

研究简报

X射线荧光光谱理论强度计算中激发因子的选择

卓尚军* 陶光仪 殷之文 吉昂

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘要 激发因子是X射线荧光强度理论计算中的重要参数. 对目前常用的四种激发因子算法进行了较为详细的比较, 并设计了一种评价激发因子算法的实验方法, 即用人工合成试样测定了八对能量接近的X射线特征谱线的强度比, 然后根据不同的激发因子算法用理论方法计算出这些谱线对的强度比值, 以两者的接近程度来判断这四种激发因子算法的适用性. 结果表明, 使用NRLXRF程序修改版中的激发因子算法计算出来的理论强度比与实测值之间的相对偏差最小.

关键词 X射线荧光光谱, 激发因子, 理论强度

Selection of Excitation Factors in X-ray Fluorescence Spectrometry

ZHUO Shang-Jun* TAO Guang-Yi YIN Zhi-Wen Ji Ang

(Shanghai Institute of Ceramics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 200050)

Abstract Excitation factor is one of the key factors in the calculation of theoretical intensities in X-ray fluorescence spectrometry. In this work, four commonly used compilations for calculating excitation factors were compared. An experiment was carefully designed and performed to test the validity of these calculated excitation factors in which eight pairs of X-ray lines that were close to each other in energy were measured using synthetic samples. The ratios of the measured intensities of the line pairs were then compared with those from theoretical calculation using different compilations of excitation factors. It was found that the relative errors between calculated theoretical intensity ratios using the excitation factors in the modified version of NRLXRF program and the measured values were the least.

Keywords X-ray fluorescence spectrometry, excitation factor, theoretical intensity

X射线荧光强度的理论计算在现代X射线荧光光谱分析中具有非常重要的作用. 正是由于X射线荧光强度理论计算公式的提出, 才使得基本参数法成为可能, 同时为目前广泛使用的理论 α 系数计算奠定了基础.

从X射线荧光强度的理论计算公式可以看出,

影响理论计算X射线荧光强度准确度的因素相当复杂. Tao等^[1~3]对其主要影响因素(谱仪几何因子、X射线原级谱强度分布、质量衰减系数和X射线激发因子)已有论述, 特别是对质量衰减系数(MAC)算法的比较进行了仔细研究. 但是, 对X射线荧光激发因子的常用算法及如何评价未予详细展开. 文

* E-mail: sjzhuo@mail.sic.ac.cn

收稿日期: 2000-03-14, 修回日期: 2000-06-26, 定稿日期: 2000-08-15 国家自然科学基金(29975032)资助项目

(Received March 14, 2000. Revised June 26, 2000. Accepted August 15, 2000)

献[1, 3]的初步比较表明, 采用不同的算法^[4~7], 计算所得的激发因子特别是对 L 和 M 系谱线相差很大. 所以, 在实际应用中, 激发因子计算方法的选用将直接影响理论相对强度的计算准确性, 同时也影响到用于基体效应数学校正的理论 α 系数的计算准确性.

激发因子是荧光产额(ω), 谱线分数(g)和吸收限陡变因子(J)三者的乘积. 本工作对文献[4~7]中的激发因子算法进行详细比较研究, 比较它们在计算激发因子时所引用的荧光产额、谱线分数和吸收限陡变因子的来源或者计算方法. 由于在定量分析中, 常用的谱线为 $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $I\beta 1$, $I\beta 2$ 和 $M\alpha$, 所以仅对这些谱线激发因子的计算进行比较. 然后, 用人工方法仔细配制一系列试样, 在相同的测量条件下分别对波长相近的几组谱线对进行测量, 通过 X 光强度比的测量值与理论计算值的比较, 对这些激发因子的算法进行评价.

1 理论考虑

1.1 荧光产额

由 X 射线激发所产生的二次光子(X 射线荧光)

在离开原子的过程中, 有一部分会在原子内部被吸收(俄歇效应). 荧光产额就是二次光子不被原子吸收而产生 X 射线荧光的几率. 它随原子序数的增大而增大, 同一原子的荧光产额则按 ω_K , ω_L 和 ω_M 的顺序急剧减小. 荧光产额可以通过理论或实验方法确定. 几种激发因子算法中所采用荧光产额的来源或算法列于表 1.

著名美国海军研究实验室的计算机程序 NRLXRF^[4] 中, ω_K 是用实验值通过多项式 $[\omega_K / (1 - \omega_K)]^{1/4} = A + BZ + CZ^3$ 拟合求得, 其中 A , B 和 C 为常数, Z 为原子序数. ω_{L2} , ω_{L3} 和 ω_{M5} 则用实验值通过内插的方法得到. 在 NRLXRF 的修改版^[5] 中, 荧光产额的计算方法未作修改. 在 Broll 的算法^[6] 中, 荧光产额的值是在文献[8]中表列值的基础上, 综合了 Freund^[9] 所收集的实验值后重新列表. 另外, 该作者将 ω_{L2} 和 ω_{L3} 当作近似相等, 而且未提供 ω_{M5} 的算法. 在 de Boer 的算法^[7] 中, ω_K , ω_{L2} 和 ω_{L3} 均采用 Krause^[10] 中的拟合值, 其中 ω_{L2} 采用了所谓有效荧光产额(考虑了 Coster-Kronig 产额影响后的值). 而 ω_{M5} 则是 de Boer 对文献[8]中的值进行内插平均后得到的.

表 1 不同激发因子计算中所采用的荧光产额

Table 1 Fluorescence yields used in different excitation factor calculation methods

| | NRLXRF | NRLXRF 修改版 | Broll | de Boer |
|---------------|--------|------------|--------------------|---------------------|
| ω_K | 多项式拟合 | 多项式拟合 | 表列值 ^[6] | 表列值 ^[10] |
| ω_{L2} | 内插值 | 内插值 | $= \omega_{L3}$ | 表列值 ^[10] |
| ω_{L3} | 内插值 | 内插值 | 表列值 ^[6] | 表列值 ^[10] |
| ω_{M5} | 内插值 | 内插值 | 未提供 | 表列值 ^[7] |

1.2 谱线分数

当原子中某一能级出现空穴时, 较高能级的电子跃迁填补该空穴的可能性不只一种, 从而产生不同的谱线. 导致产生某一谱线的几率就是该谱线的谱线分数. 所以, 同一谱系中, 所有谱线的谱线分数之和应该为 1. 例如, 在 K 系谱线中, $g_{K\alpha} + g_{K\beta} = 1$. 在比较的四种算法中所引用的 $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $I\beta 1$, $I\beta 2$ 和 $M\alpha$ 的谱线分数列于表 2.

$K\alpha$ 的谱线分数在 NRLXRF 及其修改版的激发因子算法中, 均采用内插值. Broll 采用的表列值是根据 Scofield^[11] 的谱线强度计算出来的. de Boer 则采用了

Salem^[12] 用实验值通过最小二乘拟合得到的表列值. 所有算法中 $K\beta$ 的谱线分数都用 $1 - g_{K\alpha}$ 计算值.

在 NRLXRF 中, $L\alpha$, $I\beta 1$, $I\beta 2$ 和 $M\alpha$ 的谱线分数均近似处理为常数. 在其修改版中则将 $L\alpha$ 和 $I\beta 2$ 的谱线分数用内插值代替. Broll 也根据 Scofield^[11] 的谱线强度值计算 $g_{L\alpha}$, 并近似认为 $g_{I\beta 1}$ 和 $g_{L\alpha}$ 相等, 同时忽略 $I\beta 5$, $I\beta 6$ 和 $L1$ 的贡献, 所以 $g_{I\beta 2} = 1 - g_{L\alpha}$. de Boer 的 $g_{L\alpha}$ 和 $g_{I\beta 1}$ 仍采用 Salem 的表列值, 同时对原子序数从 21 至 25 的元素分别用外推法得到的近似常数表示, $g_{I\beta 2}$ 则采用与 Broll 相同的近似处理, 并将 $g_{M\alpha}$ 近似为 1.0.

表 2 不同激发因子计算中所引用的谱线分数

Table 2 Relative X-ray emission rates used in different excitation factor calculation methods

| | NRLXRF | NRLXRF 修改版 | Broll | de Boer |
|----------------|-------------------|-------------------|--------------------|---------------------|
| $g_{K\alpha}$ | 内插值 | 内插值 | 表列值 ^[6] | 表列值 ^[12] |
| $g_{K\beta}$ | $1 - g_{K\alpha}$ | $1 - g_{K\alpha}$ | $1 - g_{K\alpha}$ | $1 - g_{K\alpha}$ |
| $g_{L\alpha}$ | 0.9 | 内插值 | 表列值 ^[6] | 表列值 ^[12] |
| $g_{L\beta_1}$ | 1.0 | 1.0 | $= g_{L\alpha}$ | 表列值 ^[12] |
| $g_{L\beta_2}$ | 0.1 | 内插值 | $1 - g_{L\alpha}$ | $1 - g_{L\alpha}$ |
| $g_{M\alpha}$ | 1.0 | 1.0 | 未提供 | 1.0 |

1.3 吸收限陡变因子

吸收限陡变因子是入射光子电离某一特定能级电子的几率,它与吸收限陡变比(γ)有关.本文比较的四种激发因子算法中的 J_K 都采用了 $J_K = 1 - \gamma_K$ 的计算值,只是 γ_K 的来源不同. J_{L2} , J_{L3} 和 J_{M5} 的计算比较复杂,因为要考虑 Coster-Kronig 效应的影响,而且其计算公式也随激发能量所处的吸收限能量段不同而变. de Boer 所采用的计算公式及表列值可参考文献 [7], 在实际计算 J_{M5} 值中, de Boer 所采用的是随入射线能量范围不同和原子序数范围不同的固定常数. 在 NRLXRF 修改版中,对原有 J_{L2} , J_{L3} 和 J_{M5} 的计算方法作了较大的改动,作为一个例子,表 3 列出了当入射线能量大于 K 吸收限能量时两者计算 J_{L3} 的区别. Broll 采用的则是 McMaster^[13] 的表列 J_{L3} 值,并近似认为 J_{L2} 和 J_{L3} 相等,未提供 J_{M5} 值.

表 3 NRLXRF 及其修改版中的 J_{L3} 算法的比较*

Table 3 Comparison of J_{L3} used in NRLXRF and its modified version

| NRLXRF | NRLXRF 修改版 |
|---|--|
| $V_Z = 1 - 1/\gamma_K$ | $V_Z = 1 - 1/\gamma_K$ |
| $V_1 = 1 - (1/\gamma_{L1}\gamma_K)$ | $V_1 = (1 - 1/\gamma_{L1})/\gamma_K$ |
| $V_2 = 1 - (1/\gamma_{L1}\gamma_{L2}\gamma_K)$ | $V_2 = 1 - (1/\gamma_{L2})/\gamma_K\gamma_{L1}$ |
| $V_3 = 1 - (1/\gamma_{L1}\gamma_{L2}\gamma_{L3}\gamma_K)$ | $V_3 = 1 - (1/\gamma_{L3})/\gamma_K\gamma_{L1}\gamma_{L2}$ |

* 当入射线能量大于待测元素的 K 吸收限能量时: $J_{L3} = V_3 + V_2 * f_{L23} + V_1 * (f_{L13} + f_{L12} * f_{L23}) + V_Z * [f_{KL3} + f_{KL2} * f_{L23} + f_{KL1} * (f_{L13} + f_{L12} * f_{L23})]$ 其中 f 为 Coster-Kronig 产额.

2 实验部分

2.1 实验设计

由 X 射线荧光强度的理论计算公式可知,影响 X 荧光强度的因素包括谱仪的几何因子、X 光管原级谱的强度分布、质量衰减系数和激发因子等.对于能量非常接近的两条谱线,在同样的激发条件下测量,则谱仪的几何因子、X 光管原级谱的强度分布、分光晶体的反射效率和探测器的探测效率等都非常接近,所以,用两条谱线的实测强度比和用不同的激发因子算法计算出的理论强度比进行比较,就能够反映出激发因子的影响.

2.2 样品制备,测量和计算

用 $m(\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7) : m(\text{LiBO}_2) = 12 : 22$ 的熔剂和光谱纯的氧化物精心挑选和配制一系列的熔融片(每种均做两份平行样),选择能量相近的谱线分别在相同的激发条件下测量其强度,并将强度比与理论计算的强度比进行比较.测量条件为:铑靶,40 kV (Pb $L\alpha$ /As $K\alpha$ 用 80 kV),X 光管取出角 18° ,铍窗厚度 0.3 mm.计算理论强度比时,分别采用本文比较的四种激发因子算法,而其他条件保持不变.

3 结果与讨论

3.1 实验结果

共选择了八对谱线(六对 $L\alpha/K\alpha$ 和二对 $M\alpha/K\alpha$),它们的测定强度比、用四种激发因子算法计算的理论强度比及与实测强度比的相对偏差列于表 4.从表中比较的结果看,用 NRLXRF 修改版的激发因子所计算出的谱线强度比与实测值最为接近(平均相对偏差为 28.5%),而用 NRLXRF 原始版的激发因子所计算出的谱线强度比与实测值差别最大(平均相对偏差为 165.9%).

表 4 用不同激发因子算法计算的理论强度比与实测强度比的比较

Table 4 Comparison of theoretical and measured ratios of relative intensities using different excitation factor calculation methods

| 实测值 | NRLXRF | | NRLXRF 修改版 | | Broll | | de Boer | | |
|----------------------------|--------|-------|------------|-------|-------|-------|---------|-------|------|
| | 计算值 | RE * | 计算值 | RE | 计算值 | RE | 计算值 | RE | |
| Pb $I\alpha$ /As $K\alpha$ | 0.376 | 0.984 | 161.7 | 0.467 | 24.2 | 0.352 | -6.4 | 0.468 | 24.5 |
| Ba $I\alpha$ /Ti $K\alpha$ | 0.316 | 0.749 | 137.0 | 0.385 | 21.8 | 0.229 | -27.5 | 0.349 | 10.4 |
| Zr $I\alpha$ /P $K\alpha$ | 0.339 | 1.075 | 217.1 | 0.632 | 86.4 | 1.489 | 339.2 | 0.589 | 73.7 |
| Yb $I\alpha$ /Ni $K\alpha$ | 0.352 | 0.711 | 102.0 | 0.368 | 4.5 | 0.266 | -24.4 | 0.358 | 1.7 |
| Mo $I\alpha$ /S $K\alpha$ | 0.352 | 0.756 | 114.8 | 0.450 | 27.8 | 1.101 | 212.8 | 0.440 | 25.0 |
| Sr $I\alpha$ /Si $K\alpha$ | 0.428 | 1.095 | 155.8 | 0.634 | 48.1 | 1.710 | 299.5 | 0.679 | 58.6 |
| Pb $M\alpha$ /S $K\alpha$ | 0.242 | 0.702 | 190.1 | 0.228 | -5.8 | — | — | 0.397 | 64.0 |
| W $M\alpha$ /Si $K\alpha$ | 0.362 | 1.262 | 248.6 | 0.329 | -9.1 | — | — | 0.705 | 94.8 |
| Ave. RE ** | | 165.9 | | 28.5 | | 151.6 | | 44.1 | |

*RE 为与实测值比较的相对偏差(%). **Ave. RE 为平均相对偏差(%).

3.2 讨论

(1)由于计算激发因子的三个参数, 荧光产额、谱线分数和吸收限陡变因子都存在不同程度的不确定性, 特别是对 L 和 M 系列的谱线而言尤为如此. 所以, 计算出来的激发因子误差也较大. 但 E_K 比 E_L 和 E_M 要准确得多. 部分原因是 K 层只有一个能级, 而 L 和 M 层分别对应三个和五个能级, 因此计算公式也复杂得多.

(2)本文实验测定了能量接近的八对谱线的 X 光荧光强度, 实际上是重点考察了 $L\alpha$ 和 $M\alpha$ 谱线的 X 光激发因子的准确性. 从所作的比较可以看出, 造成四种算法计算所得激发因子有较大差异的主要原因, 是它们选用的参数来源或计算公式不同.

(3)从表 4 可以看出, 引用 NRLXRF 修改版中的激发因子算法计算出来的理论强度比与实测值之间的相对偏差最小, 说明 NRLXRF 修改版提供的激发因子算法较为可靠. 但是, 理论计算的强度比与实验测得值之间仍有约 28% 的平均相对偏差, 说明要提高 L 和 M 系列主要谱线理论强度计算的准确性, 很大程度上将取决于 L 和 M 系列谱线的荧光产额、谱线分数和吸收限陡变因子的实测值或计算值准确度的进一步提高.

References

- 1 Tao, G. Y.; Zhuo, S. J.; Ji, A. *Acta Chimica Sinica* **1998**, *56*, 873 (in Chinese).
- 2 Tao, G. Y.; Zhuo, S. J.; Ji, A.; Norrish, K.; Fazy, P.; Senff, U. E. *X-Ray Spectrometry* **1998**, *27*, 357.
- 3 Tao, G. Y.; Zhuo, S. J.; Ji, A. *Fenxi Huaxue* **1998**, *26*, 1251 (in Chinese).
- 4 Criss J. W. *NRLXRF, COSMIC Program and Documentation DOD-65, Computer Software Management and Information Center, University of Georgia Athens GA30602, USA, 1977.*
- 5 Tao, G. Y.; Norrish, K.; Fazy, P. *Fenxi Huaxue* **1992**, *20*, 94 (in Chinese).
- 6 Broll, N. *X-Ray Spectrometry* **1986**, *15*, 271.
- 7 de Boer, D. K. G. *Spectrochim. Acta* **1989**, *44B*, 1171.
- 8 Bambynek, W.; Crasemann, B.; Fink, R. W.; Freund, H. U.; Mark, H.; Swift, C. D.; Price, R. E.; Rao, P. V. *Rev. Mod. Phys.* **1972**, *44*, 716.
- 9 Freund, H. U. *X-Ray Spectrometry* **1975**, *4*, 90.
- 10 Krause, M. O. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1979**, *8*, 307.
- 11 Scofield, J. H. *Phys. Rev.* **1969**, *179*, 9.
- 12 Salem, S. I.; Panossian, S. L.; Krause, R. A. *At. Data Nucl. Data Tables* **1974**, *14*, 91.
- 13 McMaster, W. H.; Del Grande, N. K.; Mallett, J. H.; Hubbell, J. H. *Report UCRL-50174, Livermore* **1969**.

(Ed. CHENG Biao)

(DONG Hua-Zhen)