

研究简报

X 射线荧光光谱分析经验系数法的 理论分析

汪永忠

(第一机械工业部武汉材料保护研究所)

1980年8月9日收到

提 要

本文对目前流行的若干经验系数法在理论上进行了推导, 导出了一个综合的公式。对目前这些方法中系数的物理意义作了阐述。同时导出了一个按特征荧光相对强度来计算的公式。其公式在实际应用中更为简便。

一、引 言

X 射线荧光光谱定量分析方法按计算方法分类大致可以分为两类: 经验系数法和基本参数法。然而基本参数法目前误差较大^[1]。

经验系数法得到了广泛的应用, 提出了各式各样的修正模式^[2,3,5]。Rasberry和Heinrich^[4]在1974年对这些模式作了比较, Jenkins^[2]在1976年对这些模式作了一个总结。就其自变量的选择方式而言, 这些修正模式又可以分为浓度修正模式和强度修正模式两类。浓度修正模式主要有¹⁾

$$\text{线性模式: } W_i/R_i = A_i. \quad (a)$$

$$\text{Lachance-Traill 模式: } W_i/R_i = A_i + \sum_j B_{ij}W_j \quad (b)$$

$$\text{Rasberry-Heinrich 模式: } W_i/R_i = A_i + \sum_j B_{ij}W_j + \sum_k C_{ik}W_k/1 + W_i \quad (c)$$

$$\text{Claisse-Quintin 模式}^{2)}: W_i/R_i = A_i + \sum_j B_{ij}W_j + \sum_j C_{ij}W_j^2 \quad (d)$$

而强度修正模式主要有^[4]

$$W_i/R_i = E_i + \sum_j F_{ij}R_j. \quad (e)$$

除上述外, 还有一些经验公式, 但不如上述公式应用广泛。近年来, 经验公式有所发展^[6-10]。然而这些经验公式主要不是理论计算结果, 本文试从理论上给以推导。

1) W_i 为样品中第 i 种元素的浓度; R_i 为样品中第 i 种元素特征荧光的相对强度; A_i, B_{ij}, C_{ij} 均为修正系数

2) 本文(5)式也是 Claisse-Quintin 模式^[4]。

二、浓度修正模式的公式

当固定条件(X射线管靶材料,X射线管所承受的电压、管流,谱线分布等)的原始X射线束投射到由 n 种元素所组成的样品上时,通常将或多或少地激发样品中第 i 种元素而产生其特征荧光,设强度为 $I_i(i=1,2,\dots,n)$.它相对于由同样 n 种元素所组成的比较样品“a”在相同条件下所激发的元素 i 的特征荧光强度 I_i^a 的比为 $R_i=I_i/I_i^a$. R_i 通常要受到被测样品中其他元素 $j(j\neq i)$ 的干扰,或增强,或吸收.比值 W_i/R_i 对于元素 i 并不是常数 A_i ,而是其他元素 j 浓度 W_j 的函数

$$W_i/R_i = f_i(W_1, W_2, \dots, W_j, \dots, W_n) \quad (j \neq i). \quad (1)$$

这表现为对直线 $W_i/R_i = A_i$ 的某种偏离.然而从许多实际情况来看,这种偏离随元素浓度 W_j 的变化是有界的,有时是缓慢的^[11,12,21].即在数学上则是

$$\begin{aligned} \left| \frac{\partial f_i}{\partial W_j} \right| &< 1 \\ \left| \frac{\partial^2 f_i}{\partial W_j^2} \right| &< 1 \quad (j \neq k) \\ \left| \frac{\partial^2 f_i}{\partial W_j \partial W_k} \right| &< 1 \\ &\vdots \end{aligned} \quad (2)$$

我们可以将被测样品的函数 f_i 在比较样品“a”各元素浓度 $(W_1^a, W_2^a, \dots, W_j^a, \dots, W_n^a)$ 附近展开,同时考虑到条件(2),舍去二次以上的高次项,保留二次项,则得¹⁾

$$\begin{aligned} W_i/R_i &= f_i(W_1^a, W_2^a, \dots, W_j^a, \dots, W_n^a) - \sum_j W_j^a \frac{\partial f_i}{\partial W_j} \Big|_{W_j=W_j^a} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_j (W_j^a)^2 \frac{\partial^2 f_i}{\partial W_j^2} \Big|_{W_j=W_j^a} + \sum_{j \neq k} W_j^a W_k^a \frac{\partial^2 f_i}{\partial W_j \partial W_k} \Big|_{W_j=W_j^a} \\ &+ \sum_j W_j \frac{\partial f_i}{\partial W_j} \Big|_{W_j=W_j^a} - \sum_j W_j W_j^a \frac{\partial^2 f_i}{\partial W_j^2} \Big|_{W_j=W_j^a} \\ &- \sum_j W_j \left(\sum_{k(\neq j)} W_k^a \frac{\partial^2 f_i}{\partial W_j \partial W_k} \Big|_{W_j=W_j^a} \right) + \sum_j \frac{1}{2} W_j^2 \frac{\partial^2 f_i}{\partial W_j^2} \Big|_{W_j=W_j^a} \\ &+ \sum_{j \neq k} W_j W_k \frac{\partial^2 f_i}{\partial W_j \partial W_k} \Big|_{W_j=W_j^a}. \end{aligned} \quad (3)$$

令

$$\begin{aligned} A_i &= f_i(W_1^a, W_2^a, \dots, W_j^a, \dots, W_n^a) - \sum_j W_j^a \frac{\partial f_i}{\partial W_j} \Big|_{W_j=W_j^a} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_j (W_j^a)^2 \frac{\partial^2 f_i}{\partial W_j^2} \Big|_{W_j=W_j^a} + \sum_{j \neq k} W_j^a W_k^a \frac{\partial^2 f_i}{\partial W_j \partial W_k} \Big|_{W_j=W_j^a}. \end{aligned} \quad (4a)$$

1) $\frac{\partial f_i}{\partial W_j} \Big|_{W_j=W_j^a}$ 表示 $\frac{\partial f_i}{\partial W_j}$ 在 $W_1=W_1^a, W_2=W_2^a, \dots, W_j=W_j^a, \dots, W_n=W_n^a$ 时的值,以下同.

$$B_{ij} = \left. \frac{\partial f_i}{\partial W_j} \right|_{W_j=W_j^0} - W_j^0 \left. \frac{\partial^2 f_i}{\partial W_j^2} \right|_{W_j=W_j^0} - \sum_{k \neq j} W_k^0 \left. \frac{\partial^2 f_i}{\partial W_j \partial W_k} \right|_{W_j=W_j^0}. \quad (4b)$$

$$C_{ij} = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 f_i}{\partial W_j^2} \right|_{W_j=W_j^0}. \quad (4c)$$

$$D_{ijk} = \left. \frac{\partial^2 f_i}{\partial W_j \partial W_k} \right|_{W_j=W_j^0} \quad (j \neq k \neq i). \quad (4d)$$

则(3)式变为

$$W_i/R_i = A_i + \sum_j B_{ij}W_j + \sum_j C_{ij}W_j^2 + \sum_{j \neq k} D_{ijk}W_jW_k. \quad (5)$$

方程(5)就是浓度修正模式的综合公式。如果注意到(2)式所反映的事实,在方程(5)中略去 D_{ijk} , 则变为本文引言中的方程(d)所反映的 Claiss-Quintin 模式。如果进一步在方程(5)中略去 C_{ij} , 则变为引言中方程(b)所反映的 Lachance-Traill 模式。如果再进一步略去 B_{ij} , 则变为引言中方程(a)所反映的线性模式。

三、相对强度修正模式的公式

我们仍考虑当固定条件(条件同上)的原始 X 射线束投射到由 n 种元素所组成的样品上时,如前所述,就要激发浓度为 W_i 的第 i 种元素的特征荧光,其强度为 I_i 。即有如下的示意关系:

$$\begin{aligned} W_1 &\rightarrow I_1 \\ W_2 &\rightarrow I_2 \\ &\vdots \\ W_j &\rightarrow I_j \\ &\vdots \\ W_n &\rightarrow I_n \end{aligned}$$

这说明 I_i 是 W_i 的某种函数。通过反函数关系,我们也可以认为 W_i 是 I_i 的某种函数。这样,当我们选择 $I_1, I_2, \dots, I_j, \dots, I_n$ 作为自变量时,方程(1)就变为

$$W_i/R_i = g_i(I_1, I_2, \dots, I_j, \dots, I_n) \quad (j \neq i). \quad (6)$$

我们依然假定函数 g_i 随各元素特征荧光强度 I_j 的变化是有界的,有时是缓慢的。即

$$\begin{aligned} \left| \frac{\partial g_i}{\partial I_j} \right| &< 1 \\ \left| \frac{\partial^2 g_i}{\partial I_j^2} \right| &< 1 \quad (j \neq k) \\ \left| \frac{\partial^2 g_i}{\partial I_j \partial I_k} \right| &< 1 \\ &\vdots \end{aligned} \quad (7)$$

可将函数 g_i 在比较样品“a”各元素特征荧光强度附近展开¹⁾

1) $\left. \frac{\partial g_i}{\partial I_j} \right|_{I_j=I_j^0}$ 表示 $\frac{\partial g_i}{\partial I_j}$ 在 $I_1=I_1^0, I_2=I_2^0, \dots, I_j=I_j^0, \dots, I_n=I_n^0$ 时的值,以下同。

$$\begin{aligned}
W_i/R_i &= g_i(I_1^a, I_2^a, \dots, I_j^a, \dots, I_n^a) + \left[\sum_j (I_j - I_j^a) \frac{\partial}{\partial I_j} \right] g_i \Big|_{I_j=I_j^a} \\
&+ \frac{1}{2!} \left[\sum_j (I_j - I_j^a) \frac{\partial}{\partial I_j} \right]^2 g_i \Big|_{I_j=I_j^a} + \dots + \frac{1}{m!} \left[\sum_j (I_j - I_j^a) \frac{\partial}{\partial I_j} \right]^m g_i \Big|_{I_j=I_j^a} \\
&+ \dots = g_i(I_1^a, I_2^a, \dots, I_j^a, \dots, I_n^a) + \left[\sum_j I_j^a (R_j - 1) \frac{\partial}{\partial I_j} \right] g_i \Big|_{I_j=I_j^a} \\
&+ \frac{1}{2!} \left[\sum_j I_j^a (R_j - 1) \frac{\partial}{\partial I_j} \right]^2 g_i \Big|_{I_j=I_j^a} \\
&+ \dots + \frac{1}{m!} \left[\sum_j I_j^a (R_j - 1) \frac{\partial}{\partial I_j} \right]^m g_i \Big|_{I_j=I_j^a} + \dots. \quad (8)
\end{aligned}$$

考虑到条件(7),舍去二次以上的高次项,保留二次项,并令

$$\begin{aligned}
E_i &= g_i(I_1^a, I_2^a, \dots, I_j^a, \dots, I_n^a) - \sum_j I_j^a \frac{\partial g_i}{\partial I_j} \Big|_{I_j=I_j^a} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_j (I_j^a)^2 \frac{\partial^2 g_i}{\partial I_j^2} \Big|_{I_j=I_j^a} + \sum_{j \neq k} I_j^a I_k^a \frac{\partial^2 g_i}{\partial I_j \partial I_k} \Big|_{I_j=I_j^a, I_k=I_k^a}. \quad (9a)
\end{aligned}$$

$$F_{ij} = I_j^a \frac{\partial g_i}{\partial I_j} \Big|_{I_j=I_j^a} - (I_j^a)^2 \frac{\partial^2 g_i}{\partial I_j^2} \Big|_{I_j=I_j^a} - \sum_{k(\neq j)} I_j^a I_k^a \frac{\partial^2 g_i}{\partial I_j \partial I_k} \Big|_{I_j=I_j^a, I_k=I_k^a}, \quad (9b)$$

$$G_{ij} = \frac{1}{2} (I_j^a)^2 \frac{\partial^2 g_i}{\partial I_j^2} \Big|_{I_j=I_j^a}, \quad (9c)$$

$$H_{ijk} = I_j^a I_k^a \frac{\partial^2 g_i}{\partial I_j \partial I_k} \Big|_{I_j=I_j^a, I_k=I_k^a} \quad (j \neq k \neq i). \quad (9d)$$

则(8)式变为

$$W_i/R_i = E_i + \sum_j F_{ij} R_j + \sum_j G_{ij} R_j^2 + \sum_{j \neq k} H_{ijk} R_j R_k. \quad (10)$$

这就是以相对强度为自变量的公式. 当考虑到条件(7)时,略去 G_{ij} 和 H_{ijk} , 方程(10)简化为

$$W_i/R_i = E_i + \sum_j F_{ij} R_j. \quad (11)$$

四、公式的应用

为了证明公式的可靠性,特引用 Rasberry 和 Heinrich^[4] 文中所列的实验数据. 我们选取其中三元素合金试样十一个. 这些数据列于表 1 中. 其中 R^p 为所测得的特征荧光强度与同种纯元素的样品在相同条件下测得特征荧光强度的比. 为适应本工作的要求,以其中 $N^{\circ}4$ 样品为比较样品“a”,各样品特征荧光强度均与它比较,所得相对强度列于“R”条下. 同时以 $N^{\circ}1$, $N^{\circ}6$ 和 $N^{\circ}9$ 三个样品为标样,所得系数列于表 2.

所得结果与化学分析结果作了比较. 从表 1 可以看出,结果是令人满意的. 而且可以看出相对强度修正模式(11)可以适用于被测样品成分变化较宽的范围. 这个范围的大小与比较样品“a”的选择有关. 然而对于成分偏离比较样品“a”较大的样品,例如本例中的 $N^{\circ}10$ 和 $N^{\circ}11$,则原系数不能再适用了,而须另选比较样品,以使被测样品中各元素

表 1 Fe-Ni-Cr 三元合金十一个试样的相对强度、化学成分及(11)式所计算的结果

№	Fe					Ni					Cr				
	R ^p	R	W _{Fe}	W _s	相对误差%	R ^p	R	W _{Fe}	W _s	相对误差%	R ^p	R	W _{Fe}	W _s	相对误差%
1	0.4511	1.0386	0.6838	0.6836	0.02	0.0203	0.2260	0.0498	0.0497	0.20	0.3258	1.2618	0.2525	0.2529	0.15
2	0.4971	1.1446	0.6945	0.6840	1.51	0.0416	0.4632	0.0996	0.1035	3.91	0.2651	1.0267	0.1988	0.1953	1.76
3	0.3529	0.8125	0.5280	0.5263	0.32	0.0821	0.9142	0.1927	0.1804	6.38	0.3311	1.2823	0.2696	0.2706	0.37
4	0.4343	1.0000	0.5919	0.5794	2.11	0.0898	1.0000	0.2002	0.2077	3.74	0.2582	1.0000	0.1988	0.1962	1.30
5	0.5298	1.2198	0.7159	0.7183	0.33	0.0343	0.3819	0.0829	0.0878	5.91	0.2536	0.9821	0.1879	0.1821	3.08
6	0.1460	0.3361	0.1501	0.1502	0.06	0.4367	4.8630	0.6429	0.6414	0.23	0.2072	0.8024	0.1688	0.1692	0.23
7	0.4689	1.0796	0.7250	0.7247	0.04	0.0006	0.0066	0.0015	0.0015	0.00	0.3348	1.2966	0.2577	0.2585	0.31
8	0.4480	1.0315	0.6303	0.6232	1.12	0.0642	0.7149	0.1480	0.1525	3.04	0.2784	1.0782	0.2130	0.2118	0.56
9	0.3179	0.7319	0.4721	0.4721	0.00	0.1115	1.2416	0.2357	0.2354	0.12	0.3361	1.3017	0.2784	0.2789	0.17
10	0.0125	0.0287	0.0140	0.0124	11.42	0.5630	6.2694	0.7260	0.6413	11.66	0.2263	0.8764	0.2030	0.1938	4.53
11	0.0667	0.1535	0.0660	0.0595	9.84	0.5534	6.1625	0.7265	0.6692	7.88	0.1740	0.6738	0.1540	0.1433	6.94

表 2 当 N°4 为比较样品, N°1, N°6 和 N°9 为标样时所得到的系数

i	E _i	F _{Fe}	F _{Ni}	F _{Cr}
Fe	0.3661		-0.0222	+0.2355
Ni	0.0704	+0.1042		+0.0331
Cr	0.2803	-0.0750	-0.0091	

特征荧光对其相对强度 R 尽量接近于 1. 以此得到一套新的系数, 再次采用(11)式, 将会重新得到满意的结果.

五、系数的物理意义及其讨论

从上述的推导中, 经验系数公式中各系数的物理意义是容易得到说明的.

1. 浓度修正模式公式中系数的物理意义

在浓度修正模式(5)式中, 各系数 A_i , B_{ij} , C_{ij} , D_{ijk} 的表达式中包括以下各量:

$\left. \frac{\partial f_i}{\partial W_j} \right|_{W_j=W_j^a}$, $\left. \frac{\partial^2 f_i}{\partial W_j^2} \right|_{W_j=W_j^a}$, $\left. \frac{\partial^2 f_i}{\partial W_j \partial W_k} \right|_{W_j=W_j^a}$. 它们分别表示元素 i 或元素 k 在比较样品“ a ”的浓度附近作微小变化时函数 f_i 的一次改变量及二次改变量. 通常它们应当与比较样品“ a ”的选择有关.

从(5)式可以看出, 在略去 C_{ij} 和 D_{ijk} 后, $R_i = \frac{W_i}{A_i + \sum_j B_{ij} W_j}$. 当系数 B_{ij} 为负数时, 元素 j 的存在将对样品中元素 i 的特征荧光强度起增强的作用; 当 B_{ij} 为正数时, 元素 j 的存在将对样品中元素 i 的特征荧光强度起吸收的作用.

2. 强度修正模式公式中系数的物理意义

在强度修正模式(10)式中, 系数 E_i , F_{ij} , G_{ij} , H_{ijk} 的表达式中包括以下各量:

$\left. \frac{\partial g_i}{\partial I_j} \right|_{I_j=I_j^a}$, $\left. \frac{\partial^2 g_i}{\partial I_j^2} \right|_{I_j=I_j^a}$, $\left. \frac{\partial^2 g_i}{\partial I_j \partial I_k} \right|_{I_j=I_j^a}$. 它们分别表示元素 i 和元素 k 的特征荧光强度在比较样品“ a ”的对应强度附近作微小变化时(这当然是由于浓度作微小变化所引起的), 函数 g_i 的一次改变量和二次改变量. 也与浓度修正模式情况一样, 它们应当与比较样品“ a ”的选择有关. 同时从(11)式可以看出, 当系数 F_{ij} 为负数时, 样品中元素 j 的存在将对被测元素 i 的特征荧光强度起增强的作用; 当系数 F_{ij} 为正数时, 样品中元素 j 的存在将对被测元素 i 的特征荧光起吸收的作用. 例如在表 2 中, $F_{\text{FeNi}} = -0.0222$, $F_{\text{FeCr}} = +0.2355$, 这说明在上述 Fe-Cr-Ni 三元系合金中, Ni 元素的存在对 Fe 元素特征荧光强度起增强的作用, 而 Cr 元素的存在对 Fe 元素特征荧光强度起吸收的作用. 同样对于 F_{NiFe} , F_{NiCr} , F_{CrFe} , F_{CrNi} 的正负性均可作这样的解释.

3. 关于条件(7)的讨论

在引出条件(7)时, 假定函数 g_i 随强度 I_j 的变化是有界的, 有时是缓慢的. 只有当微商值 $\left. \frac{\partial g_i}{\partial I_j} \right|_{I_j=I_j^a}$ 等是有界时, 函数 g_i 才有可能在比较样品“ a ”的各元素特征荧光强度附近展开为级数. 这种有界条件一般都能满足, 因为我们不可能设想, 当 $\Delta I_j \rightarrow 0$ 时, $\left. \frac{\partial g_i}{\partial I_j} \right|_{I_j=I_j^a}$ 等竟会趋近于 $\pm \infty$. 当我们进一步假定这种变化是缓慢时, 即条件(7)成立时, 所展开的

级数收敛更快一些,才有可能略去二次以上的高次项,以致采用(11)式时在成分变化较宽的范围内所得结果不致产生较大的误差。这正是经验系数法多年来在实际中应用的先决条件。

六、结 论

通过以上的分析可以认为:

1. 经验系数法的公式可以用统一的观点在理论上导出,几种主要的浓度修正模式可以综合在(5)式中。

2. 相对强度修正模式(10)和(11)使用较方便,一旦系数确定,只需四则运算便可以得到结果,同时还可以减少每次测量条件差异所带来的误差。(11)式可以用于成分在比较样品“*a*”附近变化的材料。对于成分变化太大的材料则应应用(10)式,或更换新的比较样品以求得新的系数再次使用(11)式。

3. 对浓度修正模式以及强度修正模式系数的物理意义及其正负性作了阐述。

中国科学院上海冶金研究所许顺生研究员以及姜小龙同志几次看过本文,对这一工作提出了许多宝贵的指导意见,并作过十分有益的讨论。一机部武汉材料保护研究所沈增祚总工程师热情给予支持。作者表示最衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] J. W. Criss, and L. S. Birks, *Anal. Chem.*, **40**(1968), 1080.
- [2] R. Jenkins, *Advan. X-Ray Anal.*, **19**(1976), 1.
- [3] H. J. Beattie and R. M. Brissey, *Anal. Chem.*, **26**(1954), 980.
- [4] S. D. Rasberry and K. F. J. Heinrich, *Anal. Chem.*, **46**(1974), 81.
- [5] R. Jenkins, "An Introduction to X-Ray Spectrometry," (1974), Chapter 7.
- [6] V. A. Vicente and S. E. Rasmussen, *X-Ray Spectrom.*, **7**(1978), 5.
- [7] R. Difruscia, J. G. Dick and C. C. Wan, *X-Ray Spectrom.*, **7**(1978), 86.
- [8] R. Plesch, *X-Ray Spectrom.*, **5**(1976), 142.
- [9] W. Stankiewicz and G. Sanner, *X-Ray Spectrom.*, **8**(1979), 169.
- [10] G. R. Lachance, *X-Ray Spectrom.*, **8**(1979), 190.
- [11] E. P. Bertin, "Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis", (1975) Chapter 15.
- [12] L. S., Birks, X 射线光谱分析(中译本), (1969), Chapter 7.

THEORETICAL ANALYSIS OF THE EMPIRICAL COEFFICIENT METHODS FOR FLUORESCENT X-RAY SPECTROMETRY

WANG YONG-ZHONG

(Wuhan Research Institute of Materials Protection, the First Ministry of Machine-Building Industry)

Abstract

Some formulae of the empirical coefficient method in fluorescent X-ray spectrometric analysis are discussed theoretically and a general formula is obtained thereupon. The physical significance of the coefficients used is explained. A formula based upon the calculation of relative intensity of fluorescent X-ray is derived and it is relatively simple in application.