

# 基于电子探针背景的精细测量方法

姚立<sup>1,2</sup>, 田地<sup>1</sup>, 姚杰<sup>2</sup>

(1. 吉林大学 仪器科学与电气工程学院 长春 130061; 2. 吉林大学 测试科学实验中心, 长春 130022)

**摘要:** 由于 X 射线谱线的背景干扰和曲率变化, 使得电子探针定量分析会产生误差, 且元素质量分数越低误差越显著。为准确测量和扣除 X 射线谱线背景, 研究了谱线背景的测量和扣除方法, 并设计了相应控制测量软件。首先通过完善的元素特征 X 射线波长数据库判断出测量元素的背景干扰情况, 对有干扰或有曲率变化的谱线背景进行多点精细测量, 再采用线性或多项式拟合方法计算扣除背景。对标准样品 III-HN8520 和 I-E0781 进行了测试, 结果表明, 该方法比原方法降低了谱线干扰, 提高了定量分析数据的准确性。

**关键词:** 地质学; 精细测量; 曲线拟合; 电子探针背景

**中图分类号:** P575.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-5497(2009)01-0240-04

## Accurate background measurement on electron probe

YAO Li<sup>1,2</sup>, TIAN Di<sup>1</sup>, YAO Jie<sup>2</sup>

(1. College of Instrumentation and Electrical Engineering, Jilin University, Changchun 130061, China; 2. Testing Center, Jilin University, Changchun 130022, China)

**Abstract:** Due to the existence of interference and non-linear background in X-ray spectrum, there are errors in the results of quantitative analysis on electron probe, especially for the lower element content. In order to measure and deduct the X-ray background intensity exactly, the background measurement and deduction method was investigated and corresponding software of control and measurement was designed. It was combined with several methods, including determining the interference through the characteristic X-ray spectral database of the measured element, scanning the spectrum accurately by adding measurement points, simulating spectrum by linear and polynomial fitting. It was approved by standard samples, III-HN852 and I-E0781. Compared with the regular method, the interference was reduced and the accuracy of quantitative analysis was improved.

**Key words:** geophysics; accurate measurement; curve fitting; electron probe background

合理地测量和扣除元素的特征 X 射线谱线背景是电子探针准确定量分析的关键。尤其是近年来电子探针仪在低含量、微量甚至痕量元素分

析方面的应用越来越多, 保证定量分析数据的准确性越来越重要<sup>[1]</sup>。精确测定谱线背景强度, 既要避开各种干扰, 又要消除背景非线性变化所引

**收稿日期:** 2007-08-30.

**基金项目:** 国家科技基础条件平台建设项目(2004DKA10010).

**作者简介:** 姚立(1968-), 女, 博士研究生. 研究方向: 大型分析仪器的技术改造及分析测试方法.

E-mail: yaoli@jlu.edu.cn

**通信作者:** 田地(1958-), 男, 教授, 博士生导师. 研究方向: 分析仪器技术与开发, 分布式测控系统.

E-mail: tiandi@jlu.edu.cn

人的误差,还要降低由统计误差带来的背景误差。因此,背景测量方法一直是电子探针定量分析的难题。1996年 Reed 和 Buchley 开发的 Virtual WDS 软件<sup>[2]</sup>,可以模拟元素谱图,现在新型电子探针<sup>[3-4]</sup>上也配有元素谱图数据库。该方法有利于前元素背景测量位置的分析确定,但由于元素化合方式不同,会使谱线偏移,且具体的仪器参数也会影响谱线的形状,故在测量复杂样品的元素背景时该方法并不完善。目前,以不含待测量元素的纯元素或化合物做参考物质(该物质的原子序数与待测的元素原子序数相同或接近)来测定背景,是比较精确的背景扣除方法<sup>[5]</sup>,但合适的背景标样不容易得到。针对以上问题,作者首先采用完善的元素 X 射线谱线数据库判别出测量样品中有背景谱线干扰和曲率变化的元素谱线,对其采用多点精细测量,得到其谱线背景形状和特征线影响的直接估计,一部分背景能从谱线中选出来,再结合适当的背景曲率模型(多项式或线性函数等)来做背景曲线拟合,计算扣除背景,从而降低了背景测量干扰,提高了定量分析结果的准确性。

## 1 研究方法

### 1.1 背景谱线的测量位置

常规的背景测量方法是固定背景位置,即谱峰中心处的背景强度等于从中心向两边移动相等距离(大约 1~2 个 Bragg 角大小)时测得的两点强度的平均值,该方法适合于常量元素的线性背景。但当元素质量分数低于百分之几时,背景构成了峰强的相当一部分,连续谱的强度一般不与波长成线性关系<sup>[6]</sup>,另外仪器硬件参数的复杂性使得背景有明显的曲率变化以及复杂样品中的元素谱线对常规背景分析位置的干扰等,均对合理背景扣除产生影响。为减少背景分析的干扰,在此采用多点精细测量背景。

多点背景测量位置的选取一定要超过峰宽,才是背景点的数据,且要避开主峰的拖尾峰、卫星线、其他元素的干扰线、主元素和检测器的吸收边等。因为元素间的谱线干扰、卫星线等会使背景测量值增大;而主元素和检测器气体的吸收边,可使背景测量值突然减小<sup>[6]</sup>。为避开这些信息,要建立完善的元素特征 X 射线波长表来记录元素各线系特征谱线、卫星线及吸收边的波长值。故借助波长表和各个晶体的检测范围,背景测量的

干扰和曲率变化信息可以判断出来。只要避开这些干扰,上、下背景的多点测量位置就可以确定了。背景多点分析位置可非等间距或不对称取点,不影响其背景准确识别<sup>[7]</sup>。在操作界面上采用实时交互的方式,有利于分析位置的随时选取和背景异常值的剔除。

### 1.2 背景谱线拟合

通过多点精细测量得到的背景强度是离散的数据,需要采用适当的数学模型拟合背景曲线,从而计算峰值处的背景。本文采用最小二乘法的曲线拟合方法来拟合背景谱线。

(1)线性拟合方法:适合于线性背景。对背景的多点测量值进行筛选,再作直线拟合计算峰值处的背景强度。设背景强度的直线方程为

$$Y = ax + b \quad (1)$$

对于多组实验数据,根据最小二乘法原理,其法方程组为

$$\begin{bmatrix} n & \sum_{i=1}^n x_i \\ \sum_{i=1}^n x_i & \sum_{i=1}^n x_i^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n y_i \\ \sum_{i=1}^n x_i y_i \end{bmatrix} \quad (2)$$

式中:  $y_i$  为背景强度值;  $x_i$  为背景点的波长值;  $a$ 、 $b$  为直线方程的系数;  $n$  为测量点的个数。

通过方程组(2)可求得系数  $a$ 、 $b$  值。再通过方程(1)可确定峰值处背景强度。

(2)多项式拟合方法:非线性背景和线性背景均可用该方法,线性背景时为一次多项式拟合,同上。多项式曲线拟合的公式为

$$Y = f(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_m x^m = \sum_{j=0}^m a_j x^j \quad (3)$$

式中:  $Y$  为背景强度值;  $x$  为相应的背景波长位置;  $a_j$  ( $j=0, 1, 2, \dots, m$ ) 为多项式的系数,根据最小二乘法原理要建立多项式法方程组才能确定系数。

为求解方程(3)的解,要确定背景测量点的个数  $n$  ( $n > m$ )。取得的背景测量点太少影响背景的认识,背景测量点取得多固然拟合精确,但采样时间长,对仪器的稳定性要求高。在不影响背景识别效果的前提下,从电子探针分析原理和数学角度<sup>[8-9]</sup>来考虑,在拟合的背景侧至少要选 5 个点才能进行有效的谱线拟合。

### 1.3 精细背景测量软件的设计

在岛津公司的 EMX-SM7 型电子探针上进

行了谱线背景精细测量与控制的软件设计。程序以 Windows 2000 为操作界面,以 Visual C++ 6.0 为开发语言。采用实时的串口通讯和开放式数据库技术,实现灵活的背景采样位置设定、实时显示采样数据和剔除异常背景值等。具体的背景强度测量和计算流程如图 1 所示。

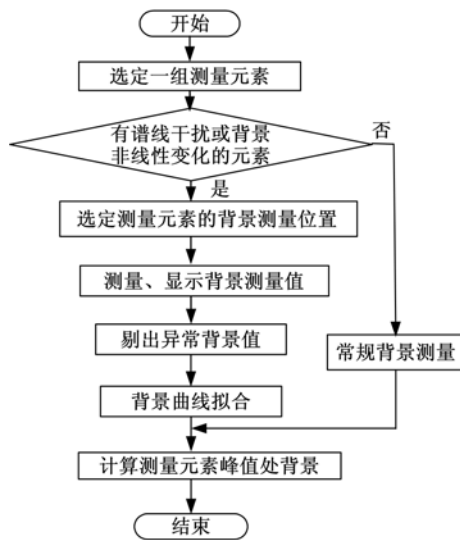


图 1 背景测量程序流程图

Fig. 1 Flow chart of background measurement

## 2 实验与讨论

实验采用标准样品 III-HN8520 和 I-E0781 进行测试。分光晶体分别采用 PET、LIF、RAP, X 射线出射角为  $52.5^\circ$ 。X 射线强度数据要经过死时间、背景和电流修正,利用 B/A 修正计算方法定量计算成分含量。将采用精细背景测量的实验结果与采用常规背景扣除方法的定量计算结果进行了对比。

### 2.1 III-HN8520 微斜长石的分析

该矿物中 Si、Al、K 为主元素,Na 为低含量元素。Na、Al 采用 RAP 检测晶体和氩甲烷混合气体流气式检测器测量。该矿物对电子束敏感,很难通过增加电子束强度和测量时间的方法来增加低含量元素的测试精度。故主、次元素分析条件均为:加速电压 15 kV,分析电流 20 nA,峰位采样时间 20 s,背景采样时间 5 s。

由谱线数据库判定可知 Na 和 Al 常规背景测量位置有干扰,且背景呈明显非线性,需采用精细背景测量方法。在此以 Na 元素为例说明谱线精细测量及拟合的过程和效果。Na 元素下背景测量位置有 K 元素的  $3 K\alpha$  干扰,如图 2 所示,上

背景没有干扰信息,但呈非线性变化。上背景测量避开了 Na  $K\alpha$  峰位宽度后,从波长 1.24 nm 处按步进距离 0.01 nm 递增进行测量;下背景测量要避开其吸收边波长 1.159 nm、K 的  $3 K\alpha$  谱线波长 1.140 nm 和 Na 的卫星线波长 1.186 nm、1.183 nm、1.181 nm、1.174 nm、1.171 nm 等位置。具体背景测量位置及强度值如表 1 所示。将 Na 的这些背景强度值分别用直线拟合法和多项式拟合法进行计算,背景拟合效果如图 2 所示,再分别用两种背景强度进行成分计算。元素 Al 的下背景也需要精细测量和拟合,过程略。将 Na、Al 采用背景精细测量方法的计算结果和采用固定两点测量背景的成分结果进行对比,结果如表 2 所示。可以看到精细测量提高了结果的准确度,其中背景多项式拟合法的效果更佳。且元素质量分数越低,准确度的提高越明显。

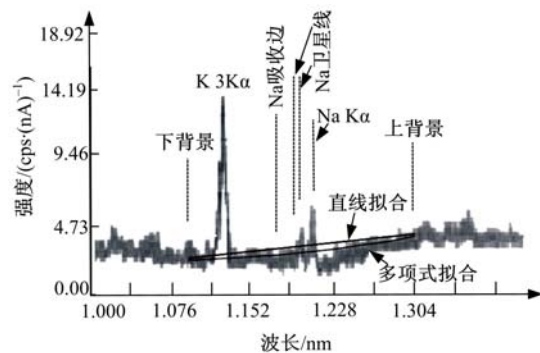


图 2 Na 元素谱线和其背景拟合图曲线

Fig. 2 X-ray spectrum of natrium and its background fitting curve

表 1 Na 的精细背景测量位置及其强度值

Table 1 Measurement positions and intensity of natrium background

测量位置 波长/nm	强度/ (cps · (nA) <sup>-1</sup> )	测量位置 波长/nm	强度/ (cps · (nA) <sup>-1</sup> )
1.080	3.546	1.240	4.162
1.085	3.488	1.250	4.228
1.090	3.856	1.260	4.342
1.150	3.884	1.270	4.374
1.160	3.897	1.280	4.437
1.165	3.884	1.290	4.731

### 2.2 I-E0781 钛磁铁矿的分析

矿物中 Fe、Ti 为主元素,Mg、Al、Mn 为低含量元素。在此为提高低含量元素的分析精度,主元素采用不同的分析条件,主元素分析条件同微斜长石;低含量元素分析条件选择参考文献 [10] 中的方法,分析电流为 100 nA,峰位测量时

间是 60 s,背景测量时间是 30 s。Al 和 Mg 采用 RAP 晶体检测,Al 元素位于低波端,其下背景非线性严重,需要拟合。Mg 的上背景测量位置 1.09 nm 与 Ti 的 4 K $\alpha$  重合,需精细测量避开该位置。Mn 采用 LIF 检测晶体,无谱线干扰。对 Al、Mg、Mn 分别采用多点精细测量背景(测量位

置略)。不同分析条件、不同背景测量方法的成分计算结果见表 3。从表 3 可见,主次元素采用不同的分析条件和精细测量背景位置,得到的结果准确性高;其中 Mg、Al 背景多项式拟合的结果更佳,Mn 因其背景线性好,两种拟合效果差别不明显。

表 2 采用不同背景测量方法时微斜长石的分析结果

Table 2 Analytical results of microcline by different methods of background measurement

元素	标准值 质量分数/%	常规测量方法		背景直线拟合法		背景多项式拟合法	
		质量分数/%	相对误差/%	质量分数/%	相对误差/%	质量分数/%	相对误差/%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.73	18.45	1.49	18.54	1.01	18.65	0.43
Na <sub>2</sub> O	1.44	0.43	70.14	1.07	25.69	1.26	12.50

注:微斜长石的其他元素质量分数: $w(\text{SiO}_2)=64.72\%$ , $w(\text{K}_2\text{O})=14.59\%$ 。

表 3 采用不同分析条件和背景测量方法测量钛磁铁矿的分析结果

Table 3 Analytical results of titanite-magnetite by different methods of background measurement and analytical conditions

元素	标准值质量 分数/%	常规测量方法		背景线性拟合法		背景非线性拟合法	
		质量分数/%	相对误差/%	质量分数/%	相对误差/%	质量分数/%	相对误差/%
MgO	2.26	1.87	17.26	2.04	9.73	2.32	2.65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.32	3.89	9.95	4.06	6.02	4.22	2.31
MnO	0.38	0.30	21.05	0.34	10.53	0.34	10.53

注:钛磁铁矿的其他元素质量分数: $w(\text{TiO}_2)=12.30\%$ , $w(\text{FeO})=76.87\%$ 。

### 3 结束语

采用元素精细的 X 射线谱线背景测量方法,可减小背景测量位置的干扰,采用背景谱线最小二乘法曲线拟合,可提高背景的测量准确性,尤其对于非线性背景效果显著,从而使得元素的定量分析结果更为准确。元素质量分数越低分析结果的准确度提高越明显。

#### 参考文献:

- [ 1 ] Jercinovic M J, Williams M L. Analytical perils (and progress) in electron microprobe trace element analysis applied to geochronology: background acquisition, interferences, and beam irradiation effects[J]. American Mineralogist, 2005, 90: 526-546.
- [ 2 ] Reed S J B, Buchley A. Virtual WDS[J]. Mikrochim Acta, 1996, 13(Suppl): 479-483.
- [ 3 ] JEOL LTD. JXA-8200 X-ray Microanalyzers [EB/OL]. [2007-04-23]. <http://www.jeol.com/sa-/sa-prods/jxa8200.html> 2007.
- [ 4 ] Cameca. SX100 universal EPMA[EB/OL]. [2007-04-19]. [http://www.cameca.fr/html/product\\_sx100.html](http://www.cameca.fr/html/product_sx100.html) 2007.
- [ 5 ] Geisler T, Schleicher H. Improved U-Th-total Pb dating of zircons by electron microprobe using a simple

new background modeling procedure and Ca as a chemical criterion of fluid-induced U-Th-Pb discordance in zircon[J]. Chemical Geology, 2000, 163: 269-285.

- [ 6 ] Reed S J B. Optimization of wavelength dispersive X-ray spectrometry analysis conditions[J]. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 2002, 107: 497-502.
- [ 7 ] Anwar U H, Hani M T, Abodul R I M, et al. Quantitative WDS analysis using electron probe microanalyzer[J]. Materials Characterization, 2006, 56: 192-199.
- [ 8 ] Love G. EPMA present and future[J]. Mikrochimica Acta, 2002, 138(3-4): 223-235.
- [ 9 ] Rémond G, Myklebust R, Fialin M, et al. Decomposition of wavelength dispersive X-ray spectra[J]. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 2002, 107(6): 509-529.
- [ 10 ] 赵文俞, 牟善彬, 孙振亚, 等. 硅酸盐矿物中低含量元素的电子探针异点分步定量法[J]. 分析测试学报, 2002, 21(6): 12-15.
- Zhao Wen-yu, Mu Shan-bin, Sun Zhen-ya, et al. Another-site stepwise quantitative method for minor elements in silicate minerals by EPMA[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2002, 21(6): 12-15.