

X射线荧光分析中基本参数法的应用

李纪民 张桂芹 舒培桂

(中国原子能科学研究院, 北京)

文章使用基本参数法, 对合金钢样品不经化学处理, 不使用参考标准, 样品在同位素源激发的Si(Li)X射线荧光谱仪上进行测量, 将测量结果送入同多道联机的EMG 666微机上进行分析, 最后打印出分析结果。文中对入射角的变化, 一次荧光效应和二次荧光效应, 散射效应进行了研究, 并对合金钢样进行了分析。用标准样品检验, 表示分析准确度的相对误差小于±3%, 表示方法精密度的相对偏差小于±6%。

关键词 X射线荧光分析, 基本参数法。

一、前言

从1968年Criss和Birks^[1]直接测量X光管光谱分布以后, 使得基本参数法作为一种实用的分析方法成为现实。近年来在能量色散X射线荧光分析中, 基本参数法得到了广泛的应用^[2-3]。国内吉昂^[4]、陈志祥^[5]等人在这方面做了大量的工作。

所谓基本参数法, 就是在X射线荧光分析中用数学理论方法去校正基体效应的一种分析方法。这种方法假定被分析样品为无限厚度和表面均匀光滑, 根据样品受激发射X射线荧光的原理, 利用一些物理常数和参数(如质量吸收系数, 吸收边跳跃比, 荧光产额, 激发源光谱分布, 与探测器有关的几何因子, 效率等因素), 以实验中得到的各元素特征X射线相对荧光强度公式, 求出理论的荧光相对强度, 再代入迭代方程求解最后得到样品中各元素的百分含量。它不需要标样和经验系数, 不破坏样品, 不需要任何的化学处理, 仅通过测量与计算, 就可以给出含量定值。

二、计算公式

目前多数人使用的基本参数法的计算公式都以Shiraiwa^[6]推导的公式为基础。我们用同位素源代替X光管。放射源可以认为由几条单色光组成, 从实验中得到它的光谱分布函数是很容易的。当使用Shiraiwa或Criss和Birks公式时, 要考虑探测器效率的修正。X射线荧光分析中, 一般情况下, 三次以上的荧光效应可以忽略不计^[7]。下面是同位素源激发的n元合金中i元素的理论的X射线荧光强度公式[注: 忽略三次以上的荧光效应]:

$$I_i = P_i + S_i \\ = \frac{G_i C_i \{ D_i(E) \mu_i(E) I_0(E) \}}{\sin \phi \{ \mu_m(E) \csc \phi + \mu_m(i) \csc \phi \}} \left[1 + \frac{1}{2 \mu_i(E)} \right. \\ \left. \times \sum_{j \neq i}^n D_j(i) C_j K_j \mu_j(j) \mu_j(E) \left(\frac{\sin \phi}{\mu_m(i)} \ln \left(1 + \frac{\mu_m(E) \csc \phi}{\mu_m(j)} \right) \right) \right]$$

$$+ \frac{\sin \psi}{\mu_m(i)} \ln \left(1 + \frac{\mu_m(i) \csc \psi}{\mu_m(j)} \right) \Bigg\} \quad (1)$$

其中:

$$\mu_m(E) = \sum_{k=1}^n \mu_k(E) C_k \quad (2)$$

$$\mu_m(i) = \sum_{k=1}^n \mu_k(i) C_k \quad (3)$$

$$\mu_i(E) = \sum_{r=1}^3 \mu_i(r) F_r \quad (4)$$

$$\mu_j(E) = \sum_{r=1}^3 \mu_j(r) F_r \quad (5)$$

$$K_j = \left(1 + \frac{1}{r_j} \right) w_j f_j \quad (6)$$

程序中使用的迭代方程:

$$C_i^{n+1} = \frac{I_i^* C_i^n (1 - I_i^n)}{I_i^* (C_i^n - I_i^n) + I_i^n (1 - C_i^n)} \quad (7)$$

其中 I_i^* 是 i 元素的测量荧光强度, I_i^n 是 i 元素的理论计算荧光强度。

具体计算过程示于文献[8]。

三、实验设备

激发源: 30 mCi, 环状²³⁸Pu源, 利用源中发射的 UL_α , UL_β , UL_γ 线, 激发不锈钢中 Cr, Fe, Ni等元素的K系X射线;

硅(锂)探测器: 有效面积 12.5 mm², 灵敏区深度 3 mm, 铍窗厚度 50 μm, 对 5.9 keV的能量分辨率是 210 eV。

FH 451-1024 多道分析器和联机的 EMG 666 微处理机。

四、实验与结果

利用文献[9]参考值及本实验测得的²³⁸Pu源光谱分布函数因子等参数送入计算机, 根据本文前言中所述的步骤, 最后定出各元素的百分含量。方法的准确度可用已知成分样品检验。

实验中考虑了下面几个因素对计算带来的影响:

1. 入射角 ϕ 的变化对计算的影响

同位素源所发射的入射光与样品平面的夹角 ϕ 值决定了源内活性区与样品之间的距离(出射角为90°)。通过实验与计算, 发现 ϕ 角值略微变化。对计算值有影响, 但影响不大。其值是缓慢性的变化。如表1所列。

2. 二次荧光效应问题

对于 Cr, Fe, Ni三元素是一组典型的具有吸收和增强效应的代表性物质。Cr是 Fe,

表 1 入射角 ϕ 的变化对计算的影响
Table 1 Effect of change of entering angle ϕ on the calculation

元 素	15°	19°28'	25°	变化±5°时相对误差/%
Cr	17.75±0.34	17.28±0.37	17.15±0.36	±2.2
Fe	72.20±0.49	72.56±0.47	72.58±0.47	±0.7
Ni	8.40±0.25	9.33±0.27	9.33±0.27	±5.5

注：表中值是测量 6 次的计算平均值。

Ni的强吸收体；Fe是Ni的强吸收体，而Fe, Ni对Cr有较强的增强效应。这样必须考虑二次荧光效应，否则将会造成很大误差。如表 2 所列。

表 2 Cr, Fe, Ni 三元合金一、二次荧光效应的计算结果
Table 2 calculated of Cr, Fe, Ni in alloys of three elements when existent first and second fluorescence intensity

元 素	仅有一次荧光效应时的结果	一次和二次荧光效应存在时的结果	不考虑二次荧光效应时造成的误差/%
Cr	22.49±0.38	16.94±0.37	+32.76
Fe	67.28±0.46	73.07±0.47	-7.92
Ni	7.29±0.22	8.79±0.17	-17.06

注：表中值是测量 6 次的计算平均值。

3. 散射对计算的影响

同位素源辐照样品，经过样品时会发生散射，元素不同，散射也就不同。散射包括二种：相干散射和非相干散射。各个元素对不同能量的两种散射贡献通过理论可以计算得到^[9]。从计算中看出，两种散射贡献之和很小，对结果影响不大。如表 3 所列。

表 3 散射的影响
Table 3 Effect of scattering

元 素	不考虑散射时	考虑散射时
Cr	16.94±0.37	16.94±0.37
Fe	73.05±0.52	73.07±0.47
Ni	8.82±0.16	8.79±0.21

注：表中值是测量 6 次计算平均值。

4. 样品分析

首先对 1Cr 18 Ni 9 Ti 钢标样用基本参数法进行了检验。结果列于表 4。

表 5 中列举了对某核电站工程回路管道和其他用途的不锈钢材料分析的结果。

表 4 1Cr18Ni9Ti 钢标样分析结果

Table 4 Results analyzed of the standard 1Cr18Ni9Ti

元 素	标准值/%	XRF/%	相对误差/%
Cr	17.11	16.94±0.37	-1.0
Fe	71.63	73.03±0.47	+2.0
Ni	9.05	8.79±0.21	-2.9

注：表中值是测量 6 次计算平均值。

表 5 不锈钢分析结果

Table 5 Results analyzed of the stainless steel

样 品 号	Cr	Fe	Ni
S-01	17.98±0.15	71.17±0.45	9.42±0.59
S-02	17.72±0.28	71.17±0.52	9.71±0.37
S-03	18.80±0.34	70.41±0.32	9.21±0.29
S-04	19.51±0.22	68.04±0.56	10.32±0.52
P-01	17.32±0.58	67.50±0.95	13.94±0.55

注：表中值是测量 5 次或 6 次计算平均值。

五、讨 论

利用基本参数法分析合金钢时，不使用标准，不破坏样品，仅需要将测量到各元素的 X 射线荧光强度值和已知的各元素有关参数送入微处理机内，很快就得到分析结果。分析简单、快速。分析准确度主要取决于测量到的各元素荧光强度值和各元素的物理参数的可靠程度。由于该方法逐年扩大应用，参数的准确度愈来愈高。所以 X 射线荧光分析中基本参数法是一种可行的分析方法。当然若将经验系数法和基本参数法结合起来，其准确度会更高。

参 考 文 献

- [1] Criss, T. W., Birks, L. S., *Anal. Chem.*, 40, 1080 (1968).
- [2] Katrumi Onno, et al., *X-Ray Spectr.*, 9 (3), 138 (1980).
- [3] Mantle, M. and Ebel, H., *X-Ray Spectr.*, 9 (3), 146 (1980).
- [4] 吉昂等, 光谱学与光谱分析, 1 (3), 38 (1983).
- [5] 陈志祥, 核技术, 1, 20 (1982).
- [6] Shiraiwa, T. and Fujino, N., *Jap. J. Appl. Phys.*, 5, 886 (1966).
- [7] Shiraiwa, T. et al., *X-Ray Spectr.*, 3, 64 (1974).
- [8] 舒培桂等, X 射线荧光分析中基本参数法及计算程序, 第三次全国活化分析会议资料, 1984.
- [9] McMaster, W. H. et al., UCRL-50174, Sec. Rev., 1 (1970).

(编辑部收到日期: 1987年7月6日)

APPLICATION OF THE FUNDAMENTAL- PARAMETERS METHOD IN X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS

LI JIMIN ZHANG GUIQIN SHU BEIGUI

(Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing)

ABSTRACT

Alloy samples are excited with the radioisotope source and measured by x-ray spectrometer using the fundamental-parameters method without chemical treatment and reference standard material. The data are processed by the micro-computer-EMG666. The change of the incident angles, the first fluorescent effect, the secondary fluorescent effect and scattering effect are studied. The accuracy and the precision of this method is less than $\pm 5\%$ and $\pm 6\%$, respectively.

Key words X-ray spectrometer, Fundamental-Parameters method.