



基本参数法简述

意义

X 射线荧光分析技术具有快速、无损、简便、精密度高、元素范围宽等优点，XRF 应用范围和场景越来越广泛，倍受分析工作者关注的元素分析方法。XRF 定量分析有经验系数法、理论影响系数法以及各种用于校正的数学模型，这些算法在某些特定范围（样品种类与元素范围以及标样）内满足元素定量准确度的要求。但随着工业发展以及 XRF 应用范围的扩展，具备更广泛应用和分析精度的算法是该领域关注和研究的重点，其重点是基本参数法的研究和应用。自 X 射线发现到 X 射线荧光技术的发展，其所揭示的物理现象均有物理学理论基础，同时随着计算机技术和软件技术的发展，为基本参数法的研究和实现提供了助力。

计算原理

基本参数法将 X 射线荧光从产生到探测整个物理学过程，根据已经掌握的数据库和物理理论建立数学模型，并进行大量计算，将计算谱与实测谱不断迭代拟合，得到元素定量分析结果。因此基本参数法大大减少对标准样品的依赖，其目标是进行无标定量分析。

通常基本参数法需要计算 X 射线入射谱强度和分布、元素理论荧光强度等一系列参数。

1. X 射线光管发射谱分布

XRF 通常采用 X 射线管做为激发源，X 射线管出射谱分为轫致辐射产生的连续谱和靶材特征谱。

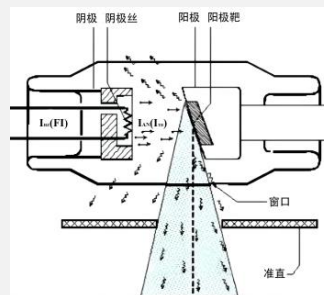


图 1 X 射线管出射谱示意图

通常情况下 X 射线光管发射谱分布 I_λ 函数一般采用连续谱分布和特征谱分布分别计算，然后进行叠加。连续谱的计算公式如下：

$$I(\lambda) = 2.72 \times 10^{-6} Z \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} - 1 \right) \frac{1}{\lambda^2} f W_{Be}$$

式中：

$$f = (1 + C\xi)^{-2}$$

$$W_{Be} = \exp(-0.35\lambda^{2.86}t_{Be})$$

其中： W_{Be} 为 Be 窗吸收限校正； t_{Be} 为 X 射线光管铍窗厚度； λ 为光子波长， λ_0 为短波限， f 为参数，通过实验数据进行曲线拟合可获得 ξ 和 C 。

特征谱的计算公式：

$$\frac{N_{chr}}{N_{con}} = \exp\left[0.5\left(\frac{U_0 - 1}{1.17U_0 + 3.2}\right)^2\right] \times \left[\frac{a}{b + Z^4} + d\right] \left[\frac{U_0 \ln U_0}{U_0 - 1}\right]$$

其中： $U_0 = \frac{\lambda_i}{\lambda_0}$ ， a 和 b 为参数。

2. 理论荧光强度

对于一厚度为 h 的平滑、均匀试样 s ，设荧光元素 i ，相对浓度为 c_i ，入射原级光谱分布为 I_λ ， $\mu_{i,\lambda}$ 元素 i 对入射光 λ 的质量衰减系数，入射角和出射角分别为 α 和 β ，见图 3，以 k_α 线为例，吸收跃迁因子 J_K ，荧光产额 ω_K 和谱线相对强度份数 f_{K_α} ， $\mu_{s,\lambda}$ 是试样 s 对波长 λ 的入射光的衰减系数，出射 X 射线荧光 λ_i ， μ_{s,λ_i} 试样 s 对出射荧光 λ_i 的衰减系数， ρ 为试样密度。准直器立体角 Ω 。

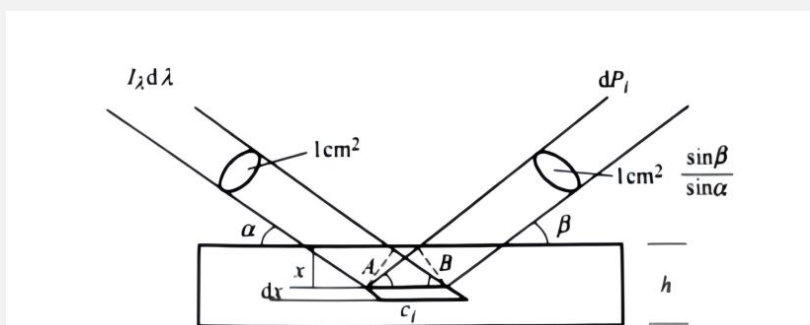


图 3 一次荧光强度推导过程中的物理和几何示意图

一次荧光强度 $P_{i,s}$ 计算公式：

$$P_{i,s} = q E_i c_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,i}} \left\{ 1 - \exp \left[-\rho h \left(\frac{\mu_{s,\lambda}}{\sin \alpha} + \frac{\mu_{s,\lambda_i}}{\sin \beta} \right) \right] \right\} \frac{\mu_{i,\lambda} I_\lambda d\lambda}{\mu_{s,\lambda} + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \mu_{s,\lambda_i}}$$

式中： $E_i = J_K \omega_K f_{K_\alpha}$ ， $q = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \times \frac{d\Omega}{4\pi}$ ， $\lambda_{abs,i}$ 为元素 i 的可吸收限能量处对应的波长。

对于无限厚试样，上式可变为：

$$P_{i,s} = qE_i c_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,i}} \frac{\mu_{i,\lambda} I_{\lambda} d\lambda}{\mu_{s,\lambda} + \frac{\sin\alpha}{\sin\beta} \mu_{s,\lambda_i}}$$

样品 A 中某元素荧光射线除了入射射线激发产生之外，还有其它元素荧光射线激发（高于元素吸收边）而产生二次荧光射线，假定在样品 A 中存在一定含量的 Ni 和 Fe，Ni 的荧光射线进一步激发了 Fe 的荧光射线，Fe 被激发增强而 Ni 被吸收减弱，这就是所谓的吸收-增强效应，如下图 4 所示。

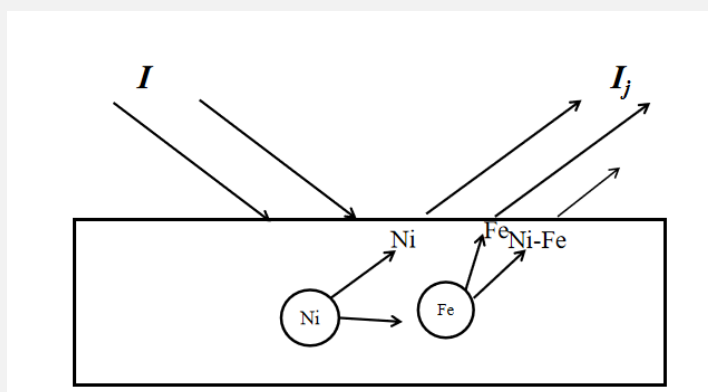


图 4 原级荧光、二次荧光产生物理和几何示意过程

二次荧光公式的推导过程中几何因子的计算较为复杂，下面给出对于无限厚样品试样，二次荧光强度的计算公式为：

$$S_{i,j} = \frac{1}{2} q E_i c_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,i}} E_i c_i \mu_{i,\lambda_i} L \frac{\mu_{i,\lambda} I_{\lambda} d\lambda}{\mu_{s,\lambda} + \frac{\sin\alpha}{\sin\beta} \mu_{s,\lambda_i}}$$

其中：

$$L = \frac{\ln(1 + \frac{\mu_{s,\lambda}/\sin\varphi_1}{\mu_{s,\lambda_j}})}{\mu_{s,\lambda}/\sin\varphi_1} + \frac{\ln(1 + \frac{\mu_{s,\lambda_i}/\sin\varphi_2}{\mu_{s,\lambda_j}})}{\mu_{s,\lambda_i}/\sin\varphi_2}$$

式中： φ_1 ， φ_2 分别为元素 i 一次荧光到元素 j 的入射角度和出射角度， μ_{s,λ_j} 为样品对出射的二次荧光 λ_j 的衰减系数，

毫无疑问，基本参数法计算了元素之间吸收增强效应以及基体吸收效应，其至少解决了 XRF 对标准样品的严重依赖，随着基本参数法完整性与计算精度的提升，其对样品的适应性与定量精度也将大幅提升。

发展史

1954 年，著名的 Sherman 方程，在有限浓度范围内对二元和三元体系进行共存元素间的基体效应校正。

1968 年，Criss 和 Birks 提出了基本参数法（FP: Fundamental Parameters），至 20 世纪 80 年代中期，已有 NRLXRF 和 NBSGSC 等软件问世，标志着基本参数法的商用化出现。

直至今日，基本参数法的研究一直是 XRF 领域的重点。尤其值得提出的是，2019 年安科慧生颁布的全息基本参数法（Holospec FP 2.0[®]）是国内成功商品化的基本参数法软件，并在功能与性能方面表现优异。

前 瞻

基本参数法（FP）是 X 射线荧光光谱领域的一项前沿技术，基本参数法的发展为 X 射线荧光元素定量分析提供无限空间，这项技术是国际 XRF 厂商和科研机构争相研究的领域。

安科慧生从事 XRF 算法研究十几年，从如下方面进行了 FP 的研究和启示：



完整性

基本参数法仅有已知公式的理论计算尚不足，在 X 射线荧光光谱整个物理学过程中，比如探测器效应、背景扣除算法等很多方面，同样需要建立数学模型进行理论计算。



软件技术

庞大的数学运算消耗计算机 CPU 大量资源，甚至计算时间远超探测器采集时间，使得程序执行困难，因此先进的软件开发技术是基本参数法开发的前提条件。



算法精度

基本参数法的目标是实现 XRF 无标定量分析，算法的精度取决于数学模型的完整性与先进性，也取决于 XRF 本身硬件的性能。



大数据与人工智能

具有机器学习的基本参数法已被提出，针对一系列标准物质进行算法学习，随着人工智能领域的进展，将会提升基本参数法的自适应能力和算法精度。



蒙特卡罗

使用蒙特卡罗进行 X 射线荧光产生过程的模拟，已有多篇论文发表，蒙特卡罗使用随机数，遵循 X 射线荧光物理学原理，进行 X 射线荧光产生过程的模拟和仿真，是基本参数法和数学模型的补充与验证，同时也为 XRF 硬件性能的预研提供可行性。

参考资料

罗立强, 詹秀春, 李国会编著 《X 射线荧光光谱分析》.北京 化学工业出版社。