

X射线荧光光谱 的基本参数法

卓尚军 陶光仪 韩小元 著

X SHEXIAN YINGGUANG GUANGPU
DE

上海科学技术出版社

X 射线荧光光谱的 基本参数法

卓尚军 陶光仪 韩小元 著

上海科学技术出版社

图书在版编目 (C I P) 数据

X 射线荧光光谱的基本参数法 / 卓尚军, 陶光仪, 韩小元著. —上海: 上海科学技术出版社, 2010. 11
ISBN 978 - 7 - 5478 - 0507 - 7

I. ①X… II. ①卓… ②陶… ③韩… III. ①X 射线
荧光光谱法 - 荧光分析 IV. ① 0657.34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 175559 号

上海世纪出版股份有限公司
上海科学技术出版社 出版、发行

(上海钦州南路 71 号 邮政编码 200235)

新华书店上海发行所经销

常熟市兴达印刷有限公司印刷

开本 889 × 1194 1/32 印张: 12.375

字数: 313 千字

2010 年 11 月第 1 版 2010 年 11 月第 1 次印刷

ISBN 978 - 7 - 5478 - 0507 - 7/TN · 2

定价: 68.00 元

本书如有缺页、错装或坏损等严重质量问题,
请向工厂联系调换

内容提要

本书是 X 射线荧光光谱分析领域专门讲述基本参数法的第一本书。书中，作者结合自己的研究成果和实践经验，系统而详细地介绍了 X 射线荧光光谱分析中的基本参数法的基本原理、方法中用到的各种基本参数、理论荧光强度计算、散射对理论荧光强度的影响、多层膜样品中荧光强度计算的问题、基本参数法的实现和应用实例，书末还列出了重要的基本参数。

本书可供从事 X 射线荧光光谱研究与实际分析的科研和技术人员阅读，也可作为 X 射线荧光光谱分析或相关专业教师和研究生的参考读物。

X 射线荧光光谱分析是一种应用非常广泛的化学成分分析手段,始于 20 世纪 50 年代初,至今在分析理论、方法、仪器和应用等方面都取得了长足的发展,尤其是基本参数法进入实用阶段后,X 射线荧光光谱定量分析依赖相似标样的情况得到改善,使 X 射线荧光光谱分析不仅成为化学分析实验室的常用方法,而且在现场分析、在线分析以及非破坏分析上发挥着重要的作用,是其他方法无法替代的。

基本参数法的理论基础是谱线强度和元素浓度之间的理论关系,也就是说,根据测量的谱线强度和测量条件,就可以计算出待测元素的浓度。所以,基本参数法从理论上说,是不需要相似标样的,只需要用样品对仪器因子进行校正,这样的样品可以是纯元素样品,也可以是多元样品。早期的基本参数法因为计算机的速度不够快,理论强度计算模型不完善,X 射线管原级谱强度分布的测定或计算不够准确,以及用于理论强度计算的一些基本参数误差较大等原因,造成分析结果不够准确,因此产生了理论影响系数法。

理论影响系数法是采用一定的数学校正方程和一系列理论计算的系数来校正元素间的吸收-增强效应的方

法。理论影响系数法中理论强度的计算仅在计算理论影响系数时计算一次,因而可以大大节省计算时间,但是理论影响系数法仍需少量相似标样校正基体。由于计算理论影响系数时需要用基本参数计算理论强度,所以本书将理论影响系数法也归入基本参数法的范畴。

随着计算机技术的快速发展,个人计算机无论运算速度还是价格都完全能满足基本参数法在线运行的需要,加上荧光强度的理论公式的不断完善、基本参数和 X 射线管原级谱强度分布计算准确度不断提高,使基本参数法的准确度不断改进。所以近年来基本参数法的应用有了长足的进步,并被多数商业软件所采用,特别是在无标样定量分析、半定量分析以及多层膜成分和厚度的同时测定中的应用非常成功。

为了进一步完善基本参数法,研究人员还在不断探索。例如,为了提高理论强度的计算准确度,一些研究人员建立模型计算过去认为可以忽略的散射对荧光强度的贡献和光电子对荧光强度的贡献;欧洲光谱学会甚至正在组织对基本参数进行重新测定,因为测量技术的进步完全可能使这些基本参数测量更加准确;还有人在研究化学态对荧光产额或谱线分数的影响;等等。这些说明 X 射线光谱学工作者比以前任何时候都更加关注基本参数法及其应用,而基本参数法也正是 X 射线荧光光谱定量分析摆脱对相似标样的依赖的主要发展方向。近年来,国内出版了几本 X 射线荧光光谱分析方面的著作,但对基本参数法都只是比较简单的介绍。本书则重点讲述基本参数法,包括理论强度的计算、计算所需的基本参数、基本参数的优化、基本参数法的实现和应用,为了方便读者,附表中还列出了重要的基本参数。本书的内容包括了作者近 10 多年来在基本参数法的研究和应用中所积累的结果,包括陶光仪负责的两个国家自然科学基金项目的研究结果、卓尚军和韩小元两人的博士论文的部分研究内容,以及一些应用实例。

本书共分7章,其中第1章简要介绍X射线荧光光谱的基本原理,第2章讲述基本参数及其优化,第3章讲述理论强度的计算,第4章讲述散射对理论荧光强度的影响,第5章则讲述了多层膜样品中荧光强度计算的问题,第6章介绍了如何实现基本参数法,第7章是应用实例。陶光仪对全书内容进行了指导,并提供了部分应用实例,本书第4章和第5章为韩小元博士论文的部分内容,其余部分由卓尚军整理和总结。

由于作者的水平有限,观点偏颇甚至疏漏在所难免,希望广大读者不吝指正。

作者衷心感谢上海硅酸盐研究所领导、测试中心、作者所在课题组的其他同事在成书过程中给予的大力支持和帮助。特别感谢我的妻子朱婉和孩子自始至终给予的理解和支持。

卓尚军

2010年7月

第 1 章 X 射线荧光光谱分析概述	1
1.1 引言	1
1.2 X 射线光谱	2
1.2.1 X 射线的定义	2
1.2.2 X 射线的性质	3
1.2.3 X 射线光谱的产生	4
1.3 X 射线与物质的相互作用	18
1.3.1 吸收系数	18
1.3.2 衰减系数	20
1.3.3 吸收截面	20
1.3.4 吸收系数和波长的关系	21
1.3.5 散射	24
1.4 布拉格定律	28
1.5 俄歇效应和荧光产额	28
1.6 X 射线荧光光谱仪	29
1.7 X 射线荧光光谱定性分析	30
1.8 X 射线荧光光谱定量分析	32
1.8.1 定量分析概述	32
1.8.2 基体效应	33
1.8.3 元素间吸收-增强效应	33
1.8.4 校正曲线法	35
1.8.5 内标法	35

1.8.6	标准加入法和标准稀释法	36
1.8.7	薄样法	38
1.8.8	吸收-增强效应的数学校正	40
1.9	计数统计学与测量时间	43
1.9.1	总计数的标准偏差	43
1.9.2	计数率的标准偏差	44
1.9.3	计数时间的选择	45
1.10	灵敏度、检出限和测量限	48
1.10.1	灵敏度	48
1.10.2	检出限和测量限	48
1.11	X射线荧光光谱半定量分析	49
1.11.1	基于全程扫描的半定量分析软件	50
1.11.2	基于测量峰位及背景点强度的半定量 分析软件	52
1.11.3	聚酯膜(Mylar Film)中 Ca 和 P 杂质的 校正	54
1.11.4	支撑膜和氦气介质的吸收校正	55
1.11.5	实际试样半定量分析结果举例	56
1.12	不确定度评定	57
1.12.1	不确定度的定义	57
1.12.2	误差	59
1.12.3	光谱分析中的常见分布	60
1.12.4	置信水平	61
1.12.5	标准不确定度的 A 类评定	62
1.12.6	标准不确定度的 B 类评定	63
1.12.7	扩展不确定度	64
1.12.8	测量不确定度的报告	65
1.12.9	X 射线荧光光谱定量分析中标准不确 定度的估计	65
1.13	样品制备	66
1.13.1	概述	66

1.13.2	熔融片与其他制样比较的优点	67
1.13.3	熔剂	68
1.13.4	样品	70
1.13.5	样品的酸度	73
1.13.6	熔片中氧化物的溶解度	75
1.13.7	熔融工具 and 材料	82
1.13.8	熔融	84
参考文献		85
第2章 基本参数法中的基本参数		87
2.1	质量衰减系数	87
2.1.1	质量衰减系数的文献	87
2.1.2	质量衰减系数的计算	88
2.1.3	质量衰减系数算法的比较	90
2.2	荧光产额	102
2.2.1	荧光产额和俄歇产额	102
2.2.2	荧光产额的获得	109
2.2.3	荧光产额的不确定度估计	115
2.3	Coster-Kronig 产额	116
2.4	谱线分数	117
2.5	吸收限跃迁因子	118
2.6	激发因子	119
参考文献		120
第3章 理论强度计算和基本参数优化		122
3.1	引言	122
3.2	厚试样理论强度的计算	122
3.2.1	一次(初级)荧光强度的计算	122
3.2.2	二次(次级)荧光强度的计算	127
3.2.3	三次荧光强度的计算	132

3.3	光谱仪几何设计对理论计算相对强度的影响	134
3.3.1	光谱仪几何因子对计算相对强度的影响	134
3.3.2	出射角的确定	135
3.3.3	入射角的确定	136
3.3.4	测定几何因子可靠性验证	137
3.4	X射线管原级谱强度分布对理论计算荧光强度的影响	138
3.5	理论强度计算中的 $\mu + \tau$ 模式	140
3.5.1	$\mu + \tau$ 模式的定义和理论依据	140
3.5.2	$\mu + \tau$ 模式的实验检验	140
3.6	基本参数的优化	151
3.6.1	质量衰减系数的优化	151
3.6.2	激发因子的优化	155
	参考文献	171

第4章	散射效应增强荧光强度基本参数计算	174
4.1	引言	174
4.2	散射效应	175
4.3	散射系数在总质量吸收系数中的比例	176
4.4	影响荧光强度的散射效应	179
4.5	散射效应增强荧光强度理论计算公式	180
4.5.1	入射X射线原级谱被散射后对荧光强度的增强效应	180
4.5.2	一次荧光被散射进探测方向的强度	182
4.6	角度关系	184
4.7	散射微分截面	185
4.7.1	相干散射截面	185
4.7.2	非相干散射截面	185
4.7.3	$F(x, Z)$ 和 $S(x, Z)$ 的计算方法	186
4.8	计算程序	188
4.9	实验	189

4.9.1	纯元素样品	189
4.9.2	BaB 合金样品	192
4.9.3	熔融片样品	193
4.10	计算误差分析	200
4.10.1	用总散射系数引起的误差	200
4.10.2	不考虑非相干散射中能量降低导致的 误差	201
4.11	实验条件对散射增强效应的影响	202
4.11.1	激发电压对散射效应激发荧光强度的 影响	202
4.11.2	靶材类型对散射效应增强荧光强度的 影响	205
4.12	散射效应对荧光强度贡献的最大值估算	208
	参考文献	212
第 5 章	多层膜样品 X 射线荧光强度计算中的问题 ...	215
5.1	前言	215
5.2	程序和计算参数	216
5.3	厚基体上的单层薄膜样品中的二次增强效应	216
5.3.1	Fe/Zn 样品	217
5.3.2	Zn/Fe 样品	220
5.3.3	二次荧光在总荧光强度中所占的比例	222
5.4	薄膜样品中散射增强效应	224
5.4.1	理论公式	224
5.4.2	计算实例	232
	参考文献	235
第 6 章	基本参数法的实现	236
6.1	概述	236
6.2	基本参数法的计算方法	238

6.3	理论影响系数法	241
6.3.1	Lachance-Trail 方程	241
6.3.2	de Jongh 方程	242
6.3.3	Claisse-Quintin(C-Q)方程	244
6.3.4	COLA 方程	245
6.3.5	Rousseau 方程	247
	参考文献	248
第7章	基本参数法的应用	249
7.1	钢铁分析中铁的测定	249
7.2	铁、钴和镍基合金	251
7.3	不同校正标样的影响	255
7.3.1	低合金钢样品	255
7.3.2	玻璃标样	257
7.3.3	地质样品	260
7.4	无标样定量分析	264
7.5	镀层和多层膜的分析	266
7.6	优化后的基本参数的应用	268
7.6.1	假设样品的理论 α 系数	268
7.6.2	实际样品的计算	269
	参考文献	276
附表		277
附表1	吸收限波长及其对应的临界激发电位或 结合能	278
1.1	K、L 和 M 吸收限波长(nm)	278
1.2	K、L 和 M 吸收限对应的临界激发 电位(kV)或结合能(keV)	281
附表2	特征 X 射线的 Siegbahn 标识和 IUPAC 标识 对照表	285

附表 3	主要特征谱线和 K 系伴线波长	286
3.1	主要 K 系特征 X 射线的波长(nm)	286
3.2	主要 L 系特征 X 射线的波长	290
3.3	主要 M 系特征 X 射线的波长(nm)	295
3.4	K 系伴线波长(nm)	297
附表 4	McMaster 光电吸收、相干散射和非相干散射 截面拟合系数	299
4.1	以 $\ln \tau_j = \sum_{i=0}^{1,2 \text{ or } 3} A_{i,j} \{\ln[E(\text{keV})]\}^i$ 式计算光电 吸收截面(靶/原子)	299
4.2	以 $\ln \sigma_c = \sum_{i=0}^{1,2 \text{ or } 3} A_{i,j} \{\ln[E(\text{keV})]\}^i$ 式计算非 相干碰撞截面 σ_c (靶/原子)	309
4.3	以 $\ln \sigma_R = \sum_{i=0}^{1,2 \text{ or } 3} A_{i,j} \{\ln[E(\text{keV})]\}^i$ 式计算 相干碰撞截面 σ_R (靶/原子)	312
附表 5	Thinh-Leroux 质量吸收系数算法中的参数	316
附表 6	质量衰减系数的 de Boer 算法中用于插值的 (E, μ)对	322
附表 7	Na-Zr 的 K_α 线、Pb 和 Ba 的 L_α 线的 MAC 比较表	356
7.1	Na-Zr 的 K_α 线的 MAC 比较(cm^2/g)	356
7.2	Pb L_α 线的 MAC 比较	365
7.3	Ba L_α 线的 MAC 比较	366
附表 8	荧光产额和 Coster-Kronig 跃迁几率	366
8.1	K 壳层荧光产额 ω_K	366
8.2	L 子壳层荧光产额实测值 ω_i	368
8.3	L 壳层 Coster-Kronig 产额测量值	370
8.4	L 子壳层荧光产额 ω_i 和 Coster-Kronig 产额 f_{ij} 理论值	371
8.5	M 壳层荧光产额和 Coster-Kronig 跃迁	

几率测量值	373
附表 9 X 射线辐射跃迁几率	374
9.1 K 系 X 射线辐射跃迁几率	374
9.2 L_1 X 射线辐射跃迁几率 ($L_{\beta_3} = 100$)	376
9.3 L_{II} X 射线辐射跃迁几率 ($L_{\beta_1} = 100$)	376
9.4 L_{III} X 射线辐射跃迁几率 ($L_{\alpha_1} = 100$)	377
附表 10 常见元素的 K 和 L_{III} 吸收限跃迁比 γ	379

第 1 章

X 射线荧光光谱分析概述

1.1 引 言

X 射线荧光光谱(X-ray Fluorescence Spectroscopy, XRF)分析是一种用于化学元素定性和定量分析的仪器分析方法。XRF 可用于各类样品中主量(major)、次量(minor)和痕量(trace)元素的分析。目前,XRF 可分析的元素范围是 ${}^4\text{Be}\sim{}^{92}\text{U}$,对常规的波长色散和能量色散 XRF 仪器,可分析浓度范围从 $\mu\text{g/g}\sim 100\%$ *,且可直接分析固体和液体试样,甚至可以进行非破坏分析、现场分析、在线分析、原位分析,因而在冶金、地质、化工、建材、石油、微电子、环保、食品、现代农业、考古、文物鉴定和保护、科学考察等领域都有广泛的应用,甚至在外太空探索中(如应用于火星探测器)也用到了和 X 射线荧光光谱分析相关的技术。正因为如此,从 1948 年 Friedmen 和 Birks 建造第一台现代商用 XRF 仪器至今的 60 年间,无论是 XRF 仪器的制造技术,还是 XRF 分析应用技术都取得了巨大进步。据估计,现在全世界在运行的各类 XRF 仪器多达数十万台。相对简便,甚至全自动化的操作以及对环境要求不高,使其在工业领域应用非常普遍。例如,一个现代化的大型钢铁厂,就可能装备多达数十台 XRF 仪器。而相对较低的价格和较强的功能,使其成为性能价格比最好的分析仪器之一。在一个现代化的化学检测实验室中,原子吸收(AA)光谱仪或等离子体发射光谱仪(ICP -

* 本书中的浓度单位除特别说明外,均为质量分数。

OES)、XRF 光谱仪、等离子质谱仪(ICP-MS)通常是首选的分析仪器,它们可以覆盖 $\text{ng/g} \sim 100\%$ 的浓度范围,其中 XRF 光谱仪检测的浓度范围是 $\mu\text{g/g} \sim 100\%$ 。特别是在高含量范围,XRF 分析快速、准确的特点是其他方法无法比拟的。在我国“十五”(2001~2005 年)期间所进行的国土资源多目标地质大调查中,地质样品中要求对 70 多个元素进行定量分析,有的实验室不仅主量元素全部用 XRF 分析方法测定,而且很多少量和痕量元素也用 XRF 分析方法测定,使用 XRF 分析方法测定的元素达到 40 多个。

本章将对 XRF 的基本原理、定性定量分析方法、样品制备方法、数据处理方法以及仪器作简要介绍。

1.2 X 射线光谱

1.2.1 X 射线的定义

X 射线是对波长在 $0.01 \sim 10 \text{ nm}$ 范围内的电磁辐射的统称,它是因高速运动的电子减速或因原子内层轨道电子的跃迁产生的。X 射线是 1895 年伦琴发现的,所以 X 射线有时被称为伦琴射线。在 X 射线的短波侧是 γ 射线,在其长波侧是紫外线(见图 1.1)。

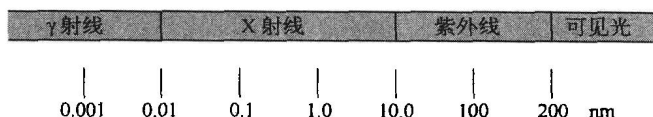


图 1.1 X 射线的波长范围

通常用于描述 X 射线的物理量包括它的波长 λ 、频率 ν 、能量 E 以及强度 I 。X 射线波长的国际单位通常用纳米(nm), $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ 。以前,X 射线波长的单位多用埃($\text{\AA}$), $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$, 或 $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$, 现在仍然有人在使用这一单位。频率的单位是赫兹(Hz), 波长和频率之间的关系是: