

物质成分的光谱分析

X射线荧光光谱分析

第五节 定量分析

中国科学技术大学理化中心

X射线荧光光谱的定量分析

是通过将测量得到的特征X射线强度转换为浓度，它主要受到四种因素影响

$$C \propto K, I, M, S$$

C: 待测元素的浓度, i: 待测元素。

K: 仪器校正因子, M: 元素间吸收增强效应校正
值, I: 测得的待测元素X射线强度 S: 与样品的物理形态有关的因素。

6.5.1 X射线强度的测量

要进行定量分析必须测量特征X射线的强度，找出浓度与强度的关系，然后进行定量分析。

测量X射线强度时，原则上应当测量分析线下的积分强度，但在波长色散型X射线荧光光谱仪上，晶体一次只能使一种波长的X射线发生衍射而进入探测器。因此测量分析线峰下的积分强度很不方便，而且很费时间，然而位于最大强度的 2θ 位置上的峰值强度（净峰高）可以代表谱线的积分强度，这样测量就很方便。

测量的方法有三种：

1) **定时计数法**：在预定时间T内，记录X射线的光子数N，强度为 $I=N / T$ 。定时器和计数器同时起动，定时时间到，计数器同时停止。

2) **定数计时法**：预先设定总计数N，定时器和计数器同时起动，当达到所需的计数N时，定时器和计数器同时停止，记录定时器的时间T，强度为 $I=N / T$ 。

3) **积分计数法**：测量峰下的积分强度。先将测角器调至被测元素衍射峰的一侧，测角器、定时器、计数器同时启动，当衍射峰全部扫描完时，测角器，定时器和计数器同时停下，记录总计数N和扫描时间T，计算出强度为 $I=N / T$ 。

目前主要使用第一种。

6.5.2 定量分析中的影响因素

影响X射线荧光光谱定量分析的因素很多，主要有二个：**基体效应和谱线干扰**

1) 基体效应：X射线荧光光谱分析是一种比较分析。定量分析是通过与已知成分的标样具有的X射线强度比较来进行的，测量的结果是相对值。

基体一就是样品中除了被测元素外的其它成分。

基体效应一就是基体对分析元素的影响。

中国科学技术大学理化中心

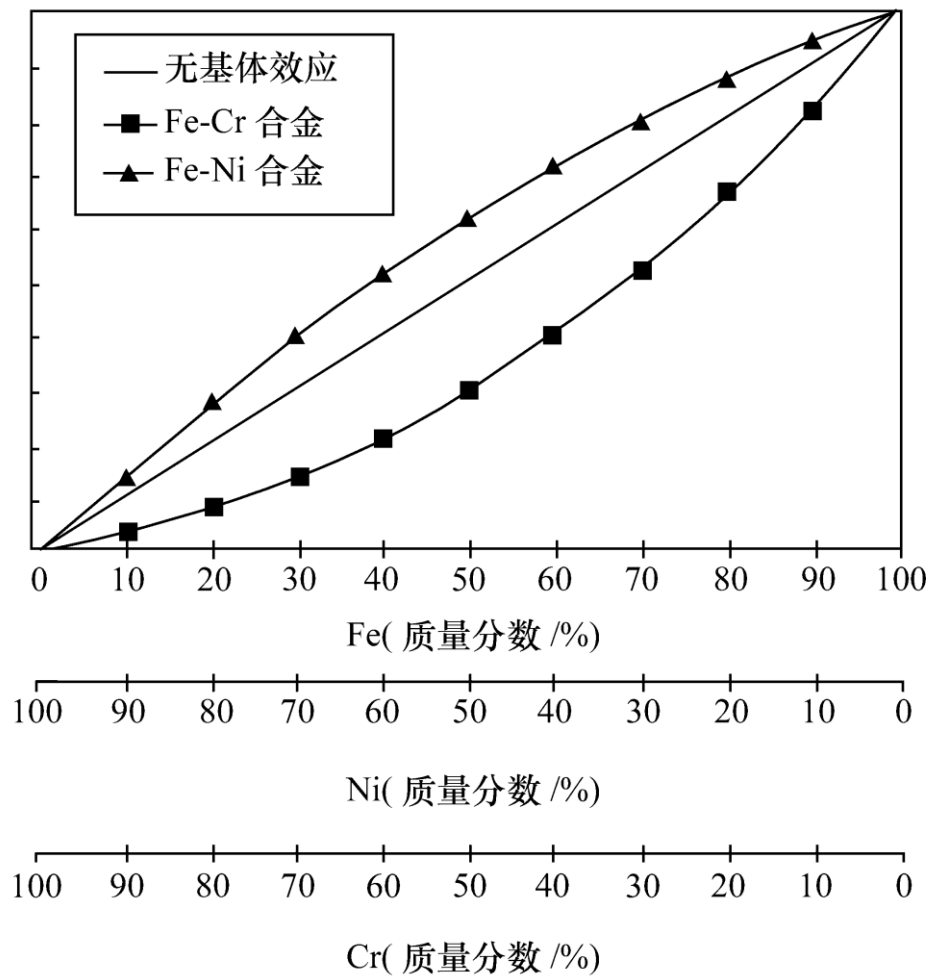
基体对分析元素分析线强度的影响分为两类：
第一类起因于基体化学组成的影响。

设样品中由A、B、C、D等元素组成，A元素是分析元素，则B、C、D等元素就是基体。当原级X射线照射样品，元素A的原子发射出的特征X射线，这A元素的特征X射线中的一部分被基体(如B、C、D等)和A元素自身吸收了，这样A元素发射出来的特征X射线强度要比原来的强度少了，这叫做**吸收效应**。

中国科学技术大学理化中心

然而分析元素A不仅受到原级X射线激发，而且还可能受到基体中元素如B、C的特征X射线激发，这样元素A的特征X射线强度将不规则地增加，这叫**增强效应**。通常讲的基体效应指的就是吸收—增强效应。

第二类是起因于样品物理特征的影响。比如：样品的表面结构、颗粒度、密度、不均匀性等。这些影响在制样过程中可以克服。



Fe-Ni合金和Fe-Cr合金中Fe的强度与其浓度的关系图

Fe-Ni和Fe-Cr二元体系中Fe的相对强度与Fe在合金中浓度的关系曲线。若无其他元素存在，Fe的强度与其浓度的关系为直线关系，即无基体效应存在；而在Fe-Ni合金由于Ni对Fe有增强作用，因此Fe的曲线向上弯曲；相反在Fe-Cr合金中由于FeK α 激发Cr，使Fe的强度下降。这种现象称之为元素间吸收增强效应。

2) 谱线干扰：虽然X射线荧光光谱比较简单，绝大部分是单独的谱线。但在一个复杂的样品中，有时谱线干扰仍是不可忽视的，有的甚至造成严重的干扰。这种干扰严重影响X射线强度的测定，对定量分析带来一定的困难。

克服的方法有：

- ①避免干扰线，选用无干扰的谱线作分析线；
- ②适当选择仪器测量条件，提高仪器的分辨本领；
- ③降低X光管的管电压至干扰元素激发电压以下，防止产生干扰元素的谱线；
- ④进行数学校正，现代仪器上都有数学校正程序。

6.5.3 背景

背景可以定义为当分析线不存在时，在分析线 2θ 角位置上测得的强度。

背景的成分很复杂，主要来源有：

①由样品散射和X光管发出的连续谱和特征谱

$I_{P.SC}$ ；

②由仪器电路、晶体散射的样品的辐射线 $I_{C.SC}$ ；

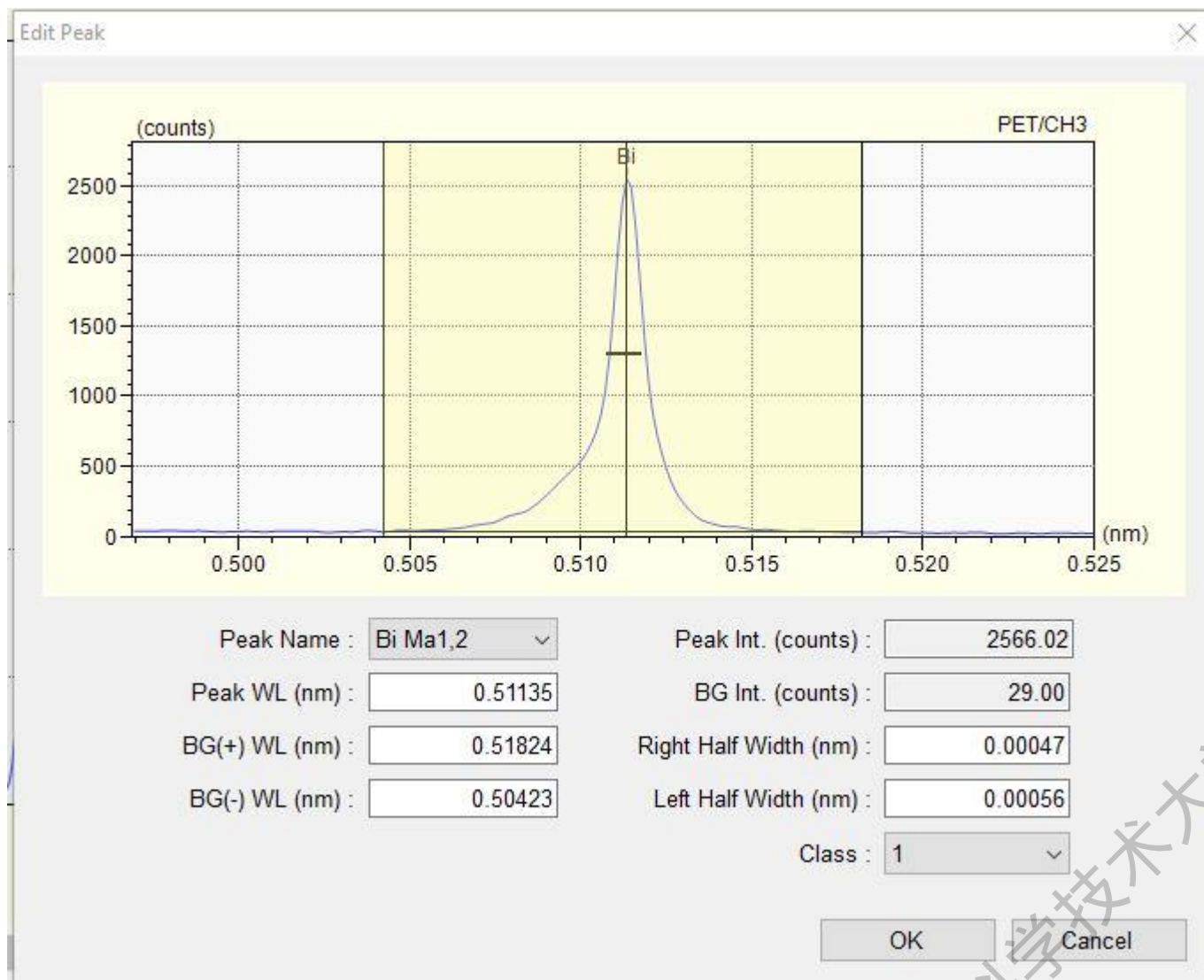
③晶体受X射线照射后发出的二次X射线 $I_{C.Cm}$ 。

因此
$$I_B = I_{P.SC} + I_{C.SC} + I_{C.Cm} \quad (6-45)$$

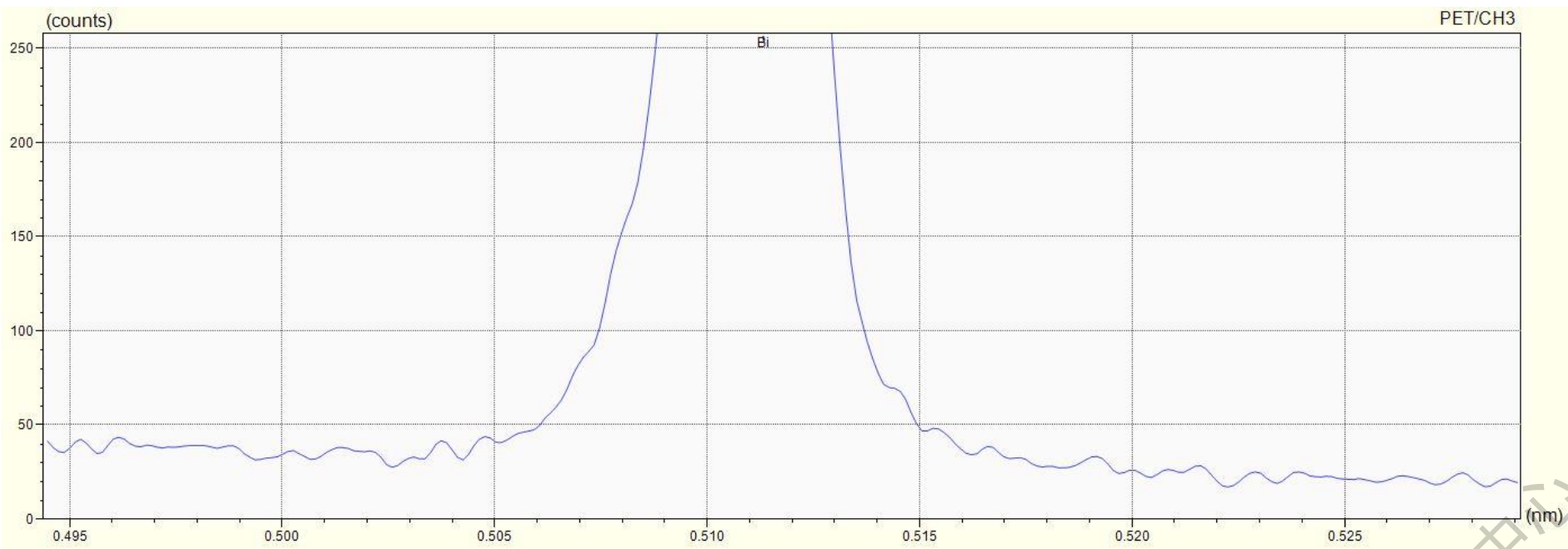
现代仪器上扣背景的方法很多，用何种方法扣背景，要根据具体情况而定。对于分析线强度是否要进行背景修正，也要根据具体情况而定。有时进行背景修正反而不好，因为扣背景要增加测量次数，每测量一次要带进测量误差。通过采取一些措施，也可以降低背景。当峰背比小于10时，背景影响较大，需要准确扣除。

理论背景校正法、实测背景扣除法、康普顿散射校正法和经验公式校正法。

背景的正确扣除可以有效地降低检测下限。



实测背景扣除法



- 1: 确定峰值位置（软件自动寻峰，也可以人工输入）
- 2: 确定左背景、右背景位置（在背景区域任选即可）
- 3: 峰值-平均背景即为净峰高

6.5.4 性能判据

1) **测量精密度和准确度**：所谓的**测量精密度**就是在尽可能一致的条件下多次重复测量之间符合的程度。精密度是测量值或分析值重现性的量度。 标准偏差

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (6-46)$$

为绝对精密度的一种量度； 相对标准偏差 (6-47)

$$RSD = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100\%$$

当RSD越小，精密度越高。**准确度**是测量值或分析值正确性的量度，用测量值 X' 与真值 X 的差的绝对值 $|X' - X|$ 和真值之比，即相对误差

$$N = \frac{|X' - X|}{X} \times 100\% \quad (6-48)$$

来表示。如真值使用的是推荐值， N 称为相对偏差。

2)灵敏度和检出限：灵敏度定义为工作曲线 $I=f(C)$ (I 为分析线强度， C 为元素浓度)的斜率 m 。如果工作曲线是直线，则斜率 m 为常数；如果工作曲线不是直线，则斜率 m 就是浓度 C 的函数。其单位为cps / % 。

检出限也是灵敏度的一种表示法，即置信度为95%是分析线峰时所对应的可检测的分析元素的含量。如果背景测量平均值为 I_B ，背景计数时间为 T_B ，背景测量的标准偏差：

$$\sigma_B = \sqrt{\frac{I_B}{T_B}}$$

分析线峰的强度测量值为 I_P ，计数时间为 $T_P = T_B$ ，分析线峰的纯强度 $I = I_P - I_B$ ，分析线峰的纯强度测量的标准偏差：

$$\therefore \sigma = (\sigma_P^2 + \sigma_B^2)^{1/2}$$

对于痕量分析 $I_P \approx I_B$, $\therefore \sigma_P \approx \sigma_B$

$$\sigma = (2\sigma_B^2)^{1/2} = \sqrt{2}\sigma_B$$

置信度为95%时，分析线峰的强度测量值 $I_P = I_B + 2\sigma$ ，分析线峰的纯强度为：

$$I = I_P - I_B = 2\sigma = 2\sqrt{2}\sigma_B \approx 3\sigma_B = 3\sqrt{\frac{I_B}{T_B}}$$

工作曲线 $I=f(C)$ 的斜率为 m ， $m=I/C$ ，则 $C=I/m$ ，所以检出限的定义为：

$$C_{DL} = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{I_B}{T_B}} \quad (6-49)$$

式中 I_B 为背景强度； T_B 为背景计数时间，谱峰计数时间 $T_P = T_B$ 。很明显， I_B 越小、 m 越大、 T_B 越大， C_{DL} 越小。

检测下限即测量限，一般规定为检出限的三倍。

3)分辨率：分辨率亦称分辨本领，是X射线荧光光谱仪分开相距很近的二条谱线的一种能力的量度。定义为谱线的波长 λ 对其半高宽 $\Delta\lambda$ 的比值，即 λ / Δ ， $\Delta\lambda$ 就是两个相邻谱峰刚能分辨的最小波长差。

根据布拉格公式 $\lambda=2d\sin\theta / n$ ，导出

$$\Delta\lambda=2d\cos\theta\cdot\Delta\theta/n \quad (6-50)$$

得：

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{2d\sin\theta ds}{2d\cos\theta\cdot\Delta\theta/n} = \frac{\text{tg}\theta}{\Delta\theta} = \frac{2\text{tg}\theta}{\Delta 2\theta} = \frac{2\text{tg}\theta}{2B} = \frac{\text{tg}\theta}{B} \quad (6-51)$$

式中B为谱线总发散度，即衍射峰的半高宽，并且 $\Delta 2\theta=2B$ 。式(6-51)中 $\lambda / \Delta\lambda$ 表示所要求的分辨率， $\text{tg}\theta / B$ 是能够达到的分辨率。该式表明：分辨率随B的降低， θ 的增大而提高。

4)直线的相关性：在X射线荧光光谱分析中经常通过标样，测出分析线强度，作分析线强度与分析元素浓度的工作曲线。不管标样点分布如何，用最小二乘法，工作曲线总是可以作成一条直线 $y=a + bx$ 。此直线是否有意义，可用相关系数 r_{xy} 来判别。定义：

$$r_{xy} = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2 \sum(y_i - \bar{y})^2}} \quad (6-52)$$

如果 r_{xy} 越接近1，相关性越好，越精确，如果 r_{xy} 越小，相关性越差，越不精确。一般来说，多点矫正曲线要保证至少 $r_{xy} > 0.99$ 。

6.5.5 实验校正法

由于基体效应的存在，使元素的浓度和分析线强度之间的关系不是线性的。因此通过一些分析方法去消除、减少或校正基体效应，提高测定结果的精密度和准确度。这些分析方法可分成两类，一类是实验校正法，另一类是数学校正法。

实验校正法有：

1) **校准曲线法**：一般浓度范围从0到100%，浓度与分析线强度的关系不是线性的。如果浓度范围非常狭窄，浓度与分析线强度的曲线近似为直线。通过标样，制作校准曲线，然后通过被测样品的比较即可得到被测元素的浓度。也可作二次、三次曲线。

校正曲线法通常适用下述类型的样品：

1. 轻基体中的微量和痕量元素；
2. 经过熔融、溶解和稀释后样品中的次要成分；
3. 样品中的痕量元素；
4. 滴在滤纸上的少量样品；
5. 薄膜

2) 稀释法：这方法是加入稀释剂使试样和标样的吸收系数降低到同一数值，进行基体效应的校正。稀释试样的分析线强度基本上与分析元素的浓度成正比，校准曲线是线性的。在这种方法中，由于稀释，基体效应减少，分析线强度也减少。

3) 薄样法：由于原级X射线和分析线在薄层试样中经过的路程极短，基体效应基本消失，分析元素的浓度与分析线强度成正比。薄样法中的滤纸片法是X射线荧光光谱分析常用方法之一。

4) 标准添加法：与试样同类的、作校准曲线用的标样不能得到时，用这种标准添加法。称取一份重量一定的试样X加入一定量的纯分析元素，使试样中分析元素的浓度C产生 $\pm \Delta C$ 的变化，即从 C_X 变化到 $C_{X \pm \Delta X}$ ，然后测量处理前后试样的分析线强度 I_X 和 $I_{X \pm \Delta X}$ ，于是：

$$\frac{I_X}{I_{X \pm \Delta X}} = \frac{C_X}{C_{X \pm \Delta X}} \quad (6-53)$$

式(4—53)可改写为：

$$\frac{I_X}{I_{X \pm \Delta X} - I_X} = \frac{C_X}{C_{X \pm \Delta X} - C_X} \approx \frac{C_X}{C_{\Delta X}}$$

$$\therefore C_X \approx \frac{I_X}{I_{X \pm \Delta X} - I_X} \cdot C_{\Delta X} \quad (6-54)$$

式中 $C_{\Delta x}$ 表示加入的分析元素在新试样中所占的浓度。在这种方法中，加入的纯分析元素的量要足够少，并假设分析线强度与元素的浓度成正比，这种方法在低浓度范围内能使用。

5) 内标法：在所有标样和试样中加入一定量的内标元素B，测量标样和试样中分析元素A和内标元素B的分析线强度，根据标样数据作出 $I_A / I_B \sim C_A$ 的校准曲线。将试样得到的强度比，在校准曲线上找出分析元素的浓度。

此法可降低基体效应，但内标元素一定要选择好。也可用散射背景、散射靶线作内标。

6.5.6 数学校正法

数学校正法基本上分为三大类：

1. 经验系数法
2. 基本参数法
3. 和两者相结合的方法。

这三种方法都要求样品均匀、厚密、表面平滑。由于计算机的普遍应用，数学校正法成为X射线荧光光谱定量分析的主要方法，其中最主要的就是基本参数法。

1. 经验系数法：经验系数法是目前常用的教学校正方法，它不理睬强度与浓度间关系的物理模型而只凭经验(即依靠标样)用多元回归的方法求出实用的强度—浓度公式及各次系数，然后借助于这种公式和系数来进行实际的分析工作，这就是所谓的多元回归法。

在X射线荧光光谱定量分析中，由于存在着基本效应使分析元素的浓度 C 与分析线的强度 R 不成线性关系。假设基体元素 j 对分析元素 i 的基体效应同其它元素各自独立无关的，并假定二者具有常数的关系，用常数 α_{ij} 表示，是用标样来求得的，故称为经验系数法。

经验系数法有两种类型，一种为浓度校正，一种为强度校正。

①浓度校正：由于存在基体效应，分析元素i的分析线强度，不仅与它本身的浓度 W_i 有关，而且与基体元素j、k、l……等有关，则

$$R_i = f(W_i, W_j, W_k, \dots) \quad (6-55)$$

根据假设，各基体元素对分析元素i的影响是独立的，二者具有常数的关系，式(6-55)的具体形式可写成：

$$\begin{aligned} R_i &= W_i / (1 + \alpha_{ii} W_i + \alpha_{ij} W_j + \alpha_{ik} W_k + \dots) \\ &= W_i / (1 + \sum_j \alpha_{ij} W_j) \end{aligned} \quad (6-56)$$

或

$$\frac{W_i}{R_i} = 1 + \sum_j \alpha_{ij} W_j \quad (6-57)$$

这个方程与多元线性回归方程的形式是一致的，故称为多元线性回归方程。

(1)系数 α_{ij} 的确定：为了计算方便下面用三元体来说明。设有标样1、2、3含有已知含量的元素i、j、k。首先从三个标样中分别测出元素i分析线的相对强度 R_{i1} 、 R_{i2} 、 R_{i3} ，根据式(6-57)：

$$\left. \begin{aligned} \frac{W_{i1}}{R_{i1}} &= 1 + \alpha_{ii} W_{i1} + \alpha_{ij} W_{j1} + \alpha_{ik} W_{k1} \\ \frac{W_{i2}}{R_{i2}} &= 1 + \alpha_{ii} W_{i2} + \alpha_{ij} W_{j2} + \alpha_{ik} W_{k2} \\ \frac{W_{i3}}{R_{i3}} &= 1 + \alpha_{ii} W_{i3} + \alpha_{ij} W_{j3} + \alpha_{ik} W_{k3} \end{aligned} \right\} \quad (6-58)$$

式中 W_{i1} 、 W_{j1} 、 W_{k1} 、为标样1中i、j、k三个元素的百分含量，为已知的。其余类推。解方程组(6-58)。求出影响系数

$$\alpha_{ii} \quad \alpha_{ij} \quad \alpha_{ik}$$

同理可求出其他影响系数。

由此可知，若被测元素有 n 个。就有 n^2 个方程，而一个标样可列出 n 个方程。所以标样的个数必须大于 n ，最起码要有 n 个标样，才能求出系数，当然标样个数越多越好。

(2)未知样含量 W_i 的测定：确定系数后，就可求未知样的含量。仍旧以三元体为例，设分析元素为 i 、 j 、 k 。

$$\frac{W_i}{R_i} = 1 + \alpha_{ii} W_i + \alpha_{ij} W_j + \alpha_{ik} W_k$$

$$(1/R_i - \alpha_{ii})W_i = 1 + \alpha_{ij} W_j + \alpha_{ik} W_k$$

同理

$$\left. \begin{aligned} W_i &= \left(\frac{R_i}{1 - \alpha_{ii} R_i} \right) (1 + \alpha_{ij} W_j + \alpha_{ik} W_k) \\ W_j &= \left(\frac{R_j}{1 - \alpha_{jj} R_j} \right) (1 + \alpha_{ji} W_i + \alpha_{jk} W_k) \\ W_k &= \left(\frac{R_k}{1 - \alpha_{kk} R_k} \right) (1 + \alpha_{ki} W_i + \alpha_{kj} W_j) \end{aligned} \right\} \quad (6-59)$$

还有
$$W_i + W_j + W_k = 1 \quad (6-60)$$

用计算机解方程组 (6-59) 和方程 (6-60)，采用迭代法，先用方程组

$$\left. \begin{aligned} W_i' &= \frac{R_i}{1 - \alpha_{ii} R_i} \\ W_j' &= \frac{R_j}{1 - \alpha_{jj} R_j} \\ W_k' &= \frac{R_k}{1 - \alpha_{kk} R_k} \end{aligned} \right\} \quad (6-61)$$

求出 W_i' 、 W_j' 、 W_k' ，归一后作为第一次迭代的数据，代入方程，组 (6-59) 的右边求出 W_i 、 W_j 、 W_k ，求和归一，即

$$W = W_i + W_j + W_k$$

再令：

$$W'_i = \frac{W_i}{W}, \quad W'_j = \frac{W_j}{W}, \quad W'_k = \frac{W_k}{W}$$

重新代入方程组 (6-59) 的右边，再求出 W_i 、 W_j 、 W_k 。进行多次迭代，当迭代到满足某一要求时，如 $|W - W_{-1}| \leq 0.0001$ 时迭代完毕，最后求出的 W_i 、 W_j 、 W_k ，就是测定的结果。一般迭代 2~3 次就能满足要求。

对于式 (6-61)，可以改写成：

$$W'_i = (aR_i^2 + bR_i + c)$$

这样回归方程就可写成

$$W_i = (aR_i^2 + bR_i + c) \left(1 + \sum_{j \neq i} a_{ij} W_j \right) \quad (6-62)$$

方程(6-62)是一般仪器上使用的浓度校正方程，系数 a 、 b 、 c 、通过标样用最小二乘法求得。这样当分析元素为 n 个时，标样的个数必须要多于 $n+2$ 个，系数 a 也可为0，但标样的个数必须多于 $n+1$ 个。

②强度校正：相对于浓度校正方程(6-62)，强度校正方程为：

$$W_i = (aR_i^2 + bR_i + c)(1 + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} R_j) \quad (6-63)$$

式中a、b、c、 α_{ij} 同样是通过标样用最小二乘法求出。

R_i 、 R_j 、 R_k 、……是测量得到的，是已知的值，所以在求强度 W_i 时就不需要迭代，一次代入就可求出，计算就简单得多了，而且也不必将试样中全部组成都求出来，就可求出所需分析的组成。但精密度和准确度没有方程(6-62)好。

③常用的经验系数法数学模型：经验系数法回归方程中的各项系数没有明确的物理意义，它只不过是满足方程的一些数字，但一般的经验系数法还是有一个估价基体效应的适当的数学模型，然后借助于标样求出数学模型中的系数，最后由数学模型和系数一起用于未知样品的分析。

目前常用的一些数学模型有：

(1) Beattie—Brissey模型 (B—B方程)

$$\left(1 - \frac{1}{R_i}\right)C_i + \sum_{j \neq i} K_{ij}C_j = 0 \quad (6-64)$$

(2) Lachance—Traill模型 (L—T方程)

$$C_i = R_i (1 + \alpha_{ij}C_j) \quad (6-65)$$

(3) Claisse—Quintin模型 (C—Q方程)

$$C_i = R_i \left(1 + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} C_j + \sum_{j \neq i} \alpha_{ijj} C_j^2 + \sum_{j \neq i \neq k} \alpha_{ijk} C_j C_k \right) \quad (6-66)$$

(4) Rasberry—Heinrich模型 (R—H方程)

$$C_i = R_i \left(1 + \sum_{k \neq i} A_{ik} C_k + \sum_{j \neq i} \frac{B_{ij}}{1 + C_i} C_j \right) \quad (6-67)$$

(5) De jongh模型

$$C_i = (D_i + E_i R_i) \left(1 + \sum_{j=i}^n \alpha_{ij} C_j \right) \quad (6-68)$$

(6) Lucas—Tooth和Price模型

$$C_i = B_i + I_i \left(K_0 + \sum_{j=i}^n K_{ij} I_j \right) \quad (6-69)$$

(7) Lucas—Tooth和Pyne模型

$$C_i = B_i + C_i^{\text{app}} \left(K_0 + \sum_{j=i}^{j=n} K_{ij} C_j^{\text{app}} \right) \quad (6-70)$$

(8) Rousseau模型

$$C_i = R_i \frac{1 + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} C_j}{1 + \sum_{j \neq i} \rho_{ij} C_j} \quad (6-71)$$

经验系数法的优缺点

优点：是它不考虑具体的强度—含量关系的物理模型，因而适合于任何类型的分析对象。当系数确定后，在实际分析工作中，计算就很简单。

缺点：是需要较多的标样，并且过多地依赖经验（标样）。如果被测试样的组成与参加求系数的标样组成相差甚大，则这些系数的使用必须格外慎重。

2. 基本参数法（FP法）：

利用原级辐射光谱分布、吸收系数、荧光产额和吸收突变等基本参数的数值，根据未知样品近似组成的假设，用考虑到吸收和增强效应的X射线荧光强度的理论公式计算出X射线荧光强度，并与实测强度对比，连续调节组分，使计算出的理论强度与实测强度达到一致，满足某一精度要求，从而确定元素的含量的方法叫做基本参数法。

X射线荧光强度的理论公式的推导和计算都是相当繁而复杂的。这里公式的推导不进行介绍了，仅提供X射线荧光强度的理论表达式。

①一次X射线荧光（即不考虑增强效应）强度的表达式：在原级辐射光谱的波长从 λ_0 到 $\lambda_{a,i}$ 的范围内，产生的分析元素i的分析线总强度为：

$$P_i = qE_i C_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{a,i}} \left\{ 1 - \exp\left[-\rho t \left(\frac{\mu_{s,\lambda}}{\sin \psi_1} + \frac{\mu_{s,\lambda_i}}{\sin \psi_2} \right) \right] \right\} \frac{\mu_{i,\lambda} I_\lambda d\lambda}{\mu_{s,i} + \frac{\sin \psi_1}{\sin \psi_2} \mu_{s,\mu_i}} \quad (6-72)$$

$$P_i = q E_i C_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{a,i}} \left\{ 1 - \exp \left[-\rho t \left(\frac{\mu_{s,\lambda}}{\sin \psi_1} + \frac{\mu_{s,\lambda_i}}{\sin \psi_2} \right) \right] \right\} \frac{\mu_{i,\lambda} I_\lambda d\lambda}{\mu_{s,i} + \frac{\sin \psi_1}{\sin \psi_2} \mu_{s,\mu_i}} \quad (6-72)$$

式中： $q = \frac{\sin \psi_1}{\sin \psi_2} \times \frac{d\Omega}{4\pi}$ 为仪器因子， $\frac{d\Omega}{4\pi}$ 产生的X射线荧光进入准直器(狭缝)的部分， $d\Omega$ 准直器(狭缝)限定的立体角；

$$E_i = \frac{r_k - 1}{r_k} \omega_k g_{k\alpha}$$

为激发因子，

$$\frac{r_k - 1}{r_k}$$

为K系的吸收突变系数，

ω_k 为荧光产额， $g_{k\alpha}$ 为K α 线的强度与K系所有谱线强度之和的比值，即K α 线在K系谱线中所占的比例。

C_i : 为分析元素i的浓度;

λ : 为波长;

λ_o : 为原级辐射光谱的短波限的波长;

$\lambda_{a,i}$ 、 $\lambda_{a,j}$ 、 $\lambda_{a,k}$: 为元素i、j、k吸收限波长;

ρ : 为样品的密度;

t: 为样品的厚度;

λ_i 、 λ_j 、 λ_k : 为元素i、j、k的X射线荧光分析线的波长;

$\mu_{s,\lambda}$ 、 μ_{s,λ_i} : 为样品对波长为 λ 的谱线和波长为 λ_i 的分

析线的质量吸收系数;

$\mu_{i,\lambda}$: 为元素i对波长为 λ 的谱线质量吸收系数;

ψ_1 、 ψ_2 : 为掠射角和出射角;

I_λ : 为波长为 λ 的谱线的强度。

▲对于厚样，即t足够大时。因为 e^{-x} 当 $x \rightarrow \infty$ 时 $e^{-x} \rightarrow 0$ ，所以式(6—72)简化为：

$$P_i = qE_i C_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{a,i}} \frac{\mu_{i,\lambda} I_\lambda d\lambda}{\mu_{s,\lambda} + \frac{\sin \psi_1}{\sin \psi_2} \mu_{s,\lambda_i}} \quad (6-73)$$

如果样品是纯元素i，则：

$$P_{(i)} = qE_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{a,i}} \frac{\mu_{i,\lambda} I_\lambda d\lambda}{\mu_{i,\lambda} + \frac{\sin \psi_1}{\sin \psi_2} \mu_{i,\lambda_i}} \quad (6-74)$$

得:

$$R_i = \frac{P_i}{P_{(i)}} = C_i \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_{a,i}} \frac{\mu_{i,\lambda} I_\lambda d\lambda}{\mu_{s,\lambda} + \frac{\sin\psi_1}{\sin\psi_2} \mu_{s,\lambda_i}}}{\int_{\lambda_0}^{\lambda_{a,i}} \frac{\mu_{i,\lambda} I_\lambda d\lambda}{\mu_{i,\lambda} + \frac{\sin\psi_1}{\sin\psi_2} \mu_{i,\lambda_i}}} \quad (6-75)$$

R_i 为相对强度。

用计算机积分时式(6-75)改写为:

$$R_i = \frac{P_i}{P_{(i)}} = C_i \frac{\sum_{\lambda} \frac{D_{i\lambda} \mu_{i,\lambda} I_{\lambda} \Delta\lambda}{\mu_{s,\lambda} + \frac{\sin\psi_1}{\sin\psi_2} \mu_{s,\lambda_i}}}{\sum_{\lambda} \frac{D_{i\lambda} \mu_{i,\lambda} I_{\lambda} \Delta\lambda}{\mu_{i,\lambda} + \frac{\sin\psi_1}{\sin\psi_2} \mu_{i,\lambda_i}}} \quad (6-76)$$

式中当 $\lambda < \lambda_{a,i}$ 时, $D_{i\lambda} = 1$, 当 $\lambda > \lambda_{a,i}$ 时, $D_{i\lambda} = 0$, $\Delta\lambda$ 一般取 0.02\AA 。

▲对于薄样，即t足够小时。因为 $1-e^{-x} \approx x$ ，所以式(6-76)简化为：

$$P_i = qE_i C_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{a,i}} \rho t \left(\frac{\mu_{s,\lambda}}{\sin\psi_1} + \frac{\mu_{s,\lambda_i}}{\sin\psi_2} \right) \frac{\mu_{i,\lambda} I_\lambda d\lambda}{\mu_{s,\lambda} + \frac{\sin\psi_1}{\sin\psi_2} \mu_{s,\lambda_i}}$$

$$= \frac{qE_i C_i \rho t}{\sin\psi_1} \int_{\lambda_0}^{\lambda_{a,i}} \mu_{i,\lambda} I_\lambda d\lambda \quad (6-77)$$

令

$$G_i = \frac{qE_i}{\sin\psi_1} \int_{\lambda_0}^{\lambda_{a,i}} \mu_{i,\lambda} I_\lambda d\lambda$$

它仅与分析元素和X光管有关，与样品无关，故它为一常数。这样式(6-77)为

$$P_i = G_i \rho t C_i \quad (6-78)$$

一般情况下样品的 ρ 、 t 是已知的，令 $b_i = G_i \rho t$ ，

则 $P_i = b_i C_i \quad (6-79)$

分析元素的分析线强度与含量成正比，这就是薄样法的理论依据。

②二次X射线荧光（即考虑增强效应）强度的表达

式：对于厚样 $t \approx \infty$ 时，在一次X射线荧光光谱中波长为 λ_j 的增强元素j的某谱线，激发分析元素i，产出分析元素i的分析线的强度为：

$$S_{ij} = \frac{1}{2} q E_i C_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{a,j}} E_j C_j \mu_{i,\lambda_j} L \frac{\mu_{j,\lambda} I_\lambda d\lambda}{\mu_{s,\lambda} + \frac{\sin \psi_1}{\sin \psi_2} \mu_{s,\lambda_i}} \quad (6-80)$$

式中：

$$L = \frac{\ln(1 + \frac{\mu_{s,\lambda} / \sin \psi_1}{\mu_{s,\lambda_j}})}{\mu_{s,\lambda_j}} + \frac{\ln(1 + \frac{\mu_{s,\lambda_i} / \sin \psi_2}{\mu_{s,\lambda_j}})}{\mu_{s,\lambda_i} / \sin \psi_2}$$

同样用计算机积分时式(6-80)改写为:

$$S_{ij} = \frac{1}{2} q E_i C_i \sum_{\lambda} D_{j\lambda} E_j C_j \mu_{i,\lambda_j} L \frac{\mu_{j,\lambda} I_{\lambda} \Delta\lambda}{\mu_{s,\lambda} + \frac{\sin\psi_1}{\sin\psi_2} \mu_{s,\lambda_i}} \quad (6-81)$$

式中当 $\lambda < \lambda_{a,j}$ 时 $D_{j\lambda} = 1$, 当 $\lambda > \lambda_{a,j}$ 时 $D_{j\lambda} = 0$; $\Delta\lambda$ 一般取 0.02 \AA 。能激发元素 i 的 j 元素的发射光谱中每条谱线产生一份贡献 S_{ij} , 他们的总和用 S_{ij}^* 表示。在有若干个增强元素 (j 、 k 、 l 等) 的情况下, 元素 i 总的二次X射线荧光强度为:

$$S_i = \sum_j S_{ij}^* \quad (6-82)$$

对于三次X射线荧光强度, 由于它的相对贡献较小, 在大多数应用中可以忽略不计。

③计算过程:

应用公式 (6-73)、(6-74)、(6-82), 计算样品中分析元素*i*的分析线的相对强度:

$$R_i = \frac{P_i + S_i}{P_{(i)}} = \frac{I_i}{P_{(i)}} \quad (6-83)$$

式中*P*(*i*)可用纯元素*i*测得; 也可用一个或数个标样, 测出分析元素*i*分析线的纯强度*I*_{*i*}, 用公式

$$R_i = \frac{P_i + S_i}{P_{(i)}} \quad \text{理论计算出 } R_i,$$

再用式 $R_i = \frac{I_i}{P_{(i)}}$

计算出*P*_(*i*), 知道了*P*_(*i*)就可计算未知样的浓度

步骤如下:

(1) 测出未知样品的 I_i , 用式 $R_i = \frac{I_i}{P_{(i)}}$ 求出 R_i ;

(2) 将 R_i 归一化, 归一化后的强度作为第一次迭代用的分析元素浓度 C_i ;

(3) 代入X射线荧光强度理论计算公式

计算出相应的强度 R'_i ; $R'_i = \frac{P_i + S_i}{P_{(i)}}$

(4) 使用内插方程:

$$C_i' = \frac{R_i}{R_i'} C_i \quad (6-84)$$

或

$$C_i' = \frac{R_i C_i (1 - R_i')}{R_i (C_i - R_i') + R_i' (1 - C_i)} \quad (6-85)$$

进行组分的二次估计;

(5)再将 C_i' 归一化后获得的改善的估计浓度 C_i ,

$$C = \sum_i C_i' \quad , \quad C_i = \frac{C_i'}{C}$$

再代入X射线荧光强度理论计算公式计算理论强度 R_i' ;

(6)重复步骤(4)、(5), 直到 C_i' 与 C_i 之差小于预先设定的值,

如0.01%, 即 $|C_i' - C_i| \leq 0.0001$ 时, 迭代就停止。

最后代入强度理论计算公式的 C_i 就是计算结果。

简单说来，基本参数法通过计算X射线管出射谱强度和分布、入射样品谱、谱线分数、元素荧光射线及散射线、一次荧光强度和二次荧光强度等参数（可以简单理解为光源以及样品信息），在无标样、较少标样以及标样和未知样性质不一致的情况下测出未知样品的浓度。

基本参数法现已作为在线分析软件。

基本参数法的优缺点

优点：（1）可用与样品相似的标准样，也可用非相似标准样作标准样品；（2）只需较少的标准样，即可对浓度范围变化很大的试样进行分析。一般的说，在标准样数目大致相同的情况下，基本参数法分析未知样结果的准确性优于理论影响系数法。

缺点：但该法计算十分繁而复杂，必须要用计算机，而且同时必须测定样品中的全部元素，。

中国科学技术大学理化中心

3. 基本参数法与经验系数法相结合的方法 即所谓的理论 α 系数法。

由于经验系数法需要大量的标样，而基本参数法计算十分复杂，分析精度较差，人们就提出了将此两种方法相结合的方法。

首先用代表样品的各组成含量用X射线荧光理论强度公式计算出理论强度，然后用经验系数法的计算模式通过回归分析确定 α 系数，再测定数个标样回归计算出校正曲线的常数，最后用理论 α 系数和标样得到的校正曲线常数通过经验系数法的计算模式来测定计算未知样品。

下面用L—T方程具体来说明计算的过程：

$$C_i = R_i \left(1 + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} C_j \right) \quad (6-65)$$

对于二元体，式(6—65)为

$$C_i = R_i (1 + \alpha_{ij} C_j) \quad (6-86)$$

则

$$\alpha_{ij} = \frac{1}{C_j} \left(\frac{C_i}{R_i} - 1 \right) \quad (6-87)$$

先设定 C_i 、 C_j ，并 $C_i + C_j = 1$ ，通过(6—83)式计算出 R_i ，用式(6—87)就可计算出 α_{ij} 也可以用多元体求得，设定几组 C_i 、 C_j 、 C_k 、……，并且 $C_i + C_j + C_k + \dots = 1$ ，通过式(6—83)计算出各组的 R_i 值，代入式(6—65)中，得到几组方程($j = n-1$ 时，方程必须要多于 n 个)，用最小二乘法求出 α_{ij} 。将方程(6—65)改写为：

$$C_i = (aI_i^2 + bI_i + c) \left(1 + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} C_j \right) \quad (6-88)$$

当 α_{ij} 确定后，再用数个标样 (5 ~ 10个标样)，测出 I_i ，作回归曲线：

$$\frac{C_i}{1 + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} C_j} = a I_i^2 + b I_i + c \quad (6-89)$$

求出常数 a 、 b 、 c 。然后用方程 (6 - 88) 就可测定未知样品。

优点：是所需要的标样少，只要 5~10 个标样，手续简单，运算效率高，一旦系数求得，仅计算浓度就简单得多了，分析精度也较好。

缺点：此法对样品组成变化的适应性较差，当样品组成与标样组成相差较大时，常不能得到理想的结果，因为 α_{ij} 系数不是一个常数而是与 C_i 有关的。

1. 经验系数法：无理论依据，纯粹依靠一系列标样（与样品成分接近）的数据在数学上来拟合出公式，从而根据样品信号强度计算样品浓度。
2. 基本参数法：根据理论计算出样品各元素组分X射线的吸收增强效应，由软件从强度直接计算出浓度。
3. 理论 α 系数法：1、2结合。

6.5.7 定量分析方法基本步骤:

1. 根据分析的精度、准确度的要求, 确定采用何种制样方法。

2. 用标准样品选择最佳分析条件如: X射线光管电压、电流, 原级谱滤光片, 晶体, 脉冲高度分析器, 和测量时间等等。

3. 制定工作曲线

4. 用标准样品验证分析方法的可靠性, 以及确定所分析方法的适用范围。

X射线荧光光谱分析小结

中国科学技术大学理化中心

提纲

1. X射线基本知识
2. XRF仪器基本构造
3. XRF制样方法
4. 定性分析
5. 定量分析

X射线基本知识

1. 连续光谱和特征光谱。短波限、临界激发电压
， $I = A i Z V^2$ ， $I(\lambda) = k i Z \frac{1}{\lambda^2} \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} - 1 \right)$
2. 莫塞莱定律是XRF定性定量检测的理论依据。
3. X射线的吸收与散射。吸收限
4. X射线的衍射。布拉格定律， XRF与XRD的区别

XRF仪器基本构造

1. 波长色散和能量色散型仪器。单道与多道，平晶与弯晶
2. 波长色散型仪器。
 1. 光源：两种X射线管以及原理
 2. 分光系统：分光晶体原理以及种类（自然晶体和人工晶体）
 3. 检测器：流光正比计数器和闪烁计数器
3. 能量色散型仪器。锂漂移硅探测器、硅漂移探测器

XRF制样方法

1. 压片法

2. 熔融法

3. 点滴滤纸法

4. 其他方法

定性分析

1. 仪器进行定性分析的工作原理：即测角器全范围扫描，得出全波长的峰形图（可类比XRD）；多个分光晶体同时这样便可涵盖整个元素周期表。
2. 定性分析解谱过程：软件自动识别后，再人工检查每个峰（样品信息、有副峰必有主峰）。

定量分析

1. 仪器进行定量分析的工作原理：根据定性分析选定元素主峰峰位以及背景位置（左右背景），在这三个固定位置分别检测标样和未知样的强度，通过净峰高得出元素含量。
2. 一些定量分析的方法。了解即可
3. 在缺乏大量标样时，多采用基本参数法计算含量。