

X 射线荧光光谱中散射效应对荧光强度的贡献研究

韩小元^{1,2}, 卓尚军^{1*}, 申如香¹, 王佩玲¹

1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050
2. 中国人民解放军 63653 部队, 新疆 841700

摘要 采用理论计算和实验测定的方法研究了在纯元素样品、BaB 二元样品及熔融片样品中三种散射效应对荧光强度的贡献(包括相干散射 X 射线激发的荧光强度、非相干散射 X 射线激发的荧光强度以及其他方向的一次荧光 X 射线被散射进探测方向的强度)大小及其变化规律。研究表明, 三种散射效应对荧光强度的贡献大小与所研究元素原子特征谱线的能量及样品的基体有关, 元素原子的特征谱线能量越高, 散射效应对荧光强度的贡献越大; 轻基体样品中散射效应对荧光的贡献比重基体样品大。实验证明, 将散射效应包括在基本参数法的理论计算中可以有效地提高理论计算的准确度。

关键词 X 射线荧光光谱; 散射效应; 荧光增强

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)02-391-04

引言

在 X 射线荧光光谱(XRF)分析领域中, 理论计算发挥的作用越来越大。目前应用最广泛的理论影响系数法和基本参数法都需要对荧光强度进行理论计算。理论计算的准确度影响到最终分析结果的准确度。最早对荧光强度进行理论计算的是 Sherman^[1]。20 世纪 60 年代末, Shiraiwa^[2]等提出了单层薄膜样品中荧光强度理论计算公式。在 80 年代, 针对不同类型的样品(如块样、多层薄膜样品和不均匀样品等), 一些研究者相继提出了各种不同的荧光强度理论计算公式^[3-6]。

入射到样品中的 X 射线会发生强度衰减, 衰减的途径包括原子的光电吸收和原子散射。原子光电吸收可以产生 X 射线荧光, 通常的理论荧光强度计算仅考虑了光电吸收所产生的荧光。样品对入射线还会散射, 样品中的原子对入射 X 射线的散射包括相干散射和非相干散射。相干散射 X 射线的波长与散射前 X 射线的波长一致, 即 X 射线光子的能量在被散射前后没有发生变化; 非相干散射 X 射线的波长会随着散射角的增大而增大。如果入射 X 射线的能量可以激发所研究的元素原子, 那么当入射 X 射线被样品中的各种原子散射后, 其散射线(包括全部相干散射 X 射线和部分能量大于原子吸收限能量的非相干散射线)也可以对其传播途径中的原子进行激发, 从而产生荧光。同时, 由于原子可以通过对一次荧光发生相干散射, 使原本不在探测方向的部分一次荧光经相干散射后进入探测立体角, 从而增强探测到的荧光强

度。以上是散射效应增强荧光强度的 3 种情况。

散射效应对荧光强度有一定的贡献。Mantler^[7]指出, 忽略散射效应导致基本参数数学模型不够完善, 会造成一定的系统误差。但在目前的商业分析软件中^[8-12]所采用的理论荧光强度计算公式中一般都没有将样品中散射的 X 射线对荧光的激发考虑在内。

X 射线荧光光谱分析方法发展到今天, 基本参数法的应用越来越广泛, 实际分析工作中对无相似标样、甚至无标样情况下的分析准确度要求越来越高, 所以提高理论计算的准确度对 XRF 的实际应用就具有非常重要的意义。由于散射 X 射线和入射 X 射线在传播方向等方面有所差异, 因此其激发的荧光强度的理论计算公式与入射 X 射线直接激发荧光的理论计算公式应有所不同。针对散射效应对荧光强度的贡献计算公式, 目前有一些研究工作有所报道^[13-15]。最早研究散射效应对荧光强度贡献的是 Pollai^[13], 他给出散射效应激发荧光强度理论计算公式, 但是在公式中有一定的缺陷, 完全套用了基本参数法计算二次增强荧光强度的计算公式, 即假设散射 X 射线均匀分布在整个立体角范围, 简单地用质量散射系数代替公式中的质量光电吸收系数。事实上, 质量散射系数不同于质量光电吸收系数, 光电吸收系数不具有方向性, 而散射系数是有方向性的一个量, 在不同散射方向散射线强度不同。因此这种近似处理方法必然导致一定程度上的误差。而且, 在文献^[13]中没有将非相干散射后 X 射线波长的变化计算在内。我们计算了能量为 40 keV 的 X 射线被非相干散射后, 其散射线能量分布在 34.58 keV(反散射线能

收稿日期: 2005-08-22, 修订日期: 2006-01-15

作者简介: 韩小元, 1976 年生, 中国科学院上海硅酸盐研究所博士研究生

* 通讯联系人

e-mail: sjzhuo@mail.sic.ac.cn

量)至 40 keV(透射线能量)之间,这个能量变化范围比较大,因此忽略了非相干散射后波长的变化也将导致一定程度的误差。Keith 等^[14]推导了纯元素样品中相干散射的激发荧光强度计算公式,但是在研究中仍然和 Pollai 的研究做了相同的简化处理,只将二次激发中的光电吸收系数换成散射系数,不能反映真实的散射过程。而且在他的研究中只计算了相干散射效应对荧光强度的贡献,没有考虑非相干散射效应。Shigeyuki^[15]的公式相对完整,但是在这个研究中忽略了非相干散射效应对荧光强度的增强。

在本研究中对于不同类型的样品体系,或采用对假设样品进行理论模拟的方法,或采用对实际样品进行实验测定和理论计算相结合的方法,研究了相干散射 X 射线增强的荧光强度(I_{SECSR})、非相干散射 X 射线增强的荧光强度(I_{SEISR})和一次荧光散射探测方向的强度(I_{SPFR})对荧光强度的贡献及变化规律,并证明了将散射效应包括在荧光强度理论计算中可以有效地提高理论计算结果的准确度。

1 计算程序和计算参数

采用实验室自己编写的以文献[14]中公式为基础的计算程序进行计算。在计算过程中尽可能选择与实际分析过程中相同的参数:原级谱强度分布用 Pella^[16]的公式计算,靶材为 Rh 靶, X 射线入射角为 60° , 荧光出射角为 40° , Be 窗厚度 $75 \mu\text{m}$, 激发电压 40 kV。由于计算的荧光强度为相对强度,因此 X 光管电流、激发因子等因素对计算不存在影响。质量吸收系数用 McMaster^[17]的算法进行计算;原子结构因子和非相干散射函数模拟方法见我们已经发表的文献[18]。为了消除一些基本参数(激发因子、荧光产额、谱线分数和吸收限跃迁因子)自身的不确定带来的误差,在下面的研究中我们用散射增强荧光强度与一次荧光强度(I_p)的比值来衡量散射增强效应的大小。

2 结果与讨论

2.1 纯元素样品

假设 17 个纯元素样品,包括 Si, Ca, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Nb, Ag, Sn, Hf, W, Au 和 Pb。为了更好地反映真实情况,研究中假设的测量条件尽可能与实际仪器以及实际测量条件相一致。前面 13 种元素计算 $K\alpha$ 线,后面 4 种元素计算 $L\alpha$ 线。

为了清楚地表示出各种散射效应对荧光强度贡献随元素特征谱线能量的变化规律,我们将各种散射效应激发的荧光强度及总散射激发的荧光强度与一次荧光强度的比值作图(见图 1)。

由图 1 可以看出,对于纯元素样品,散射效应对荧光强度的贡献有下面几个规律:首先,对于同一种元素,各种散射效应激发荧光强度与一次荧光强度比值的范围为 $I_{\text{SPFR}}/I_p > I_{\text{SECSR}}/I_p > I_{\text{SEISR}}/I_p$ 。对于 Fe, Cu, Zn 等常见金属,三种散射效应对荧光强度的总贡献约为一次荧光强度的 3%左右,而对于 Ag 和 Sn,这个贡献值接近 5%;其次,对于同一

元素(前 13 种元素的 $K\alpha$ 线,后 4 种元素的 $L\alpha$ 线)各种散射效应增强的总荧光强度与一次荧光强度的比值随原子序数的增大而增大;第三,在三种散射效应中,一次荧光被散射入探测方向和相干散射线激发荧光这两种荧光增强方式占据主要地位,而非相干散射效应激发的荧光强度不到一次荧光强度的 0.2%。

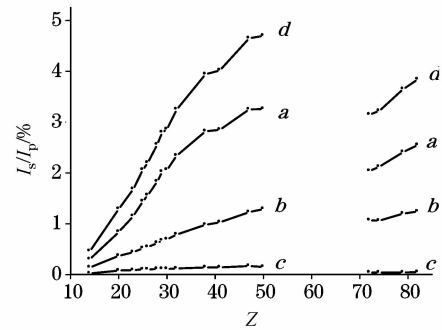


Fig. 1 The contributions of scattering effects to the intensity of fluorescence for different pure element samples

a: I_{SPFR}/I_p ; b: I_{SECSR}/I_p ;
c: I_{SEISR}/I_p ; d: I_{TOTAL}/I_p

以上规律可以从下面两个角度进行解释:首先,相同元素的原子对该元素的特征谱线的相干散射系数与质量吸收系数的比值随原子序数的增大而增大。一次荧光被散射入探测方向的强度与元素原子对自己的特征谱线的相干散射系数与质量吸收系数密切相关,相干散射系数在总的质量吸收系数中的比例越高,一次荧光强度中被散射到探测方向的荧光强度就越高。图 2 是不同原子的相干散射系数与质量吸收系数的比值。由图 2 可以看出,原子对同种原子的特征谱线的相干散射系数与质量吸收系数的比值随原子序数的增大而升高,因而一次荧光中被散射入探测方向的荧光强度比例随原子序数的增大而增大。其次,原子对能量处于其吸收限附近(大于吸收限能量)的 X 射线吸收最强,即在这一能量范围中的 X 射线对荧光强度的贡献最大。在吸收限能量附近的散射系数与吸收系数的关系可以从另一个方面反映散射增强效应的大小。在研究中我们计算了每种元素的吸收限附近(能量大于吸收限能量)5 keV 的范围中平均相干散射系数与平均质量吸收系数、平均非相干散射系数与平均质量吸收系数的比值(见图 3)。图 3 中的曲线可以很好地解释相干散射效应和非相干散射效应增强的荧光强度与一次荧光强度的比值随原子序数的增大而增大的规律(对于同一元素谱线)。而且,可以看出,在质量吸收系数中,相干散射系数所占的比例远远大于非相干散射吸收所占的比例,即在样品内部相干散射 X 射线的强度远大于非相干散射 X 射线的强度,因而由相干散射 X 射线激发的荧光强度自然就远大于非相干散射 X 射线激发的荧光强度。

2.2 BaB 合金样品

我们对一种假设 BaB 二元样品进行计算。计算中模拟出当 Ba 含量从 0.1%~100%范围连续变化时各种散射线激发其荧光强度与一次荧光强度的比值(见图 4)。

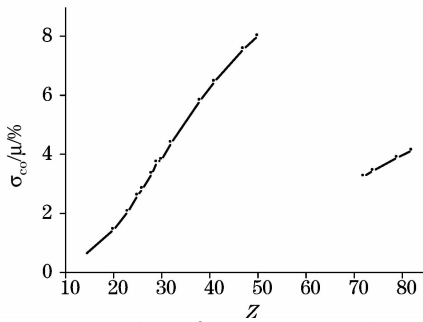


Fig. 2 The proportions of coherent scattering coefficients to mass absorption coefficients for different atoms

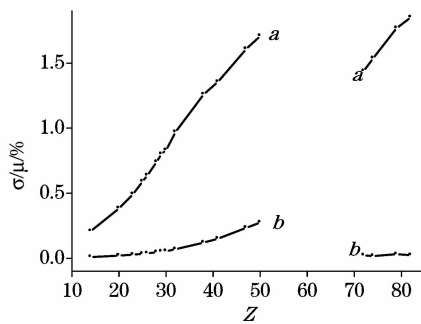


Fig. 3 The proportions of the total coherent scattering coefficient and the total incoherent scattering coefficient to the total absorption coefficient from E_{edge} to $E_{edge} + 5$ keV

a: Coherent scattering coefficient σ_{co}/μ ;
b: Incoherent scattering coefficient σ_{inco}/μ ;

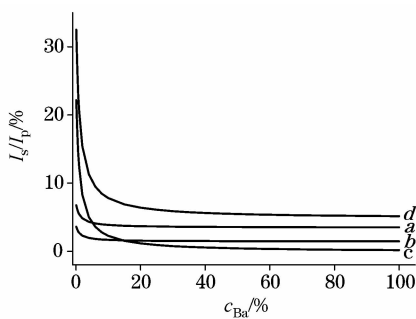


Fig. 4 The contribution of scattering effects to the fluorescence intensity for different concentration of Ba

a: I_{SPFR}/I_p ; b: I_{SECSR}/I_p ; c: I_{SEISR}/I_p ; d: I_{TOTAL}/I_p

由图 4 可以看出, 当 Ba 的含量大于 20% 时, I_{SPFR}/I_p 和 I_{SECSR}/I_p 变化都比较慢, 基本趋于稳定, 而 I_{SEISR}/I_p 随 Ba 含量变化还比较大。此时, $I_{SPFR}/I_p > I_{SECSR}/I_p > I_{SEISR}/I_p$, 前两者之和约为 4%~5%。随着 Ba 含量降低, 各种散射效应对荧光强度的贡献都相应增大。当 Ba 含量小于 2% 时, 三种散射中非相干散射对荧光的贡献最大, 而且非相干散射对荧光的贡献随 Ba 含量进一步减小而快速增大。当 Ba 含量为 1% 时, $I_{SEISR}/I_p > 12%$, 3 种散射效应对荧光的贡献约为一次荧光强度的 20%。

2.3 熔融片样品

熔融样品是 X 射线荧光光谱定量分析中常用的一种样品形态。在我们的研究中发现, 由于熔融样品的基体较轻 (主要成分是 Li, B 和 O), 而轻元素对 X 射线, 尤其是能量较高的 X 射线散射很强, 因此在熔融样品中, 由于散射效应造成的荧光增强较大。

研究中我们制备了 8 组 (CaO, V_2O_5 , Mn_3O_4 , Fe_2O_3 , NiO, ZnO, WO_3 和 PbO) 熔融片样品。每种氧化物的熔融样包括 2 种组分 (分别为 6.8 g 熔剂 + 0.66 g 氧化物和 6.8 g 熔剂 + 0.066 g 氧化物)。混合熔剂为 $Li_2B_4O_7 : LiBO_2 = 12 : 22$; 为了更容易成型, 样品中加入了 0.33 g SiO_2 。计算了 8 组熔融样品中 (共 9 条谱线, Pb 测量 $L\alpha$ 和 $L\beta$ 两条谱线) 中各种散射效应增强的荧光强度与一次荧光强度的比值 (图 5 和图 6)。在样品的制备及测量条件见文献 [19]。在图 5 和图 6 中横坐标为各熔融片中测量谱线的能量。

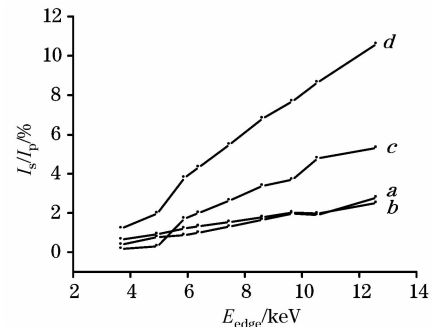


Fig. 5 The contributions of scattering effects to the fluorescence intensity for the fused disk samples with 0.066 g oxide

a: I_{SPFR}/I_p ; b: I_{SECSR}/I_p ; c: I_{SEISR}/I_p ; d: I_{TOTAL}/I_p

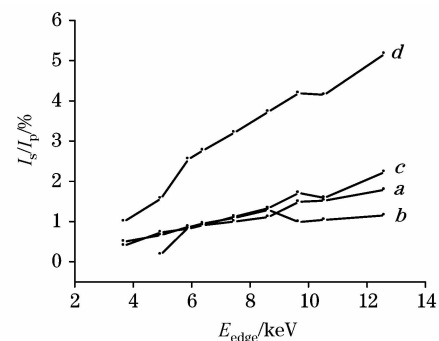


Fig. 6 The contributions of scattering effects to the fluorescence intensity for the fused disk samples with 0.66 g oxide

a: I_{SPFR}/I_p ; b: I_{SECSR}/I_p ; c: I_{SEISR}/I_p ; d: I_{TOTAL}/I_p

研究结果显示, 在熔融片样品中, 散射增强荧光强度较大, 三种散射增强的荧光强度最大占一次荧光强度的 10.6% (Pb 的 $L\beta$ 线)。由于在 0.066 g 样品中各种轻元素的含量相应增大, 因此各种散射效应对荧光强度的贡献也相应增大。

我们计算了散射效应对理论计算准确度的影响。如果不考虑散射效应, 那么 9 组样品的相对强度计算值与测量值的平均相对偏差为 2.96%; 如果将三种散射效应对荧光强度的

贡献全部包括在计算中, 这个值只有 0.93%, 充分证明将散射效应包括在理论计算中可以有效地提高计算准确度。

3 结 论

通过对 17 个纯元素样品、BaB 合金样品进行理论计算及对 8 组熔融片样品进行实验测定, 说明散射效应对荧光强

度的贡献大小主要受两个因素影响: 首先, 与样品的基体有关, 基体越轻, 散射效应对荧光强度的贡献越大; 其次, 与所研究元素原子的吸收限能量有关。吸收限能量越高, 散射效应对荧光强度的贡献越大。实验证明, 将散射效应包括在基本参数法的理论计算中, 可以有效地提高理论计算的准确度。

参 考 文 献

- [1] Sherman. *Spectrochim. Acta*, 1952, 7: 283.
- [2] Shiraiwa Toshio, Fujino Nobukatsu. *Adv. in X-ray Anal.*, 1969, 12: 446.
- [3] Mantler M. *Anal. Chim. Acta*, 1986, 188: 25.
- [4] Huang T C. *X-Ray Spectrom.*, 1991, 20: 29.
- [5] de Boer D K J. *X-Ray Spectrom.*, 1990, 19: 145.
- [6] Nordberg III, Martin E. *X-Ray Spectrom.*, 1991, 20: 245.
- [7] Mantler M. *Adv. in X-ray Anal.*, 1986, 29: 97.
- [8] Laguitton D, Mantler M. *Adv. in X-ray Anal.*, 1977, 20: 171.
- [9] Huang T C. *X-Ray Spectrom.*, 1981, 10: 28.
- [10] Mantler M. *Adv. in X-ray Anal.*, 1984, 27: 433.
- [11] TAO Guang-yi, JI Ang, ZHUO Shang-jun(陶光仪, 吉 昂, 卓尚军). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 1999, 19(2): 215.
- [12] Feng Liangyuan, Cross Brian J, Wong Richard. *Adv. in X-ray Anal.*, 1992, 35: 703.
- [13] Pollai Georg, Mantler Michael, Ebel Horst. *Spectrochim. Acta Part B*, 1971, 26: 733.
- [14] Keith H D, Loomis T C. *X-Ray Spectrom.*, 1975, 4: 225.
- [15] Mori Shigeyuki, Mantler Michael. *Adv. in X-ray Anal.*, 1993, 36: 47.
- [16] Pella P A, Feng Liangyuan, Small J A. *X-Ray Spectrom.*, 1985, 14: 125.
- [17] McMaster W H, Del Grande N Kerr, Mallett J H, et al. *Compilation of X-ray Cross Sections*, UCRL-50174 Sec. II, Livermore: Lawrence Radiation Laboratory, University of California, 1969.
- [18] Han, X Y, Zhuo S J, Wang P L, et al. *Anal. Chim. Acta*, 2005, 538: 297.
- [19] Tao G Y, Zhou S J, Ji A, et al. *X-Ray Spectrom.*, 1998, 27: 357.

Calculation of the Contributions of Scattering Effects to the X-Ray Fluorescence Intensities

HAN Xiao-yuan^{1, 2}, ZHUO Shang-jun^{1*}, SHEN Ru-xiang¹, WANG Pei-ling¹

1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China

2. Unit 63653 of the Chinese People's Liberation Army, Xinjiang 841700, China

Abstract The contribution of scattering effects to the X-ray fluorescence intensity was studied for pure element samples, BaB binary samples and fused disk samples by theoretic calculation and experiment. Three scattering effects were considered in the present study, i. e. coherent scattering effect, incoherent scattering effect, and primary fluorescence that was scattered into the direction of detector. The study shows that the contribution of scattering effects to the intensity of fluorescence is related to the energy of the atomic absorption edge, and the sample's matrix. The higher the energy of the atomic absorption edge, the more the contribution of scattering effects to the intensity of fluorescence. The contribution of scattering effects to the fluorescence intensity is larger for light matrix samples than heavy matrix samples. The results of experiment show that the accuracy of theoretic calculation was evidently improved when the scattering effects were considered in the theoretic calculation for the intensity of fluorescence.

Keywords X-ray fluorescence spectrum; Scattering effects; Enhancement

* Corresponding author

(Received Aug. 22, 2005; accepted Jan. 15, 2006)