

# X 荧光光谱分析中的薄样背比法

何 去 奢

(中国科学院新疆物理研究所)

薄样法在 X 射线荧光光谱分析中应用较为普遍。它的增强、吸收效应很弱,背景低,在很大浓度范围内强度与浓度呈线性关系<sup>[1]</sup>。但是,由于其分析线强度低,分析下限只达千分之几<sup>[2]</sup>,而且分析线强度随膜的厚度而变(厚度效应),所以限制了薄样法的应用范围和它的准确度。

我们研究了薄样散射背景强度随厚度变化的规律,发现薄样散射背景强度随厚度变化的规律与分析线强度变化的规律相似,可以用它们的比值来校正薄样的厚度效应和厚膜的吸收效应。这就为增加薄样厚度以增强分析线强度,进行痕量分析,提供了一个简单、快速、经济、准确的分析方法。

## 一、薄样散射背景的研究

当单色光  $I_0$  以  $\varphi$  角投射于密度为  $\rho$  均匀平滑的样品表面时,在距表面为  $x$ 、厚为  $dx$  薄层,以  $\phi_B$  角散射出的 X 射线的强度为

$$dI_B = \omega(\lambda) I_0 \exp \left[ -\rho \left( \frac{\mu_B x}{\sin \varphi} + \frac{\mu_B x}{\sin \phi_B} \right) \right] dx,$$

式中  $\omega(\lambda)$  为散射几率,  $\mu_B$  为质量吸收系数。设样品厚为  $x$ ,则样品以  $\phi_B$  角散射出 X 射线的强度为

$$I_B = \int_0^x dI_B dx = \frac{I_0 \omega(\lambda)}{\rho [(\mu_B / \sin \varphi) + (\mu_B / \sin \phi_B)]} \times \left\{ 1 - \exp \left[ -x \left( \frac{\rho \mu_B}{\sin \varphi} + \frac{\rho \mu_B}{\sin \phi_B} \right) \right] \right\} = \frac{I_0 \omega(\lambda)}{\rho [(\mu_B / \sin \varphi) + (\mu_B / \sin \phi_B)]}$$

物理

$$\times \left\{ x \left( \frac{\rho \mu_B}{\sin \varphi} + \frac{\rho \mu_B}{\sin \phi_B} \right) - \frac{x^2}{2} \left( \frac{\rho \mu_B}{\sin \varphi} + \frac{\rho \mu_B}{\sin \phi_B} \right)^2 + \dots \right\}. \quad (1)$$

由(1)式可求得薄膜和厚膜的散射强度:

(1) 薄膜 ( $x \rightarrow 0$ ): 将式(1)取一级近似,得

$$I_B = I_0 \omega(\lambda) x. \quad (2)$$

(2) 厚膜 ( $x \rightarrow \Delta x$ ): 将式(1)取二级近似,得

$$I_B = I_0 \omega(\lambda) \left[ \Delta x - \frac{\Delta x^2}{2} \left( \frac{\rho \mu_B}{\sin \varphi} + \frac{\rho \mu_B}{\sin \phi_B} \right) \right]. \quad (3)$$

## 二、薄样背比法

厚  $x$  的薄样,当受到强度为  $I_0$  的 X 射线照射时,发出分析元素特征谱线的强度为<sup>[3]</sup>

$$I_P = \frac{TC I_0}{(\mu_1 \rho / \sin \varphi) + (\mu_2 \rho / \sin \phi)} \times \left\{ 1 - \exp \left[ -x \rho \left( \frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_2}{\sin \phi} \right) \right] \right\} = \frac{TC I_0}{\mu_1 \rho / \sin \varphi + \mu_2 \rho / \sin \phi} \times \left[ x \left( \frac{\rho \mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\rho \mu_2}{\sin \phi} \right) - \frac{x^2}{2} \left( \frac{\rho \mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\rho \mu_2}{\sin \phi} \right)^2 + \dots \right], \quad (4)$$

式中  $\varphi$  为入射角,  $\phi$  为出射角,  $\mu_1$  是试样对  $I_0$  的质量吸收系数,  $\mu_2$  是试样对分析线的质量吸收系数,  $C$  为分析元素的浓度,  $T$  为激发几率。下面分两种情况进行讨论:

(1) 薄膜 ( $x \rightarrow 0$ ): 对式(4)取近似后,由

式(2)可得

$$I_P/I_B = (T/\omega(\lambda))C \doteq KC.$$

$K$ 为常量。这里我们把  $T/\omega(\lambda)$  也视为常量,但是实际上它是入射角、散射线波长和样品成分的函数<sup>[4,5]</sup>,只有当样品是轻基体,并且入射角、散射线波长一定时,才能近似地看作常数<sup>[5]</sup>。

(2) 厚膜 ( $x \rightarrow \Delta x$ ): 对式(4)取二级近似后,由式(3)可得

$$\frac{I_P}{I_B} = \frac{T}{\omega(\lambda)} \cdot \frac{\left[1 - \frac{\Delta x}{2} \left( \frac{\rho\mu_1}{\sin\varphi} + \frac{\rho\mu_2}{\sin\psi} \right)\right]}{\left[1 - \frac{\Delta x}{2} \left( \frac{\rho\mu_B}{\sin\varphi} + \frac{\rho\mu_B}{\sin\psi_B} \right)\right]} \cdot C.$$

由于背景线与分析线相近,所以  $\mu_2 \approx \mu_B$ 。又因为探测器到样品的距离远大于样品的大小,因此样品发出的荧光可看作是点光源,故  $\psi = \psi_B$ 。在分析线靠近激发靶线或者分析线波长较短情况下,  $\mu_1 \approx \mu_B$ , 这时

$$I_P/I_B \doteq KC,$$

式中  $K$  为常数。上式说明峰背比与样品中分析元素的浓度成正比。从而消除了厚度效应。

### 三、实验与结果

实验所用仪器是英国 Rank Chliger 公司产的 Y 633 型 X 射线荧光光谱仪; 样品为新疆土样; 我国地质矿产部标样 GSD 为参考标准。样品细磨至 300 目, 称取一定重量, 放入 50—100 ml 蒸馏水中, 经  $\phi$  35mm, 孔径为 0.45  $\mu\text{m}$  的混合纤维树脂滤膜过滤, 然后进行测定。

#### 1. 分析线、背景线、峰背比、随薄样厚度变化的规律及对测定值的影响

用同一土样制成十个不同厚度的薄样。在无干扰的背景线 2.738  $\text{\AA}$  下, 测定散射强度, 同时测定元素 Zn 的分析线强度、背景线强度和峰背比, 结果如图 1、图 2 和表 1 所示。

图 1 的曲线可分为三段: 第一段为正比区, 即背景线强度正比于样品厚度, 相应于薄

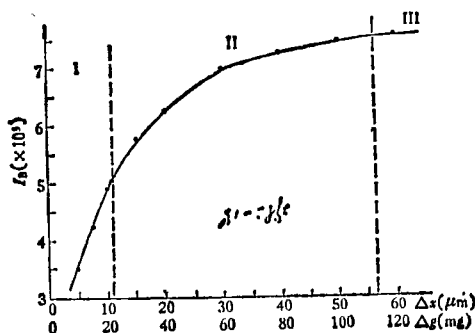


图 1

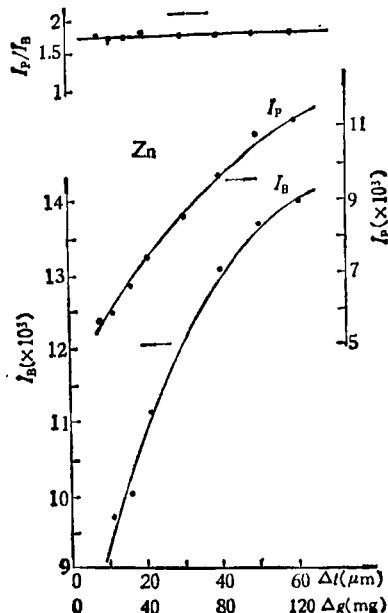


图 2

(Zn, 背景点  $\lambda = 1.452 \text{\AA}$ )

膜, 式(2)精确地描述了这一区域中强度与厚度的关系; 第二段为曲线, 此曲线可以拟合为  $I = a\Delta x - b\Delta x^2$ , 相应于厚膜与式(3)相符; 第三段为平行于厚度轴的平行线, 散射强度为常数, 这说明在此厚度下散射的 X 射线已不能射出样品表面, 可认为此厚度为无限大, 即  $x \rightarrow \infty$ 。代入式(1), 得

$$I_B = \frac{I_0\omega(\lambda)}{(\rho\mu_B/\sin\varphi) + (\rho\mu_B/\sin\psi_B)}.$$

当仪器条件、样品确定后,  $I_0, \omega(\lambda), \rho, \mu_B, \varphi$  和  $\psi_B$  均为常量, 故  $I_B = \text{常量}$ 。我们对另外两

表 1 厚度变化对测定值的影响

Zr	样品重量 (mg)	170	140	120	100	80	60	平均	变化系数
	测值 (ppm)	278	251	271	220	239	200	243.2	12%
Zn	样品重量 (mg)	80	60	40	30	20	15	/	/
	测值 (ppm)	120	131	124	128	103	128	122	8%

表 2

单位: ppm

元素	样品号 方法	GSD1	GSD2	GSD3	GSD4	GSD5	GSD6	GSD7	GSD8
		Ni	本法	75.5	4.2	31	52.7	40.4	60.3
	化学	76.4±3.8	5.5±0.67	26.1±1.1	40±1.6	34.5±1.6	78.8±3.2	53.7±2	3±0.6
Zn	本法	75	39	54	109	236	135	209	51
	化学	79.2±3.5	43.8±2.6	52.1±2.1	102±6	241±8	143±4	238±7	43.6±1.6
Sr*	本法	571.8	17.5	124	153	231.3	303	264	61
	化学	522±30	27.1±5.6	91.1±5.8	141±9	202±9	263±15	220±10	51.6±4
Zr	本法	335	475	226	213	233	160	156	470
	化学	314±15	462±19	221±10	190±8	218±8	171±6	163±6	494±29

\* 测 Sr 所用的样品厚度为任意(未称量);标样为土壤模拟基体。

个无干扰的背景点 ( $\lambda = 1.452 \text{ \AA}$  和  $\lambda = 0.775 \text{ \AA}$ ) 也进行了测定, 所得结果相同。但是, 发现正比区随波长的变短而扩张, 这说明薄膜与厚膜的判据是相对于散射线波长而变化, 并无一固定界限。

图 2 证明背景强度  $I_B$  与分析线强度  $I_P$  随薄样厚度变化的规律基本上一致, 其峰背比近似于平行厚度轴的一直线, 实验与理论吻合。我们还对元素 Ti 和 Zr 进行测量, 结果与 Zn 相同。所有这些实验均证明峰背比法可以校正薄样的厚度效应。

## 2. 厚膜峰背比法测定痕量元素

表 2 列出用峰背比法测定重为 80 mg 的厚膜中的痕量元素的数据。

表中各元素所选取的背景点为 Ni:  $\lambda = 1.630 \text{ \AA}$ ; Zn:  $\lambda = 1.452 \text{ \AA}$ ; Sr:  $\lambda = 0.896 \text{ \AA}$ ; Zr:  $\lambda = 0.775 \text{ \AA}$ 。

## 四、结 论

(1) 根据薄样散射强度随厚度变化的规律而建立的薄样背比法, 能消除薄样的厚度效应, 从而提高了测定的准确度, 同时在实测中可取任意量来制作薄样, 大大地简化了制样手续。

(2) 在 X 射线光谱分析中, 使用厚膜用峰背比校正厚度效应和吸收效应, 测定痕量元素时准确度能达到分析要求。

## 参 考 文 献

- [1] E. P. Bertin 著, 李瑞成等译, X 射线光谱分析的原理和应用, 国防工业出版社, (1983), 351.
- [2] 陈远盘, 分析化学, 7 (1979), 309.
- [3] L. S. Birks, X-Ray Spectrochemical Analysis, Interscience Publisher, New York, (1969), 63.
- [4] G. A. Anderman, Anal Chem., 43 (1971), 721
- [5] П. Афонин Т. Н. Гуничева 著, 宋吉人、周国清译, 岩石矿物的 X 射线荧光光谱分析, 地质出版社, (1980), 12, 154.