

研究论文

X 射线荧光分析中蒙特卡罗方法的应用

李德华 程业勋
(成都地质学院) (中国地质大学)

本文用蒙特卡罗方法模拟了人工 Ni, Fe, Cr 三元粉末样品中各元素特征 X 射线的强度, 并和实验结果进行了比较。给出了一、二、三次荧光和康普顿、瑞利散射的强度比率, Si(Li) 半导体探测器对于 5—100keV 射线的相对效率曲线, 以及环状 ^{252}Pu 激发源在一定的探测装置条件下的等效入射角和出射角。

关键词: 蒙特卡罗方法 X射线荧光分析 散射校正

一、引言

在能量色散 X 射线荧光分析技术中, 基体效应的存在严重地影响了这项新技术的发展和广泛应用。在基体效应中, 很重要的是要研究一次、二次和三次荧光的产生和康普顿散射及瑞利散射的影响情况。采用蒙特卡罗方法可以较方便地对其进行分析。

二、光子射入样品过程的模拟

如图 1 所示测量系统, S 为环状同位素激发源, D 为探测器, 右倾线阴影区表示屏蔽物, 左倾线阴影区表示样品的位置, 整个测量系统以中心轴对称。

放射源光子与样品的可视部分对应应有最小方位角 $\phi_{\min}$ 和最大方位角 $\phi_{\max}$, 与某方位角 ϕ_0 ($\phi_{\min} < \phi_0 < \phi_{\max}$) 对应应有最大中心转动角 $\alpha_{\max}$ 。设 R 为上准直孔半径(一般取为样品表面半径), a_1 为放射源与样品表面的垂直距离, a_2 为下准直孔底面(或探测器表面)与样品的垂直距离, a_3 为放射源与探测器中心轴的距离, a_4 为下准直孔的厚度, a_5 为探测器的半径, a_6 为下准直孔的半径; x 是在 (0, 1) 区间上选定的某个随机数。

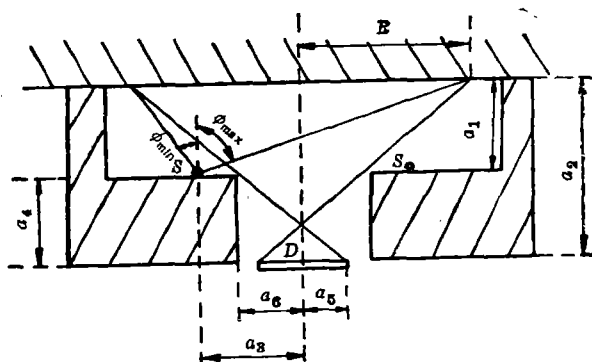


图1 探测系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of detection system

放射源光子与样品的可视部分对应应有最小方位角 $\phi_{\min}$ 和最大方位角 $\phi_{\max}$, 与某方位角 ϕ_0 ($\phi_{\min} < \phi_0 < \phi_{\max}$) 对应应有最大中心转动角 $\alpha_{\max}$ 。设 R 为上准直孔半径(一般取为样品表面半径), a_1 为放射源与样品表面的垂直距离, a_2 为下准直孔底面(或探测器表面)与样品的垂直距离, a_3 为放射源与探测器中心轴的距离, a_4 为下准直孔的厚度, a_5 为探测器的半径, a_6 为下准直孔的半径; x 是在 (0, 1) 区间上选定的某个随机数。

$$\phi_{\min} = \arctg(R - a_3) / a_1$$

$$\phi_{\max} = \arctg(R + a_3) / a_1$$

$$\phi_0 = \arccos[x(\cos\phi_{\min} - \cos\phi_{\min}) + \cos\phi_{\min}] \quad (\phi_{\min} \geq 0)$$

$$\phi_0 = \arccos[x(\cos\phi_{\max} - 1) + 1] \quad (\phi_{\min} < 0)$$

当 $\phi_0 = |\phi_{\min}|$ 时, $\alpha_{\max} = \pi$

当 $|\phi_{\min}| < \phi_0 \leq \phi_{\max}$ 时, $\alpha_{\max} = \arccos(a_3^2 - R^2 + a_1^2 \tan^2 \phi_0) / (2a_1 a_3 \tan \phi_0)$

中心转动角 $\alpha_0 = \pi x$

光子以几何参数 ϕ_0 入射的概率为 W_1 , 以 α_0 入射的概率为 W_2 .

$$W_1 = (\cos \phi_{\min} - \cos \phi_{\max}) / 2 \quad (\phi_{\min} > 0)$$

$$W_1 = (1 - \cos \phi_{\max}) / 2 \quad (\phi_{\min} < 0)$$

$$W_2 = \alpha_{\max} / \pi$$

三、入射光子与某元素产生光电效应而发射

一、二、三次荧光过程的模拟

设 μ 为样品对入射光子的质量吸收系数; 样品的厚度为 $t_{\max}$; 该光子在样品中的入射点与一次作用点之间的距离为 t_0 ; 入射光子贯穿样品的垂直距离为 Z_0 (见图 2)。

$$t_0 = - (1/\mu) \ln[1 - x + x \exp(-\mu t_{\max} / \cos \phi_0)]$$

$$Z_0 = t_0 \cos \phi_0$$

光子在和元素 i 原子作用前不穿透样品 (即相互作用点被限制在样品厚度范围内) 的概率 W_3 为:

$$W_3 = 1 - \exp(-\mu t_{\max} / \cos \phi_0)$$

$$W_4 = W_1 \cdot W_2 \cdot W_3$$

设 C_i 为样品中元素 i 的浓度; σ_0 为元素 i 对入射线的光电吸收截面;

μ_i 为样品对元素 i 特征线的吸收系数; Y_i 为元素 i 的荧光产额; r_i 为元素 i 的吸收限的突变系数。则入射光子与元素 i 原子作用而产生单次荧光的概率为:

$$W_4 = Y_i C_i (1 - 1/r_i) Q_{0i} / \mu$$

以 ϕ_0 和 α_0 角度入射的光子和元素 i 原子作用而产生一次荧光的概率

$$W_P = W_K \cdot W_4$$

一次荧光特征 X 射线也存在着相应的方位角 ϕ_1 以及与 ϕ_1 对应的转动角 α_1 。设样品内一次作用点与探测器中心轴的距离为 R_1 , 一次荧光作用点与二次荧光作用点之间的距离为 t_1 , 限制二次作用点在样品内的概率为 W_5 。

$$R_1 = [a_3^2 + (a_1 + Z_0)^2 \tan^2 \phi_0 - 2a_3(a_1 + Z_0) \tan \phi_0 \cos \alpha_0]^{1/2}$$

$$t_1 = - (1/\mu_i) \ln\{1 - x + x \exp[-\mu_i(t_{\max} - Z_0)/\cos \phi_1]\} \quad (\cos \phi_1 \geq 0)$$

$$W_5 = 1 - \exp[-\mu_i(t_{\max} - Z_0)/\cos \phi_1] \quad (\cos \phi_1 \geq 0)$$

$$t_1 = - (1/\mu_i) \ln[1 - x \exp(\mu_i Z_0 / \cos \phi_1)] \quad (\cos \phi_1 < 0)$$

$$W_5 = 1 - \exp(\mu_i Z_0 / \cos \phi_1) \quad (\cos \phi_1 < 0)$$

此时与 t_1 相应的贯穿距离为 $Z_1 = t_1 \cos \phi_1$

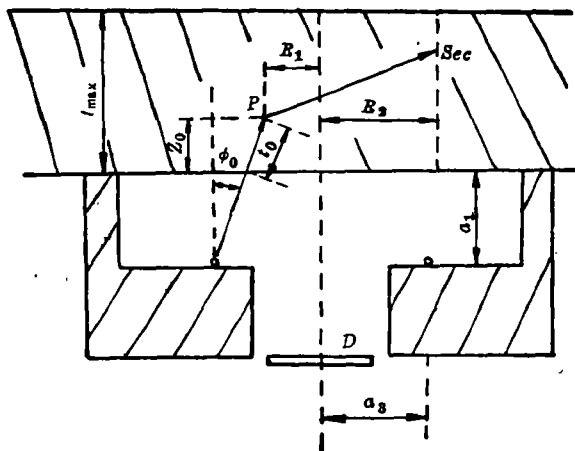


图 2 入射光子与样品中元素作用示意图

Fig. 2 Schematic diagram of action of incident photon with elements in sample

设 C_i 为样品中元素 i 的浓度; σ_{ij} 为元素 j 对元素 i 的特征 X 射线的作用截面; Y_i 为元素 i 的荧光产额; r_i 为元素 i 的吸收限的突变系数。则元素 i 特征 X 射线与元素 j 原子作用而产生的二次荧光的概率为

$$W_6 = (1/\mu_i) Y_i C_i (1 - 1/r_i) \sigma_{ij}$$

入射光子激发元素 i 特征线, 再由元素 i 特征线激发元素 j 特征线的概率为

$$W_5 = W_P \cdot W_5 \cdot W_6$$

设样品内二次作用点与探测器中心轴的距离为 R_2

$$R_2 = [R_1^2 + t_1^2 \sin^2 \phi_1 - 2R_1 t_1 \sin \phi_1 \cos \alpha_1]^{1/2}$$

二次作用发出的特征线相应的方位角 ϕ_2 和转动角 α_2

$$\phi_2 = \arccos(1 - 2x) \quad \alpha_2 = \pi x$$

设 μ_j 为样品对元素 j 特征 X 射线的质量吸收系数; t_2 为二次荧光作用点与三次荧光作用点之间的距离; 相应的贯穿距离为 Z_2 ; 三次作用点在样品厚度范围内的概率为 W_7 。

$$W_7 = 1 - \exp[-\mu_j(t_{\max} - Z_0 - Z_1)/\cos \phi_2] \quad (\cos \phi_2 > 0)$$

$$W_7 = 1 - \exp[\mu_j(Z_0 + Z_1)/\cos \phi_2] \quad (\cos \phi_2 < 0)$$

设 C_K 为样品中元素 K 的浓度; σ_{iK} 为元素 K 对元素 i 的特征线的作用截面; Y_K 为元素 K 的荧光产额; r_K 为元素 K 的吸收限突变系数。元素 i 特征线与元素 K 原子作用产生的三次荧光的概率 W_8 为

$$W_8 = (1/\mu_i) Y_K C_K (1 - 1/r_K) \sigma_{iK}$$

由元素 i 特征线激发元素 j 特征线, 再由元素 j 特征线激发元素 K 的三次荧光的概率

$$W_T = W_5 \cdot W_7 \cdot W_8$$

样品中三次作用点与探测器中心轴的距离为 R_3 ; 最终反应点离样品表面的垂直距离为 Z_f ; 离中心轴的距离为 R_f 。

$$R_3 = [R_2^2 + t_2^2 \sin^2 \phi_2 - 2R_2 t_2 \sin \phi_2 \cos \alpha_2]^{1/2}$$

$$Z_f = Z_0 \quad R_f = R_0 \text{ (一次荧光作用)}$$

$$Z_f = Z_0 + Z_1 \quad R_f = R_2 \text{ (二次荧光作用)}$$

$$Z_f = Z_0 + Z_1 + Z_2 \quad R_f = R_3 \text{ (三次荧光作用)}$$

四、瑞利和康普顿散射增强过程模拟

设 μ_c 为样品对康普顿散射光子的质量吸收系数; 产生瑞利散射的作用点在样品厚度范围内的概率为 W_{SA} ; 产生康普顿散射的作用点在样品厚度范围内的概率为 W_{SB} 。

$$W_{SA} = 1 - \exp[-\mu(t_{\max} - Z_0)/\cos \phi_1] \quad (\cos \phi_1 < 0)$$

$$W_{SA} = 1 - \exp(-\mu Z_0/\cos \phi_1) \quad (\cos \phi_1 > 0)$$

$$W_{SB} = 1 - \exp(-\mu_c Z_0/\cos \phi_1) \quad (\cos \phi_1 < 0)$$

$$W_{SB} = 1 - \exp(\mu_c Z_0/\cos \phi_1) \quad (\cos \phi_1 > 0)$$

设 μ_R 为样品对入射光子的弹性散射质量吸收系数; μ_{cs} 为样品对入射光子的非弹性散射质量吸收系数; σ_{ci} 为元素 i 对康普顿散射的光电截面; 若样品中射线出射的方位角为 ϕ'_f , 则由于瑞利散射而导致的二次荧光概率为

$$W_{6A} = \frac{\mu_R Y_i C_i (1 - 1/r_i) \sigma_{ci}}{\mu \sec \phi_0 + \mu_i \sec \phi'_f} \left[\frac{1}{\mu \sec \phi_0} \ln(1 + \sec \phi_0) \right]$$

接收到的概率为

$$W_{Di} = W_g \cdot W_{10} \cdot W_{11i}$$

$$W_{Dj} = W_g \cdot W_{10} \cdot W_{11j}$$

$$W_{DK} = W_g \cdot W_{10} \cdot W_{11k}$$

根据以上模拟过程,可以方便地写出探测器测得的一次、二次、三次特征X射线荧光强度和康普顿以及瑞利散射引起的X射线荧光强度。

元素*i*的一次荧光强度 $W_{Pi} = W_K \cdot W_4 \cdot W_{Di}$; 由元素*i*产生的二次荧光强度 $W_{Si} = W_P \cdot W_5 \cdot W_6 \cdot W_{Di}$; 由元素*K*产生的三次荧光强度 $W_{TK} = W_P \cdot W_5 \cdot W_6 \cdot W_7 \cdot W_8 \cdot W_{DK}$; 瑞利散射引起的元素*i*的荧光强度 $W_{Ri} = W_K \cdot W_{5A} \cdot W_{6A} \cdot W_{Di}$

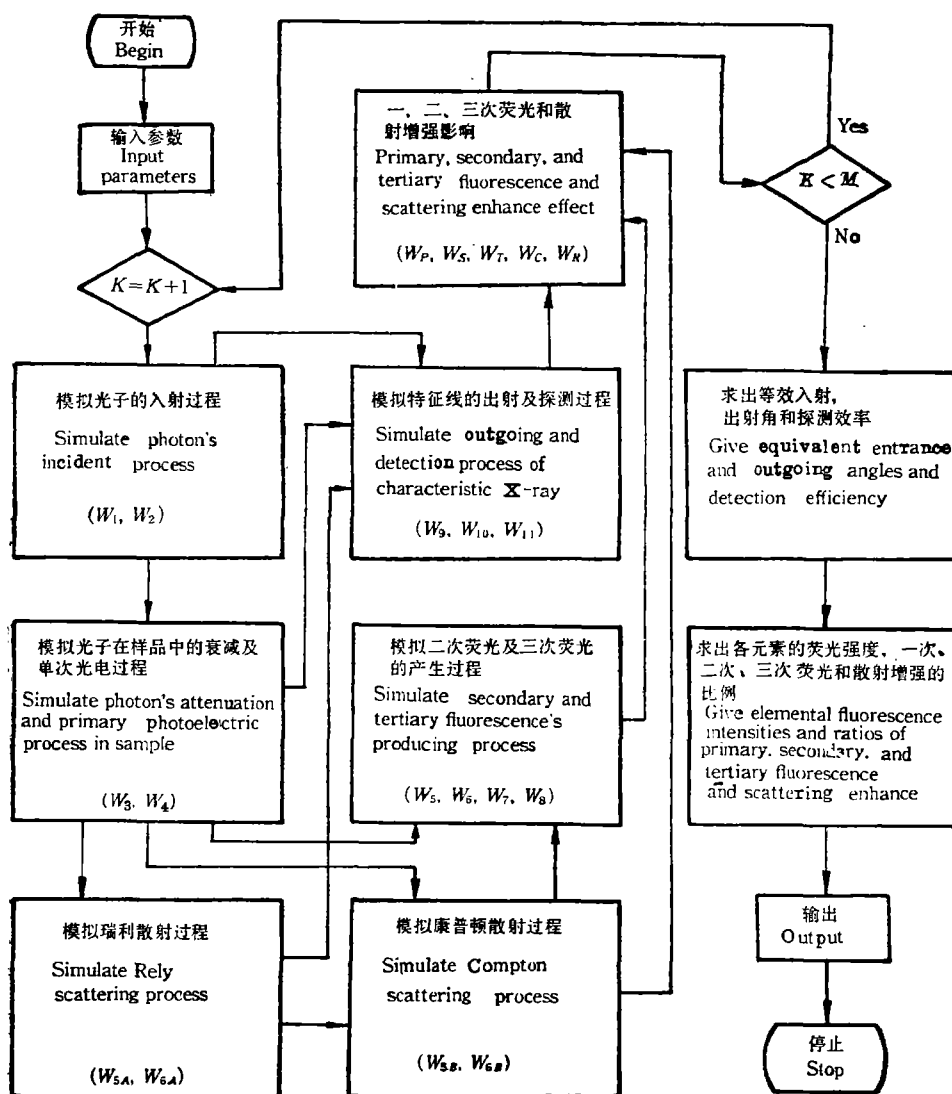


图4 蒙特卡罗方法模拟样品中产生特征X射线过程的程序框图

Fig. 4 Program block diagram of Monte Carlo simulation of the characteristic X-ray producing process in samples

康普顿散射引起的元素 i 的荧光强度

$$W_{Ci} = W_K \cdot W_{SB} \cdot W_{GB} \cdot W_{Di}$$

最后,在考虑实际样品中的荧光过程时,需要调换 i 、 j 、 K 所代表的元素,并将各种效应产生的荧光强度加在一起。应当说明的是,在以上的推导过程中,忽略了探测器的边缘效应和逃逸效应。

蒙特卡罗方法模拟样品中产生特征 X 射线过程的程序框图见图 4。

六、结果与讨论

为检验蒙特卡罗方法模拟 X 射线强度的正确性,用化学试剂配制了一组含 Ni、Fe、Cr 的粉末样品,三种元素互为增强或吸收。由蒙特卡罗方法分别模拟出 Ni、Fe、Cr 三种元素的特征 X 射线强度,并进行实验测定。测量是在 CANBERRA Scorp 3000 系列多道分析器上采用 Si(Li) 半导体探测器(分辨率 160eV;灵敏面积 10mm²;本征层厚 3mm)完成的,每个数据测量时间 500s。数据前台预处理功能进行加和、光滑、扣本底等简单处理。探测装置见图 1。用 $11.1 \times 10^4 \text{Bq}$ 的 ²³⁸Pu 环状激发源,相应于图 1 所示的测量系统的几何参数为:

$$a_1 = 1.0000 \text{cm}, a_2 = 1.9100 \text{cm}, a_3 = 1.512 \text{cm}$$

$$a_4 = 0.6480 \text{cm}, a_5 = 0.1784 \text{cm}, a_6 = 1.1250 \text{cm}$$

蒙特卡罗模拟在 IBM/PC(xt) 计算机上进行,1000 次随机抽样需 20 分钟。

蒙特卡罗模拟结果和实测数据列于表 1。

表 1 荧光强度的蒙特卡罗模拟值与实测值对比表

Table 1 A comparison of fluorescence intensities between Monte Carlo simulation values and experimental values

样号 Sample No	$C_{Ni}(\%)$	$C_{Fe}(\%)$	$C_{Cr}(\%)$	ΔI_{Ni}	ΔI_{Ni}^*	$\varepsilon_{Ni}(\%)$	ΔI_{Fe}	ΔI_{Fe}^*	$\varepsilon_{Fe}(\%)$	ΔI_{Cr}	ΔI_{Cr}^*	$\varepsilon_{Cr}(\%)$
1	1.45	13.9	53.35	17261	15850	8.18	35781	33980	5.03	120057	114340	4.76
2	4.35	23.78	41.04	27981	25860	7.58	51933	49086	5.48	93558	88346	5.57
3	7.25	27.98	34.20	37776	34978	8.00	58287	54884	5.84	79797	74786	6.28
4	11.60	30.78	27.36	50915	47363	6.98	62589	58001	6.17	65832	61583	6.45
5	21.75	34.98	13.68	74427	70214	5.66	69349	64812	6.54	38797	36191	6.72
6	31.90	32.18	6.84	95787	89773	6.28	68005	63023	7.41	24200	22605	6.98
7	40.60	26.58	4.10	112751	104887	6.98	62549	57332	8.34	17813	16601	6.80
8	50.75	19.59	1.37	131052	120011	8.43	54134	49392	8.76	11140	10411	6.54

注: ΔI_{Ni}^* 、 ΔI_{Fe}^* 、 ΔI_{Cr}^* 为用蒙特卡罗方法模拟的元素 Ni、Fe、Cr 的荧光强度; ΔI_{Ni} 、 ΔI_{Fe} 、 ΔI_{Cr} 为实验测量的元素 Ni、Fe、Cr 的荧光强度

Note: ΔI_{Ni}^* , ΔI_{Fe}^* and ΔI_{Cr}^* are the fluorescence intensities of Ni, Fe, and Cr by Monte Carlo simulation; ΔI_{Ni} , ΔI_{Fe} and ΔI_{Cr} are the fluorescence intensities of Ni, Fe, and Cr measured in experiments

模拟值和实测值比较一致,荧光强度的模拟值略低于实测值,其中 Ni、Fe、Cr 的荧光强度分别平均偏低 7.26%, 6.72%, 6.26%。这是因为,我们仅就 ²³⁸Pu 源的 $L\alpha$ (13.5keV) 的入射激发作了模拟计算,而未考虑对 Ni、Fe、Cr 影响较小的 $L\beta$ (17.2keV) 的激发作用。这个系统偏差随原子序数减小而减小。测量结果可作为蒙特卡罗方法在 X 荧光分析中应用研究的探讨。

用蒙特卡罗方法还模拟了 Si(Li) 探测器(Be 窗厚度 25 μm ;灵敏面积 10mm²; Si(Li) 本

征层厚度 3mm) 的效率, 数据见表 2。

表2 蒙特卡罗方法模拟的 Si(Li) 探测器的效率
Table 2 The Si(Li) detector's efficiency predicted by Monte Carlo simulation

光子能量 (keV) Photon energy	探测效率 ($\times 10^{-4}$) Detection efficiency	相对效率 Relative efficiency	光子能量 (keV) Photon energy	探测效率 ($\times 10^{-4}$) Detection efficiency	相对效率 Relative efficiency
5.0	8.2161	0.8646	40.0	2.3527	0.2476
8.0	9.3979	0.9890	50.0	1.2456	0.1311
10.0	9.5123	1.0000	60.0	0.7206	0.0758
15.0	9.3703	0.9861	80.0	0.2967	0.0312
20.0	8.5442	0.8992	100.0	0.1481	0.0156
30.0	4.7792	0.5030			

Si(Li)探测器的效率曲线见图 5。探测效率在 10keV 附近达到最大值, 随光子能量增大探测效率非线性减小, 在 20—40keV 区间下降最快。在低能端探测效率随光子能量的减小而减小。

表3 模拟的相应探测装置的入射角和出射角
Table 3 Incident and exit angles of the detection equipment by simulation

样品号 Sample No.	$C_{Ni}(\%)$	$C_{Fe}(\%)$	$C_{Cr}(\%)$	入射角 Incident angles	出射角 Outgoing angles
1	1.45	13.99	53.35	0.9787	0.9675
2	4.35	23.78	41.04	0.9793	0.9684
3	7.25	27.98	34.20	0.9795	0.9686
4	11.60	30.78	27.36	0.9791	0.9692
5	21.75	34.98	13.68	0.9765	0.9677
6	31.90	32.18	6.84	0.9728	0.9655
7	40.60	26.58	4.10	0.9669	0.9621
8	50.75	19.59	1.37	0.9496	0.9520

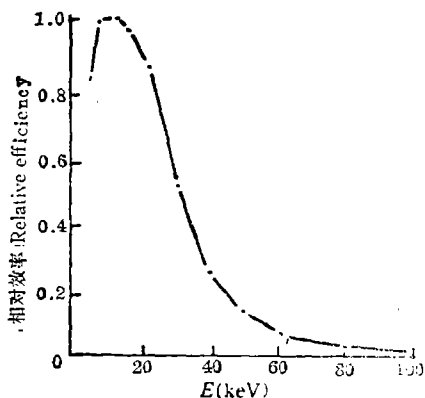


图5 Si(Li) 探测器的相对效率曲线
Fig. 5 Relative efficiency curve of Si(Li) detector

采用环状 ^{238}Pu 放射源和如图 1 所示探测装置时的 Si(Li) 半导体探测器的模拟等效入射角和出射角见表 3。当探测装置一定时, 等效入射、出射角都很小, 受各元素含量变化的影响不大, 平均为 0.9728 度和 0.9651 度。便携式 X 射线荧光仪中, 使用中心片源或环状源时, 入射、出射角余弦值均为 1。

人工样品中 Cr KX 射线受 Ni、Fe 的 KX 射线增强, 用蒙特卡罗方法模拟给出 Cr 的一次、二次、三次荧光和散射影响见表 4。可见, 当该组样品中 Ni、Fe 含量较低, Cr 含量较高时, 一次荧光比例较大, 因为 Ni、Fe 的特征 X 射线对 Cr 增强引起的二次、三次荧光很弱, 康普顿和瑞利散射增强使 Cr 产生的二次荧光所占比例也较小。而当 Cr 含量低时, 康普顿和瑞利散射增强使 Cr 产生的二次荧光所占比例较大, 因此对 Cr 含量的荧光分析影响较大。在该组样品中 Fe 的含量达 30% 以上时, Cr 的二次荧光所占比例也达到最大。当 Ni、Fe 含量都比较大时, Cr 的三次荧光达到最大值, 但总的讲, 三次荧光的影响比较小。

表4 模拟的人工样品中Cr的一、二、三次荧光和散射的比率

Table 4 Primary, secondary and tertiary fluorescence ratios and scattering ratios of Cr in artificial sample by simulation

样 号 Sample No.	$C_{Ni}(\%)$	$C_{Fe}(\%)$	$C_{Cr}(\%)$	P_P	P_S	P_T	P_C	P_R
1	1.45	13.99	53.35	0.7981	0.0560	0.0011	0.0591	0.0751
2	4.35	23.78	41.04	0.7088	0.1312	0.0058	0.0680	0.0862
3	7.25	27.98	34.20	0.6496	0.1694	0.0118	0.0747	0.0945
4	11.60	30.78	27.36	0.5822	0.2071	0.0218	0.0835	0.1055
5	21.75	34.98	13.68	0.4203	0.2589	0.0495	0.1201	0.1512
6	31.90	32.18	5.84	0.3008	0.2464	0.0657	0.1716	0.2156
7	40.80	26.58	4.10	0.2282	0.2174	0.0650	0.2170	0.2724
8	50.75	19.59	1.37	0.1121	0.1308	0.0391	0.3186	0.3994

注: P_P 为Cr的一次荧光比率, P_S 为Cr的二次荧光比率, P_T 为Cr的三次荧光比率, P_C 和 P_R 分别为康普顿散射和瑞利散射所导致的Cr的二次荧光比率。

Note: P_P , P_S and P_T are primary, Secondary and tertiary fluorescence ratios of Cr respectively; P_C and P_R are secondary fluorescence ratios of Cr originated by Compton and Rely scattering respectively.

参 考 文 献

- [1] Robin P. Gardner and Alan R. Hawthorne, *X-Ray Spec.*, 4(1975), 138.
- [2] Robin P. Gardner and Alan R. Hawthorne, *Anal. Chem.*, 48(1976), 2130.
- [3] Robin P. Gardner and Alan R. Hawthorne, *J. Radioanal. Chem.*, (1979), 54.
- [4] Robin P. Gardner and Alan R. Hawthorne, *X-Ray Spec.*, 13(1984), 103.
- [5] Joseph M. Doater and Robin P. Gardner, *X-Ray Spec.*, 11(1982), 181.
- [6] 范敏敏等, 核技术, (1985)3:15.
- [7] W. H. McMaster, *USAEI Report UCRL-50174*, Sect. I, Rev. 1, 1969.

Application of Monte Carlo method in X-ray fluorescence technique

Li Dehua

(Chengdu College of Geology)

Cheng Yexun

(Chinese University of geology)

Abstract

Characteristic X-ray intensities of elements in artificial Ni-Fe-Cr ternary samples are simulated using the Monte Carlo method and compared with experimental results. The intensity ratios of primary secondary, and tertiary fluorescence, as well as Compton and Rely scattering are given. The relative efficiency curve of the Si(Li) detector for an energy range from 5 keV to 100 keV, and the equivalent incident and exit angles

of an annular ^{238}Pu source under certain detection conditions are also calculated.

Keywords: Monte Carlo method X-ray fluorescence analysis
Scattering correction

(1988年3月29日收到)