



(21)申请号 201610121518.X

(22)申请日 2016.03.03

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105938112 A

(43)申请公布日 2016.09.14

(30)优先权数据
14/636,938 2015.03.03 US

(73)专利权人 马尔文帕纳科公司
地址 荷兰阿尔默洛

(72)发明人 瓦尔瑟如斯·凡丹霍根霍夫
查拉兰波斯·扎尔卡达斯

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262
代理人 胡秋玲 郑霞

(51)Int.Cl.

G01N 23/207(2006.01)

(56)对比文件

CN 1864062 A, 2006.11.15
US 2009210366 A1, 2009.08.20
CN 102128845 A, 2011.07.20
EP 1962234 A1, 2008.08.27
US 3855470 A, 1974.12.17
CN 103649679 A, 2014.03.19
US 7300900 B2, 2007.11.27
CN 101489925 A, 2009.07.22
US 9448191 B2, 2016.09.20

审查员 唐海银

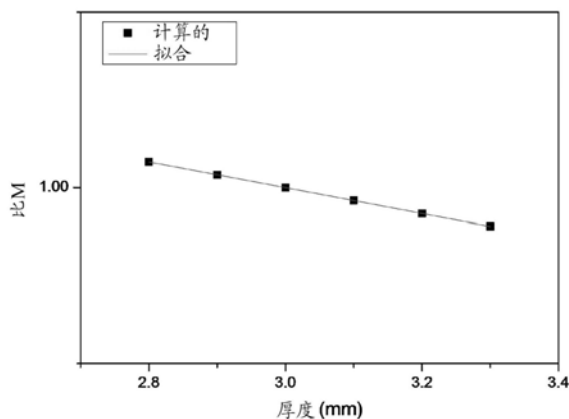
权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54)发明名称

定量X射线分析-比率校正

(57)摘要

本申请涉及定量X射线分析-比率校正。X射线分析的方法在透射中测量X射线衍射。为了执行定量测量,稍微远离衍射峰值进行背景测量,且所测量的强度的比用于校正样本成分中的变化。



1. 一种X射线分析的方法,包括:

通过在与样本的表面成入射角 ψ_1 的条件下将处于能量E的X射线从X射线源引导到所述样本并使用处于与所述样本的所述表面成出射角 ψ_2 的X射线检测器测量处于所述能量E的衍射X射线的衍射强度 $I_d(\theta_d)$ 来在透射中进行X射线衍射测量,在所述入射角和所述出射角之间的差 $2\theta_d$ 相应于预先确定的组分的X射线衍射峰值;以及

通过测量在所述能量E处的X射线的背景强度 $I_d(\theta_{bg})$ 来进行X射线的校正测量,在所述入射角和所述出射角之间的差 $2\theta_{bg}$ 与相应于所述X射线衍射峰值的所述差 $2\theta_d$ 偏离 0.2 到 5° ,其中进行X射线的校正测量的步骤使用处于与在进行X射线衍射测量的步骤中使用的角相同的入射角 ψ_1 被引导到所述样本上的入射X射线,并测量在与所述样本的表面成出射角 ψ_3 的X射线的所述背景强度,其中 $\psi_3 = \psi_2 \pm \Delta\psi$ 和 $\Delta\psi$ 在 0.2 到 5° 的范围内;以及

根据所述衍射强度和所述背景强度的强度比计算所述预先确定的组分的量,其中计算所述预先确定的组分的量包括使用在所述强度比和计算出的 $W = \frac{w_{fl}}{1 - w_{fl}}$ 之间的线性关系,其中 w_{fl} 是感兴趣的组分的重量分数。

2. 如权利要求1所述的方法,其中计算所述预先确定的组分的量包括从将所述强度比链接到所述预先确定的组分的量的校准曲线得到所述预先确定的组分的量。

3. 如权利要求1或2所述的方法,其中所述预先确定的组分是游离石灰。

4. 一种X射线分析的方法,包括:

通过对多个样本执行根据权利要求1所述的方法来得到使强度比与预先确定的组分的浓度相关的校准曲线,所述多个样本中的每个样本具有已知浓度的所述预先确定的组分;以及

通过对未知样本执行根据权利要求1所述的方法来测量在所述未知样本中的预先确定的组分的量。

5. 如权利要求4所述的方法,还包括根据具有已知浓度的所述预先确定的组分的所述多个样本的浓度使直线拟合到所述强度比。

6. 一种X射线装置,包括:

样本台,其用于支承实质上水平延伸的样本;

X射线源,其定位成将X射线引导到所述样本台;

X射线检测器,其位于所述样本台的另一侧上,用于测量在透射几何结构中衍射的X射线的X射线强度;以及

控制器;

其中所述控制器布置成使所述X射线装置对安装在所述样本台上的样本执行根据任一前述权利要求所述的方法。

7. 如权利要求6所述的X射线装置,还包括定位于所述样本台的与X射线源相同的一侧上的用于进行所述样本的X射线荧光测量的另一X射线检测器。

定量X射线分析-比率校正

技术领域

[0001] 本发明涉及定量X射线分析的方法和用于实现该方法的装置。

[0002] 发明背景

[0003] 使用X射线的材料分析在很多应用和工业中提供准确的数据。X射线荧光测量允许对样本的元素成分的确定。然而在一些应用中,这不是足够的,且存在不仅确定元素成分而且确定结构参数(例如样本的晶相)的需要,以及X射线衍射在这些情况中被使用。

[0004] 一般,在反射模式中执行高分辨率X射线衍射测量,其中X射线的进入的光束入射在样本的第一表面上,且从样本的相同表面以衍射角 2θ 衍射的X射线被检测器检测到。

[0005] 在一些应用中,能够在透射模式中进行X射线衍射测量是有用的,其中X射线入射在样本的第一表面上并在从第一表面穿过样本到达相对的第二表面之后以衍射角 2θ 衍射,且被测量。

[0006] 在这个透射几何结构中进行测量的问题是,样本本身可吸收X射线。因此,难以执行衍射的X射线的准确定量分析来确定样本的任何给定相的量,因为在样本中的X射线的吸收通常不是已知的。

[0007] 因此存在对定量地实现对X射线衍射的基体和厚度校正的方法的需要。

[0008] 直接穿过介质的电磁波的吸收可由比尔-朗伯定律表征:

[0009] $I = I_0 e^{-\mu \rho d}$

[0010] 其中 I_0 是原始强度, I 是在穿过材料之后的强度, μ 是材料的质量衰减系数, ρ 是材料密度以及 d 是材料厚度(即在材料中的射线路径长度)。

[0011] 由于很多原因,在定量X射线测量中的吸收的影响的计算比这个简单的公式建议的更难做出。

[0012] 在X射线直接穿过样本而没有偏差的简单比尔-朗伯情况下,可能只通过单个值(乘积 $\mu \rho d$ 的值)表征吸收对所测量的X射线强度的影响。这在感兴趣的X射线是衍射X射线或以其他方式改变方向的场合是不可能的,准确地表征吸收需要两个参数:乘积 $\mu \rho d$ 以及质量吸收系数 μ 。

[0013] 在这个方面中,一些样本对厚度有约束。对于压紧的粉末样本,导致强到足以被处理和测量的样本的样本的适当厚度将是至少2mm,优选地为3mm。然而,在这些厚度处,对于很多应用所需的一般X射线能量,在样本的厚度中的X射线的吸收高于50%。这意味着吸收的影响大,且离简单的比尔-朗伯定律的任何偏差相当大。大吸收意味着在所测量的强度和样本的特定组分的浓度之间的关系不是简单的。

[0014] 另一问题是吸收是样本的成分的函数。在样本中的各种组分的浓度中的小变化可引起在吸收中的明显变化。这对于设计成测量样本中的给定组分的量的定量X射线分析是个问题,因为该组分的量是未知的,但将影响吸收。

[0015] 当测量压紧的粉末样本时的又一问题是,厚度 d 通常不是确切地已知的。通常,在工业环境中,期望的是制造压紧的粉末样本并接着尽可能快地对它进行测量。在执行X射线测量之前必须进行质量厚度的准确测量通常是不合乎需要的。

[0016] 可参考图1看到这些考虑因素,图1根据混合有关于各种粘合剂百分比为0%、10%、20%和30%的蜡粘合剂的标准水泥熟料材料(波特兰水泥熟料)的三个样本的样本厚度示出游离石灰的理论上计算的衍射强度。注意,尽管有较高厚度的样本包含更多的衍射材料(两倍厚度的样本具有两倍数量的游离石灰)的事实,衍射强度实际上更小。大约3mm的现实样本厚度在高度非线性状态中,其中在所测量的强度和样本中的游离石灰的量之间没有简单的关系。

[0017] 此外,如图2所示,衍射强度也取决于确切的成分。图2示出三个不同的样本的三个曲线,每个样本由波特兰水泥熟料制成。尽管在样本之间有一般相似性,衍射强度仍然一个样本与另一样本之间不同,说明吸收的影响是一个样本与另一样本之间的不同的确切成分的函数。在大约3mm的厚度处,在衍射强度中的大约8%的差异被看到。这也使根据衍射测量计算游离石灰浓度的定量度量变得很难。

[0018] 可变成成分对定量测量的影响被称为基体校正,因为它取决于所测量的样本的成分,即基体。通常难以计算基体校正。因此存在对避免这个困难的测量方法的需要。

[0019] 发明概述

[0020] 根据本发明,提供了X射线分析的方法,其包括:通过在对样本的表面的入射角 ψ_1 下将处于能量E的X射线从X射线源引导到样本并使用在与样本的表面成出射角 ψ_2 处的X射线探测器测量在能量E处的衍射X射线的衍射强度 $I_d(\theta_d)$ 来在透射中进行X射线衍射测量,在入射角和出射角之间的差 $2\theta_d$ 相应于预先确定的组分的X射线衍射峰值;以及

[0021] 通过测量在能量E处的X射线的背景强度 $I_d(\theta_{bg})$ 来进行X射线的校正测量,在入射角和出射角之间的差 $2\theta_{bg}$ 从相应于X射线衍射峰值的差 $2\theta_d$ 偏离 0.2 到 5° ;以及

[0022] 根据衍射强度和背景强度的强度比计算预先确定的组分的量。

[0023] 通过以这种方式执行测量,可能抵消穿过样本的透射的影响,并因此得到甚至在透射几何结构中的定量测量。下面呈现了影响为什么抵消的理论。

[0024] 进行X射线的校正测量的步骤可使用在与在进行X射线衍射测量的步骤中使用的角相同的入射角 ψ_1 下被引导到样本上的入射X射线,并测量在与样本的表面成出射角 ψ_3 下的X射线的背景强度,其中 $\psi_3 = \psi_2 \pm \Delta\psi$ 和 $\Delta\psi$ 在 0.2 到 5° 的范围内。通过使用在准直仪和检测器的位置中的小偏差,可能确保对这两个测量看到相同的样本体积,减小了由在这个样本中的不均匀性引起的任何不准确性。

[0025] 计算预先确定的组分的量可使用在强度比和所计算的 $W = \frac{w_{\beta}}{1 - w_{\beta}}$ 之间的线性关系,其中 w_{β} 是感兴趣的组分的重量分数。这个代入以线性校准曲线结束,使执行拟合变得更容易。

[0026] 计算预先确定的组分的量可从将强度比链接到预先确定的组分的量的校准曲线得到预先确定的组分的量。

[0027] 预先确定的组分可以是游离石灰。

[0028] 可通过对多个样本执行如上面阐述的方法来通过使强度比与预先确定的组分的浓度相关来得到校准曲线,每个样本具有预先确定的组分的已知浓度。

[0029] 根据本发明,提供了一种方法,包括:

[0030] 通过对多个样本执行根据权利要求1所述的方法来得到使强度比与预先确定的组

分的浓度相关的校准曲线,所述多个样本中的每个样本具有已知浓度的所述预先确定的组分;以及

[0031] 通过对未知样本执行根据权利要求1所述的方法来测量在所述未知样本中的预先确定的组分的量。

[0032] 该方法可包括根据具有已知浓度的预先确定的组分的多个样本的浓度来使直线拟合到强度比。

[0033] 在另一方面中,本发明涉及X射线装置,其包括:

[0034] 样本台,其用于支承实质上水平延伸的样本;

[0035] X射线源,其定位成将X射线引导到样本台;

[0036] X射线检测器,其位于样本台的另一侧上用于在透射几何结构中测量衍射X射线的X射线强度;以及

[0037] 控制器;

[0038] 其中控制器布置成使X射线装置对安装在样本台上的样本执行如上阐述的方法。

[0039] 装置还可包括位于样本台的与X射线源相同的一侧上的用于进行样本的X射线荧光测量的另一X射线系统。这个额外的系统可使另外的测量能够被进行而不从装置移除样本,允许样本的更完全的表征。

附图说明

[0040] 现在将参考附图描述本发明的例子,其中:

[0041] 图1是在蜡中的粉末的不同浓度的样本的测量强度与厚度的曲线;

[0042] 图2同样是不同成分的样本的测量强度与厚度的曲线;

[0043] 图3是指示在下面在“理论”章节中关注的配置中的入射X射线和出射X射线的示意图;

[0044] 图4示出作为样本厚度d的函数的基体校正项的比;

[0045] 图5示出在本发明的第一实施方式中用于进行测量的装置;以及

[0046] 图6示出游离石灰的百分比与强度比的校准曲线。

具体实施方式

[0047] 本发明涉及可应用于在没有样本的厚度的明确知识的情况下对在透射几何结构中的X射线衍射中所测量的光子强度的校正的方法。

[0048] 理论

[0049] 在透射几何结构中执行的XRD测量需要所测量的样品具有受限的厚度,以便允许所产生的光子从后侧并在某个出射角下从样品逸出。理论计算预测所计算的光子强度将取决于样本厚度以及成分。在该意义上,甚至对于由单个样本制备的样品,假设在样本制备期间应用了不同的稀释比(粘合剂/材料)的情况下,关于样本制备的测量的可重复性可被高度影响。

[0050] X射线穿过样本的吸收由下式确定:

[0051]
$$\mu(E) = \sum_{i=1}^{i=nel} w_i \mu_i(E)$$

[0052] 其为直接与样品的成分有关的样品的质量衰减系数(一般以 cm^2/g 表示),因为其包含在样品中的所有元素的重量分数 w_i 和在激发/衍射能 E 处的每个元素的质量吸收系数 $\mu_i(E)$ 。

[0053] 下面为了方便起见而收集在本文档中在这个方程和其它方程中所使用的其它相关定义:

[0054]

w_{fl}	预先确定的组分的重量分数
I_d	由检测器记录的散射光子的强度(kcps)
$M_{fl} = \frac{e^{-\mu \cdot \rho \cdot d \cdot \text{cosec} \psi_2} - e^{-\mu \cdot \rho \cdot d \cdot \text{cosec} \psi_1}}{\mu \cdot (\text{cosec} \psi_1 - \text{cosec} \psi_2)}$	基体/厚度校正项
$\mu' = \mu \cdot \text{cosec} \psi_1$	入射光子的有效质量吸收系数(cm^2/g)
$\mu'' = \mu \cdot \text{cosec} \psi_2$	散射光子的有效质量吸收系数(cm^2/g)
ψ_1	在入射光子的方向和样本的表面之间形成的角(入射角)
ψ_2	在衍射光子的方向和样本的表面之间形成的角(出射角-衍射通道)
ψ_3	对于移动的检测器角在散射光子的方向和样本的表面之间形成的角(出射角-背景通道)
G_{fl}	衍射通道的几何因数
G_{bg}	背景通道的几何因数
θ_d	衍射角
σ	散射横截面

[0055] 考虑在入射角 ψ_1 下入射在样本上的X射线并进一步考虑在如图1所示的出射角 ψ_2 下由特定的组分衍射的X射线。

[0056] 在这章中将呈现例子用于帮助理解数学。在例子中,特定(预先确定)的组分是游离石灰,但是该方法同样可适用于其它组分。假设入射辐射是Ag-K α 线,则第一阶衍射将被预期在衍射角 $2\theta_{f1}=13.3^\circ$ 下。因此,在这个例子中且假设入射角 $\psi_1=57^\circ$,对于衍射峰值,出射角 $\psi_2=57^\circ+13.3^\circ=70.3^\circ$ 。

[0057] 在相应于衍射峰值的出射角下,闪烁检测器观察到的强度将通过下式给出:

$$[0058] \quad I_d(\theta_{fl}) = G_{fl} \cdot \text{cosec} \psi_1 \cdot [w_{fl} \cdot \sigma_{fl}(\theta_{fl}) + (1 - w_{fl}) \cdot \sigma_{oth}(\theta_{fl})] \cdot M_{fl} \quad (1)$$

[0059] 其中:

$$[0060] \quad M_{fl} = \frac{e^{-\mu \cdot \rho \cdot d \cdot \text{cosec} \psi_2} - e^{-\mu \cdot \rho \cdot d \cdot \text{cosec} \psi_1}}{\mu \cdot (\text{cosec} \psi_1 - \text{cosec} \psi_2)} \quad (1a)$$

[0061] 是在角 θ_{fl} 下的自吸收项。

[0062] 注意,该 σ 是在衍射峰值下测量的预先确定的组分(在这种情况下是游离石灰)的散射横截面,以及 σ_{oth} 是所有其它组分的散射横截面。

[0063] 如果检测器和准直仪现在旋转在 0.5° 到 5° 的范围内的 $\Delta\psi$,例如 1° ,我们将观察到在角 $2\theta_{bg}=2\theta_{fl}+1^\circ$ 下的散射强度将被表示如下:

$$[0064] \quad I_d(\theta_{bg}) = G_{bg} \cdot \text{cosec}\psi_1 \cdot [w_{fl} \cdot \sigma_{fl}(\theta_{bg}) + (1-w_{fl}) \cdot \sigma_{oth}(\theta_{bg})] \cdot M_{bgl} \quad (2)$$

[0065] 其中:

$$[0066] \quad M_{fl} = \frac{e^{-\mu \cdot \rho \cdot d \cdot \text{cosec}\psi_3} - e^{-\mu \cdot \rho \cdot d \cdot \text{cosec}\psi_1}}{\mu \cdot (\text{cosec}\psi_1 - \text{cosec}\psi_3)} \quad (2a)$$

[0067] 注意,基体吸收项稍微被修改,因为其现在包含出射角 $\psi_3=\psi_2+1^\circ$ 。

[0068] 对于所评估的实验布置, $\psi_1=57^\circ$ 且出射角 $\psi_2=57^\circ+13.3^\circ=70.3^\circ$ 以及 $\psi_3=71.3^\circ$ 。

[0069] 形成在两个通道中的所测量的强度之间的比,我们得到:

$$[0070] \quad \frac{I_d(\theta_{fl})}{I_d(\theta_{bg})} = \frac{G_{fl}}{G_{bg}} \cdot \frac{[w_{fl} \cdot \sigma_{fl}(\theta_{fl}) + (1-w_{fl}) \cdot \sigma_{oth}(\theta_{fl})]}{[w_{fl} \cdot \sigma_{fl}(\theta_{bg}) + (1-w_{fl}) \cdot \sigma_{oth}(\theta_{bg})]} \cdot \frac{M_{fl}}{M_{bg}} \quad (3)$$

[0071] 或等效地:

$$[0072] \quad \frac{I_d(\theta_{fl})}{I_d(\theta_{bg})} = \frac{G_{fl}}{G_{bg}} \cdot \frac{\sigma_{oth}(\theta_{fl})}{\sigma_{oth}(\theta_{bg})} \cdot \frac{\frac{w_{fl}}{1-w_{fl}} \frac{\sigma_{fl}(\theta_{fl})}{\sigma_{oth}(\theta_{fl})} + 1}{\frac{w_{fl}}{1-w_{fl}} \frac{\sigma_{fl}(\theta_{bg})}{\sigma_{oth}(\theta_{bg})} + 1} \cdot \frac{M_{fl}}{M_{bg}} \quad (3a)$$

[0073] 然而,假设第一测量强度是衍射峰值,则在出射角 ψ_3 、即 θ_{bg} 下相应于这个游离石灰峰值的强度很小。在这种情况下,因此,在下面的方程(3b)中的第一项很小,且我们可写出:

$$[0074] \quad \frac{w_{fl}}{1-w_{fl}} \frac{\sigma_{fl}(\theta_{bg})}{\sigma_{oth}(\theta_{bg})} + 1 \approx 1 \quad (3b)$$

[0075] 这特别适用于游离石灰峰值的例子。对于正常游离石灰范围(0.1%-2.0%),在分母中的和的第一项应明显低于 10^{-3} 。这起源于重量分数项的值和下面的事实:游离石灰晶体的散射对于Ag-Ka远离它们的相应衍射角的概率低至少一个数量级。

[0076] 使用这些考虑因素,所述比现在变成:

$$[0077] \quad \frac{I_d(\theta_{fl})}{I_d(\theta_{bg})} = G \cdot \frac{\sigma_{oth}(\theta_{fl})}{\sigma_{oth}(\theta_{bg})} \cdot \left[\frac{w_{fl}}{1-w_{fl}} \frac{\sigma_{fl}(\theta_{fl})}{\sigma_{oth}(\theta_{fl})} + 1 \right] \cdot \frac{M_{fl}}{M_{bg}} \quad (4)$$

[0078] 其中 $G=G_{fl}/G_{bg}$ 是几何因数的比。

[0079] 公式仍然远远不是简单的线性关系并包括自吸收项M的比。图4示出对于具有 $\mu \approx 5.0 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、 $\rho \approx 2.0 \text{ g/cm}^3$ 的一般熟料成分作为厚度d的在示例游离石灰情况中的自吸收项M的比的函数,其中厚度d范围是从2.8mm到3.2mm。

[0080] 如可在图4中看到的,在样本厚度中的 $300 \mu\text{m}$ 的变化影响质量吸收系数的比大约0.1%。在这个意义上,强度比对样本厚度变化变得不敏感得多。

[0081] 因此,发明人已经表明了将方程(4)重写为下式是合理的近似:

$$[0082] \quad \frac{I_d(\theta_{fl})}{I_d(\theta_{bg})} = G \cdot \frac{\sigma_{fl}(\theta_{fl})}{\sigma_{oth}(\theta_{bg})} \cdot \frac{w_{fl}}{1-w_{fl}} + G \cdot \frac{\sigma_{oth}(\theta_{fl})}{\sigma_{oth}(\theta_{bg})} \quad (5)$$

[0083] 如果样本的成分保持几乎不变,则等效横截面 $\sigma_{fl}(\theta_{fl})/\sigma_{oth}(\theta_{bg})$ 和 $\sigma_{oth}(\theta_{fl})/\sigma_{oth}(\theta_{bg})$ 的比也将保持不变。在这样的情况下,强度比可仅被写为游离石灰重量分数的函数:

$$[0084] \quad \frac{I_d(\theta_{fl})}{I_d(\theta_{bg})} = A \cdot \frac{w_{fl}}{1-w_{fl}} + B \quad (5a)$$

[0085] 一般说来,两个线性函数的比不是线性的,而是有理的。在有可变的变化的情况下:

$$[0086] \quad W = \frac{w_{fl}}{1-w_{fl}} \quad (6)$$

[0087] 我们可重写:

$$[0088] \quad \frac{I_d(\theta_{fl})}{I_d(\theta_{bg})} = A \cdot W + B \quad (7)$$

[0089] 因此,强度的比可被考虑为比W的线性函数,其中 $W = \frac{w_{fl}}{1-w_{fl}}$,且 w_{fl} 是感兴趣的组分的重量分数。

[0090] 换句话说,通过如所述进行两个测量,可能避免项M的影响,其原本使定量测量实际上在没有相当大的努力来校准的情况下变得很难。

[0091] 注意,该方法并不简单地减少背景校正,即该方法并不测量在峰值附近的背景强度来通过相减来确定峰值高度。替代地,该方法使用游离石灰峰值的强度比和适当的相邻位置,因为通过使用强度比,基体校正项M的影响有效地被补偿。

[0092] 实现

[0093] 方程(6)和(7)可用于在图5所示的系统中进行测量。

[0094] X射线装置2具有用于托住样本6的样本台4。

[0095] X射线源10安装在样本台4之下。方便的是,虽然在这个方法中不是需要的,用于测量X射线荧光的荧光X射线检测器12设置在样本台4之下。荧光X射线检测器可以是根据能量测量X射线强度的能量色散检测器或包括测角器、遮光板、晶体、准直仪和用于只选择特定波长的X射线的检测器的波长色散X射线系统。透射X射线检测器14安装在测角器上的样本台4之上,使得其可根据角来测量衍射的X射线。

[0096] 提供包括准直仪16和过滤器18的多个其它部件。准直仪16仅需要用于衍射测量而对XRF测量是可被移除的。此外,注意用于只选择在特定角下由样本衍射的X射线的准直仪15。准直仪15安装在样本和透射X射线检测器之间并同样安装在测角器上用于旋转以允许不同角度的选择。在实践中,如果X射线检测器14具有足够大的X射线输入窗口,在校正测量(见下文)中测量背景强度所需的一切是旋转准直仪15。

[0097] 装置在包括存储器22和处理器24的控制器20的控制下。

[0098] 在所实施实施方式中,X射线源10布置成发射Ag-Ka辐射,且过滤器18布置成滤除Ag-Kb线且可能也滤除连续辐射。过滤器可以是多层过滤器,其包括滤除Ag-Kb线的Rh或Pd层和滤除连续辐射的其它层例如Ag。也可使用其它高原子数(Z)层例如Ag或除了Ag以外。

[0099] 在使用中,通过压紧的粉末方法制备样本6。粉末连同蜡粘合剂一起被压缩成环以形成安装在样本台上的样本。在特定的例子中,样本是熟料样本且待测量的预先确定的组分是游离石灰。

[0100] 在衍射峰值 $2\theta_{f1}=13.3^\circ$ 下的强度的测量然后在透射中使用定位成提供入射角 ψ_1 的源和定位成提供出射角 $\psi_2=\psi_1+13.3^\circ$ 的透射X射线检测器进行测量。然后,透射X射线检测器14和准直仪15旋转 $\Delta\psi$ 到新的出射角 ψ_3 ,且强度的校正测量是使用检测器在出射角 ψ_3 下进行的而不移动X射线源2。

[0101] 所测量的强度除以校正强度的强度比然后被得到,且控制器根据在该比和W(方程7)之间的线性关系确定感兴趣的组分(在这里是游离石灰)的重量分数,并接着使用方程(6)将此转换成游离石灰浓度。

[0102] 为了得到校准曲线,使用已知浓度的多个样本执行校准。使用上述方法测量这些样本中的每个,并通过强度比到参数W的拟合来得到浓度与强度比的校准曲线。

[0103] 这些测量和校准都由存储在存储器24中的代码执行控制,代码控制控制器20中的处理器22来控制装置2执行测量。

[0104] 例子

[0105] 执行实验例子来测试所做出的近似的的有效性以及方法的适用性。

[0106] 制备了一组压紧的小球。这组由起源于掺有适当的游离石灰(FL)数量的熟料基体的样品制成以产生等于0%、0.5%、1%、1.5%、2%、3%、4%和5%的最终FL浓度。如上所述进行测量,目的在于测试所测量的强度比的预期线性关系是否被保持。以在 $\psi_2=70.3^\circ$ 下测量的衍射强度和以入射角在 $\psi_3=71.3^\circ$ 角下的近XRD(XRDBG)执行测量。

[0107] 在图6中示出FL组分的校准曲线。注意,使用上面讨论的方法的校准曲线被很好地定义且是线性的。

[0108] 类似性质的另外的实验确认上面的结果并示出了在游离石灰通道处和偏离该通道的小角偏差处所测量的强度之间的比对于一定范围的厚度值几乎是不变的,所以可使用在这里讨论的比方法。

[0109] 这个方法的优点是,采样不均匀性不是特别重要,因为对于这两个测量,入射和衍射的X射线束与相同的样本体积交互作用。此外,该方法通过强度比的使用来抵消大部分仪器漂移,这可避免对进一步复杂的校准的需要。

[0110] 注意,当测量在熟料样本中的游离石灰时,有对这些水泥样本的其它组分的兴趣。使用荧光X射线检测器12的XRF可被执行以确定这些样本的元素成分而不从装置移除样本。特别地,Ca、Fe、Al和Si(假设这些元素以其氧化形式存在于样本中)的测量允许熟料样本的所有组分的测量。

[0111] 本领域中的技术人员将认识到,上面所述的方法和装置可按需要改变。

[0112] 虽然上面参考在熟料样本中的游离石灰衍射峰值的测量讨论了测量,所提出的方法并不限于该示例,且也可以用相同的方式测量需要进行基体校正的其它例子。

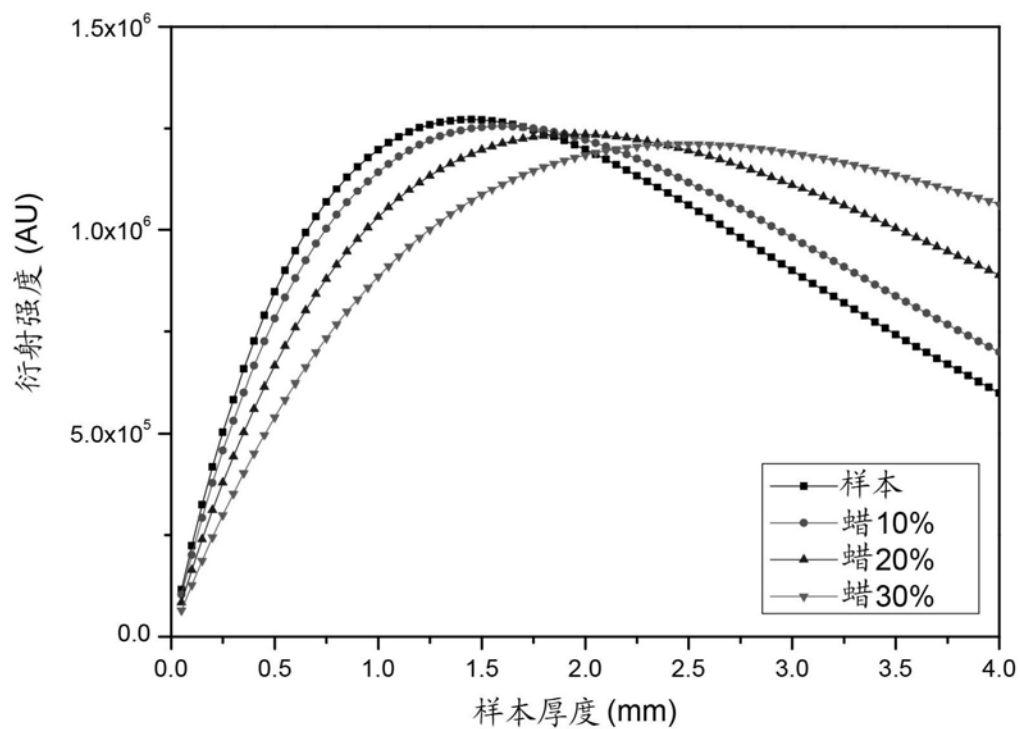


图1

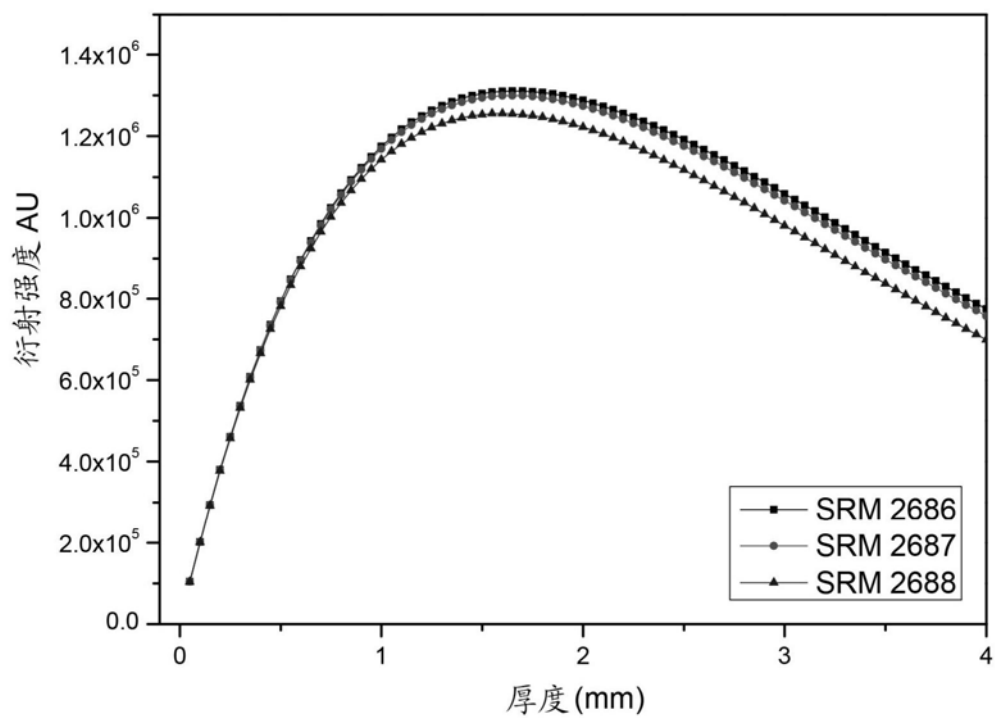


图2

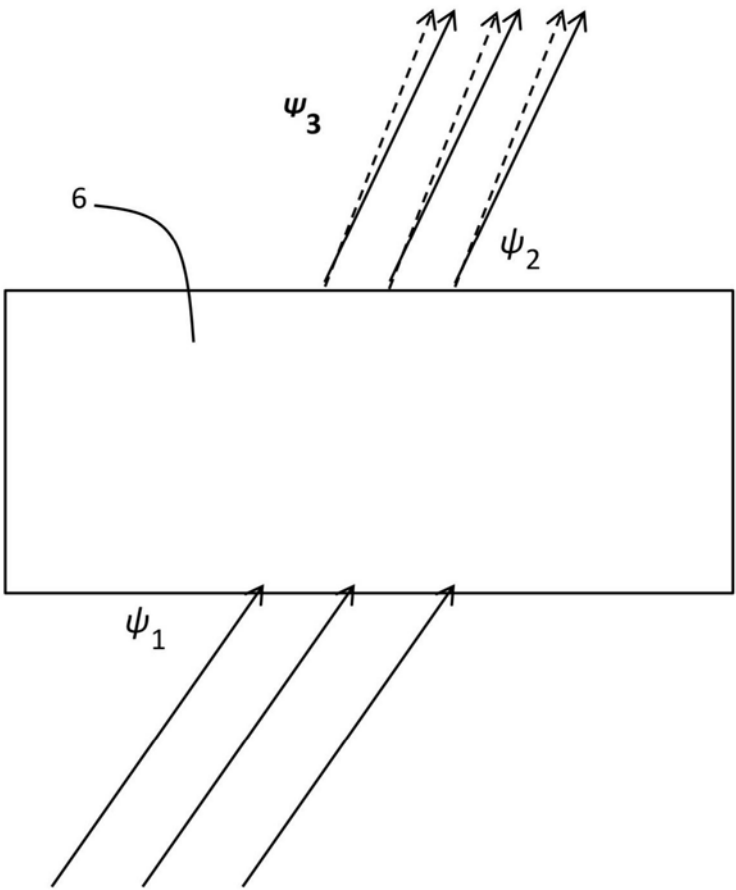


图3

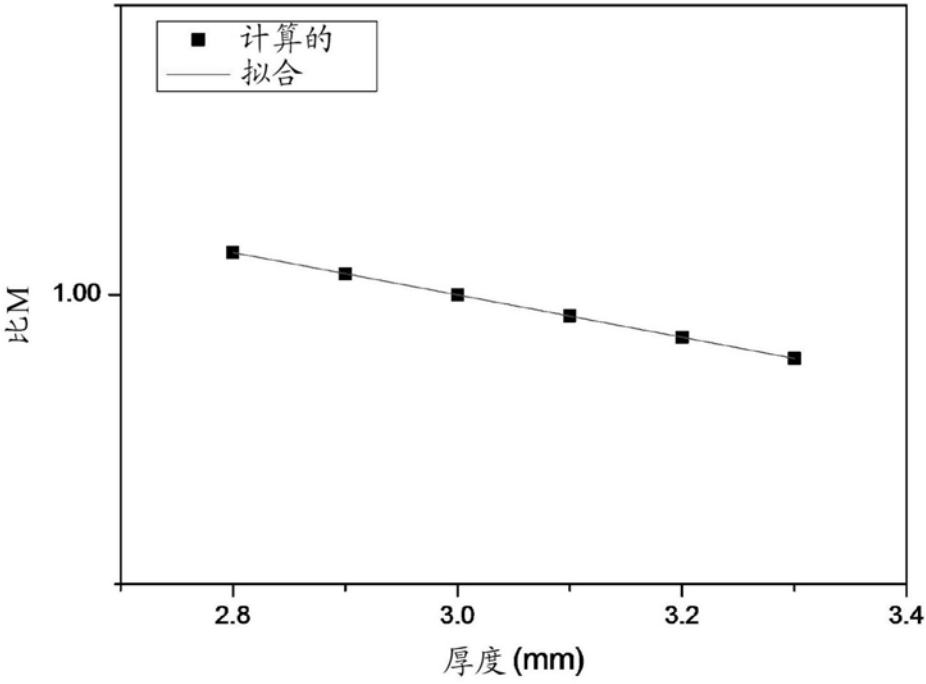


图4

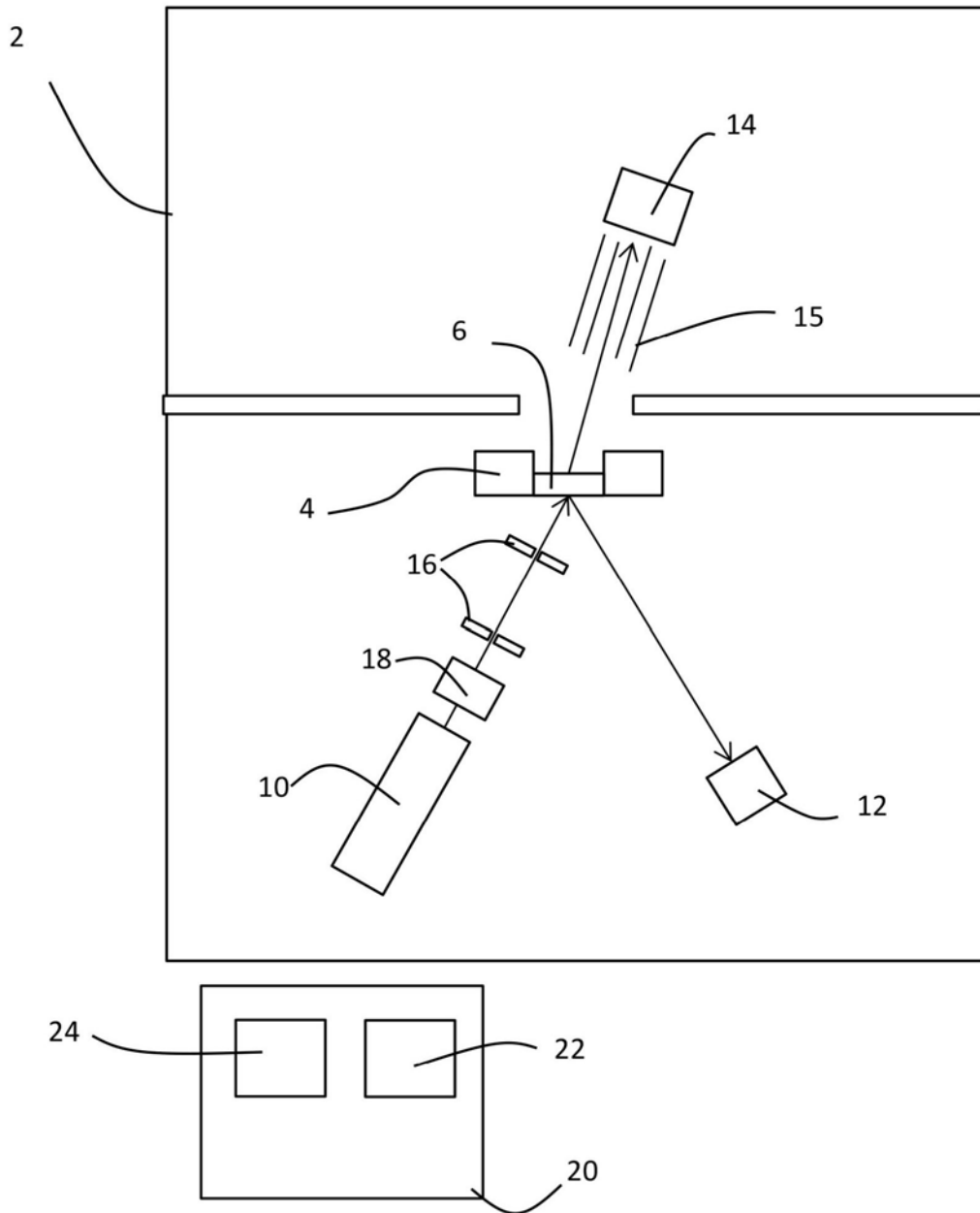


图5

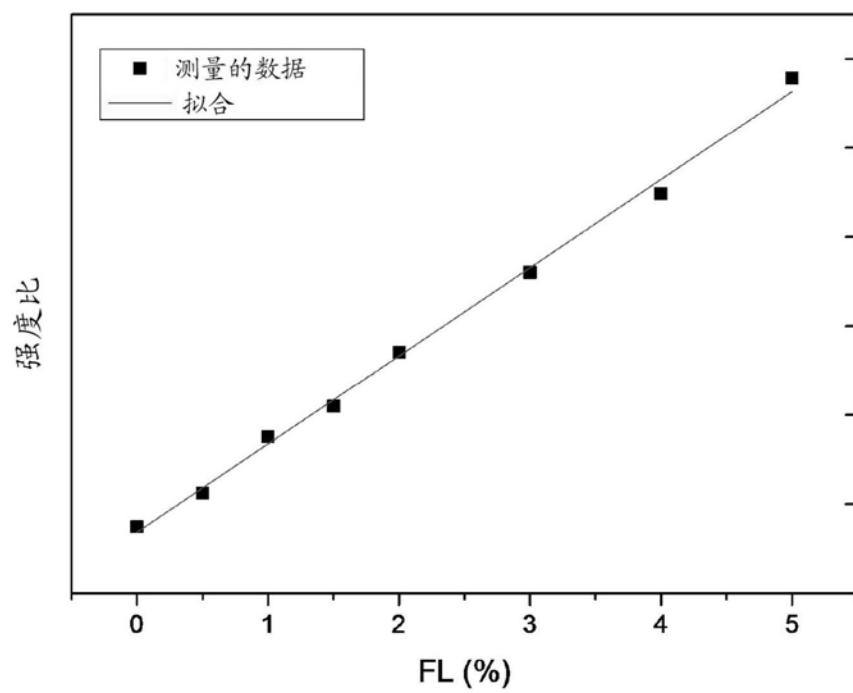


图6