absorption coefficient μ are proposed. The experimental results with correction in different condition are shown in the paper.

Keywords: EDXRF method of saturated curve sensitivity factor KI_0
quasi-absoluted measurement

**Design of chopping circuit for nanosecond pulse ion
source used in Van de Graaff Generator**

Xiao Jingcheng Yuan Qiqing
(Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University)

Sun Jihua
(Meteorology College of Chengdu)

A chopping circuit of nanosecond pulse ion source with 2×10^6 Hz repetition rate for Van de Graaff Generator is described. Calculation of electrical parameter and construction as well as methods of adjustment are discussed.

Keywords: nanosecond pulse ion source chopping circuit elliptic sweep