

文章编号: 0253-2239(2006)04-0634-5

X 射线荧光分析中 X 射线管原级能谱分布的测定

纪新明 王建业 贾文红 朱节清 黄宜平

(上海复旦大学微电子系, 上海 200433)

摘要: 确切知道 X 射线管激发的原级能谱分布是 X 射线荧光分析中的一个重要前提, 所用能谱分布函数的准确度大大影响了最终的测量结果。提出利用间接测量法, 选用合适的参量模型来描述 X 射线的原级能谱分布。依靠实验测得的厚靶纯元素样品的荧光强度, 利用已知的理论公式, 建立非线性方程, 优化得到参量模型中的参量值。通过比较实验测得的元素的荧光强度值和利用得到的能谱分布函数计算的理论值, 证明此种方法是可行的。

关键词: X 射线光学; X 射线荧光分析; 质量吸收系数; 荧光强度; 最小二乘方优化方法

中图分类号: O434.1 文献标识码: A

Determination of Primary Energy Spectrum Distribution of X-Ray Tube in X-Ray Fluorescence Analysis

Ji Xinming Wang Jianye Jia Wenhong Zhu Jieqing Huang Yiping

(Department of Microelectronics, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract: A premise of X-ray fluorescence analysis is the determined acquisition of the primary energy spectral distribution emitted by the X-ray tube, and the energy spectral distribution function affects the accuracy of the final measurement greatly. An indirect approach to determine the primary energy spectral distribution of X-ray is derived, which includes relying on the X-ray fluorescent intensities measured from the pure element sample of the thick target, establishing nonlinear functions with the known theoretical formula and obtaining the parameters in the parameter model through optimization. The comparison of the fluorescent intensity of the elements measured in the experiment and the theoretical value calculated with the energy spectral distribution function proves the approach valid.

Key words: X-ray optics; X-ray fluorescence; mass-absorption coefficient; fluorescent intensity; the least-square optimizing method

1 引 言

作为一种无损精确的测量方法, 基本参量法 X 射线荧光分析(XRF)已经在地质、环境、冶金分析等领域的元素定量分析和镀膜厚度的测量方面得到了广泛应用^[1~3]。其测量的精确度主要依赖于一些基本的物理常数和参量, 其中 X 射线管原级能谱分布的准确性严重的影响了最终测量分析的准确度, 所以如何准确确知 X 射线管原级能谱的分布已经成为 X 射线荧光分析中的一个焦点, 也成为了成功实现样品分析的前提。

确定 X 射线管激发的原级能谱的分布函数, 最

简单的方法是直接测量^[4]。这种方法要求有高精密度和高分辨率的探测器, 而且要清楚光谱仪器准确的几何结构。虽然该方法能够得到比较好的结果, 但由于成本等限制, 很难在实践中被广泛应用。另外一种常用的方法是半经验公式法^[5,6], 它是通过 X 射线管本身的参量来表征 X 射线能谱的分布。但在实际工作中 X 射线能谱的分布往往随着工作条件和环境的改变产生相应的变化, 所以用本身参量描述的能谱分布很难满足实际测量的需要。为了更好的表征 X 射线管原级能谱的分布, 我们用间接测量的方法^[7,8], 通过测量一系列纯元素厚样品的荧光

作者简介: 纪新明(1976~), 男, 山东青岛人, 复旦大学微电子系博士研究生, 主要从事光学和微机电系统(MEMS)传感器方面的研究。E-mail: xmji@fudan.edu.cn

收稿日期: 2005-03-30; 收到修改稿日期: 2005-08-02

强度,结合合适的物理参量模型来确定 X 射线光谱的分布。这种方法可以不考虑 X 射线管本身的一些特性和激发的散射截面,仅考虑光电截面和荧光强度,在一定程度上提高了测量和计算的准确度。当然这种方法的准确度严重依赖于所测纯元素样品荧光强度的准确性和所选择物理参量模型的合理性。

2 理论方法

X 射线管的原级能谱分为标识能谱和连续能谱两部分。由韧致辐射而产生的连续能谱可以被假定为由一系列能量为 E_k 的单色谱线组成。设 E_k 在多色谱线中所占权重为 α_k ,则对于一个由连续光激发的样品的荧光强度 I_j 可表示为

$$I_j = \sum_k \alpha_k I_{jk}(E_k), \quad (1)$$

其中 I_{jk} 是能量为 E_k 时所激发的荧光强度。由上式可知,通过测量大量纯元素厚样品的荧光强度来确定 X 射线原级能谱的分布。由于所测荧光强度的准确度很大程度上影响着原级 X 射线能谱分布的准确性,所以在分析过程中,还需要对所测荧光强度进行相应的校正(如探测器效率,空气吸收的校正等),以尽可能地提高分析精度。

利用间接测量法确定原级 X 射线能谱的分布主要基于这样的假设:实验所测的荧光强度中包含了所需的 X 射线管能谱分布的所有信息。而要得到最终的能谱分布函数必须解决两个方面的问题:首先根据散射的原级 X 射线能谱分布选定合适的参量模型函数,这需要知道 X 射线管的靶极材料和靶极电压。其次通过比较实验所测得的 X 射线荧光强度和计算所得的荧光强度,确定模型函数中的待定参量。

2.1 X 射线荧光分析的荧光强度

用 X 射线荧光分析方法测定的 X 射线荧光强度 I_i ^[9] 的物理公式为(假定所测样品元素分布均匀,样品的厚度为饱和厚度)

$$I_i = G\eta_i\omega_i \frac{s_i - 1}{s_i} p_i c_i \frac{1}{\sin \varphi_1} \times \int_{E_i}^{E_{\max}} \frac{\tau_i(E) I(E) dE}{\mu(E)/\sin \varphi_1 + \mu(i)/\sin \varphi_2}, \quad (2)$$

式中 G 为几何因子, η_i 为探测器对所测元素 i 线的探测效率, ω_i 为所测元素的荧光产额, p_i 为待测荧光谱线的分支比, c_i 为所测元素的百分含量, s_i 为吸收陡变, $\mu(E)$ 与 $\mu(i)$ 分别为初级 X 射线和元素 i 荧光射线的质量吸收系数, τ_i 为元素 i 的光电吸收系数,

E_i 为分析样品的能量吸收限, E_{\max} 为 X 光管的最大激发能量, φ_1 和 φ_2 分别为入射 X 射线和出射荧光 X 射线与样品表面的夹角, $I(E)$ 为单位时间到达单位面积的光子数,即所需确定的原级 X 射线的能谱分布。上式中,对于所测的待定元素,除 τ_i 、 $\mu(E)$ 和 $I(E)$ 为与能量 E 相关的函数外,其余的量均为确定值,可以查表得到,而且 τ_i 和 $\mu(E)$ 也可以查表拟合得到。所以只要确定 $I(E)$ 后,便可确定最终的 I_i 值。

2.2 基本参量 τ 和 $\mu(E)$ 的表达

质量吸收系数 μ 和光电吸收系数 τ 均是能量 E 的函数。这里我们选用 μ 的半经验公式^[10] 以提供合适的 μ 值

$$\mu = aE^{-b}, \quad (3)$$

a 、 b 为待定参量,其中 a 值会在能量吸收限处发生突变,设 $E < E_{\text{edge}}$ 时, $a = a_1$, 否则 $a = a_2$ 。针对某一元素,(3) 式中 a 、 b 可根据 μ 与 E 的实验值拟合得到,实验值由文献[11,12] 所提供。根据(3) 式可得到光电吸收系数 τ 的公式:

$$\tau(E) = \mu(E)(1 - a_1/a_2), \quad (4)$$

当 $E \geq E_{\text{edge}}$ 满足上式,否则 $\tau(E) = 0$ 。

探测原级能谱分布需要进行探测系统的能量校正,必须考虑探测器的探测效率。对于 Si(Li) 探测器,仅需在所探测元素的 X 射线标识峰接近于硅的吸收边 K_{ab} (1.84 keV) 时才需考虑逃逸峰的影响。考虑到本次工作中所选元素的 K_{α} 线能量均远远超过 Si 的 K_{ab} 线能量,所以忽略逃逸峰的影响。由此得探测器的探测效率函数^[13,14] 为

$$\epsilon = \exp\{-[\mu_{\text{Be}}(E)t_{\text{Be}} + \mu_{\text{Au}}(E)t_{\text{Au}} + \mu_{\text{air}}(E)t_{\text{air}}]\} \times \{1 - \exp[-\mu_{\text{Si}}(E)t_{\text{Si}}]\}, \quad (5)$$

$\mu(E)$ 为质量吸收系数 (cm^2/g), $t(E)$ 为质量长度 (g/cm^2), 其中 μ_{Be} , μ_{Au} , μ_{air} , μ_{Si} 分别为铍窗、金层、空气和硅的质量吸收系数, t_{Be} 等为其相应的质量长度。

2.3 能谱分布的模型函数

假定所测元素的 X 射线荧光强度中包含了足够多的原级能谱分布的信息,则可根据荧光强度值来确定原级能谱的分布。根据以上假定我们引入参量模型函数^[15]

$$g(E) = \sum a_i \delta(E - E_i) + B(E) \approx g'(E), \quad (6a)$$

式中右边第一项代表由 X 射线管靶极材料激发的标识线部分, E_i 为对应各标识线能量, a_i 为其对应的权重。第二项表示原级谱线的连续部分。图 1 为所测 C 元素的能谱分布。实验中标识项部分的贡

献基本被连续项所覆盖,这里暂不考虑标志项的影响,仅考虑能量的连续部分。假定它可由大量的离散能量近似得到,即有

$$g'(E) \approx B(E) = \sum_{n=1}^N b_n \delta(E - E_n), \quad (6b)$$

式中能量 E_n 为

$$E_n = n \frac{E_{\max}}{N}, \quad (6c)$$

N 可选用 100~200 的自然数, E_{\max} 代表最大的激发能量,它由 X 射线管的端电压决定,这里为 45 keV。如何确定(6b)式中 b_n 的值成为解决问题的关键。设定 b_n 的值为^[16~19]

$$b_n = \begin{cases} p_0 + p_1 \sin x + p_2 \sin 2x + p_3 \sin 3x, & \text{if } E \leq E_{\text{edge}} \\ p_4 \sin x + p_5 \sin 2x, & \text{if } E > E_{\text{edge}} \end{cases} \quad (6d)$$

其中

$$x = \pi \frac{E_n}{E_{\max}}, \quad (6e)$$

(6a)~(6e)式表述了整个参量模型,模型中共包含了六个待定参量 p_0, p_1, \dots, p_5 。为确定 6 个待定参量 p_i ,将参量模型代入(2)式,得到相应的理论计算值:

$$I^{\text{the}} = G\eta_i \omega_i \frac{s_i - 1}{s_i} p_i c_i \frac{1}{\sin \varphi_1} \times \sum_{n=1}^N \frac{\tau_i(E_n) b_n}{\mu(E_n)/\sin \varphi_1 + \mu(i)/\sin \varphi_2}, \quad (7)$$

然后利用(8)式建立理论值 I^{the} 与实验测得的荧光强度值 I^{exp} 的非线性方程组:

$$I_m^{\text{exp}} = I_m^{\text{the}}(p_1, p_2, \dots, p_5), \quad (8)$$

$m = 1, \dots, M$, M 为所选纯元素样品的个数。解由(8)式确定的非线性方程组,便可确定参量 p_i 的值。

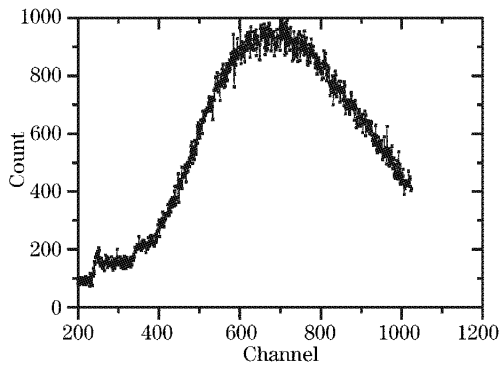


图 1 测量 C 元素的光谱散射所得到的能谱分布

Fig. 1 Energy spectrum distribution of X-ray scattering from carbon

由于样品个数远大于待定参量的个数,为调整待定参量,达到最小误差,还需要应用最优化方法对参量进行相应优化。对下式

$$\min[F] = \min \left\{ \sum_{m=1}^M \left[\frac{I_m^{\text{exp}} - I_m^{\text{the}}(p_0, p_1, \dots, p_5)}{I_m^{\text{exp}}} \right]^2 \right\}, \quad (9)$$

应用最小二乘方优化方法,便可得到最优的 p_i 值。

3 实验与结果分析

选用了以下 12 种表面光滑的纯元素样品: Ti、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn、Mo、Rh、Pd、Ag、Cd、Sn ($M = 12$),其厚度均超过饱和厚度。分别测量其在标准情况下(室温 300 K,一个标准大气压下)的 X 射线荧光强度,实验条件如表 1 所示。

表 1 实验条件

Table 1 Experimental condition

X-ray tube:	
Target metal:	Wu
Voltage of tube:	45 kV
Area of beam:	0.25 mm ²
Angle of incidence:	90°
Exit angle:	18°
X-ray detector:	
Detector:	Si(Li)
FWHM:	200 eV
Multi-channel analyser:	ADC(8192)

测得所需的实验值后,根据(8)式建立需要求解的非线性方程组,应用 C 语言,选用合适的计算方法编辑程序,完成参量 p_i 的确定。 I^{the} 是与一些基本的物理参量相关的量,因此在计算前,需要针对每种测量元素建立相应的数据库,已备程序调用。在与 I^{the} 相关的参量中,除质量吸收系数 μ 和光电吸收系数 τ 为能量 E 的连续函数,需要根据已知实验数据库拟合得到外,其余参量均可由查表^[11,12,20] 或计算得到。表 2 给出了根据(3)式、(4)式得到的 μ 和 τ 拟合结果,其中 $\mu = a \cdot E^{-b}$ 。

根据(6a)~(6e)和(9)式,利用最小二乘方优化方法得到的理想的模型参量 p_i 值: $p_0 = -508.50$, $p_1 = -163.24$, $p_2 = 560.41$, $p_3 = 106.13$, $p_4 = 71.21$, $p_5 = 6.09$ 。

为了验证模型的准确性,将优化后确定的 p_i 值代回模型函数,利用基本参量法分别计算所测 12 种元素的荧光强度值,并将实验值和理论计算值进行了比较,如表 3。结果显示,相对于每一种测量元素,所得的计算值与实验值相比,误差均在 5% 的范

围内,基本能够满足实际测量的需要。为进一步验证模型所确定的 X 射线管原级能谱分布的准确性,利用所确定的能谱函数,用基本参量 X 射线荧光分析方法,分析测量了已知含锡为 65% 的铅锡合金的标准样品,作为检验准确性的标准。计算结果如表 4 所示。由表 4 中所示的计算结果可以看出,模型所确定的能谱分布函数在一定的精度范围内能够提供令人满意的结果,可以在测量中直接应用。

表 2 质量吸收系数和光电吸收系数的拟合结果

Table 2 The fitting results of mass-absorption coefficient and photoelectric absorption coefficient about elements selected

Element	Value of a	Value of b	τ
Ti	232038.75	2.64	0.98 μ
Cr	72265.64	2.70	0.90 μ
Fe	86644.10	2.70	0.90 μ
Ni	101363.96	2.68	0.93 μ
Cu	11128.58	2.70	0.90 μ
Zn	132494.36	2.72	0.91 μ
Mo	238379.99	2.66	0.97 μ
Rh	313423.08	2.69	0.97 μ
Pd	304566.87	2.67	0.98 μ
Ag	298099.17	2.64	0.97 μ
Cd	328903.37	2.66	0.98 μ
Sn	325645.91	2.63	0.98 μ

表 3 X 射线荧光强度实验值与计算值的比较

Table 3 Comparison of experimental and calculated X-ray fluorescent intensities

Number of element	Element	I^{exp}	$I^{the} (p_0 \dots p_5)$	Error / %
22	Ti	7.61	7.64	0.4
24	Cr	12.90	12.31	-4.6
26	Fe	34.23	36.31	6.1
28	Ni	73.81	68.71	-6.9
29	Cu	84.46	83.23	-1.4
30	Zn	93.82	97.23	3.6
42	Mo	289.66	290.63	0.3
45	Rh	272.76	271.58	-0.4
46	Pd	246.16	235.23	-4.4
47	Ag	202.11	204.05	1.0
48	Cd	221.59	214.84	-3.0
50	Sn	159.12	162.79	2.3

表 4 SnPb 合金的测量结果

Table 4 The result of measurement of SnPb

Standard PbSn alloy	Contents of Sn	Contents of Pb
Standard value / %	65	35
Calculated value / %	66.67	33.33

4 结 论

间接测量法,不同于直接测量法和半经验系数法,需要利用散射技术,考虑散射截面来确定 X 射线管原级能谱分布,这在一定程度上提高了测量和计算的准确度。通过测量 12 种纯元素、厚靶样品的荧光强度,选用合适的参量模型,再通过 X 射线荧光法基本参量法的简化公式与实验所得的 X 射线荧光强度来确定参量方程,然后利用最小二乘方优化方法确定最佳参量值,得到准确的能谱分布函数。这种方法可以避免讨论 X 射线管本身的许多特性,如 X 射线管的几何效应,荧光射线在靶窗及空气中的衰减等,很大程度上提高了准确性。实验结果也表明,该参量模型可以得到较为满意的结果。

通过以上工作,确立 X 射线管原级的能谱分布,解决了 X 射线荧光法基本参量法测量样品厚度及定量分析的一个关键问题。在以后的工作中,可直接利用上述方法得到的 X 射线管原级能谱分布,进行样品的定量分析和厚度测量。

参 考 文 献

- 1 V. P. Afonin, A. L. Finkelshtein, V. J. Borkhodoev *et al.*. X-ray fluorescence analysis of rocks by the fundamental parameter method[J]. *X-Ray Spectrometry*, 1992, **21**(2): 69~75
- 2 V. Homkimaki, K. Hamalainen, S. Manninen. Quantitative X-ray fluorescence analysis using fundamental parameters; application to gold jewelry [J]. *X-Ray Spectrometry*, 1996, **25**(5): 215~220
- 3 K. Nygard, K. Hamalainen, S. Manninen *et al.*. Quantitative thickness determination using X-ray fluorescence; application to multiple layers[J]. *X-Ray Spectrometry*, 2004, **33**(5): 354~359
- 4 R. Gørgl, P. Wobrauschek, P. Kregsamer *et al.*. Measurement of the spectral distribution of a diffraction X-ray tube with a solid-state detector[J]. *X-Ray Spectrometry*, 1992, **21**(1): 37~42
- 5 P. A. Pella, L. Feng, J. A. An analytical algorithm for calculation of spectral distributions of X-ray tubes for quantitative X-ray fluorescence analysis [J]. *X-Ray Spectrometry*, 1985, **14** (3): 125~135
- 6 M. G. Brunetto, J. A. Riveros. A modification of Kramers' law for the X-ray continuum from thick targets [J]. *X-Ray Spectrometry*, 1984, **13**(2): 60~63
- 7 R. Tertian, N. Broll. Spectral intensity distributions from X-ray tubes. Calculated versus experimental evaluations [J]. *X-Ray Spectrometry*, 1984, **13**(3): 134~141
- 8 Raid T. Mainardi, Raul A. Barrea. Indirect method of X-ray spectra determination by XRF [J]. *X-Ray Spectrometry*, 1996, **25**(4): 190~195
- 9 R. Tertian, F. Claisse. *Principles of Qualitative X-Ray Fluorescence Analysis* [M]. London: Heyden, 1982
- 10 Ji Xingming, Zhu Jieqing, Xu Hongjie. Semi-empirical schemes for X-ray mass absorption coefficients used in XRF analysis [J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2002, **13**(1): 42~49
- 11 Zhang Jiahua, Xu Junquan, Zhu Jieqing. *X-Ray Fluorescence Analysis* [M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1981. 328~376 (in Chinese)

- 张家骅,徐君权,朱节清. X射线荧光分析[M]. 北京: 原子能出版社, 1981. 42~49
- 12 Berger M J, Hubbell J H S. *Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients*, National Bureau of Standards, Gaithersburg, USA, 1995. NISTIR 95-5632
- 13 S J B Reed, N G Ware. Escape peaks and internal fluorescence in X-ray spectra recorded with lithium drifted silicon detectors[J]. *J. Physics E*, 1972, **5**: 582~584
- 14 Victor Delgado Martinez, Raul T. Mainardi, Raul A. Barrea *et al.*. Parametric equation for the efficiency curve of germanium detectors[J]. *X-Ray Spectrometry*, 1998, **27**(5): 321~324
- 15 V. Rosiger, K. P. Dostal. Determination of the primary energy distribution in XRF analysis[J]. *Isotopenpraxis*, 1987, **23**(4): 131~133
- 16 C. Martínez, V. Delgado. Description of X-ray beams using the fluorescence yields of a set of thick targets [J]. *X-Ray Spectrometry*, 1995, **24**(5): 255~259
- 17 R. T. Mainardi, R. A. Barrea. Determination of spectral emission of tungsten target tubes measuring X-ray fluorescence from pure elements [J]. *Appl. Radiat. Isot.*, 1995, **46**: 497~498
- 18 R. T. Mainardi, R. A. Barrea. Indirect method of X-ray spectra determination by XRF[J]. *X-Ray Spectrometry*, 1996, **25**(4): 190~195
- 19 P. A. Pells, Liangyuan Feng, J. A. Small. An analytical algorithm for calculation of spectral distributions of X-ray tube for quantitative X-ray fluorescence analysis [J]. *X-Ray Spectrometry*, 1985, **14**(3): 125~135
- 20 Xie Zhongxin, Zhao Zongling, Zhang Yubin. *X-Ray Spectroscopic Analysis* [M]. Beijing: Science Press, 1982. 328~331 (in Chinese)
- 谢忠信,赵宗铃,张玉斌. X-射线光谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 1982. 328~331