

能散 X 射线能谱数据分析中的 基体修正系数最佳化

李振坤 郝冀方

(中国科学院近代物理研究所 兰州 730000)

摘要 描述由标样中每个感兴趣元素的相互独立的基体修正系数导出相互关联的最佳基体修正系数的数学物理方法及其运算公式。最佳基体修正系数应用于能散 X 射线能谱分析可提高样品中每个感兴趣元素的分析精确度,特别对样品中低于或等于 0.3% 浓度感兴趣元素的分析,相对误差由 23% 下降到 15%。

关键词 能散 X 射线能谱分析, 基体修正系数, 最佳化

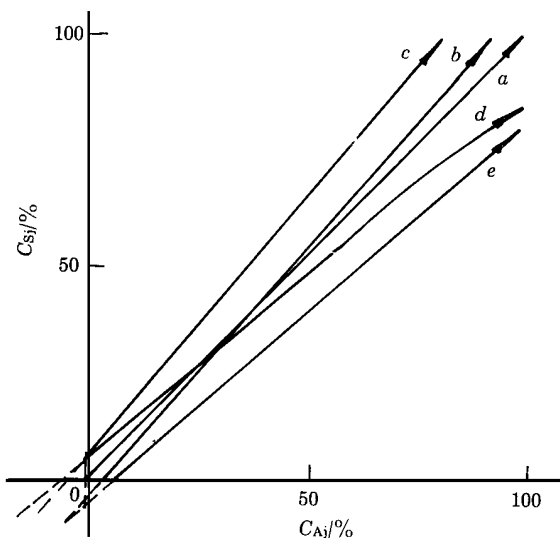
能散 X 射线荧光谱学 (EDX RFS) 以它的独具特色的快速、无损、多元素一次分析被广泛地应用于材料科学、环境监测、地质调查、生物工程、医学研究等各个领域。当前 EDX RFS 分析方法及其相适配的专家软件系统是工业生产在线分析最可采用的方法之一,然而 EDX RFS 最困难的两个问题是能谱解析和基体修正。

我们曾经研究的基体修正方法^[1]应用于稀土生产线的样品分析确实很有效,满足了生产要求。然而我们发现,经过基体修正后的样品中感兴趣元素的百分含量之和 $\sum_{j=1}^N C_{ij}$ 不等于 1 (这里, N 为一个样品中感兴趣元素的个数, C_{ij} 是第 j 个感兴趣元素经过基体修正后在样品中的百分含量)。其原因可能在于我们推导基体修正系数的公式是孤立地对样品中每个感兴趣元素进行的,也就是说每个感兴趣元素的基体修正系数是独立存在的,因而对样品中感兴趣元素分析结果引入了较大的绝对误差。对于样品中含量较高 ($\geq 1\%$) 的感兴趣元素引入的相对误差通常不大于 5%,而对于样品中含量低于或等于 0.3% 的感兴趣元素引入的相对误差最高可达 23%。在某些工业生产中,这个相对误差也可以满足生产要求,但是从严格的意义上讲,独立的基体修正系数尚不足以描述基体修正的全过程,故而引入基体修正系数最佳化概念,并给出基体修正系数最佳化公式就显得很有必要。

1 基体修正系数最佳化

理想情况下标样中任一感兴趣元素 j 的百分含量 C_{sj} 与标样能谱分析结果 C_{Aj} 是一一对应关系,且在直角坐标系中应为截距 $A_0 = 0$ 斜率 $A_1 = 1$ 的直线,如图 1 中 a 所示。然而由于能谱测量系统探测下限、统计规律、放大设备的非线性以及能谱分析的数学物理方法等因素的影响, C_{sj} 与 C_{Aj} 之间的关系可能是图 1 中 b 、 c 、 d 、 e 中任一曲线关系。很明显,对图 1 中的 b 、 c 、 d 、 e 曲线可以用下式描述 C_{sj} 与 C_{Aj} 的关系

$$C_{sj} = A_{j0} + A_{j1}C_{Aj} + A_{j2}C_{Aj}^2 \quad (1)$$

图 1 C_{sj} 和 C_{Aj} 关系示意图Fig. 1 Relations between C_{sj} and C_{Aj}

量 C_{Aj} , 理想情况下 $\sum_{j=1}^N C_{Aj}$ 等于 1, 而实际上不等于 1 那么 C_{sj} 与 C_{Aj} 之间存在差值 ΔC_j , 即

$$\Delta C_j = C_{sj} - C_{Aj} = C_{sj} - [A_{j1}^2 / 4A_{j2}^2 + (C_{sj} - A_{j0}) / A_{j2}]^{1/2} + A_{j1} / 2A_{j2} \quad (4)$$

标样中 N 个感兴趣元素的标样百分含量与分析值的差为

$$\Delta C = \sum_{j=1}^N \Delta C_j \quad (5)$$

令 $X^2 = \sum_{j=1}^N \omega_j [\Delta C_j]^2$; 这里 $\omega_j = C_{sj}^{-1}$. 当 $X^2 \equiv \min$ 时, 则得到最佳参数 A_{j0} , A_{j1} 和 A_{j2}

为了求得 A_{j0} , A_{j1} 和 A_{j2} , 首先对 C_{Aj} 施以泰勒级数展开, 并取一级近似 那么

$$\begin{aligned} C_{Aj} \approx & (2A_{j20})^{-1} \{ [A_{j10}^2 + 4A_{j20} (C_{sj} - A_{j00})]^{1/2} - A_{j10} \} \\ & - [A_{j10}^2 + 4A_{j20} (C_{sj} - A_{j00})]^{-1/2} \cdot (A_{j0} - A_{j00}) \\ & + (2A_{j20})^{-1} \{ A_{j10} [A_{j10}^2 + 4A_{j20} (C_{sj} - A_{j00})]^{-1/2} - 1 \} \cdot (A_{j1} - A_{j10}) \\ & - (2A_{j20})^{-1} \{ [A_{j10}^2 + 2A_{j20} (C_{sj} - A_{j00})] \\ & \cdot [A_{j10}^2 + 4A_{j20} (C_{sj} - A_{j00})]^{-1/2} - A_{j10} \} \cdot (A_{j2} - A_{j20}) \end{aligned} \quad (6)$$

令 $f(0) = (2A_{j20})^{-1} \{ [A_{j10}^2 + 4A_{j20} (C_{sj} - A_{j00})]^{1/2} - A_{j10} \}$

$$f(1) = [A_{j10}^2 + 4A_{j20} (C_{sj} - A_{j00})]^{-1/2}$$

$$f(2) = (2A_{j20})^{-1} \{ A_{j10} [A_{j10}^2 + 4A_{j20} (C_{sj} - A_{j00})]^{-1/2} - 1 \}$$

$$f(3) = (2A_{j20})^{-1} \{ [A_{j10}^2 + 2A_{j20} (C_{sj} - A_{j00})] \cdot [A_{j10}^2 + 4A_{j20} (C_{sj} - A_{j00})]^{-1/2} - A_{j10} \}$$

则 $C_{Aj} \approx f(0) - f(1) (A_{j0} - A_{j00}) + f(2) (A_{j1} - A_{j10}) - f(3) (A_{j2} - A_{j20}) \quad (7)$

将 (7) 式代入 X^2

$$\text{则 } X^2 \equiv \sum_{j=1}^N \omega_j [C_{sj} - f(0) + f(1) (A_{j0} - A_{j00}) - f(2) (A_{j1} - A_{j10}) + f(3) (A_{j2} - A_{j20})]^2$$

对 X^2 分别求 A_{j0} , A_{j1} 和 A_{j2} 的导数, 并令其为 0, 则得到非齐次准线性方程组, 其矩阵表

正如文献 [1] 所指出的, 通过配制一组 j 元素的标样, 利用线性最小二乘法求得 A_{j0} , A_{j1} 和 A_{j2} , 那么

$$C_{Aj} = [A_{j1}^2 / 4A_{j2}^2 + (C_{sj} - A_{j0}) / A_{j2}]^{1/2} - A_{j1} / 2A_{j2} \quad (2)$$

(2) 式中 A_{j0} , A_{j1} 和 A_{j2} 是独立相关于一组标样中第 j 元素的 实际上 A_{j0} , A_{j1} 和 A_{j2} 受到标样中所有感兴趣元素的影响, 所以基体修正系数是相关的 为了解决标样中每个感兴趣元素的基体修正系数的相关性, 应提出基体修正系数最佳化概念。

具有 N 个感兴趣元素的标样, 相应的百分含量 C_{s1} , C_{s2} , $\dots$, C_{sN} , 那么

$$\sum_{j=1}^N C_{sj} = 100\% \quad (3)$$

根据 (2) 式求得标样中第 j 元素的百分含

$$\begin{pmatrix} \sum_{j=1}^N \omega_j f^2(1) \\ -\sum_{j=1}^N \omega_j f(1)f(2) \\ \sum_{j=1}^N \omega_j f(1)f(3) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\sum_{j=1}^N \omega_j f(1)f(2) & \sum_{j=1}^N \omega_j f^2 f(3) & \Delta A_{j0} \\ \sum_{j=1}^N \omega_j f^2 f(2) & -\sum_{j=1}^N \omega_j f(2)f(3) & \Delta A_{j1} \\ -\sum_{j=1}^N \omega_j f(2)f(3) & \sum_{j=1}^N \omega_j f^2 f(3) & \Delta A_{j2} \end{pmatrix} \\ = \begin{pmatrix} \sum_{j=1}^N \omega_j [f(0)f(1) - f(1)C_{sj}] \\ \sum_{j=1}^N \omega_j [-f(0)f(2) + f(2)C_{sj}] \\ \sum_{j=1}^N \omega_j [f(0)f(3) - f(3)C_{sj}] \end{pmatrix}$$

式中, $\Delta A_{j0} = A_{j0} - A_{j00}$; $\Delta A_{j1} = A_{j1} - A_{j10}$; $\Delta A_{j2} = A_{j2} - A_{j20}$;

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^N \omega_j f^2(1) &= \sum_{j=1}^N \omega_j [A_{j10}^2 + 4A_{j20}(C_{sj} - A_{j00})]^{-1}; \\ -\sum_{j=1}^N \omega_j f(1)f(2) &= -\sum_{j=1}^N \omega_j (2A_{j20})^{-1} \{A_{j10} [A_{j10}^2 + 4A_{j20}(C_{sj} - A_{j00})]^{-1} \\ &\quad - [A_{j10}^2 + 4A_{j20}(C_{sj} - A_{j00})]^{-1/2}\}; \\ \sum_{j=1}^N \omega_j f(1)f(3) &= \sum_{j=1}^N \omega_j (2A_{j20})^{-1} \{ [A_{j10}^2 + 2A_{j20}(C_{sj} - A_{j00})] \\ &\quad \cdot [A_{j10}^2 + 4A_{j20}(C_{sj} - A_{j00})]^{-1} - A_{j00} [A_{j10}^2 + 4A_{j20}(C_{sj} - \\ &\quad A_{j00})]^{-1/2} \} \\ \sum_{j=1}^N \omega_j f^2(2) &= (4A_{j20}^2)^{-1} \{A_{j10} [A_{j10}^2 + 4A_{j20}(C_{sj} - A_{j00})]^{-1/2} - 1\}^2 \\ -\sum_{j=1}^N \omega_j f(2)f(3) &= (4A_{j20}^2)^{-1} \{A_{j10} [A_{j10}^2 + 4A_{j20}(C_{sj} - A_{j00})]^{-1/2} - 1\} \\ &\quad \cdot \{ [A_{j10}^2 + 2A_{j20}(C_{sj} - A_{j00})] [A_{j10}^2 + 4A_{j20}(C_{sj} - A_{j00})]^{-1/2} - A_{j11} \}; \\ \sum_{j=1}^N \omega_j f^2(3) &= (4A_{j20}^2)^{-1} \{ [A_{j10}^2 + 2A_{j20}(C_{sj} - A_{j00})] \cdot [A_{j10}^2 + 4A_{j20}(C_{sj} - A_{j00})]^{-1/2} - \\ &\quad A_{j10} \}^2 \end{aligned}$$

通过迭代运算可以得到基体修正的最佳参数 A_{j0} 、 A_{j1} 和 A_{j2}

2 实例计算

一个含有五种元素 (E_1 、 E_2 、 E_3 、 E_4 和 E_5) 的标样溶液, 每种元素在标样中的百分含量 $C_s\%$ 分别为 38.99、0.28、37.93、18.96和 3.84, 总含量为 100%。标样溶液经过同位素激发, 获得 EDX RF能谱。经过对该能谱解析, 得到五种元素各自的谱面积, 由谱面积求出各元素的百分含量 $S\%$ 。由 $S\%$ 可以求出各元素的相对误差 $\Delta S\% = [(S - C_s)/C_s]\%$ 。通过各元素基体修正系数对 $S\%$ 进行修正, 得到修正后的各元素的百分含量 $S_c\%$, 由 $S_c\%$ 求得相对误差 $\Delta S_c\% = [(S_c - C_s)/C_s]\%$ 。进一步对各元素基体修正系数的最佳化处理后得到各元素的百分含量 $S_{oc}\%$, 由 $S_{oc}\%$ 得到相对误差 $\Delta S_{oc}\% = [(S_{oc} - C_s)/C_s]\%$ 。计算结果见表 1

表 1 标准溶液中各元素浓度及其相对误差的计算

Table 1 Calculation of concentrations and their relative errors for various elements in the standard solution

元素 Elements	C_s %	S %	ΔS %	S_c %	ΔS_c %	S_{oc} %	ΔS_{oc} %
E1	38.99	39.5795	1.5119	37.6205	-3.5124	38.0946	-2.2965
E2	0.28	0.1643	-41.3214	0.2158	-22.9286	0.2404	-14.1429
E3	37.93	40.5826	6.9934	38.4943	1.4877	38.4893	1.4746
E4	18.96	17.5222	-7.5833	19.1895	1.2104	19.2147	1.3434
E5	3.84	2.1433	-44.1849	3.4898	-9.1198	3.5201	-8.3307
ΔC	0	8.8	10^{-5}	9.98	10^{-3}	4.40	10^{-3}

从表 1 可以看到, 经过基体修正系数最佳化处理后得到的低含量元素 E2 和 E5 的相对误差得到改善, 而且使标样被分析元素总含量与分析后的总含量之差 ΔC 减小到约 0.3%, 仅 E4 经基体修正系数最佳化后的相对误差稍微增大一些, 所以总的来说, 基体修正系数最佳化处理使分析数据精确度得到较大改善。

3 讨 论

建立在文献 [1] 基体修正系数基础上的基体修正系数最佳化概念较为完整地描述了标样中感兴趣元素之间的相互依赖关系, 有利于精确度的提高, 使 ΔC 由 1% 下降到 0.3%, 特别是对低浓度元素的分析, 相对误差由 23% 下降到 15%。在要求分析精确度较高的情况下, 使用基体修正系数最佳化概念是有利的。运算表明 ΔA_{ij} 和 ΔA_{ji} 通常在 10^{-3} — 10^{-4} 量级, 而 ΔA_{ii} 则在 10^{-6} 量级。

参 考 文 献

1 李振坤. 核技术, 1995; 18 (1): 32

Optimization of matrix correction coefficients for EDXRF analysis

Li Zhenkun Hao Jifang

(Institute of Modern Physics, The Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract

Briefly described is a mathematical formula of the interrelated optimized matrix correction coefficients, deduced from the independent matrix correction coefficients of every interested element in a sample. Use of the optimized matrix correction coefficients can improve the analysis accuracy for every element in the sample. For an interested element with a concentration less than or equal to 0.3% the relative error of the analysis can be reduced from 23% to 15%.

Key words Energy-dispersive X-ray spectrum analysis, Matrix correction coefficients, Optimization