

MASTER

Absorptie en fluorescentie effecten bij röntgen-spectrometrie

van Ommering, R.C.

Award date:
1982

[Link to publication](#)

Disclaimer

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

voor Kim

Absorptie en Fluorescentie Effecten

bij Röntgen-Spectrometrie.

R.C.v.Ommering oktober 1982

Het afstudeerwerk is verricht onder begeleiding van

Ir. M. Prins,
Prof.Dr.Ir. H.L. Hagedoorn.

Met dank aan Anja voor het typewerk.

Technische Hogeschool Eindhoven,
Afdeling der Technische Natuurkunde,
Vakgroep Deeltjesfysica.

Samenvatting

Voor elementenanalyse wordt veel gebruik gemaakt van Röntgen-spectrometrie. Karakteristieke Röntgenstraling kan opgewekt worden door beschieten van het preparaat met fotonen. Door selectieve absorptie en secundaire fluorescentie (matrix-

Absorptie en Fluorescentie Effecten

bij Röntgen-Spectrometrie

R.C. v. Ommering oktober 1982

Afstudeervoordracht: vrijdag 22-10-82 11.³⁰ h Cyclotronzaal
Ondervraging : maandag 25-10-82 15.³⁰ h Cyc.02.18 (Hagedoorn)

Voor elementenanalyse wordt veel gebruik gemaakt van Röntgen-spectrometrie. Karakteristieke Röntgenstraling kan opgewekt worden door beschieten van een preparaat met fotonen.

Door selectieve absorptie en secundaire fluorescentie (matrix-effecten) is het verband tussen intensiteit van karakteristieke straling en concentratie van een component niet lineair en afhankelijk van de concentraties van de overige componenten.

Onderzoek is verricht naar de bepaling van concentraties uit intensiteiten door oplossen van de Shermanvergelijking. Dit kan door benadering met een Taylorreeksontwikkeling (alfa-coëfficiëntenmethode) of door een iteratie-procedure.

Aan de hand van metingen en berekeningen is de nauwkeurigheid van beide methoden onderzocht.

Inhoudsopgave

Inleiding	1
I de Röntgenspectrometer	3
1.1 Elementenanalyse	3
1.2 de PW1400 Spectrometer	4
1.3 Röntgenbuis	5
1.4 Preparaten	6
1.5 Kristal	7
1.6 Detectoren	8
1.7 Computer	9
II Absorptie en Fluorescentie Processen	11
2.1 Absorptie van Röntgenstraling	11
2.2 Foto-electrisch Effect	12
2.3 Röntgenfluorescentie-opbrengst	14
2.4 Verstrooiing	17
2.5 Kwantitatieve Analyse	18
2.6 Afleiding Shermanvergelijking	19
2.6.1 Primair deel	22
2.6.2 Secundair deel	23
2.6.3 Primair + Secundair	24
2.7 Kalium-Jodide	25
III Numeriek oplossen van de Shermanvergelijking	27
3.1 Schijnbare Concentraties	27
3.2 Het Analyse Probleem	29
3.3 Mathematische Correctie Procedures	32
3.3.1 Epsilons	32
3.3.2 Delta's	33
3.3.3 Beta's	34
3.3.4 Alfa's	35
3.3.5 Nawoord	35
3.4 Iteratieve Oplosmethoden	36

IV	Het computerprogramma PHALFA	39
4.1	Bestaande Programmatuur	39
4.1.1	NRLXRF	39
4.1.2	XRF11	40
4.1.3	ALPHAS	41
4.2	Het programma PHALFA	41
4.2.1	Programmeeromgeving	42
4.2.2	Invoer en Uitvoer	42
4.2.3	Berekening	43
4.2.4	Het Programmapakket	44
4.3	Data-tabellen	45
4.3.1	Spectraallijnen	45
4.3.2	Literatuur Absorptiecoëfficiënten	46
4.3.3	Foto-electrische Abs.coëfficiënten	47
4.3.4	Totale absorptiecoëfficiënten	48
4.3.5	Productie van gaten	49
4.3.6	Produktiefactor	51
V	Berekeningen en Metingen	53
5.1	Schijnbare Concentraties	53
5.1.1	Binaire Systemen	53
5.1.2	Ternair Systeem	56
5.1.3	Invloed Buisspectrum	59
5.2	Iteratieprocedure	59
5.3	Metingen aan standaarden	61
5.4	PHALFA-XRF11	64
VI	Discussie	67
	Literatuurlijst	70
	Appendices	
	A de Hyperbolische Formule	73
	Symbolenlijst	74

Inleiding

Bij elementenanalyse met Röntgenspectrometrie, waarbij atomen in een preparaat geexciteerd worden met behulp van Röntgenstraling, wordt kwantitatieve analyse bemoeilijkt indien er meerdere elementen aanwezig zijn. Door selectieve absorptie en secundaire fluorescentie (zgn. matrix-effecten) is het verband tussen intensiteit van karakteristieke straling en concentratie van het element niet lineair en ook een functie van de concentraties van de overige elementen. Vooral bij metingen aan legeringen treden deze effecten in sterke mate op.

De interactie van andere elementen op de karakteristieke straling van een element kan beschreven worden met de empirische coëfficiëntenmethode. Bij deze methode worden in een veelal lineaire benadering van intensiteiten als functie van concentraties de interactiecoëfficiënten α_{ij} (alfa's) van element j op karakteristieke straling van element i bepaald uit een groot aantal ijkmetingen door middel van regressie. Met de vergelijkingen die hierbij ontstaan, kunnen eenvoudig concentraties uit gemeten intensiteiten bepaald worden. De benadering is echter maar in een beperkt gebied geldig. Verder is het mogelijk dat interactie-effecten door correlaties in eigenschappen van elementen aan de verkeerde elementen worden toegeschreven. Hierdoor krijgen empirische alfa's meer een numerieke dan een fysische betekenis, en wordt gebruik in een groter concentratiegebied bemoeilijkt. Een ander nadeel is, dat een groot aantal ijkmetingen benodigd is.

Een betere methode is om de interacties te beschrijven met een fysisch model. De invloed van selectieve absorptie en secundaire fluorescentie worden dan berekend met behulp van fysische wetten en grootheden. Gillam en Heal [GIL52], Sherman [SHE55] en Shiraiwa en Fujino [SHI66] geven hiervoor een uitdrukking (de Shermanvergelijking).

Berekening van concentraties uit intensiteiten kan ook nu door gebruikmaking van een lineaire benadering, met alfa's berekend uit de Shermanvergelijking. Voor een serie metingen aan gelijksoortige preparaten moeten deze alfa's eenmalig berekend worden. Ook kunnen concentraties uit intensiteiten berekend worden door oplossen van de Shermanvergelijking. Dit oplossen kan geschieden met behulp van iteratieve methoden.

Er bestaan reeds diverse computerprogramma's om absorptie- en fluorescentie-effecten te berekenen. Op drie ervan zal in dit verslag nader worden ingegaan. NRLXRF [COS77], geschreven voor een PDP-10, berekent concentraties uit intensiteiten met een combinatie van empirische en theoretische alfa-coëfficiënten. XRF11A en XRF11B [CRI80] zijn ontwikkeld uit NRLXRF voor gebruik op een minicomputer. ALPHAS [JON76] berekent theoretische alfa-coëfficiënten op een IBM 360/75.

In samenwerking met het Philips Applicatie Laboratorium voor Röntgenspectrometrie te Almelo is het aldaar ontwikkelde programma ALPHAS herschreven tot het programma PHALFA, ter verwerking op een minicomputer. Aandacht is daarbij besteed aan de numerieke nauwkeurigheid van de berekening, de opbouw van een consistente data-set van fysische grootheden, en de gebruikersvriendelijkheid. Toegevoegd is de mogelijkheid om concentraties uit intensiteiten te bepalen met behulp van een iteratieve methode.

In dit verslag wordt het fysisch model besproken met technieken tot oplossing van de uit dat model volgende vergelijkingen. Beschreven wordt hoe dit in een computerprogramma geïmplementeerd is. Aan de hand van berekeningen en ijkmetingen worden uitspraken gedaan over de nauwkeurigheid van het model, de iteratiemethode, en de benaderingen met alfa's.

De meeste grootheden worden in dit verslag uitgedrukt in S.I.-eenheden. Uitzondering hierop vormen de golflengte en energie van Röntgenstraling waarvoor de in de spectrometrie nog veel gebruikte eenheden Å (Ångström) en keV (kilo-electronvolt) worden gehanteerd. Engelse termen zullen in dit verslag slechts gebruikt worden wanneer dit voor de duidelijkheid vereist is.

Hoofdstuk I De Röntgenspectrometer

§1.1 Elementenanalyse

Wanneer een atoom in aangeslagen toestand komt doordat een electron uit één van de binnenschillen is verdwenen, kan het ontstane gat door een electron uit een van de buitenschillen opgevuld worden onder uitzending van Röntgenstraling met voor het element karakteristieke golflengte.

Gebruikmakend van dit verschijnsel kan men materiaal analyseren op samenstellende elementen; kwalitatief, omdat uit de aanwezigheid van karakteristieke straling de betreffende elementen afgeleid kunnen worden, en kwantitatief, omdat uit de intensiteiten van karakteristieke straling de concentraties berekend kunnen worden.

Het aanslaan van atomen kan geschieden door beschieting met deeltjes. Bij excitatie met behulp van ionen (protonen) wordt gesproken van PIXE (Particle Induced X-Ray Emission). Hiermee is een lage detectielimiet haalbaar. De ionen kunnen worden geleverd door een deeltjesversneller. De energiedispositie (benodigde energie van de ionen in verhouding tot de energie van de geproduceerde fotonen) is groot.

Excitatie met electronen vindt onder andere plaats in de electronenmicroscopie. Mede door invloed van de remstraling is de detectielimiet hoger dan bij PIXE.

Bij de in dit verslag te bespreken Röntgenspectrometers wordt geexciteerd met fotonen. Men spreekt van XRF (X-Ray - Fluorescence). Fotonen kunnen worden opgewekt met een Röntgenbuis. De detectielimiet kan onder bepaalde omstandigheden die van PIXE benaderen. Voordelen van XRF zijn een lage energiedispositie (preparaat wordt niet opgewarmd) en lage achtergrondstraling in het gebied van belang voor elementenanalyse.

Detectie van karakteristieke straling kan geschieden met energiedispersieve detectoren (EDAX, Energy Dispersive Analysis of X-Ray's). Meestal wordt een Si(Li)-detector gebruikt. De detector geeft bij detectie een stroompuls af die in grootte evenredig is met de energie van het foton. Een meerkanaalsanalysator verzorgt het selectief tellen van karakteristieke fotonen. Het scheidend vermogen van een Si(Li) detector is circa 180 eV (voor fotonen van 5 keV).

Detectie van karakteristieke straling is ook mogelijk met behulp van een golflengtedispersief systeem. Door Bragg-reflectie aan een kristal worden fotonen van verschillende golflengte gescheiden. Het hiermee te bereiken scheidend vermogen is hoger dan bij een Si(Li)-detector (afhankelijk van collimatoren en gebruikt kristal bijvoorbeeld 30 eV bij 5 keV). Nadeel is dat per meetkanaal (kristal + detector) slechts fotonen van één golflengte gedetecteerd kunnen worden. Sommige spectrometers zijn daarom met meerdere meetkanalen uitgerust. Als detector wordt meestal gebruikt de gasflowdetector en/of de scintillatieteller (§1.6). Deze geven bij detectie een stroompuls af waarvan de grootte een maat is voor de energie van het foton. Dit kan gebruikt worden om de signaal-ondergrondverhouding te verbeteren. In dit verslag wordt Röntgenstraling van 0.15 Å tot 12.5 Å (80 keV tot 1 keV) beschouwd. Straling van kleinere golflengte kan met 80 kV Röntgenbuizen niet gemaakt worden en is niet van belang voor elementenanalyse. Straling van grotere golflengte kan door absorptie in detectorvensters niet gedetecteerd worden.

§1.2 de PW1400 spectrometer

Beschreven wordt in het kort een Philips PW1400 X-Ray-Spectrometer (fig 1.1). Deze bevat een Röntgenbuis, een meervoudige preparaathouder, primaire en secundaire collimatoren, en een golflengte-dispersief detectiesysteem bestaande uit een kristal en als detectoren een gasflowdetector en een scintillatieteller. Er is voorzien in een vacuümkamer en -pomp, om metingen in vacuüm te kunnen laten plaatsvinden. Verder is aanwezig electronica voor de besturing van het geheel. In Tabel I zijn gangbare onderdelen van de spectrometer gespecificeerd.

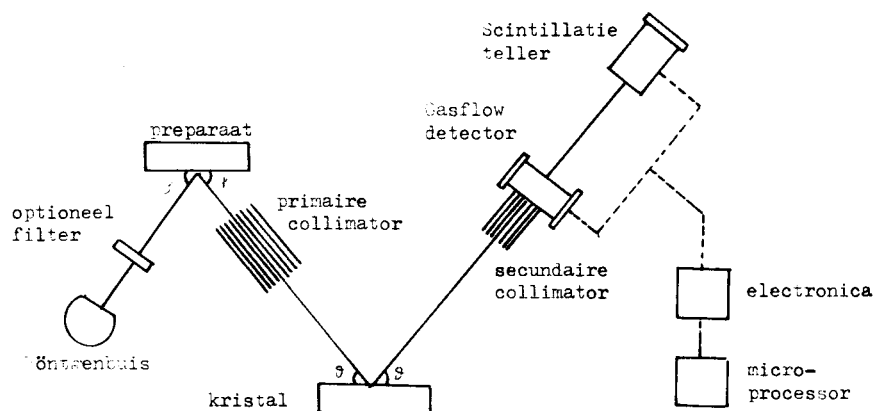


fig. 1.1 Schematische opstelling Spectrometer

Röntgenbuis	: Cr, Mo, Rh, Ag, W, Au buisvenster .2-1 mm Be
Optioneel Filter	: 300 um Al
Primaire collimator	: staal + Bismuth Oxide lengte 9 cm met 220 um spatie
Kristal	: LiF 220, LiF 200, Ge, PET, TIAP
Secundaire collimator	: lengte 2 cm met 270 um spatie
Flowcounter	: 1 um Polypropaleen Venster 2 cm Argon Gas, 1 atm. 200 um Be + 6 um polypropaleen
Scintillatieteller	: 25 um Mylar 200 um Beryllium 30 mm NaI of scintillatieplastic

Tabel I Spectrometer onderdelen

§1.3 de Röntgenbuis

De Röntgenbuis wordt gevoed vanuit een apart apparaat, bijvoorbeeld de PW1730 X-Ray-Generator, dat aan de PW1400 gekoppeld kan worden. De Röntgenbuis is schematisch weergegeven in fig. 1.2.

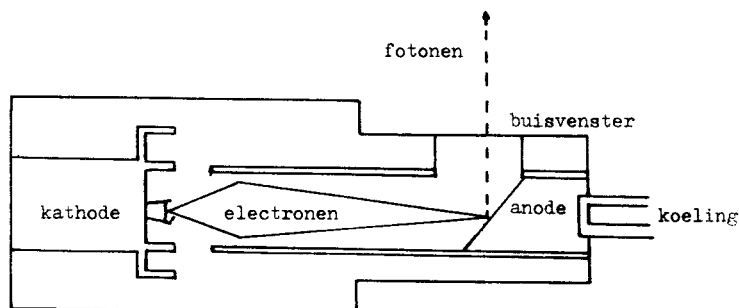


fig. 1.2 Schematische opbouw Röntgenbuis.

In de kathodegloeidraad geproduceerde electronen worden door een potentiaalverschil richting anode versneld. Door deze electronen wordt in het anodemateriaal karakteristieke straling en remstraling geproduceerd, welke via een venster de buis kan verlaten.

De Röntgenbuis produceert een continu spectrum van Röntgenstraling door afremming van electronen in het anodemateriaal. De kortste golflengte in dit spectrum wordt bepaald door de anodepotentiaal V volgens de relatie:

$$\lambda_{\min} = \frac{h c}{V} \quad (hc = 12.39810 \text{ \AA/kV}) \quad (1-1)$$

De electronenstroom i en de anodespanning V kunnen onafhankelijk van elkaar gekozen worden, al mag hun product niet het maximaal vermogen te boven gaan. Practische grenzen zijn:

$$20 \text{ kV} < V < 80 \text{ kV} , \quad i * V < 3 \text{ kW} \quad (1-2)$$

De intensiteit van het remstralingspectrum is evenredig met de electronenstroom i . Een eerste benadering voor de intensiteitsverdeling wordt gegeven door de *formule van Kramer* [KRA23]:

$$I(\lambda) = k.i.Z \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\min}} - 1 \right) \frac{1}{\lambda^2} \quad (1-3)$$

De geproduceerde Röntgenstraling kan via een venster de buis verlaten. Dit venster is nodig in verband met het vacuüm in de buis. Door absorptie in dit venster wordt het continue spectrum aan de laag-energetische kant begrensd.

Naast een continu spectrum komt tevens karakteristieke Röntgenstraling van het anodemateriaal vrij. Ook hiervan is de intensiteit evenredig met de electronenstroom i . Veel gebruikte anodematerialen zijn W, Mo, Cr, Rh, Ag en Au.

Bij het toepassen van XRF bij elementenanalyse is alleen van belang de intensiteitsverdeling van het continuüm en de energie en de intensiteit van de karakteristieke straling. In dit verslag wordt gebruik gemaakt van gemeten buisspectra. In 55.1.3 wordt de invloed van het buisspectrum besproken.

Tussen Röntgenbuis en preparaat kan een filter geplaatst worden. Dit wordt vooral gebruikt bij metingen met een Röntgenbuis met Chroom-anode, om de karakteristieke Chroomstraling te absorberen, die door verstrooiing de meting van bijvoorbeeld Chroom en Mangaan in het preparaat kan verstoren.

51.4 Preparaten

De PW1400 is voorzien van een preparatenhouder, waar plaats is voor 4 preparaten. Preparaten kunnen in de houder worden geladen en in de meetkamer worden gebracht zonder het vacuüm te verbreken.

In de houder is plaats voor circelvormige preparaten tot een diameter van 5 cm en een dikte van 2 cm. Er is voorzien in een "spinner", waarmee de preparaten tijdens de meting geroteerd kunnen worden. Door roteren worden effecten ten gevolge van inhomogeniteiten in het preparaat of onregelmatigheden op het oppervlak van het preparaat voor een groot deel uitgemiddeld. De electronica zorgt ervoor, dat tijdens meting het preparaat altijd een geheel aantal malen wordt rondgedraaid.

Metalen en andere vaste stoffen kunnen in de juiste vorm worden gesneden. Hierbij moet zo groot mogelijke zorg besteedt worden aan de afwerking van het oppervlak.

Poeders kunnen in pillen worden geperst, eventueel onder toevoeging van een bindmiddel. Door gebruik van een bindmiddel van gemiddeld laag atoomnummer wordt voorkomen dat karakteristieke straling van het bindmiddel interfereert met de te meten straling. Wel veroorzaakt een dergelijk bindmiddel verstrooiing en daarmee meer achtergrondstraling.

Het meten van een vloeistof geschiedt in een cuvet. Inhomogeniteits- en oppervlakteproblemen treden hierbij niet zo sterk op. Daarbij verminderen door toevoeging van een oplosmiddel de interactie-effecten in het monster. Wel treedt in het cuvet absorptie van langgolvlige Röntgenstraling op. Daarom moet het cuvet aan een kant een dunne en doorzichtige wand bezitten. Extra achtergrondstraling kan ontstaan door verstrooiing bij gebruik van oplosmiddelen van een gemiddeld laag atoomnummer.

Voor verdere informatie over preparaten wordt verwezen naar [JEN75].

§1.5 Kristal

Om karakteristieke straling van verschillende elementen naar golflengte te kunnen scheiden, is de spectrometer uitgerust met een golflengtedispersief systeem met een Bragg-kristal.

Röntgenstraling van een bepaalde energie wordt door dit kristal slechts in zeer bepaalde richtingen gereflecteerd. Hiervoor geldt de relatie van Bragg:

$$n \lambda = 2 d \sin \vartheta \quad (1-4)$$

waarin:

- d : kristalroosterconstante,
- λ : golflengte,
- ϑ : hoek van inval en terugkaatsing,
- n : orde van reflectie.

Door instellen van de geometrische parameter θ (verdraaiing van het kristal t.o.v. de invalrichting) kan een bepaald golflengte-interval geselecteerd worden. Bij oplossingen van (1-4) voor $n > 1$ wordt gesproken van hogere orde reflectie's.

Het scheidend vermogen dat bereikt kan worden, ligt in de orde van $\Delta\lambda = 0.015 \text{ \AA}$ (30 eV, bij 5 keV). Dit oplossend vermogen wordt onder andere bepaald door de collimatoren. Dit zijn stelsels van evenwijdige platen zowel in de invallende als in de gereflecteerde bundel. De collimatoren laten alleen straling met een bepaalde richting t.o.v. het preparaat door.

Er is in de PW1400 keuze uit 5 verschillende kristallen. (zie tabel I). Elk heeft een andere kristalroosterconstante d , zo gekozen dat in een zo groot mogelijk energiegebied gedetecteerd kan worden. Tabel I bevat ook gegevens over de collimatoren.

§1.6 Detectoren

In de PW1400 zijn twee detectoren voor de detectie van de karakteristieke Röntgenstraling ingebouwd.

De straling wordt eerst door een gasflowdetector geleid. (fig.1.3). Dit is een proportionele telbuis, met gas gevuld. Bij de keuze van het gas wordt de nadruk gelegd op een grote detectiegevoeligheid voor laagenergetische straling. Hiervoor wordt een gas van een relatief laag atoomnummer genomen, meestal Argon. Om zoveel mogelijk laagenergetische straling door te laten moet het intreevenster dun zijn (bijv. 1 μm polypropa-leen). Het weglekken van Argongas door het dunne venster wordt gecompenseerd door een continue aanvoer van het Argongas (gas-flow).

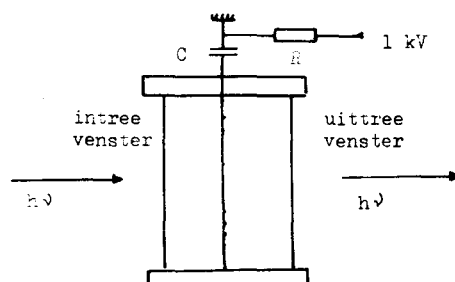


fig 1.3 De Gasflowdetector

Een invallend foton produceert in de buis gevuld met Argon een electron-ion paar. Electronen worden naar een draad in het midden van de buis getrokken. Door een lawine-effect ontstaat een meetbaar stroompje. Hoogenergetische straling kan via een venster de buis weer verlaten.

Via een Zn venster kan een gedeelte van de straling de gasflow-detector weer verlaten. Een scintillatieteller (fig.1.4) is achter de gasflowdetector geplaatst en kan gebruikt worden om hoogenergetische straling te detecteren.

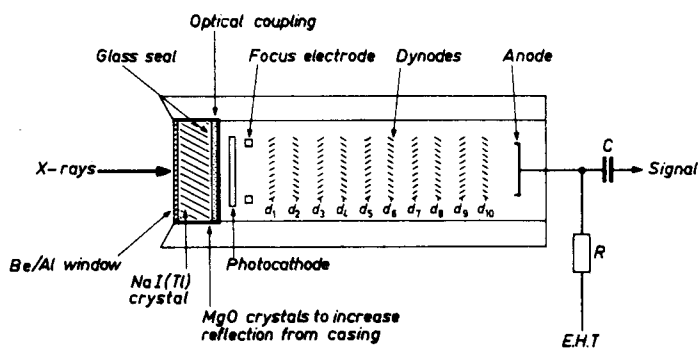


fig.1.4 De Scintillatieteller (naar [JEN75])
Röntgenquanten worden omgezet in laagenergetische licht-
quanten en gedetecteerd door een photomultiplier.

Fig. 1.5 geeft de relatieve gevoeligheden van beide detectoren. Om over het gehele spectrum een ongeveer constante gevoeligheid te verkrijgen, kunnen de signalen van beide detectoren opgeteld worden.

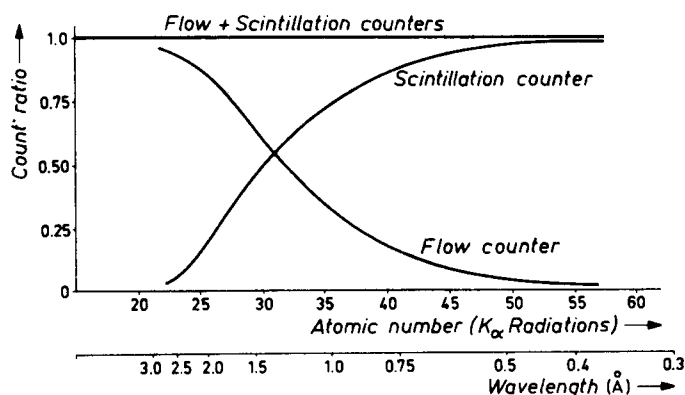


fig.1.5 Relatieve Gevoeligheid Detectoren (naar [JEN75])
Door combineren van een gasflowdetector en een scintil-
latieteller wordt een constante gevoeligheid verkregen.

§1.7 Computer

Het electronisch gedeelte van de spectrometer bevat onder meer een microprocessor. Deze verzorgt de instelling en besturing van de spectrometer en de registratie en presentatie van de meetgegevens. Instelbare parameters zijn onder andere de kristalhoek, de spanning en stroom van de Röntgenbuis, de keuze van detector, kristal, filter en collimator, de meettijd, en het venster voor pulshoogteselectie. Onder besturing wordt verstaan het in- en uitschakelen van de Röntgenbuis, de besturing van de preparaathouder en het verdraaien van het kristal. De door de microprocessor geregistreerde telsnelheden worden gepresenteerd op een display, terminal of printer.

Aan een spectrometer kan een minicomputer gekoppeld worden om automatisch meetgegevens te verwerken. Als taken voor deze minicomputer zijn te noemen het aftrekken van achtergronden, het corrigeren op lijnoverlap, het schalen van telsnelheden naar concentraties, en het corrigeren op matrixeffecten. Momenteel is dit laatste slechts in beperkte mate mogelijk, gebruik makend van voor een bepaalde preparatenserie specifieke gegevens, die van te voren berekend zijn op een grotere computer. Het ligt in de bedoeling van dit afstudeerwerk om een aanzet te geven tot implementatie van een complete matrix-correctieprocedure op een minicomputer.

Hoofdstuk II Absorptie en Fluorescentie Processen

In dit hoofdstuk wordt een model uit de literatuur besproken waarmee de productie van Röntgenstraling in materie door bestraling met fotonen kwantitatief beschreven kan worden ([GIL52], [SHE55], [SHI66]). Hierbij wordt ingegaan op absorptie van invallende en karakteristieke Röntgenstraling in het preparaat en op primaire en secundaire fluorescentie. Dit model leidt tot een vergelijking die bekend staat als de Shermanvergelijking. Met deze vergelijking is de intensiteit van karakteristieke straling als functie van de samenstelling van het preparaat te berekenen.

§2.1 Absorptie van Röntgenstraling

Wanneer Röntgenstraling door materie gaat, zal een gedeelte door interactie met de materie geabsorbeerd worden. Van belang in het in dit verslag bekeken energiegebied van 1-80 keV is absorptie ten gevolge van het foto-electrisch effect (§2.2) en verstrooiing aan in de materie aanwezige electronen (§2.4). De afname van de intensiteit van een fotonenbundel door absorptie in materie als functie van de plaats x wordt gegeven door:

$$I(x) = I_0 \exp(-\mu x) \quad (2-1)$$

waarin:

- $I(x)$: intensiteit
- x : plaats
- μ : lineaire absorptiecoëfficiënt
- I_0 : de intensiteit voor $x=0$

In plaats van de lineaire absorptiecoëfficiënt μ wordt vaak gebruik gemaakt van de massa-absorptiecoëfficiënt m :

$$m = \mu/\rho \quad (\rho = \text{soortelijke massa}) \quad (2-2)$$

In samengestelde systemen, homogene "mengsels" van meerdere componenten, geldt voor de massa-absorptie coëfficiënt de somregel:

$$m = \sum_i C_i m_i \quad (2-3)$$

met:

- C_i : gewichtskoncentratie i -de component,
- m_i : massa-absorptie coëfficiënt i -de component.

De absorptiecoëfficiënt μ kan gesplitst worden in:

$$\mu(\lambda) = \tau(\lambda) + \sigma(\lambda) \quad (2-4)$$

waarin:

τ : foto-electrische absorptiecoëfficiënt

σ : verstrooiingscoëfficiënt.

Naar analogie van μ en m worden in plaats van τ en σ veel gebruikt:

$$t = \tau/\rho \quad (2-5)$$

$$s = \sigma/\rho$$

In samengestelde systemen gelden voor t en s analoge somregels als (2-3).

Zowel de foto-electrische absorptiecoëfficiënt τ en de verstrooiingscoëfficiënt σ , als daarmee de totale absorptiecoëfficiënt μ zijn afhankelijk van de golflengte λ van de invallende straling. Hierop wordt in de volgende paragrafen dieper ingegaan.

§2.2 Foto-electrisch Effect

Een atoom kan door interactie met een Röntgenquant in een aangeslagen toestand komen, doordat een electron uit een van de binnenschillen wordt verwijderd (foto-electron). De kans hierop wordt beschreven door de foto-electrische absorptiecoëfficiënt $\tau(\lambda)$. Deze kan gesplitst worden in:

$$\tau(\lambda) = \tau_K(\lambda) + \tau_{L_I}(\lambda) + \dots \quad (2-6)$$

waarin τ_K de kans op veroorzaken van een gat in de K-schil beschrijft, τ_{L_I} de kans op een gat in de L_I -subschil, enz.. De energie die nodig is om een electron volledig uit een atoom te verwijderen heet ionisatie-energie of absorptie-energie, en is in grootte afhankelijk van het element en de betreffende subschil. De energie van een Röntgenquant moet minimaal gelijk zijn aan de ionisatie-energie van een subschil, om een atoom in die subschil te kunnen ionizeren. Beschouwen we $\tau_p(\lambda)$ voor de subschil p , dan geldt:

$$\tau_p(\lambda) = 0 \quad \text{voor} \quad \lambda > \lambda_p \quad (2-7)$$

met λ_p de golflengte behorend bij de ionisatie-energie van de p -subschil.

De foto-electrische absorptiecoëfficiënt is des te hoger, naarmate de energie van de fotonen dichter de ionisatie-energie nadert (Resonantie-effect). Dit betekent een toenemen van τ_p voor toenemende λ .

Optellen van de afzonderlijke coëfficiënten $\tau_p(\lambda)$ volgens (2-6) levert de totale foto-electrische absorptiekant $\tau(\lambda)$, die discontinu verandert bij de ionisatie-energieën. Deze discontinuïteiten worden absorptiekanten genoemd. Voor een aantal elementen is in fig. 2.1 de logaritme van de foto-electrische absorptiecoëfficiënt uitgezet als functie van de logaritme van de energie van het foton.

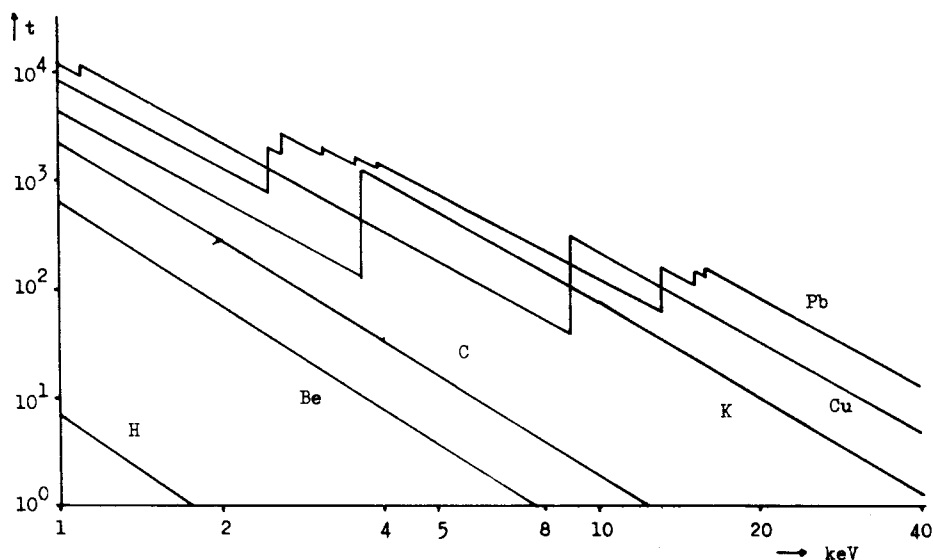


fig.2.1 Foto-electrische absorptiecoëfficiënten (cm^2/g), als functie van de energie, voor de elementen H, Be, C, K, Cu en Pb naar tabellen van Veigele [VE173].

Tussen twee absorptiekanten is het verband tussen $\ln \tau$ en $\ln E$ of $\ln \lambda$ in goede benadering lineair. Daar kan $\tau(\lambda)$ beschreven worden met:

$$\tau(\lambda) = a \cdot \lambda^b \quad (2-8)$$

Voor energieën groter dan de K-absorptie-energie volstaat een dergelijke benadering niet. Afhankelijk van de grootte van het golflengteinterval waarin de benadering geldig moet zijn, moeten meer termen worden meegenomen.

Het deel van de totale foto-electrische absorptiecoëfficiënt $\tau(\lambda)$ direct na de p-schil absorptiekant, dat toegeschreven moet worden aan absorptie in die p-schil, wordt gegeven door:

$$\tau_p(\lambda) = (1 - 1/j_p) \tau(\lambda) \quad , \quad (\lambda \uparrow \lambda_p) \quad (2-9)$$

Hierin wordt de "jumpratio" j_p gegeven door de verhouding van de foto-electrische absorptiecoëfficiënt direct na en voor de p-schil absorptiekant:

$$j_p = \lim_{\delta \rightarrow 0} \tau(\lambda_p - \delta) / \tau(\lambda_p + \delta) \quad (2-10)$$

Hoewel (2-9) strikt genomen alleen geldt in de onmiddellijke nabijheid van de absorptiekant nemen we aan dat dit geëxtrapoleerd mag worden volgens fig.2.2 .

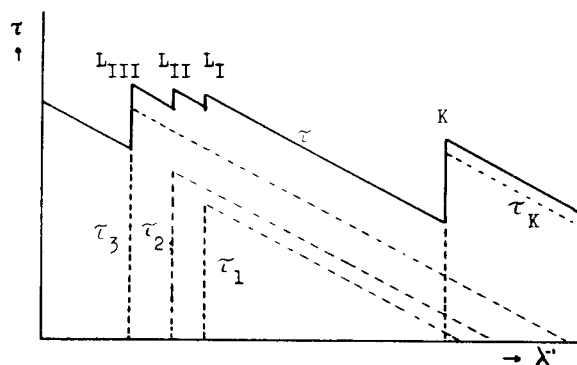


fig.2.2 $\tau(\lambda)$ voor subschillen.

De getrokken lijn geeft schematisch de totale foto-electrische absorptiecoëfficiënt weer. De gestippelde lijnen geven de bijdragen ten gevolge van afzonderlijke subschillen.

§2.3 Röntgenfluorescentie-opbrengst

Bij het exciteren van een atoom door aanstralen met fotonen ontstaat er een gat in een van de binnen(sub)schillen. Dit gat kan op verschillende manieren weer worden opgevuld.

Een electron uit een hoger schil kan terugvallen. Hierbij komt een energie vrij gelijk aan het verschil tussen de betreffende energieniveaus.

Deze energie kan vrijkomen in de vorm van een karakteristieke Röntgenquant. De energie van dit quant hangt af van de opbouw van het atoom en is daarom karakteristiek voor het element. Röntgenstraling die vrijkomt bij het opvullen van een gat in de K-schil door een electron uit de LIII-subschil heet $K\alpha$ -straling. Zie tabel II voor de naamgeving van de meest voorkomende stralingsovergangen. Er ontstaat opnieuw een gat, en wel in de hoger gelegen schil.

Ook kan de energie gebruikt worden om een electron uit een van de meer naar buiten gelegen schillen los te slaan (Auger-electron). Hierbij komt geen straling vrij. Er ontstaan hierbij twee nieuwe gaten in hogere schillen.

Het oorspronkelijke gat in de binnenschil kan ook gevuld worden door een electron uit een hogere subschil van dezelfde binnenschil. Ook daarbij komt geen straling vrij. Een dergelijk proces heet Coster-Kronig overgang. In de K-schil is dit vanzelfsprekend niet mogelijk. Er ontstaat opnieuw een gat, nu in dezelfde binnenschil.

$K\alpha$ (K.L)	$K\alpha$ 1 (K.L _{III}) $K\alpha$ 2 (K.L _{II})	
$K\beta$ (K.M.N.)	$K\beta$ ' 1 (K.M)	$K\beta$ 1 (K.M _{III}) $K\beta$ 3 (K.M _{II}) $K\beta$ 5 (K.M _{IV,V})
	$K\beta$ ' 2 (K.N)	$K\beta$ 2 (K.N _{II,III}) $K\beta$ 4 (K.N _{IV,V})
$L\alpha$ (L _{III} .M)	$L\alpha$ 1 (L _{III} .M _V) $L\alpha$ 2 (L _{III} .M _{IV})	
	$L\beta$ 1 (L _{II} .M _{IV})	
$L\beta$ 2 (L _{III} .N)	$L\beta$ 2 (L _{III} .N _V) $L\beta$ 15 (L _{III} .N _{IV})	
	$L\gamma$ 1 (L _{II} .N _{IV})	

Tabel II Naamgeving meest voorkomende stralingsovergangen

Achtereenvolgens worden een paar grootheden gedefinieerd, die de kans beschrijven op het optreden van de hierboven beschreven processen na het ontstaan van een gat in een van de binnenschillen van een atoom. De definities zijn toegespitst op de K-schil en de L-subschillen. M-schil activiteiten worden in dit verslag buiten beschouwing gelaten. N-schil activiteiten zijn niet van belang in het energiegebied van 1 tot 80 keV.

Onder de Röntgenfluorescentie-opbrengst ω (fluorescence yield) wordt verstaan de kans dat een gat in een bepaalde schil wordt opgevuld door een electron uit een hogere schil onder uitzending van een karakteristieke foton. Hierbij zijn te onderscheiden:

ω_K : de kans dat een gat in de K-schil wordt opgevuld door een electron uit een hogere schil onder uitzending van een karakteristiek Röntgenquant.

ω_1 : de kans dat een gat in de L_I-subschil wordt opgevuld door een electron uit een hogere schil onder uitzending van een karakteristiek Röntgenquant.

Evenzo zijn ω_2 en ω_3 te definiëren voor de L_{II} en L_{III} subschil. In de literatuur wordt vaak gespecificeerd:

ω_L : het aantal karakteristieke Röntgenquanten dat ontstaat bij het opvullen van gaten in de L-schil.

De grootte ω_L is een gewogen gemiddelde van ω_1 , ω_2 en ω_3 , afhankelijk van de verdeling van gaten over de drie subschillen. Als voorbeeld hiervan kan genoemd worden:

ω_{KL} : de gemiddelde L-schil Röntgenfluorescentie opbrengst van gaten in de L-schil volgens een verdeling die ontstaan is doordat een gat in de K-schil is opgevuld met een L-schil electron.

Coster-Kronig overgangen in de L-schil kunnen beschreven worden met de volgende overgangswaarschijnlijkheden:

f_{ij} : de kans dat een gat in de L_i subschil wordt opgevuld door een electron uit de (hoger gelegen) L_j subschil, waarbij geen Röntgenquant wordt uitgezonden.

Uit de eis dat de L_j subschil hoger moet liggen dan de L_i -subschil volgt:

$$f_{ij} = 0 \text{ voor } i > j$$

Soms wordt gedefinieerd als fluorescentie-opbrengst:

v_i : het totaal aantal karakteristieke L-schil fotonen (niet noodzakelijk van dezelfde energie) per primair gat in de L_i subschil.

Hierbij is het dus toegestaan dat een gat mag opschuiven onder een Coster-Kronig overgang naar een hogere subschil, alvorens opgevuld te worden door een electron onder uitzending van een karakteristiek quant. Tussen ω_i en v_i geldt de relatie:

$$\begin{aligned} v_1 &= \omega_1 + f_{12} \omega_2 + (f_{13} + f_{12}f_{23})\omega_3 \\ v_2 &= \omega_2 + f_{23} \omega_3 \\ v_3 &= \omega_3 \end{aligned} \tag{2-11}$$

De kans op een Augerproces wordt beschreven met:

a_K : de kans dat een gat in de K-schil wordt opgevuld door een electron uit een hogere schil zonder dat daarbij straling uitgezonden wordt.

Analoog worden a_1 , a_2 en a_3 gedefinieerd voor een gat in de L_1 resp. L_2 resp. L_3 subschil.

Er geldt nu de relatie:

$$\omega_i + a_i + \sum_j f_{ij} = 1 \quad (2-12)$$

De definities en symbolen zijn ontleend aan Bambynek [Bam 72]. Daar zijn ook tabellen met experimentele en theoretische waarden voor ω_K , ω_1 , ω_2 , ω_3 , f_{12} , f_{13} en f_{23} te vinden. Nauwkeurige definities zijn noodzakelijk, omdat in de literatuur vaak onduidelijk is welke grootheden bedoeld worden bij bespreking van Röntgenfluorescentieopbrengsten.

§2.4 Verstrooiing

Naast absorptie ten gevolge van het foto-electrisch effect kan ook verstrooiing van Röntgenstraling optreden. Een Röntgenquant wordt daarbij volledig geabsorbeerd. Er ontstaat een nieuw foton, dat zich in een andere richting beweegt. Bij Comptonverstrooiing is de energie van het nieuwe foton lager dan de energie van het oorspronkelijke foton. Bij Rayleighverstrooiing treedt geen energieverlies op.

De verstrooiingscoëfficiënt σ kan gesplitst worden in:

$$\sigma = \sigma_C + \sigma_R \quad (2-13)$$

Hierin staat σ_C voor Comptonverstrooiing, en σ_R voor Rayleighverstrooiing. Fig.2.3 geeft de relatieve bijdragen van τ , σ_C en σ_R tot μ als functie van het atoomnummer Z bij verschillende energien aan invallende straling [VEI73].

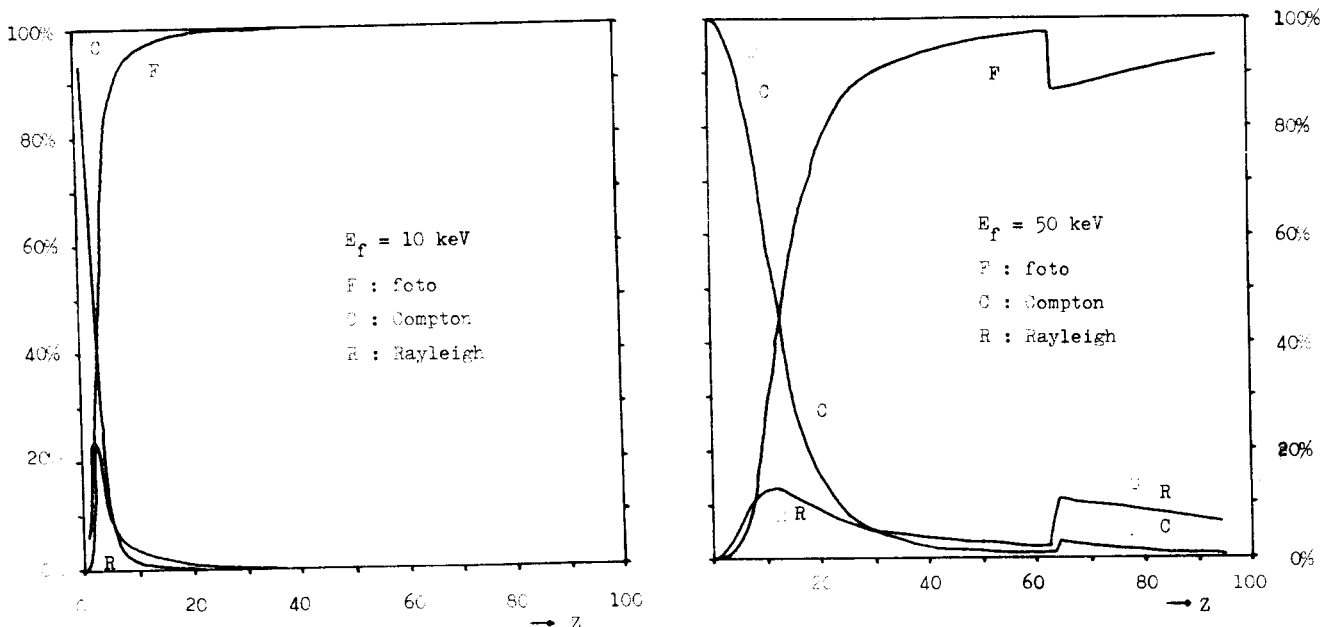


Fig.2.3 Relatieve bijdragen van de absorptiecoëfficiënten τ , σ_C , σ_R tot μ , in procenten, voor twee energien, voor elementen $Z=1$ tot 95.

§2.5 Kwantitatieve Analyse

Kwantitatieve analyse met Röntgenspectrometrie is mogelijk door het opmeten van intensiteiten van karakteristieke straling. Op verschillende manieren wordt echter de hoeveelheid karakteristieke straling van een bepaald element beïnvloed door de aanwezigheid van andere elementen in het preparaat. Het gevolg hiervan is, dat de verkregen intensiteit niet recht evenredig is met de concentratie van het betreffende element.

In deze paragraaf worden processen die hiervoor verantwoordelijk zijn kwalitatief besproken. Dit zijn absorptie van invallende en karakteristieke straling en secundaire fluorescentie. In de volgende paragraaf zal een formule worden afgeleid, die deze effecten in rekening brengt.

Voor de duidelijkheid wordt een systeem beschouwd dat opgebouwd is uit twee elementen (binair systeem). Hierbij wordt uitgegaan van een oneindig dik preparaat. De intensiteit van karakteristieke straling van een van de elementen, wordt bekeken als functie van de concentratie van dat element. Er zijn drie beïnvloedingseffekten te noemen.

- Bij aanname dat het tweede element een hogere absorptiecoëfficiënt heeft voor de invallende straling dan het eerste, dan zal naarmate de concentratie van dat tweede element toeneemt de invallende straling relatief minder diep in het preparaat komen. Hierdoor wordt de intensiteit van de karakteristieke straling van het eerste element verlaagd.

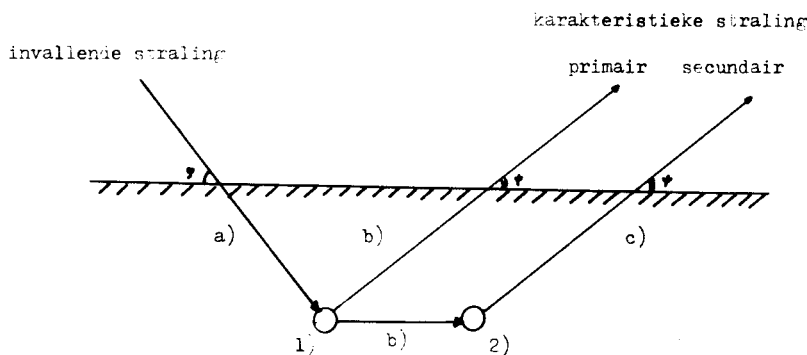
- De karakteristieke straling wordt op zijn weg uit het preparaat voor een gedeelte door het preparaat geabsorbeerd. Een element heeft een lage absorptiecoëfficiënt voor zijn eigen karakteristieke straling. Bij aanwezigheid van een tweede element met een voor die straling grotere absorptiecoëfficiënt, bijvoorbeeld een iets lichter element, komt relatief minder karakteristieke straling het preparaat weer uit. Hierdoor treedt intensiteitsverlaging op.

- Bij aanwezigheid van een tweede element kan het gebeuren dat de energie van diens karakteristieke straling groot genoeg is om het eerste element te exciteren. Wanneer de energie van de invallende straling hoog genoeg is om ook het tweede element aan te slaan, treedt hierdoor secundaire fluorescentie op, waardoor de intensiteit van de karakteristieke straling van het eerste element toeneemt.

52.6 De Sherman Vergelijking

Door de in de vorige paragraaf beschreven absorptie en fluorescentie-effecten in hun algemeenheid in een multi-element-systeem te beschouwen, kan een vergelijking worden afgeleid waarmee de intensiteit van karakteristieke straling van een element berekend kan worden als functie van de concentratie van alle aanwezige elementen. Een vergelijking van deze vorm wordt gebruikt door Gillam en Heal [GIL52], en wordt genoemd naar Sherman [SHE55] die als eerste een theoretische afleiding publiceerde. Ook Shiraiwa en Fujino [SHI66] hebben later een afleiding gegeven en gewezen op het feit dat in de vergelijking van Sherman een factor $1/2$ ontbreekt in het deel voor secundaire fluorescentie. In deze paragraaf wordt een afleiding gegeven die op enige punten verschilt met de afleiding van Shiraiwa waarin een factor $\sin \psi$ mist (zie 2-25). Daar deze factor te beschouwen is als schaalfactor voor alle intensiteiten, zoals later zal blijken, heeft weglaten bij de meeste toepassingen van de vergelijkingen geen invloed op de resultaten.

Bij de afleiding van de Sherman-vergelijking wordt een geometrie volgens fig.2 verondersteld.



Processen:

- a) absorptie van invallende straling
- b) absorptie van primaire karakteristieke straling
- c) absorptie van secundaire karakteristieke straling

- 1) primaire fluorescentie
- 2) secundaire fluorescentie

Fig 2.4 Processen in preparaat welke van belang zijn bij de berekening van de intensiteit van karakteristieke straling.

Een parallelle bundel Röntgenstraling valt op het preparaat onder een hoek φ . Alleen (karakteristieke) Röntgenstraling die onder een hoek ψ het preparaat verlaat, wordt gedetecteerd. Voor het preparaat wordt aangenomen dat het oneindig dik is zowel voor invallende als karakteristieke Röntgenstraling. Ook wordt een oneindige breedte ten opzichte van de diameter van de invallende bundel aangenomen. In de praktijk is hieraan voldaan (§1.4). Verder wordt het preparaat homogeen verondersteld. In fig.2.4 worden ook de in rekening gebrachte absorptie- en fluorescentieprocessen genoemd. Alleen fluorescentie door fotonen wordt in rekening gebracht. Excitatie door foto- of secundaire electronen is verwaarloosbaar bij XRF. Tertiaire fluorescentie wordt ook verwaarloosd. De invloed hiervan is hoogstens enige procenten [SHI66]. Tot absorptie wordt zowel Compton- en Rayleighverstrooiing als absorptie ten gevolge van het foto-electrisch effect gerekend. Extra fluorescentie ten gevolge van verstrooide fotonen wordt niet meegenomen. Het gelijk veronderstellen van de totale en de foto-electrische absorptiecoëfficiënt als in [SHI66] is niet noodzakelijk.

Allereerst wordt nu de kans bepaald dat een foton van golflengte λ_0 karakteristieke straling van het element x veroorzaakt bij doorlopen van een afstand dz . De kans op absorptie op een traject dz ten gevolge van het foto-electrisch effect wordt gegeven door:

$$\tau(\lambda_0) dz \quad (2-14)$$

Dit is met behulp van de somregel (2-3) te splitsen in bijdragen voor afzonderlijke elementen:

$$\tau(\lambda_0) = \rho \sum C_i \tau_i(\lambda_0) / \rho_i = \rho \sum C_i t_i(\lambda_0) \quad (2-15)$$

Hierin is $t_i(\lambda_0)$ de foto-electrische absorptiecoëfficiënt voor element i , C_i en ρ_i de concentratie respectievelijk soortelijke massa van element i , en ρ de soortelijke massa van het preparaat. De kans op foto-electrische absorptie door element x wordt derhalve gegeven door:

$$\rho C_x t_x(\lambda_0) dz \quad (2-16)$$

De kans dat hierbij een electron uit de K-subschil wordt geslagen, is:

$$\rho C_x t_{K,x}(\lambda_0) dz \quad (2-17)$$

Bij het bepalen van de kans op ontstaan van gaten in de L-schil dient ook rekening worden gehouden met Coster-Kronig overgangen en het ontstaan van gaten na $K\alpha$ straling.

In fig 2.5 worden de mogelijke processen geschetst met bijbehorende overgangswaarschijnlijkheden.

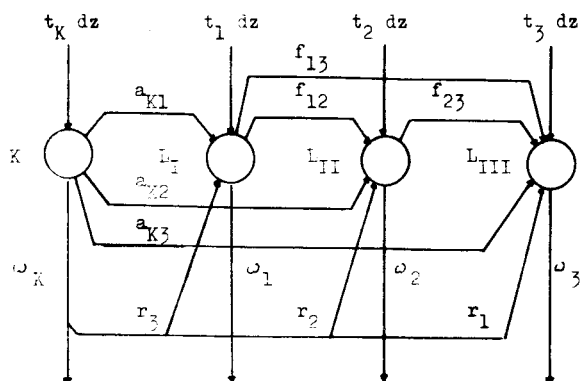


fig 2.5 Verschuiven van gaten ten gevolge van fluorescentie, Coster-Kronig overgangen of een Augerproces.

Hierin zijn:

t_K, t_1, t_2, t_3 : Foto-electrische absorptiecoëfficiënten

$\omega_K, \omega_1, \omega_2, \omega_3$: Röntgenfluorescentie-opbrengsten

f_{12}, f_{13}, f_{23} : Coster-Kronig overgangswaarschijnlijkheden

r_3, r_2, r_1 : relatieve intensiteiten van resp. $K\alpha_3, K\alpha_2, K\alpha_1$ ten opzichte van totale K-straling.

a_{K1}, a_{K2}, a_{K3} : Augeropbrengsten in L-schil t.g.v. gat in K-schil

De totale kansen op ontstaan van een gat in een schil, de gatproductiefuncties, worden gegeven door de volgende (knoop-punts)vergelijkingen (zie fig. 2.5):

$$g_K(\lambda) dz = (t_K(\lambda) \quad) dz \quad (2-18)$$

$$g_I(\lambda) dz = (g_K(\lambda) R_{K1} + t_I(\lambda) \quad) dz$$

$$g_{II}(\lambda) dz = (g_K(\lambda) R_{K2} + g_I(\lambda) f_{12} + t_{II}(\lambda) \quad) dz$$

$$g_{III}(\lambda) dz = (g_K(\lambda) R_{K3} + g_I(\lambda) f_{13} + g_{II}(\lambda) f_{23} + t_{III}(\lambda) \quad) dz$$

met:

$$R_{K1} = \omega_K r_3 + a_{K1}$$

$$R_{K2} = \omega_K r_2 + a_{K2}$$

$$R_{K3} = \omega_K r_1 + a_{K3}$$

De kans dat een gat wordt opgevuld onder uitzending van karakteristieke straling worden gegeven door de Röntgenfluorescentieopbrengst ω_p . De kans dat die straling behoort tot de spectraallijn π_i wordt gegeven door de relatieve intensiteit r_{π_i} .

In totaal geldt voor de kans dat een karakteristiek pi-quant van element x ontstaat doordat een invallend quant van golflengte λ op een traject dz foto-electrisch geabsorbeerd wordt:

$$P C_x g_{p,x}(\lambda) \omega_{p,x} r_{pi,x} dz = P C_x Q_{pi,x}(\lambda) dz \quad (2-19)$$

met: $Q_{pi,x}(\lambda) = g_x(\lambda) \omega_{p,x} t_{pi,x}$

§2.6.1 Primair Deel Sherman Vergelijking

Een formule voor primaire fluorescentie wordt als volgt afgeleid (zie fig.2.6).

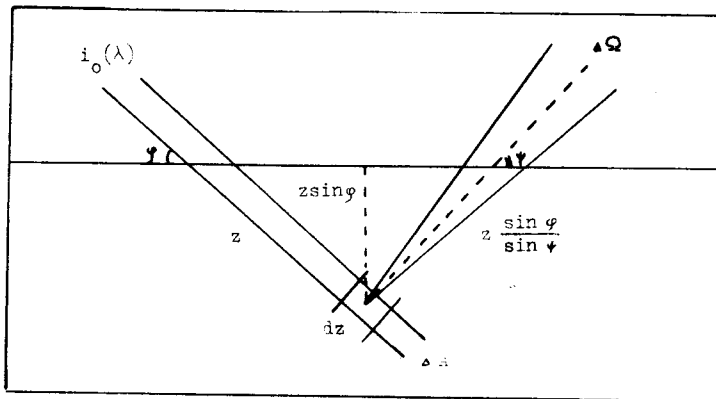


Fig 2.6 Geometrie voor de afleiding van het primaire deel van de Shermanvergelijking.

Laat een fotonenbundel met een intensiteitsverdeling $i_0(\lambda)$ over een spectrum λ en met doorsnede ΔA onder een hoek ψ op het preparaat vallen. Zij φ de hoek waaronder karakteristieke straling gedetecteerd kan worden. De volgende factoren zijn van belang:

- Invallend in buisje ΔA : $i_0(\lambda) d\lambda \Delta A$
- Absorptie op primair traject : $\exp(-\mu(\lambda)z)$
- Fluorescentie op traject dz : $P C_x Q_x(\lambda) dz$
- In richting van detector : $\Delta Q/4\pi$
- Absorptie op secundair traject: $\exp(-\mu(\lambda_x)z \sin\varphi/\sin\psi)$

Hierin staat λ_x voor de golflengte van de opgewekte karakteristieke straling van element x. Voor het aantal karakteristieke fotonen per tijdseenheid in de richting van de detector R_x geldt derhalve:

$$R_x = \int_{\lambda} \int_0^{\infty} i_0(\lambda) \Delta A \exp(-\mu(\lambda)z) \cdot P C_x Q_x(\lambda) \Delta Q / 4\pi \cdot \exp(-\mu(\lambda_x)z \cdot \sin\varphi/\sin\psi) dz d\lambda \quad (2-20)$$

De integraal over dz is analytisch oplosbaar; de integraal over λ blijft, wegens onbekendheid van $i_0(\lambda)$.

$$R_x = \rho C_x \Delta A \frac{\Delta \Omega}{4\pi} \frac{1}{\sin \varphi} \int_{\lambda} \frac{i_0(\lambda) Q_x(\lambda)}{\frac{\mu(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu(\lambda_x)}{\sin \psi}} d\lambda \quad (2-21)$$

In eerste instantie lijkt R_x recht evenredig met C_x . Echter $\mu(\lambda)$ en $\mu(\lambda_x)$ bevatten ook concentraties C_i :

$$\begin{aligned} \mu(\lambda) &= \rho \sum_i C_i m_i(\lambda) \\ \mu(\lambda_x) &= \rho \sum_i C_i m_i(\lambda_x) \end{aligned}$$

Hiermee wordt:

$$R_x = C_x \Delta A \frac{\Delta \Omega}{4\pi} \frac{1}{\sin \varphi} \int_{\lambda} \frac{i_0(\lambda) Q_x(\lambda)}{\sum_i C_i \left\{ \frac{m_i(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{m_i(\lambda_x)}{\sin \psi} \right\}} d\lambda \quad (2-22)$$

§2.6.2 Secundaire deel Sherman Vergelijking

De productie van secundaire fluorescentie wordt schematisch weergegeven in fig 2.7. Beschouw de intensiteit van karakteristieke straling van element x, dat geëxciteerd wordt door karakteristieke straling van element y.

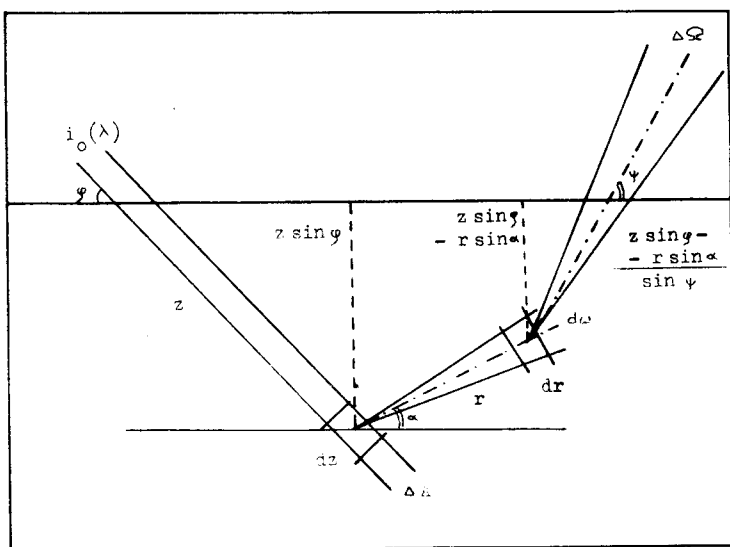


fig 2.7 Geometrie voor de afleiding van het secundair deel van de Shermanvergelijking.

Nu zijn de volgende factoren van belang:

Invallend in buisje ΔA	: $i_0(\lambda) d\lambda \Delta A$
Absorptie op traject 1	: $\exp(-\mu(\lambda)z)$
Primaire fluorescentie in dz	: $\rho C_Y Q_Y(\lambda) dz$
In richting van x	: $d\omega/4\pi = \cos\alpha d\alpha d\theta/4\pi$
Absorptie op traject 2	: $\exp(-\mu(\lambda_Y)r)$
Secundaire fluorescentie	: $\rho C_X Q_X(\lambda_Y) dr$
In richting van detector	: $\Delta\Omega/4\pi$
Absorptie op traject 3	: $\exp(-\mu(\lambda_X)(z\sin\phi - r\sin\alpha)/\sin\psi)$

Dit leidt tot de volgende uitdrukking voor de intensiteit van de secundaire straling:

$$R_x = \int_A \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^z \int_0^\pi i_0(\lambda) \Delta A e^{-\mu(\lambda)z} \rho C_Y Q_Y(\lambda) \frac{\cos\alpha}{4\pi} e^{-\mu(\lambda_Y)r} \rho C_X Q_X(\lambda_Y) * \frac{\Delta\Omega}{4\pi} e^{-\mu(\lambda_X)(z\sin\phi - r\sin\alpha)/\sin\psi} dr d\alpha d\theta dz d\lambda \quad (2-23)$$

met als grenzen voor de integraal over α en r :

$$\begin{aligned} r = 0, r = z \sin\phi / \sin\alpha & \text{ voor } 0 < \alpha < \pi/2 \\ = 0, r = \infty & \text{ voor } -\pi/2 < \alpha < 0 \end{aligned}$$

Dit is te vereenvoudigen tot:

$$R_x = \rho C_X \Delta A \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \frac{1}{\sin\phi} \int \frac{i_0(\lambda) Q_Y(\lambda)}{\frac{\mu(\lambda)}{\sin\phi} + \frac{\mu(\lambda_X)}{\sin\psi}} \frac{1}{2} \rho C_Y Q_X(\lambda_Y) * \left\{ \frac{\sin\phi}{\mu(\lambda)} \ln\left(1 + \frac{\mu(\lambda)}{\mu(\lambda_Y)\sin\phi}\right) + \frac{\sin\psi}{\mu(\lambda_X)} \ln\left(1 + \frac{\mu(\lambda_X)}{\mu(\lambda_Y)\sin\psi}\right) \right\} d\lambda \quad (2-24)$$

De linker term in de tweede regel staat voor secundaire fluorescentie die dichterbij het oppervlak optreedt dan de betreffende primaire fluorescentie. De tweede term staat voor secundaire fluorescentie die dieper in het preparaat optreedt.

§2.6.3 Primair + Secundair

Samenvoegen van het primair en secundair deel levert met de substitutie $\mu(\lambda) = \rho m(\lambda)$:

$$R_x = C_x \Delta A \frac{\Delta \Omega}{4\pi} \frac{1}{\sin \varphi} \int_{\lambda} \frac{i_0(\lambda) Q_x(\lambda)}{\left\{ \frac{m(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{m(\lambda_x)}{\sin \psi} \right\}} \left[1 + .5 \sum_y C_y \frac{Q_y(\lambda)}{Q_x(\lambda)} \right] * \quad (2-25)$$

$$*Q_x(\lambda_y) \left\{ \frac{\sin \varphi}{m(\lambda)} \ln \left(1 + \frac{m(\lambda)}{m(\lambda_y) \sin \varphi} \right) + \frac{\sin \psi}{m(\lambda_x)} \ln \left(1 + \frac{m(\lambda_x)}{m(\lambda_y) \sin \psi} \right) \right\} d\lambda$$

Hierbij wordt gesommeerd over alle mogelijke karakteristieke lijnen van alle in het preparaat aanwezige elementen, en geïntegreerd over het spectrum van invallende Röntgenstralen.

§2.7 Kalium-Jodide

Ter illustratie wordt de Shermanvergelijking toegepast op een preparaat van puur Kalium-Jodide. Daarbij worden beschouwd de spectraallijnen K-K α , I-K α , I-L α en I-L β . Het preparaat wordt monochromatisch aangestraald met fotonen van golflengte $\lambda_0 = 0.35 \text{ \AA}$. Tabel III bevat enige gegevens voor de berekening. Voor φ en ψ worden de waarden 90 graden verondersteld. De foto-electrische absorptiecoëfficiënt wordt gelijk verondersteld aan de massa-absorptiecoëfficiënt:

	K-K α	I-L α	I-L β	I-K α	λ_0	
λ	3.74	3.15	2.94	0.43	0.35	\AA
ω	.14	.073	.073	.88		Röntgenfl.opbrengst
j	10.08	3.01	1.40	5.86		jumpratio
$\mu(\lambda)$	171	1055	865	3.41	1.88	voor Kalium
$\mu(\lambda)$	602	390	327	9.08	32	voor Jodium
$\mu(\lambda)$	494	556	462	7.66	24	voor KI

Tabel III Enige gegevens voor de berekening van tabel IV:
golflengte, Röntgenfluorescentie-opbrengst, jumpratio.
Absorptiecoëfficiënten μ in cm^2/g .

Tabel IV geeft de opbrengst voor K-K α ten gevolge van verschillende processen, in willekeurige eenheden. De bijdrage van I-L α en I-L β door opvullen van een gat in de K-schil wordt door de meeste auteurs verwaarloosd.

primaair	:	104	
secundair veroorzaakt door:			
- I-K α	:	109	
- I-L α na gat in LIII door:			
- invallende straling	:	10.5	
- Coster-Kronig na gat in LII	:	1.0	
- Coster-Kronig na gat in LI	:	1.4	
- opvullen van gat in K	:	65	met K α -straling
		24	door Auger-proces
- I-L β na gat in LII door:			
- invallende straling	:	5.7	
- Coster-Kronig na gat in LI	:	.7	
- opvullen van gat in K	:	31	met K α -straling
		11.5	door Auger-proces

Totaal:	:	364	

Tabel IV Opbrengst K-K α in KI in willekeurige eenheden.
Secundaire fluorescentie veroorzaakt door I-K α is in
grootte gelijk aan de primaire fluorescentie.
Ook secundaire fluorescentie door I-L-straling na een gat
in de K-schil van Jodium telt [†]serk mee.

Hoofdstuk III Numeriek oplossen van de Shermanvergelijking.

Inleiding

Met behulp van de in het vorig hoofdstuk afgeleide Shermanvergelijking (2-25) kan de intensiteit van karakteristieke straling berekend worden als functie van de samenstelling van het preparaat. Vergelijken van intensiteiten met intensiteiten zoals berekend voor preparaten bestaande uit één element leidt tot definitie van het begrip schijnbare concentratie. Schijnbare concentraties kunnen worden gebruikt bij ijking van het detectiesysteem.

Quantitatieve analyse met Röntgenspectrometrie houdt in het bepalen van concentraties uit gemeten intensiteiten. Met selectieve absorptie en secundaire fluorescentie kan rekening worden gehouden met behulp van mathematische correctieprocedures (alfa-coëfficiëntenmethoden). Hierbij wordt gebruik gemaakt van Taylor-reeksbenaderingen van de Shermanvergelijking. Deze zijn slechts geldig in een bepaald concentratiegebied. Voor "Wide-Range" analyse moet de Shermanvergelijking opgelost worden. Dit kan geschieden met een iteratieve methode.

53.1 De Schijnbare Concentratie

Uit de Shermanvergelijking (2-25) blijkt dat de intensiteit van karakteristieke straling afhankelijk is van de samenstelling van het preparaat, het Röntgenbuisspectrum, en geometrische factoren. Bij het meten van intensiteiten is ook de gevoeligheid van het detectiesysteem van belang.

Door ijking van het meetsysteem kan de gevoeligheid voor het detectiesysteem, met inbegrip van geometrische parameters, bepaald worden. Hiertoe dient men te beschikken over een serie bij voorkeur geometrisch gelijke meetstandaarden. Uit de gemeten telsnelheden kan men met behulp van de uit de Shermanvergelijking berekende verwachte intensiteiten de gevoeligheid van het detectiesysteem bepalen voor de verschillende karakteristieke golflengten.

Per spectraallijn is in principe meting van twee verschillende standaarden voldoende om voor die golflengte de gevoeligheid van het meetsysteem en de intensiteit van de achtergrondstraling te bepalen. Worden meer ijkmetingen verricht, dan kan met een kleinste kwadratenmethode een nauwkeuriger schatting van de gevoeligheid verkregen worden.

De zo gedefinieerde gevoeligheid wordt beschreven in termen van telsnelheid en intensiteit en heeft in het algemeen de volgende lineaire vorm:

$$\begin{aligned} R_x &= S_x I_x + B_x \\ I_x &= F_x (C_1 \dots C_n) \end{aligned} \quad (3-1)$$

waarin: R_x : telsnelheid voor spectraallijn x
 S_x : Gevoeligheid voor lijn x (counts/fotons)
 I_x : theoretische intensiteit voor spectraallijn x
 B_x : Intensiteit achtergrondstraling
 F_x : Shermanvergelijking voor spectraallijn x

Het beschrijven van de gevoeligheid in termen van telsnelheid als functie van de concentratie is wegens het optreden van interactie-effecten niet zinvol. Om toch tot een dergelijke beschrijving te kunnen komen, wordt eerst de genormeerde intensiteit gedefinieerd als:

Genormeerde intensiteit: de intensiteit van karakteristieke straling van een element in een preparaat, gedeeld door de intensiteit zoals deze uit een puur uit dat element bestaand (geometrisch gelijk) preparaat verkregen wordt.

Voor genormeerde intensiteit is ook wel de naam *schijnbare concentratie* in gebruik. De schijnbare concentratie van een element in een preparaat wordt gegeven door de concentratie die dat element in een fictief preparaat, waar geen selectieve absorptie en secundaire fluorescentie optreedt, moet hebben om dezelfde intensiteit aan karakteristieke straling te verkrijgen. De eis dat geen selectieve absorptie mag optreden houdt in, dat de absorptiecoëfficiënt van de rest van het preparaat gelijk moet zijn aan de absorptiecoëfficiënt van het betreffende element.

De schijnbare concentratie van een element in een preparaat kan verschillend zijn voor verschillende karakteristieke lijnen van dat element. Ook kan bij aanwezigheid van een tweede element dat sterk fluorescerend werkt de schijnbare concentratie groter dan één zijn.

De genormeerde intensiteit van een spectraallijn kan berekend worden met de "genormeerde" Shermanvergelijking:

$$f_x (C_1 \dots C_x \dots C_n) = F_x (C_1 \dots C_x \dots C_n) / F_x (0 \dots 1 \dots 0) \quad (3-2)$$

met: F_x : Shermanvergelijking volgens (2-25)
 f_x : genormeerde Shermanvergelijking

Voor de telsnelheid R als functie van de schijnbare concentratie A geldt het lineair verband:

$$\begin{aligned} R_x &= s_x A_x + B_x \\ A_x &= f_x(C_1..C_n) \end{aligned} \quad (3-3)$$

met R_x : telsnelheid spectraallijn x
 s_x : Gevoeligheid voor lijn x (counts/%)
 A_x : Schijnbare concentratie spectraallijn x
 B_x : Achtergrond spectraallijn x

Op beide manieren wordt de relatie tussen concentraties C_i en telsnelheden R_i beschreven door een fysisch verband $A_x = f_x(C_1..C_n)$ en een totale detectiegevoeligheid $R_x = s A_x + B_x$. De detectiegevoeligheid is daarmee niet afhankelijk van de samenstelling van het preparaat.

Zoals uit (3-2) blijkt wordt de uitdrukking f voor de schijnbare concentratie A verkregen uit de Shermanvergelijking F door normering. De normeringsfactor moet voor iedere spectraallijn afzonderlijk berekend worden. Voor de normeringsfactor is te schrijven:

$$F_x(0..1..0) = \left\{ \Delta A \frac{\Delta Q}{4\pi} \frac{1}{\sin\varphi} \right\} \int_A \frac{i_0(\lambda) Q_x(\lambda)}{\frac{m_x(\lambda)}{\sin\varphi} + \frac{m_x(\lambda_x)}{\sin\varphi}} d\lambda \quad (3-4)$$

Hierbij wordt om praktische redenen secundaire fluorescentie van eigen hoger energetisch karakteristieke straling niet in rekening gebracht. De geometrische term tussen de accolades wordt na de normering in de Shermanvergelijking geëlimineerd, evenals een eventuele evenredigheidsfactor in de term voor het buisspectrum.

§3.2 Het Analyseprobleem

In deze paragraaf wordt een formulering van het analyseprobleem gegeven.

Zij gegeven een systeem van m componenten. De samenstelling van dit systeem wordt beschreven door een componentconcentratievector c, met als kentallen de gewichtsfracties van de betreffende componenten. Een component kan een (scheikundig) element zijn, maar ook een verbinding van elementen. Omdat de Shermanvergelijking is gebaseerd op concentraties en fysische eigenschappen van elementen, moeten voor de berekening de componenten gesplitst worden in samenstellende elementen.

Zij n elementen aanwezig in het systeem. De concentraties van de elementen worden gegeven door de elementconcentratievector C . Het verband tussen C en c wordt lineair verondersteld:

$$C = w c \quad (3-5)$$

Hierin kan de afbeelding w voorgesteld worden door een $n \times m$ gewichtsfractiematrix w . w_{ij} geeft de gewichtsfractie van het element i in component j . In het algemeen is deze matrix ijl. Om analyse mogelijk te maken, moet er een inverse afbeelding W bestaan waarvoor geldt:

$$c = W C \quad (3-6)$$

De genormeerde Shermanvergelijking in vectorvorm geeft voor k spectraallijnen k genormeerde intensiteiten (schijnbare concentraties) A_j als functie van de elementconcentraties C_i :

$$A = f(C) \quad (3-7)$$

Bij meting van intensiteiten verkrijgt men k telsnelheden R_i , die volgens een $k \times k$ diagonaalmatrix S (de gevoeligheidsmatrix) en een achtergrondvector B van A afhangen:

$$R = S A + B \quad (3-8)$$

Ijken van het detectiesysteem houdt in het bepalen van de gevoeligheidsmatrix en de achtergrondvector door meting aan een serie ijkpreparaten, waarvoor de schijnbare concentraties zijn bepaald met de Shermanvergelijking.

Quantitatieve analyse is mogelijk door bepalen van schijnbare concentraties uit telsnelheden, bepalen van elementconcentraties door oplossen van de genormeerde Shermanvergelijking in vectorvorm, in combinatie met de bepaling van componentconcentraties met behulp van de gewichtsfractiematrix.

Opmerkingen

De som van de concentraties van alle in het systeem aanwezige elementen is per definitie 100%. Dit houdt in dat er slechts $n-1$ onafhankelijke concentraties zijn. In de Shermanvergelijking, zoals afgeleid voor oneindig dikke preparaten, uit zich dit verlies van één vrijheidsgraad in het feit dat alleen verhoudingen van concentraties van belang zijn:

$$F_x(C) = F_x(\alpha C) \quad \alpha \text{ reëel} \quad (3-9)$$

Voor het bepalen van de concentraties zijn derhalve slechts n-1 metingen nodig. Als n-de vergelijking kan daarbij worden genomen:

$$\sum_i C_i = 100\% \quad (3-10)$$

Randvoorwaarden

Vaak komt het voor dat het preparaat elementen bevat die niet rechtstreeks gemeten (kunnen) worden. Van zo'n element moet de concentratie of gegeven zijn, of gerelateerd kunnen worden aan concentraties van wel te meten elementen.

Bij het toevoegen van flux, een bindmiddel of oplosmiddel van doorgaans lage gemiddelde Z, is de concentratie bekend. Voorbeelden van bind- en oplosmiddelen zijn: H₂O, Li₂B₄O₇.

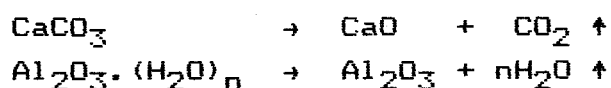
Wanneer zich in het preparaat oxiden bevinden, is de concentratie van zuurstof gerelateerd aan de concentraties van de overige elementen volgens bekende (stoichiometrische) verhoudingen. Bepaling van de gehele elementconcentratievector geschiedt dan door de onvolledige vector te transformeren via (3-6) naar een vector voor componenten, en deze via (3-5) naar een volledige elementconcentratievector te transformeren:

$$C := w W C \quad (3-11)$$

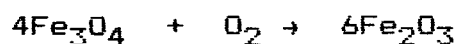
Bij het optreden van Ignition Loss of -Gain is de concentratie van betreffende elementen soms niet gerelateerd aan de overige concentraties.

Onder Ignition Loss (LOI) wordt verstaan het verschijnsel dat tijdens het voorbereidingsproces van het preparaat componenten kunnen verdwijnen (meestal ten gevolge van verwarming).

Voorbeelden van reacties hierbij zijn:



Bij Ignition Gain (GOI) wordt een component toegevoegd:



Voor de bepaling van de hoeveelheid LOI of GOI kan gebruik gemaakt worden van het feit dat de som der concentraties bepaald is [JON79]. Wel moeten alle overige componenten dan gemeten worden.

Het is vaak mogelijk om van één component meerdere spectraallijnen te meten. Uit het daarmee verkregen overbepaalde stelsel Shermanvergelijkingen kan door regressie een oplossing verkregen worden. Hier wordt in dit verslag geen aandacht aan besteed. Meestal is de meet- en/of rekennauwkeurigheid van een spectraallijn hoog ten opzichte van de andere karakteristieke lijnen van het element. In de praktijk meet men in het algemeen slechts één lijn per element.

§3.3 Mathematische Correctie Procedures

In deze paragraaf wordt ingegaan op mathematische correctieprocedures (alfa-coëfficiëntenmethoden) ter bepaling van matrixeffecten. Matrixeffecten worden beschreven met de Shermanvergelijking. In de praktijk wordt veel gebruik gemaakt van een Taylorreeksbenadering van de Shermanvergelijking, waaruit de concentraties opgelost kunnen worden. De benodigde rekentijd kan daarbij klein blijven. Het oplossen kan dan "on-line" geschieden. Een nadeel is dat een benadering slechts geldig is in een bepaald gebied.

De verschillende matrix-correctiemethoden onderscheiden zich door het gebruik van verschillende Taylorreeksbenaderingen. Allereerst worden besproken de formules van *Lachance-Trail* en de *Jongh-Norrish*. Daarna wordt een overzicht van verdere formules gegeven.

§3.3.1 Epsilons

De formules van *Lachance-Trail* [LAC66] en de *Jongh-Norrish* [JON76] zijn gebaseerd op het primaire deel van de Shermanvergelijking voor een monochromatisch buisspectrum, de hyperbolische formule (Appendix A):

$$A_x'(C) = \frac{C_x}{\sum_i v_{xi} C_i} \quad (3-12)$$

met:

- A_x' : schijnbare concentratie
- C_i : concentratie element i
- v : coëfficiënten volgens (A-3)

Rondom een werkpunt C_0 is hiervoor te schrijven:

$$A_x'(C) = \frac{e_x C_x}{1 + \sum_i \epsilon_{xi} \Delta C_i} \quad (3-13)$$

Hierin is:

$$\begin{aligned} \Delta C_i &= (C_i - C_{i0}) \\ e_x &= 1 / \sum_i v_{xi} C_{i0} \\ \epsilon_{xi} &= e_x v_{xi} \end{aligned}$$

De volledige Shermanvergelijking f is te benaderen met een uitdrukking van de vorm (3-13). Dit is de beschouwen als een Taylorreeksontwikkeling van $C_x/f_x(C)$, waarbij tweede en hogere orde termen worden weggelaten. Daarmee geldt voor de coëfficiënten e_x en ϵ_{xi} :

$$\begin{aligned} e_x &= f_x(C_0) / C_{x0} \\ \epsilon_{xi} &= \frac{\partial}{\partial C_i} \left(\frac{e_x C_x}{f_x(C)} \right) \end{aligned} \quad (3-14)$$

De coëfficiënten ϵ_{xj} worden ook wel *epsilons* of *Basic Alphas* genoemd.

§3.3.2 Delta's

In plaats van in termen van elementconcentraties kan de epsilon-vergelijking (3-13) ook geformuleerd worden in termen van componentconcentraties. Hiertoe wordt $C = wc$ (3-5) gesubstitueerd:

$$A_x'(c) = \frac{e_x \sum_j w_{xj} c_j}{1 + \sum_{ij} \delta_{xi} w_{ij} \Delta c_j} \quad (3-15)$$

Hierin is: c : componentconcentratievector
 w : gewichtsfractie matrix

Dit is te schrijven als:

$$A_x'(c) = \frac{\sum_j d_{xj} c_j}{1 + \sum_j \delta_{xj} \Delta c_j} \quad (3-16)$$

Hierin is: $d_{xj} = e_x w_{xj}$
 $\delta_{xj} = \sum_i \epsilon_{xi} w_{ij}$

In de teller bevinden zich de concentraties van alle componenten die het element bevatten waarvan karakteristieke straling gemeten wordt. De noemer bevat concentraties van alle componenten die invloed hebben op de intensiteit van de betreffende karakteristieke straling.

De coëfficiënten δ_{xj} worden ook wel *delta's* genoemd.

§3.3.3 Beta's

In de deltavergelijking (3-16) kan één van de concentraties geëlimineerd worden door toepassing van de randvoorwaarde:

$$\sum_i c_i = 1 \quad \text{of} \quad \sum_i \Delta c_i = 0 \quad (3-17)$$

Dat dit noodzakelijk is volgt uit de argumenten ten aanzien van de oplosbaarheid van het stelsel (§3.2). Verder bevat de delta-vergelijking niet alleen verhoudingen van concentraties, en voldoet daarmee niet aan eigenschap (3-9) van de Shermanvergelijking. Er zal blijken dat dit bij niet elimineren tot oneindig grote waarden van de in de volgende paragraaf te bespreken alfa-coëfficiënten kan leiden.

Eliminatie van de concentratie van component e in de noemer leidt tot:

$$A_x'(c) = \frac{\sum_j b_{xj} c_j}{1 + \sum_j \beta_{xj} \Delta c_j} \quad (3-18)$$

met $b_{xj} = d_{xj}$
 $\beta_{xj} = \delta_{xj} - \delta_{xe}$, zodat $\beta_{xe} = 0$

Lachance-Trail [LAC66] kiezen $e=x$, en elimineren daarmee voor iedere spectraallijn de concentratie van de gemeten component in de noemer. *De Jongh-Norrish* [JON79] kiezen $e=\text{constant}$ en elimineren daarmee de concentratie van dezelfde component in de noemer voor iedere spectraallijn. Voor deze component wordt meestal de component met de grootste concentratie genomen. Ook kan een niet te meten component met onbekende concentratie geëlimineerd worden, met name bij het optreden van Ignition Loss of -Gain.

De coëfficiënten β_{xj} worden ook wel *beta's* genoemd.

§3.3.4 Alfa's

Door de beta-vergelijking (3-18) uit te drukken in concentraties in plaats van afwijkingen van concentraties ten opzichte van een werkpunt wordt (3-19) verkregen door substitutie van $\Delta c_i = c_i - c_{i0}$:

$$A_x'(c) = \frac{\sum_j a_{xj} c_j}{1 + \sum_j \alpha_{xj} c_j} \quad (3-19)$$

hierin is:

$$\begin{aligned} a_{xj} &= b_{xj} / N \\ \alpha_{xj} &= \beta_{xj} / N \\ N &= 1 - \sum_j \beta_{xj} c_{j0} \end{aligned}$$

De coëfficiënten α_{xj} worden ook wel *alfa's* genoemd. Wanneer in §3.3.2 geen der componentconcentraties geëlimineerd is, kan de term N klein worden, hetgeen zeer grote alfa's veroorzaakt.

Nawoord

De beschreven mathematische correctieprocedures worden ook wel alfa-correctiemethoden genoemd. Zij worden veelvuldig toegepast, omdat de alfa's ook empirisch te bepalen zijn. Dit vergt echter wel een groot aantal ijkstandaarden. Sommigen [COS77] gebruiken combinaties van empirische en berekende alfa-coëfficiënten. Het berekenen van alfa's kan "off-line" geschieden. Het oplossen van de benaderende vergelijkingen (3-19) kan dan "on-line" op een minicomputer plaatsvinden.

In het algemeen wordt het onderscheid tussen componenten en elementen niet of stilzwijgend gemaakt. Daarmee vervalt de sommatie in de teller. De evenredigheidsfactor a_x wordt 1 verondersteld, oftewel opgenomen in de gevoeligheid van het detectiesysteem. Hieruit volgen de formules van:

Lachance-Trail [LAC66] (eliminatie van C_x in noemer):

$$C_x = A_x' (1 + \sum_i \alpha_{xi} C_i), \quad \alpha_{xx} = 0 \quad (3-20)$$

de Jongh-Norrish [JON79] (eliminatie van C_e in noemer):

$$C_x = A_x (1 + \sum_i \alpha_{xi} C_i), \quad \alpha_{xe} = 0 \quad (3-21)$$

Andere auteurs nemen meer termen mee in de Taylorreeksontwikkeling. We noemen twee mogelijkheden:

$$C_x = A_x (1 + \sum_i \alpha_{xi} C_i + \sum_i \beta_{xi} C_i^2), \quad \alpha_{xe} = 0 \quad (3-22)$$

$$C_x = A_x (1 + \sum_i \alpha_{xi} C_i + \sum_i \beta_x C_i^2), \quad \alpha_{xx} = 0 \quad (3-23)$$

Vergelijking (3-23) onderscheid zich door een constante kwadratische coëfficiënt en wordt gehanteerd door "Criss [CRIB01]. Voor verdere modellen die bijvoorbeeld ook kruistermen $C_i C_j$ kunnen bevatten, wordt verwezen naar het overzicht in [JEN76].

53.5 Iteratieve Methoden

In deze paragraaf worden iteratieve methoden besproken ter oplossing van de Shermanvergelijking in vectorvorm.

$$A = f(C) \quad (3-24)$$

waarin: C = concentratievector
 f = Shermanvergelijking (genormeerd)
 A = schijnbare concentratievector

Gebruik van een iteratieve methode vergt een beginschatting voor de concentratievector C . Hiervoor kan de gemeten schijnbare concentratievector A genomen worden.

Bij de *gradiëntmethode* wordt in de $(k+1)$ e slag de volgende schatting van de concentratievector C_{k+1} bepaald met behulp van de functiewaarde $f(C_k)$ en de functionaalmatrix $\nabla f(C_k)$ voor de gegeven schatting C_k . De functionaalmatrix bevat alle afgeleiden van f in alle richtingen van C . Aan de hand van een lineaire benadering van f rondom C_k kan C_{k+1} bepaald worden uit:

$$f(C_k) + \nabla f(C_k) (C_{k+1} - C_k) = A \quad (3-25)$$

Een eveneens eerste orde benadering van $f(C)$ die over een groter gebied geldig is wordt volgens (3-13) voor element x gegeven door:

$$f_x(C) \approx \frac{C_x}{1 + \sum_i \epsilon_{xi} \Delta C_i} \quad \text{met } \Delta C = C - C_k \quad (3-26)$$

De coëfficiënten ϵ_{xi} zijn hierin te vergelijken met de coëfficiënten van een functionaalmatrix volgens (3-14), en moeten voor iedere slag opnieuw berekend worden. Dit impliceert bij n concentraties het $(n+1)$ maal uitrekenen van de totale Shermanintegraal voor iedere slag ter berekening van de functiewaarde en de numerieke afgeleiden.

Een compromis tussen convergentiesnelheid en rekensnelheid kan verkregen worden met de vaste-richting methode. De coëfficiënten ϵ_{xi} worden dan eenmalig berekend. Bij iedere slag behoeft de Shermanintegraal dan maar eenmaal berekend te worden.

Worden de coëfficiënten ϵ_{xi} van te voren berekend voor een over een serie preparaten gemiddelde concentratievector, en wordt slechts één iteratie-slag uitgevoerd, dan is de in de vorige paragraaf beschreven alfa-correctiemethode verkregen.

Nadeel van de vaste richting methode is, dat bij een beginschatting van C die ver van de uiteindelijke waarde ligt, een richting verkregen kan worden die tot een slechte convergentie aanleiding kan geven.

Voor een eenvoudigere benadering voor f , waaruit C voor gegeven A opgelost kan worden, beschouwen we eerst een binair systeem dat monochromatisch wordt aangestraald, en waarin secundaire fluorescentie-effecten verwaarloosd worden. Voor de schijnbare concentratie geldt dan volgens de *hyperbolische formule* (A-3):

$$A = \frac{M C}{M C + M' C'} \quad (3-27)$$

waarin M gedefinieerd is in (A-1). De accenten slaan op de tweede component. Na eliminatie van C' kan (3-27) als benadering voor $f(C)$ dienen via een slechts van component x afhankende parameter η_x :

$$f_x(C) \approx \frac{\eta_x C_x}{1 + (\eta_x - 1) C_x} \quad (3-28)$$

Voor kleine concentraties geeft η_x de verhouding tussen f_x en C_x aan. De iteratieprocedure gaat nu als volgt:

- gegeven een beginschatting C en een meting A
- bereken $f(C)$
- bepaal voor iedere spectraallijn x de coëfficiënt η_x met behulp van:

$$\eta_x = \frac{f_x (1 - C_x)}{C_x (1 - f_x)} \quad (3-29)$$

- bepaal nu een nieuwe schatting C' uit:

$$C_x' = \frac{A_x}{A_x + (1 - A_x)\eta_x} \quad (3-30)$$

Per slag is één berekening van de Shermanvergelijking nodig. In de praktijk blijkt deze methode snel te convergeren (zie 65.2). In verband met de overbepaaldheid van het stelsel vergelijkingen moet één vergelijking vervangen worden door:

$$\sum_i C_i = 1$$

De geëlimineerde vergelijking kan wel gebruikt worden om een maat voor de nauwkeurigheid te verkrijgen.

Hoofdstuk IV Het computerprogramma PHALFA

Inleiding

In dit hoofdstuk wordt een beschrijving gegeven van het computerprogramma PHALFA. Met dit programma kunnen selectieve absorptie- en secundaire fluorescentie-effecten in preparaten in rekening gebracht worden met de Shermanvergelijking. Er kunnen alfa-coëfficiënten berekend worden ter gebruik in de *Lachance-Trail* of de *Jongh-Norrish* benaderingen. Ook kan, om concentraties uit gemeten intensiteiten te bepalen, de *Shermanvergelijking* opgelost worden.

Eerst wordt een overzicht gegeven van bestaande programmatuur op dit gebied. Hierin worden de programma's NRLXRF, XRF11 en ALPHAS besproken. Het programma NRLXRF is volledig vrijgegeven voor algemeen gebruik. Een versie daarvan, geschikt voor minicomputer, het programma XRF11, is commercieel verkrijgbaar. Voorloper van PHALFA is het programma ALPHAS.

Vervolgens wordt ingegaan op doelstelling, functie en werking van het programma PHALFA. Aandacht wordt daarbij besteed aan de numerieke integratie en differentiatie, de iteratiemethode, en ook aan de gebruikersvriendelijkheid van het programma.

PHALFA maakt gebruik van een aantal fysische grootheden, zoals golflengten van spectraallijnen en absorptiekanten, absorptiecoëfficiënten en Röntgenfluorescentie-opbrengsten. In de literatuur zijn hier zeer veel waarden voor te vinden met verschillende nauwkeurigheden. Getracht is een consistente set van waarden op te stellen.

Ook voor de intensiteit van buisspectra zijn in de literatuur gegevens te vinden. Voor PHALFA zijn deze aangevuld met metingen.

54.1 Bestaande Programmatuur

54.1.1 NRLXRF

Het programma NRLXRF is ontwikkeld door *J.W.Criss* op het *Naval Research Laboratory* te *Washington DC*. Het is geschreven in FORTRAN IV voor verwerking op een PDP-10. Het programma is zowel geschikt voor interactief gebruik als voor "off-line" (BATCH) verwerking. Het programma is te groot voor verwerking op een minicomputer. De sourcecode van NRLXRF is vrijgegeven en wordt verspreid door COSMIC [COS77].

NRLXRF berekent theoretische intensiteiten gebruikmakend van de formules van Gillam en Heal [GIL52] voor primaire en secundaire fluorescentie, formules van Compton [COM29] als correctie voor niet oneindig dikke preparaten, en formules van Criss als correctie voor inhomogeniteiten in preparaten. De bij het programma behorende datafile bevat fundamentele parameters, waaronder spectraallijn- en absorptiekant-golflengten van Bearden en Burr [BEA67], polynomen voor absorptiecoëfficiënten van Mc.Master et al. [MAS69], en jumpratio's. Röntgenfluorescentieopbrengsten worden intern berekend met formules van Bambynek et al. [BAM72]. De datafiles met Röntgenbuisspectra bevatten metingen en berekeningen van Gilfrich en Birks [GIL68] en Brown et al. [BR075]. Ook kunnen Röntgenbuisspectra berekend worden (zie [COS77]).

Het programma NRLXRF rekt voor maximaal 30 spectraallijnen de intensiteiten voor preparaten van maximaal 20 componenten of 20 elementen. Intern kunnen tot maximaal 50 spectraallijnen gebruikt worden voor de bepaling van secundaire fluorescentie effecten. Per element zijn getabelleerd de spectraallijnen $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha_1$, $L\beta_1$, $L\beta_2$ en $M\alpha$, waarbij ook fluorescentie van andere spectraallijnen in rekening is gebracht. Integratie over het golflengtespectrum geschiedt in maximaal 80 stappen, en wordt uitgevoerd met een combinatie van de trapezium- en de Simpson regel.

Bij de berekening van concentraties uit intensiteiten maakt NRLXRF gebruik van een gewogen gemiddelde van empirische en berekende alfacoëfficiënten ter correctie op matrixeffecten, aangevuld met een iteratieve procedure ter controlering van de resultaten.

54.1.2 XRF11

Het softwarepakket XRF11 is een door Criss voor verwerking op een minicomputer aangepaste versie van NRLXRF [CRI80]. Het bestaat uit een programma XRF11A voor de initialisatie en een programma XRF11B voor de analyse van metingen. Het software pakket XRF11 wordt commercieel gedistribueerd door Criss Software Inc..

XRF11A maakt gebruik van dezelfde fysische formules en dezelfde datafile met fysische parameters als NRLXRF. Theoretische intensiteiten en alfafactoren kunnen als bij NRLXRF worden berekend voor preparaten van maximaal 20 componenten of 20 elementen. In XRF11A worden alfacoëfficiënten berekend voor de in 53.4 besproken benadering (3-23).

XRF11B gebruikt de door XRF11A berekende gegevens om concentraties uit intensiteiten te bepalen. Een eerste schatting wordt hierbij gemaakt via de alfa-coëfficiënten. Voor de schatting worden de theoretische intensiteiten berekend en vergeleken met de meting, waaruit eventueel een volgende schatting kan volgen. De resultaten kunnen gecorrigeerd worden met behulp van ijkmetingen aan multi-elementstandaarden.

XRF11 is geschikt voor interactief gebruik. De mogelijkheden tot het wijzigen van ingevoerde gegevens zijn echter beperkt.

§4.1.3 ALPHAS

Het programma ALPHAS is geschreven door *de Jongh* op het *Philips S&I Applicatie Laboratorium voor Röntgenspectrometrie* [JON76]. ALPHAS is in PL/1 geschreven en later geconverteerd naar FORTRAN IV. Het kan verwerkt worden op een IBM 360/75. Het programma berekent alfacoefficienten voor de *de Jongh-Norrish* benadering (3-21) voor een preparaat van maximaal 60 elementen en voor maximaal 30 spectraallijnen. Het is alleen geschikt voor off-line verwerking (BATCH), waarbij de gegevens voor een berekening uit een invoer file gehaald worden.

ALPHAS maakt gebruik van de formules gegeven door Shiraiwa en Fujino [SHI66] voor de berekening van primaire en secundaire fluorescentie. Bijbehorende datafiles bevatten waarden voor golflengten en polynomen voor absorptiecoëfficiënten.

Röntgenfluorescentie-opbrengsten volgen uit een polynoombenadering als functie van Z . Jumpratio's zijn constant verondersteld. Buisspectra zijn geconstrueerd uit metingen en zijn beschikbaar in tabelvorm in een datafile. De integraal over het golflengtespectrum wordt berekend met een rechthoekregel met vaste stapgrootte.

Met de door ALPHAS berekende alfa-coëfficiënten kunnen op een laboratoriumcomputer of op een aan een spectrometer gekoppelde minicomputer concentraties uit gemeten intensiteiten berekend worden.

§4.2 PHALFA

In samenwerking met Philips S&I te Almelo is naar voorbeeld van ALPHAS het programma PHALFA ontwikkeld, dat geschreven is in FORTRAN IV en geschikt is voor verwerking op een minicomputer uit de PDP-11 serie. PHALFA draait onder het Operating Systeem RT-11.

Het programma PHALFA berekent theoretische intensiteiten volgens de formule van Shiraiwa en Fujino (2-25) in de vorm van schijnbare concentraties als gedefinieerd in §3.1. Verder kunnen alfa-coëfficiënten als gedefinieerd voor de *de Jongh-Norrish* benadering (3-21) berekend worden door numerieke differentiatie volgens (3-14) en conversie volgens §3.3. Een aanzet is gemaakt om met PHALFA concentraties uit intensiteiten te bepalen met alfa-coëfficiënten of via een iteratieve procedure.

PHALFA maakt gebruik van gegevens uit een in §4.3 te beschrijven data-tabel, waarin onder andere golflengten van spectraallijnen en absorptiekanten, en polynomen voor totale en foto-electrische absorptiecoëfficiënten.

§4.2.1 Programmeeromgeving

PHALFA is geprogrammeerd in DEC standaard FORTRAN. Er is geen gebruik gemaakt van specifieke RT-11 faciliteiten, om implementatie onder een ander operating systeem, zoals RSX-11M, te vergemakkelijken.

De grootte van het programma maakte het noodzakelijk een overlay aan te brengen, waardoor slechts een gedeelte van het programma tegelijk in het geheugen aanwezig behoeft te zijn. Het programma heeft een dynamische grootte van minder dan 22 kwoord. Als achtergrondgeheugen voldoet een tweetal single density floppy disks. In het achtergrondgeheugen bevinden zich de datafiles. Om geheugenruimte te besparen liggen ook twee (virtuele) arrays in het achtergrondgeheugen. In vergelijk met ALPHAS is het maximaal aantal elementen teruggebracht van 60 op 30, en het maximaal aantal spectraallijnen van 30 op 20. De berekening van alfa-coëfficiënten voor meer spectraallijnen is mogelijk door de berekening in delen uit te voeren.

§4.2.2 Invoer en Uitvoer

Voor invoer, uitvoer en besturing van het programma PHALFA is gebruik gemaakt van het subroutine pakket PMS [OMMB1]. PMS maakt een actieve vorm van taakbesturing mogelijk. Door het geven van commando's bepaalt de gebruiker welke taak uitgevoerd moet worden. De gebruiker is daarbij niet gebonden aan de volgorde van vragenlijsten. Een actie kan in een commandoregel volledig gespecificeerd worden. Het programma stelt vragen als er informatie ontbreekt, of geeft melding bij foutieve invoer.

Er is de mogelijkheid commando's in een driverfile of indirect commandfile op te slaan. Het programma kan daardoor zonder tussenkomst van de gebruiker een aantal berekeningen uitvoeren (BATCH).

Ter instructie van de gebruiker is voorzien in een HELP commando. Via trefwoorden kan een gedeelte van een HELP tekstfile getoond worden, waarin informatie over de bediening van het programma is opgenomen.

Invoer voor het programma is onder andere de samenstelling van het preparaat en de spectraallijnen waarvoor de berekening uitgevoerd moet worden. De samenstelling van het preparaat wordt ingevoerd in percentages en de chemische formules van componenten (bijvoorbeeld H₂O 35% voor 35% water). Met behulp van een atoomgewichtentabel worden deze componenten door het programma gesplitst in afzonderlijke elementen. Spectraallijnen kunnen worden ingevoerd in spectraalnotatie (bijvoorbeeld NA KA voor de Natrium K α -lijn). Er bestaat de mogelijkheid om zowel de lijst van componenten als de lijst van spectraallijnen te wijzigen (editen).

Waarden voor fundamentele parameters worden uit een datatabel gehaald en behoeven dus niet ingevoerd te worden.

Numerieke en geometrische parameters hebben een default-waarde. Hun waarde kan getoond en/of veranderd worden door middel van commando's.

Uitvoer van tabellen, lijsten en resultaten, en informatie uit de HELP file verschijnt op de aangesloten terminal. Vrijwel alle uitvoer van het programma, met uitzondering van foutmeldingen en dergelijke, kan ook naar een printer gestuurd worden met behulp van een speciale optie.

§4.2.3 Berekening

Voor de berekening van de intensiteit van karakteristieke straling van een bepaald element als functie van de samenstelling van het preparaat wordt gebruik gemaakt van de vergelijking (2-25). Deze bevat een integraal over het golflengtespectrum λ . De ondergrens hiervan wordt bepaald door de kleinste golflengte aanwezig in het buisspectrum. Als bovengrens van de integraal geldt de golflengte van de betreffende absorptiekant.

Bij het numerieke integreren is een variabele-stapmethode noodzakelijk. De integrand bevat namelijk massa-absorptiecoëfficiënten, die discontinu veranderen als functie van de golflengte. De integratie-intervallen worden zo gekozen, dat alle van belang zijnde absorptiekanten samenvallen met intervalgrenzen.

Ook het buisspectrum bevat discontinuïteiten in de vorm van absorptiekanten en ook in de vorm van karakteristieke buislijnen. Karakteristieke buislijnen kunnen beschouwd worden als δ -functies en worden in de numerieke integratie opgenomen door middel van intervallen klein ten opzichte van de overige intervallen. De numerieke integratie wordt uitgevoerd met behulp van een rechthoekregel met de functiewaarde in het midden van het interval. Toepassen van een Simpsonregel is bij het optreden van veel discontinuïteiten niet zinvol.

PHALFA berekent de intensiteiten van alle gespecificeerde spectraallijnen voor de opgegeven samenstelling van het preparaat. Voor de bepaling van schijnbare concentraties worden de intensiteiten ook bepaald voor preparaten bestaande uit een elementen.

Voor de bepaling van relevante absorptiekanten en de berekening van secundaire fluorescentie is een lijst nodig van alle spectraallijnen die inwendig in het preparaat op kunnen treden. Hiertoe wordt een selectie gemaakt van de in de datatabel aanwezige spectraallijnen. Lijnen die bij het gegeven buisspectrum niet kunnen fluoresceren en lijnen die geen secundaire fluorescentie bij de te meten elementen kunnen veroorzaken, worden niet in de selectie opgenomen.

54.2.4 Het Programmapakket

Het programmapakket PHALFA bestaat uit het programma PHALFA.SAV, data-files PHATOM.DAT en PHATOM.TAB, en een aantal buisspectrum-files, zoals RH50KV.TAB.

Voor de generatie van de ongeformatteerde datafile PHATOM.DAT uit de geformatteerde file PHATOM.TAB dient het programma PPATOM.SAV. De geformatteerde file PHATOM.TAB bevat de benodigde fundamentele parameters per element, en kan met een standaard tekst-Editor gewijzigd worden, of gegenereerd worden uit afzonderlijke files met fysische grootheden. Dit maakt het mogelijk een gedeelte van de data-set door andere waarden te vervangen. Dit is met name van belang wanneer nauwkeurigere waarden beschikbaar worden in de toekomst.

De sourcecode van het programma PHALFA, van commentaar voorzien, verschijnt in een apart rapport. Daarbij gevoegd zijn stroomdiagrammen voor het programma tezamen met uiteenzettingen over gebruikte programmeerstandaarden en nomenclatuur, betekenissen van globale (COMMON) variabelen en arrays, en toegepaste datastructuren. Een listing van de HELP-file en van de datatabelen is inbegrepen. Bij het geheel is een gedocumenteerde listing van het softwarepakket PMS en de sourcecode van het generatieprogramma PPATOM gevoegd.

§4.3 Data-Tabellen

De bij het programma PHALFA behorende datafile bevat waarden voor fundamentele parameters voor de elementen van atoomnummer $Z=1$ tot $Z=95$. In deze paragraaf worden eerst de golflengten van spectraallijnen en absorptiekanten besproken. Daarna wordt ingegaan op foto-electrische en totale absorptiecoëfficiënten en jumpratio's. Vervolgens worden behandeld de Röntgenfluorescentie opbrengsten, Coster-Kronig overgangswaarschijnlijkheden en relatieve intensiteiten.

§4.3.1 Spectraallijnen

In de datatabel bevinden zich gegevens over spectraallijnen. Deze gegevens worden geraadpleegd zowel voor spectraallijnen waarvan de intensiteit berekend moet worden, als voor interne spectraallijnen die secundaire fluorescentie kunnen veroorzaken.

Bij de keuze welke lijnen op te nemen in de tabel moet een compromis gemaakt worden tussen de nauwkeurigheid van de berekening van de secundaire fluorescentie-effecten en de daarvoor benodigde rekentijd en geheugenruimte. In tabel V staan de in PHALFA gebruikte combinaties van spectraallijnen. Gegeven worden spectraalnotaties; tussen haakjes staan de bijbehorende overgangen. Aangegeven is voor welke elementen de lijnen van belang zijn.

	Z
$K\alpha (K,L) = (K\alpha_1(K,L_{III}) + K\alpha_2(K,L_{II}))$	[11-56]
$K\beta (K,M,N) = (K\beta_1(K,M_{III}) + K\beta_3(K,M_{II})) +$ $+ (K\beta_2(K,N_{II,III}))$	[11-56]
$L\alpha (L_{III},M) = (L\alpha_1(L_{III},M_{IV}) + L\alpha_2(L_{III},M_{IV}))$	[41-92]
$L\beta (L_{II},M) = (L\beta_1(L_{II},M_{IV}))$	[41-92]
KL = $L\alpha, L\beta$ ontstaan uit $K\alpha$	[31-56]

Tabel V Nomenclatuur van spectraallijnen in PHALFA.

Tussen haakjes staan de bijbehorende overgangen.

Golflengten van spectraallijnen en absorptiekanten zijn ontleend aan Bearden [BEA67]. Voor de golflengten van samengestelde spectraallijnen worden gewogen gemiddelden genomen.

§4.3.2 Literatuur Absorptiecoëfficiënten

In grote mate bepalend voor de nauwkeurigheid van de berekening van de Shermanvergelijking (2-25) is de nauwkeurigheid waarmee foto-electrische en totale absorptiecoëfficiënten gegeven zijn. Omdat met name de verhouding van absorptiecoëfficiënten van belang is (vergelijk de hyperbolische formule (A-3), is het nodig te beschikken over een consistent stel waarden voor deze grootheden. Voor PHALFA moeten deze gegeven zijn voor het golflengtegebied van 12\AA tot 0.15\AA (1 keV tot 80 keV).

Tabellen voor absorptiecoëfficiënten worden onder meer gegeven door Storm en Israel [STO70], Mc.Master et al. [MAS69], en Veigele [VEI73].

De tabellen van Storm en Israel [STO70] bevatten totale en foto-electrische absorptiecoëfficiënten en verstrooiingscoëfficiënten voor atoomnummer $Z=1$ tot 100 in het energiegebied van 1 keV tot 100 MeV. Zowel verstrooiingscoëfficiënten als foto-electrische absorptiecoëfficiënten zijn berekend uit theoretische modellen. De nauwkeurigheid in het gebied van 1 keV tot 100 keV wordt door Storm en Israel op 10% geschat.

Mc.Master et al. [MAS69] tabelleren absorptiecoëfficiënten voor $Z=1$ tot 94 in het energiegebied van 1 keV tot 1 MeV, gebruikmakend van theoretische verstrooiingscoëfficiënten en gewogen gemiddelden van theoretische en experimenteel bepaalde foto-electrische absorptiecoëfficiënten. In [MAS69] worden tevens polynoombenaderingen voor de logaritme van de absorptiecoëfficiënt als functie van de logaritme van de energie gegeven. Voor energieën boven de K-absorptiekant is dit in de vorm van een derde graads polynoom gedaan, voor energien tussen de K- en L_{III} -absorptiekant in de vorm van een tweede graads polynoom, en voor energieën beneden de L_{III} -absorptiekant in de vorm van eerste graads polynomen.

Veigele [VEI73] tabelleert totale en foto-electrische absorptiecoëfficiënten en verstrooiingscoëfficiënten voor $Z=1$ tot 95 in het energiegebied van 0.1 keV tot 1 MeV. De verstrooiingscoëfficiënten volgen uit theoretische modellen. Theoretische foto-electrische absorptiecoëfficiënten worden gegeven voor het gebied van 0.1keV tot 1 a 10keV. Experimentele foto-electrische absorptiecoëfficiënten worden gegeven in het gebied van 1keV tot 1MeV.

Ter bepaling van de experimentele foto-electrische absorptiecoëfficiënten worden polynoombenaderingen voor de logaritme van de foto-electrische absorptiecoëfficiënt als functie van de logaritme van de energie gebruikt. Boven de K-absorptiekant is dit een derde graads polynoom, en tussen de absorptiekanten eerste graads polynomen.

De drie tabellen stemmen boven 10keV in het algemeen binnen 5% (hoogstens 9%) overeen. Van 1keV tot 10keV is de overeenstemming tussen de tabellen van Veigele en Storm en Israel binnen 5%. Mc.Master geeft daar 20% hogere waarden, wat volgens Veigele een gevolg is van het gehanteerde theoretische model. Gekozen is in PHALFA voor gebruik van absorptiecoëfficiënten en foto-electrische absorptiecoëfficiënten uit de tabellen van Veigele omwille van de consistentie, nauwkeurigheid en gehanteerde polynoombenaderingen.

§4.3.3 Foto-electrische Absorptiecoëfficiënt

De foto-electrische absorptiecoëfficiënt $t(\lambda)$ als functie van de golflengte λ is volgens (2-8) stuksgewijs te benaderen als een eerstegraads polynoom van $\ln t$ in $\ln \lambda$:

$$t(\lambda) = a_i \lambda^{b_i} \quad \text{voor } \lambda_{i-1} < \lambda < \lambda_i \quad (4-1)$$

en $i = K, L_I \dots L_{III}, M_I \dots M_V$

Hierin staat λ_i voor de golflengte van de i -absorptiekant. Met N-schil absorptiekanten behoeft geen rekening gehouden te worden, omdat deze buiten het gestelde energiegebied van 1keV tot 80keV vallen.

Omwille van de eenvoud van berekening wordt voor golflengten kleiner dan de K-schil absorptiekant ook een lineaire benadering van $\ln t$ als functie van $\ln \lambda$ verondersteld. Voor lichte elementen treden bij kleine golflengten hierdoor fouten op in de berekening van de foto-electrische absorptiecoëfficiënt. Deze zijn in het algemeen verwaarloosbaar omdat de waarden van de coëfficiënt daar laag is.

Voor de K-schil en de L_I , L_{II} en L_{III} subschillen worden de foto-electrische absorptiecoëfficiënten uit de totale foto-electrische absorptiecoëfficiënt bepaald met behulp van de in (2-10) gedefinieerde jumpratio's:

$$\begin{aligned}
 t_K(\lambda) &= (1 - 1/j_K) t(\lambda) & \lambda < \lambda_K & & (4-2) \\
 t_1(\lambda) &= (1 - 1/j_1) t(\lambda) & \lambda_K < \lambda < \lambda_1 & \\
 \text{enz.} & & &
 \end{aligned}$$

Zie ook de gestreepte lijn in fig 4.1

Invullen van (4-1) in (4-2) levert een benadering voor $t_i(\lambda)$ op, die voorbij de volgende absorptiekant geëxtrapoleerd kan worden:

$$\begin{aligned}
 t_i(\lambda) &= a_i' \lambda^{b_i} & \lambda < \lambda_i & \\
 &= 0 & \lambda > \lambda_i & & (4-3)
 \end{aligned}$$

met $a_i' = (1 - 1/j_i) a_i$

De extrapolatie wordt met gestippelde lijnen getoond in fig 4.1

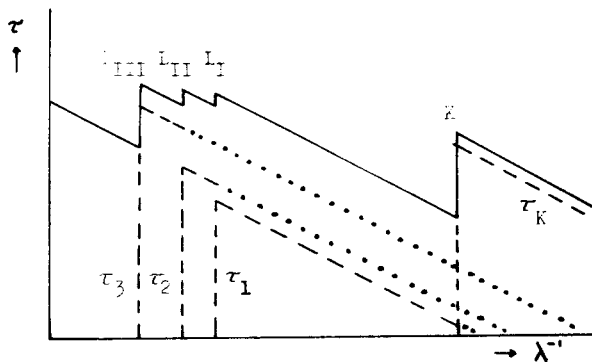


Fig.4.1 Foto-electrische Absorptiecoëfficiënt.

De getrokken lijn geeft de totale foto-electrische absorptiecoëfficiënt volgens (4-1). De gestreepte lijnen geven $t(\lambda)$ voor subschillen volgens (4-2). De gestippelde lijnen geven de extrapolatie volgens (4-3).

§4.3.4 Totale Absorptiecoëfficiënt

Voor golflengten groter dan de K-absorptiekant is de totale massa-absorptiecoëfficiënt in goede benadering gelijk aan de foto-electrische absorptiecoëfficiënt, en dus te benaderen door:

$$\begin{aligned}
 m(\lambda) &= a_i \lambda^{b_i} & \text{voor } \lambda_{i-1} < \lambda < \lambda_i & & (4-4) \\
 & & \text{en } i &= L_I \dots L_{III}, M_I \dots M_V &
 \end{aligned}$$

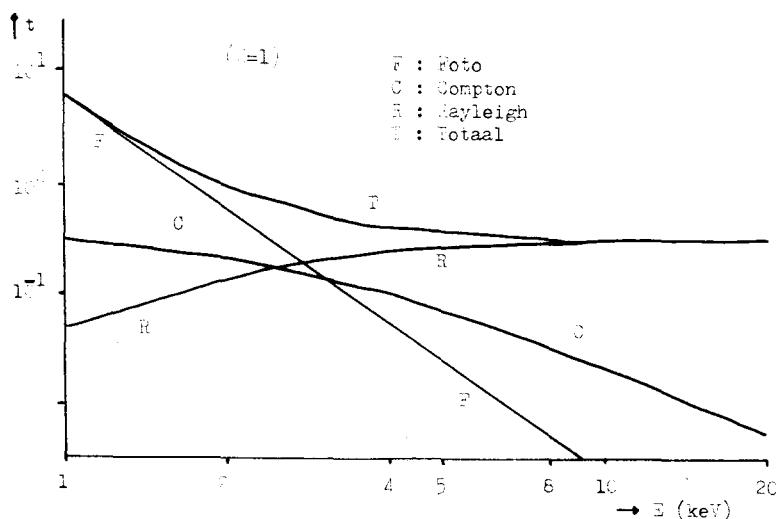


fig.4.2 Totale Absorptie Coëfficiënt voor waterstof, gesplitst in de foto-electrische absorptiecoëfficiënt en Compton- en Rayleigh-verstrooiingscoëfficiënten.

Voor golflengten kleiner dan de K-absorptiekant levert deze benadering niet voldoende nauwkeurigheid op voor lichte elementen ($Z < 30$).

Absorptie ten gevolge van Compton- en Rayleigh-verstrooiing dient in rekening gebracht te worden. Verder voldoet voor $Z < 10$ een lineaire benadering voor de logaritmen van de foto-electrische absorptiecoëfficiënt als functie van de logaritme van de golflengte niet.

Gekozen is voor de volgende benadering:

$$m(\lambda) = p_1 \lambda^{p_2 - p_3 \ln \lambda} + (p_4 + p_5 \ln \lambda), \quad \lambda < \lambda_K \quad (4-5)$$

Hierin is de linker term een tweedegraads benadering voor de foto-electrische absorptiecoëfficiënt, en de term tussen de accolades een benadering voor de totale verstrooiingscoëfficiënt. Met (4-5) is in het gestelde energiegebied van 1-80 keV de totale absorptiecoëfficiënt te benaderen met een nauwkeurigheid beter dan 5%.

§4.3.5 Produktie van Gatën

De bepaling van de totale productie aan karakteristieke straling $Q(\lambda)$ wordt beschreven door vergelijking (2-19). Waarden voor de Röntgenfluorescentieopbrengst w_i zijn ontleend aan Bambynek [BAM72], evenals waarden voor de Coster-Kronig overgangswaarschijnlijkheden f_{ij} . Waarden voor relatieve intensiteiten, zoals $K\alpha / (K\alpha + K\beta)$, zijn ontleend aan Salem et al. [SAL74].

Met behulp van benadering (4-3) voor de foto-electrische absorptiecoëfficiënten $t_i(\lambda)$ zijn nu de gatproductiefunctie's $g_i(\lambda)$ als beschreven in (2-18) te benaderen met:

$$\begin{aligned}
 g_K(\lambda) &= a_K' \lambda^{b_K} &= a_K'' \lambda^{b_K}, & \lambda < \lambda_K \\
 g_1(\lambda) &= a_1' \lambda^{b_1} &= a_1'' \lambda^{b_1}, & \lambda < \lambda_1 \\
 g_2(\lambda) &= (a_1' f_{12} + a_2') \lambda^{b_2} &= a_2'' \lambda^{b_2}, & \lambda < \lambda_2 \quad (4-6) \\
 g_3(\lambda) &= (a_1' (f_{13} + f_{12} f_{23}) + a_2' f_{23} + a_3') \lambda^{b_3} &= a_3'' \lambda^{b_3}, & \lambda < \lambda_3 \\
 g_{KL}(\lambda) &= a_K' \lambda^{b_K} (R_{K1} + R_{K2} + R_{K3}) &= a_{KL} \lambda^{b_K}, & \lambda < \lambda_K
 \end{aligned}$$

Bij de benadering van g_2 en g_3 is verondersteld dat de drie L-schil absorptiekanten samenvallen, en dat de machtscoëfficiënten b_1, b_2 en b_3 in de benaderingen voor t_1, t_2 en t_3 gelijk zijn.

Een aparte functie $g_{KL}(\lambda)$ wordt in (4-6) geïntroduceerd voor de productie van gaten in de L-schil ten gevolge van gaten in de K-schil. Deze is van belang voor middelzware elementen ($Z \approx 50$), waar zowel K- als L-straling kan optreden. Zie ook het in §2.7 behandelde voorbeeld van Kalium-Jodide.

Een eerste orde benadering voor $(R_{K1} + R_{K2} + R_{K3})$ wordt verkregen aan de hand van fig. 4.3. De drie L-subschillen worden daarin beschouwd als één L-schil (optelling van $L\alpha$ - en $L\beta$ -straling). Voor de K-schil Augeropbrengst a_K en de kans r_K' dat daarbij een gat in de L-schil ontstaat, is te schrijven:

$$\begin{aligned}
 a_K &\approx 1 - \omega_K & (\omega_K &\approx 0.85) & (4-7) \\
 r_K' &\approx 2 r_K & (r_K &\approx 0.8)
 \end{aligned}$$

Hierbij is de gatenverdeling na een Augerproces gelijk verondersteld aan de gatenverdeling na een fluorescentieproces. Bovendien is in rekening gebracht dat na een Augerproces twee gaten ontstaan.

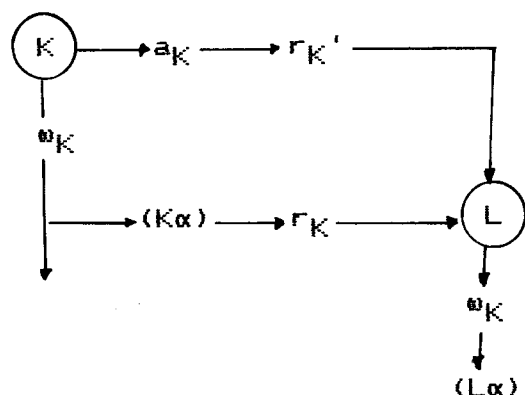


fig. 4.3 Vereenvoudigd model voor KL-straling

§4.3.6 Productiefactor

De productiefactor $Q_x(\lambda)$ voor de opbrengst aan karakteristieke straling van element x bij aanstralen met fotonen van golflengten λ , is nu te benaderen door:

$$Q_x(\lambda) = q_x \lambda^{p_x} \quad (4-8)$$

met

$q_x = a_K$	ω_K	r_{Ki}	voor K-lijnen
$= a_2$	ω_2		voor $L\beta$ lijnen
$= a_3$	ω_3		voor 1α lijnen
$= a_{KL}$	ω_{KL}		voor $L\alpha$ - $L\beta$ lijnen na gaten in K-schil

waarin:

a = polynoomcoëfficiënt gatproductiefunctie
 ω = Röntgenfluorescentieopbrengst
 r = relatieve intensiteit

Hiermee is een benadering voor de productiefactor voor secundaire fluorescentie Q (zie 2-25) op te stellen:

$$\begin{aligned} Q_y &= Q_y(\lambda) Q(\lambda_y) / Q_x(\lambda) \\ &= q_y \lambda_y^{p_y} * (\lambda/\lambda_y)^{(p_y-p_x)} \end{aligned} \quad (4-9)$$

De productiefactor Q is vrijwel onafhankelijk van de golflengte λ van de invallende straling en het secundair te fluoresceren element x . De factor rechts van het *-teken varieert van 0.8 tot 1.2. Hierom is de productiefactor $Q_y(\lambda)$ goed te benaderen met:

$$Q_y \approx q_y \lambda_y^{p_y} \quad (4-10.a)$$

$$Q_y \approx q_y \lambda_y^{p_y} (1 + (p_y-p_x) (\ln \lambda - \ln \lambda_y)) \quad (4-10.b)$$

Benadering (4-10.a) wordt gehanteerd in het programma ALPHAS. In het programma PHALFA wordt gebruik gemaakt van benadering (4.10.b).

Tabel VI geeft voor een aantal elementen voor de spectraallijn $K\alpha$, $K\beta$ en $L\beta$ de waarden van Q , volgens de van x en λ onafhankelijke benadering (4-9.a).

Z	K α	K β	L α	L β
10	230	2	--	--
20	200	20	--	--
30	140	15	--	--
40	70	10	55	25
50	40	6	65	30
60	25	2	70	35
70	14	2.5	70	35
80	8.5	1.6	65	30
90	4.6	1.0	55	20

Tabel VI Relatieve Secundaire Productie Factor (cm²/mg)

Hoofdstuk V Berekeningen en Metingen

In dit hoofdstuk worden een aantal berekeningen met het programma PHALFA uitgevoerd. Voor enkele binaire en een ternair systeem worden schijnbare concentraties berekend. De invloed van het buisspectrum op de berekening van schijnbare concentraties wordt besproken. Aan de hand van een aantal multi-elementsystemen wordt onderzoek verricht naar de convergentie van de in PHALFA geïmplementeerde iteratieve oplosmethode van de Shermanvergelijking. Met behulp van metingen aan staalstandaarden wordt een beeld verkregen van de algehele nauwkeurigheid van de berekeningen. De resultaten van het programma PHALFA worden vergeleken met resultaten van het Criss-programma XRF11A. Daarbij wordt ook ingegaan op de nauwkeurigheden van de gebruikte alfa-coëfficiënten methoden.

§5.1 Schijnbare Concentraties

De schijnbare concentratie van een element in een preparaat wordt, zoals beschreven in §3.1, gedefinieerd als de intensiteit van de karakteristieke straling van het element in dat preparaat, genormeerd op de intensiteit van karakteristieke straling zoals verkregen uit een preparaat dat alleen uit dat element bestaat.

Met de Shermanvergelijking (2-25) kan de schijnbare concentratie worden berekend als functie van de concentraties van de in het preparaat aanwezige elementen. De schijnbare concentratie kan daarbij gesplitst worden in een deel voor de bijdrage van primaire karakteristieke straling en een deel voor de bijdrage van secundaire karakteristieke straling. Het secundair gedeelte kan nog gesplitst worden in bijdragen ten gevolge van verschillende elementen.

§5.1.1 Binaire systemen

Bij binaire systemen kan de schijnbare concentratie van een component beschreven worden als functie van de werkelijke concentratie, omdat de concentratie van de tweede component geëlimineerd kan worden.

Voor een aantal binaire systemen wordt in tabel VII het primaire en secundaire deel van de met het programma PHALFA berekende schijnbare concentraties gegeven. De totale schijnbare concentratie wordt verkregen door optellen van beide termen.

De berekeningen zijn uitgevoerd voor een Rhodiumbuis bij 50 kilovolt. In fig. 5.1 t/m 5.4 zijn schijnbare concentraties van binaire systemen uitgezet tegen de werkelijke concentraties.

%	Pb-L α	Sn-L α	Cr-K α	Ni-K α	Cu-K α	Zn-K α
	in Sn	in Pb	in Ni	in Cr	in Zn	in Cu
0	0	0	0	0	0	0
20	24.9+0.7	8.9+0.2	19.8+7.1	8.9+0	20.5+1.5	22.0+0
40	46.9+0.9	20.6+0.4	38.3+9.0	20.4+0	40.0+1.7	60.9+0
60	66.5+0.8	36.7+0.6	57.0+8.2	36.2+0	59.9+1.4	62.8+0
80	84.1+0.5	60.5+0.7	77.1+5.1	59.5+0	79.4+0.8	81.8+0
100	100	100 +0.3	100	100	100	100

Tabel VII Schijnbare Concentraties voor Binaire Systemen.

Berekend met PHALFA voor een 50 kV Rhodiumbuis.

Gegeven zijn primair en secundair deel. Optellen

levert de totale schijnbare concentratie.

De schijnbare concentratie van de Sn-L α lijn bij 100% Sn is groter dan 100% wegens secundaire fluorescentie door de Sn-K α lijn.

In tabel VIII wordt het voorbeeld van Sn-L α in een Sn-Pb legering verder uitgewerkt. In kolom 1) zijn voor een aantal samenstellingen de berekende schijnbare concentraties gegeven. In kolom 2) worden de met een *Lachance-Trail* benadering verkregen schijnbare concentraties gegeven, gebruik makend van een alfacoëfficiënt zoals vermeld. Deze alfa-coëfficiënt is bepaald voor 50% Sn - 50% Pb.

%Sn	1)	2)
0	0	0
10	4.4	4.3
20	9.3	9.2
30	14.9	14.9
40	21.4	21.4
50	28.9	28.9
60	37.3	37.9
70	48.4	48.8
80	61.6	62.0
90	78.1	78.8
100	100.3	100.3

Tabel VIII Schijnbare concentratie Sn-L α in Pb-Sn.

1) Berekend met PHALFA voor een 50 kV Rh-buis.

2) Lachance-Trail benadering voor 50% Pb - 50% Sn,

met $\alpha_{Pb} = 1.469$

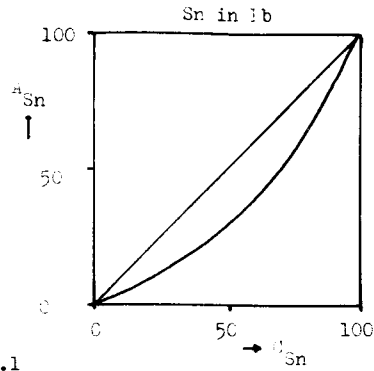
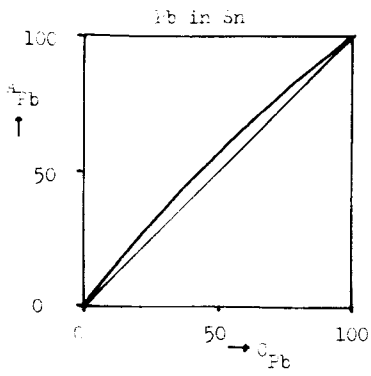


fig.5.1

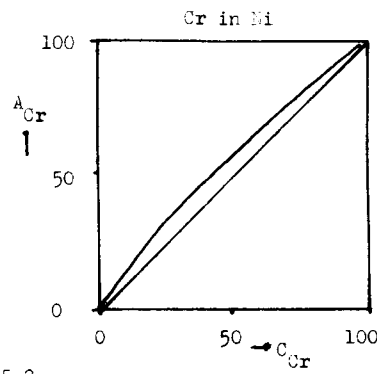
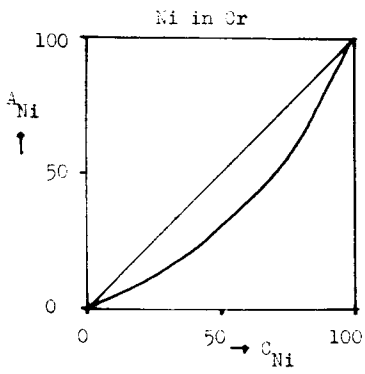


fig.5.2

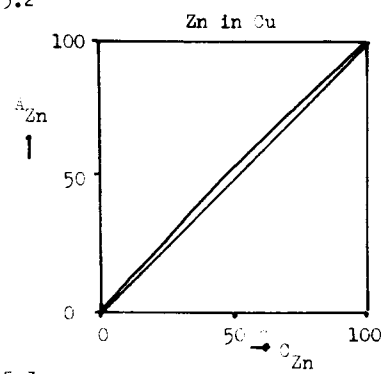
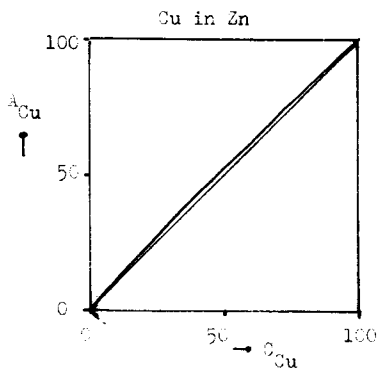


fig.5.3

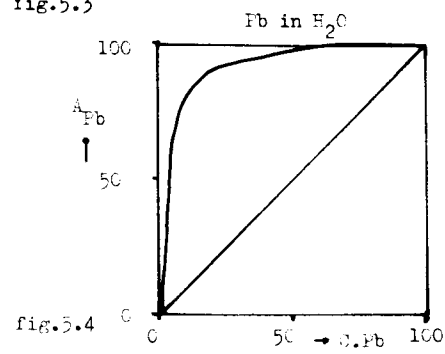
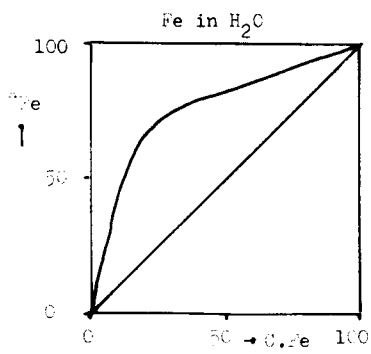


fig.5.4

§5.1.2 Ternair systeem

Voor het drievoudig systeem Cr-Fe-Ni is met PHALFA de schijnbare concentratie van Cr met betrekking tot de Cr-K α lijn berekend voor een aantal verschillende samenstellingen van het systeem (vergelijk [JON76]). De schijnbare concentratie of genormeerde intensiteit is hierbij gesplitst in drie termen. Eén term geeft de genormeerde intensiteit van primaire karakteristieke straling aan. De overige twee termen geven de genormeerde intensiteit van secundaire karakteristieke straling aan veroorzaakt door ijzer respectievelijk nikkel.

In tabel IX worden deze drie termen gegeven, genormeerd op de concentratie van chroom. In fig. 5.5 t/m 5.7 zijn de getabelde waarden uitgezet als functie van de samenstelling van het systeem.

% Cr							% Ni
100%	1000						
	0						
	0						
80%	985	970					
	57	0					
	0	56					
60%	981	966	960				
	130	63	0				
	0	51	120				
40%	993	976	968	971			
	236	152	75	0			
	0	47	108	198			
20%	1030	1009	996	994	1005		
	410	296	193	96	0		
	0	43	98	178	311		
0%	1112	1082	1061	1050	1051	1070	
	803	607	437	286	145	0	
	0	39	90	160	273	514	
	0%	20%	40%	60%	80%	100%	% Ni

: A/C primair
 : A/C secundair t.g.v. Fe
 : A/C secundair t.g.v. Ni
 (A : schijnbare concentratie)
 (C : werkelijke concentratie)

Tabel IX Cr-K α in Cr-Fe-Ni, berekend met PHALFA
 Uitgezet is A.Cr/C.Cr tegen C.Cr en C.Ni, in promillen.
 A/C is gesplitst in een primaire en twee secundaire termen.
 De schijnbare concentratie van Chroom wordt verkregen door optellen van de drie termen en vermenigvuldigen met de werkelijke concentratie van Chroom.

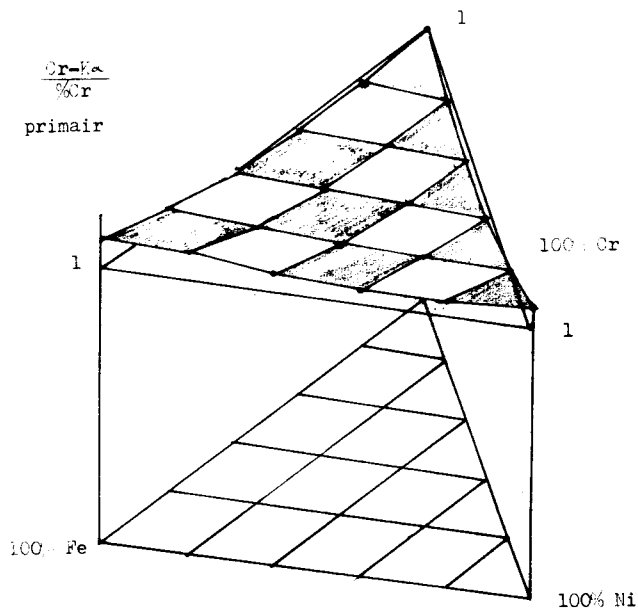


fig. 5.5 λ/C Cr-K α in Cr-Fe-Ni
Schijnbare concentratie t.g.v.
primaire fluorescentie, genormeerd op de werkelijke concentratie.

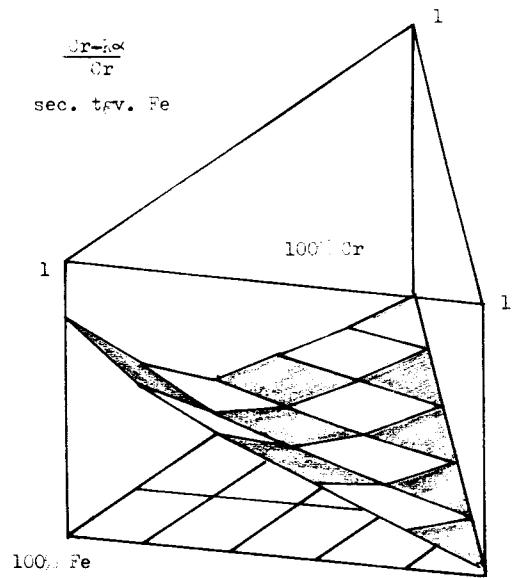


fig. 5.6 λ/C Cr-K α in Cr-Fe-Ni
Schijnbare concentratie Chroom
t.g.v. sec. fluorescentie door
Fe, gedeeld door werkelijke concentratie Chroom.

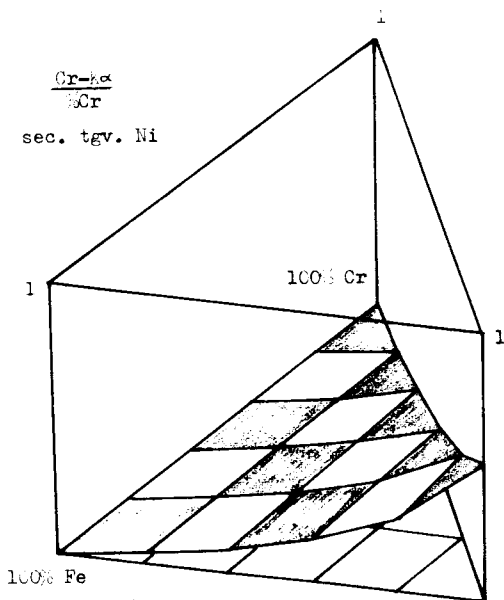


fig. 5.7 λ/C Cr-K α in Cr-Fe-Ni 100% Ni
Schijnbare concentratie t.g.v.
secundaire fluorescentie door
Ni, genormeerd op de werkelijke
concentratie van Chroom.

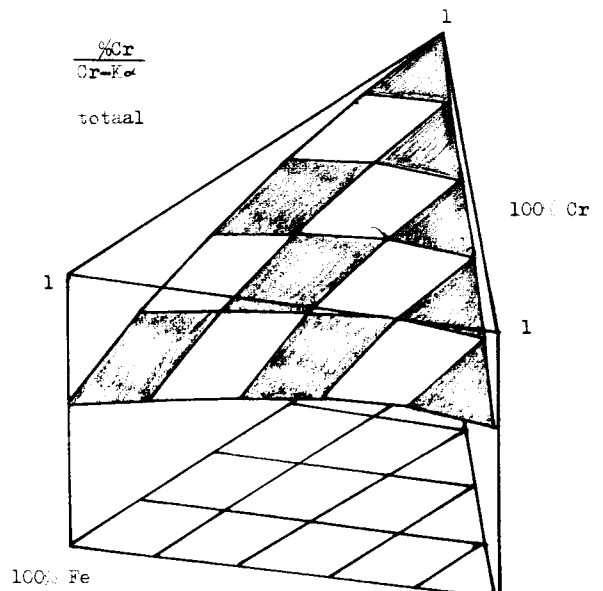


fig. 5.8 C/λ Cr-K α in Cr-Fe-Ni 100% Ni
Werkelijke concentratie Chroom
gedeeld door (totale) schijnbare
concentratie Chroom.

In tabel X is de totale schijnbare concentratie voor Cr-K α genormeerd op de concentratie van Chroom gegeven. De reciproke hiervan is in fig.5.8 uitgezet tegen de werkelijke concentraties. In tabel X worden ook een *Lachance-Trail* (3-20) en een benadering volgens (3-23) gegeven in de vorm van afwijkingen ten opzichte van de berekende waarden. Beide benaderingen zijn bepaald voor het systeem 20%Cr-20%Ni. In fig. 5.8 is de *Lachance-Trail* benadering voor te stellen door een recht vlak.

%Cr								
100%	1000							
	-193							
	80							
80%	1042	1026						
	-136	-154						
	43	-3						
60%	1111	1080	1080					
	-79	-92	-132					
	25	-12	-46					
40%	1229	1175	1151	1169				
	-30	-35	-64	-131				
	18	-9	-25	-49				
20%	1440	1348	1287	1268	1316			
	-9	0	-13	-61	168			
	19	0	9	19	5			
0%	1915	1728	1588	1496	1469	1584		
	16	-80	-50	-53	111	301		
	-35	-26	30	108	188	208		
	0%	20%	40%	60%	80%	100%	% Ni	

- 1) berekend met PHALFA
- 2) Δ Lachance-Trail benadering
- 3) Δ kwadratische benadering

Tabel X Cr-K α in Cr-Fe-Ni

- 1) A/C voor Chroom berekend met PHALFA in promillen.
Vermenigvuldigen met de concentratie van Chroom geeft de schijnbare concentratie van Chroom in promillen.
- 2) afwijkingen van Lachance Trail t.o.v. 1) in promillen,
met: $\alpha_{Ni} = -0.371$; $\alpha_{Fe} = -0.545$
- 3) idee van kwadratische benadering in promille,
met: $\alpha_{Cr} = 1.620$; $\alpha_{Ni} = 0.643$
 $\alpha_{Cr.Cr} = 0.880$; $\alpha_{Ni.Ni} = 0.594$

§5.1.3 Invloed van Buisspectrum

De invloed van het Röntgenbuispectrum op de waarden van schijnbare concentraties wordt besproken aan de hand van berekeningen.

De berekeningen zijn uitgevoerd met behulp van buisspectra, geconstrueerd uit metingen door Philips S&I Almelo. Deze spectra worden ook gebruikt in het programma ALPHAS.

In tabel XI worden voor een fictieve legering van gegeven samenstelling de schijnbare concentraties gegeven als berekend voor achtereenvolgens een Rhodium-, Chroom-, Wolfraam-, en Molybdeen-buis, alle bij 50 kilovolt.

Z	13	14	16	23	24	25	26	29	74	42
	Al-K α	Si-K α	S -K α	V -K α	Cr-K α	Mn-K α	Fe-K α	Cu-K α	W-L α	Mo-K α
C	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%
A.Rh	3.4	14.3	5.8*	7.2	8.1	7.1	6.8	6.4	13.9	13.7
A.Cr	2.1	2.5	3.1	19.6*	8.0	7.0	6.8	6.5	14.0	12.3
A.W	2.2	2.5	2.7	16.9	8.0	7.2	7.3*	7.1	13.9	11.9
A.Mo	2.2	2.5	2.7	16.9	7.7	6.7	6.5	6.1*	13.8	12.6

Tabel XI Schijnbare concentraties bij verschillende buizen
Een * geeft karakteristieke buislijnen aan, een ! geeft het (zachte) einde van het continuüm aan.

Een * in de tabel geeft de plaats aan van de belangrijkste karakteristieke buislijn. Een ! in de tabel geeft het veronderstelde einde aan van het continuüm van het buisspectrum aan de laagenergetische kant.

Verschillen in de berekende schijnbare concentraties treden vooral op aan de laagenergetische kant, met name net onder karakteristieke buislijnen.

§5.2 Iteratieprocedure

Ter bestudering van de convergentie van de iteratieve methode zoals beschreven in §3.4 om uit schijnbare concentraties de werkelijke concentraties te bepalen, worden in deze paragraaf een aantal voorbeelden uitgewerkt.

Uitgangspunt is dat er geen voorkennis is omtrent de werkelijke concentraties. Alleen de gevoelheden van het detectiesysteem zijn bekend, waarmee schijnbare concentraties uit de lijnintensiteiten berekend kunnen worden.

Geology	Na ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
C	3%	1%	16%	71%	4%	2%	3%
A	.184	.099	2.409	15.845	1.505	.906	3.254
C ₀	.760	.409	9.954	65.470	6.218	3.743	13.445
C ₁	3.062	1.024	15.902	69.427	3.947	2.022	3.293
C ₂	3.005	1.001	16.092	70.895	3.995	1.999	3.005
C ₃	3.000	1.000	16.004	70.993	4.000	2.000	3.000

Water	SO ₄	Cl	Fe	Cu	Zn	As	Ag	Pb
C	1.7%	40%	38%	9.6%	10%	.05%	.05%	.6%
A	0.57	16.26	32.00	5.49	6.45	.036	.097	.928
C ₀	0.922	26.30	51.75	8.88	10.43	.058	.157	1.501
C ₁	1.86	38.46	39.37	10.99	11.51	.056	.058	.673
C ₂	1.74	39.81	37.52	9.68	10.10	.052	.052	.619
C ₃	1.70	40.04	37.93	9.57	9.98	.050	.050	.601

Copper	Al	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sn
C	.5%	.5%	.5%	1%	70%	27%	.5%
A	.09	.79	.92	1.48	68.77	27.95	.70
C ₀	.09	.79	.91	1.47	68.29	27.76	.70
C ₁	.50	.51	.51	1.03	71.03	27.82	.50
C ₂	.50	.50	.50	1.00	69.97	27.01	.50

Flyash	F	Na ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	S	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
C	6%	6%	1%	6%	34%	1%	1%	1%	34%	1%	3%	6%
A	.678	1.264	.314	2.77	22.52	.683	.973	.949	35.77	.693	2.996	6.877
C ₀	.886	1.653	.411	3.62	29.44	.893	1.272	1.241	46.77	.906	3.917	8.991
C ₁	6.451	6.198	1.002	5.93	32.73	.941	.943	.958	34.87	1.187	3.602	7.236
C ₂	6.120	6.113	1.017	6.09	34.21	.991	.991	.988	33.62	.996	3.020	6.046
C ₃	5.995	6.000	1.001	6.01	34.06	1.002	1.002	1.001	33.97	.993	2.981	5.962

Tabel XII Convergentietest voor de iteratieprocedure.

De concentratie C is gegeven. De schijnbare concentratie A wordt hieruit berekend. Schalen op 100% levert C₀.

In drie iteratieslagen worden achtereenvolgens schattingen C₁, C₂, C₃ verkregen.

Randvoorwaarden: Geology : met 400% Li₂O₄O₇

Water : met 100% H₂O

Flyash : met 15% CO₂

In tabel XII zijn de samenstellingen te vinden van een aantal fictieve preparaten. De concentraties worden gegeven in regel C. Met het programma PHALFA zijn, uitgaande van een 50kV Rhodium-buis, voor deze preparaten de schijnbare concentraties berekend. Deze worden gegeven in tabel XII in regel A. De berekende schijnbare concentraties worden nu beschouwd als afkomstig van meetresultaten.

Als beginschatting voor de concentraties worden de in regel A gegeven schijnbare concentraties genomen. Deze worden geschaald op 100% als gegeven in C_0 . Daarmee wordt door middel van de iteratieve procedure een eerste schatting bepaald, welke in de regel gemerkt met C_1 gegeven wordt. Een tweede iteratieslag levert de schatting C_2 , een derde slag de schatting C_3 . De rekentijd ligt in de orde van 30 sec. per slag, uitgevoerd op een PDP-11/23. In drie slagen is voldoende nauwkeurigheid verkregen.

5.3 Metingen aan Standaarden

Aan de hand van metingen aan staalstandaarden, uitgevoerd op het Philips Applicatie Laboratorium voor Röntgenspectrometrie te Almelo, kan een beeld verkregen worden van de algehele nauwkeurigheid van de berekeningen.

Ter ijking van het detectiesysteem is aan acht preparaten gemeten. Bij de keuze van deze preparaten is getracht een zo groot mogelijk concentratiegebied te omvatten. Tabel XIII geeft de samenstellingen van de preparaten.

In fig 5.9 en fig 5.10 zijn (met kruisjes) de gemeten intensiteiten van de $K\alpha$ -lijnen van Fe en Cr uitgezet tegen de concentraties. Ten gevolge van de selectieve absorptie en secundaire fluorescentie wordt geen lineair verband verkregen. In dezelfde figuur zijn (met puntjes) de gemeten intensiteiten uitgezet tegen de schijnbare concentraties. De schijnbare concentraties zijn berekend met PHALFA en worden gegeven in Tabel XIV. Het verband tussen gemeten intensiteiten en schijnbare concentraties is wel in goede benadering lineair, omdat nu alle matrix effecten in rekening gebracht zijn. Hieruit is de gevoeligheid van het detectiesysteem te bepalen. Dit is uitgevoerd voor zes spectraallijnen: Fe, Cr, Mn, Ni, Si, Mo - $K\alpha$.

Uit dezelfde serie staalstandaarden zijn vier preparaten gekozen ter analyse. Er wordt alleen geanalyseerd op de zes elementen waarop het systeem geijkt is. De invloed van de overige elementen wordt buiten beschouwing gelaten.

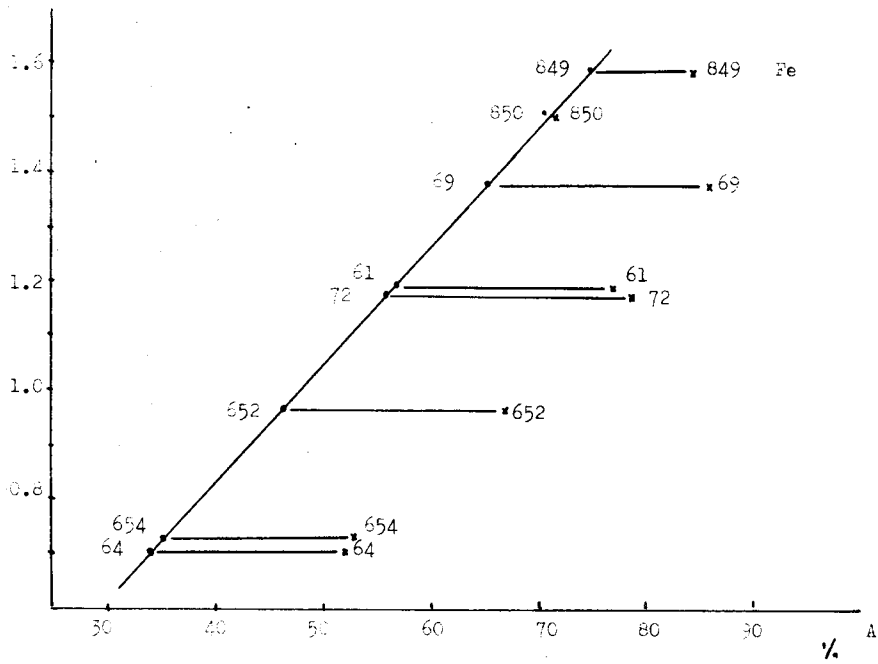


fig.5.9

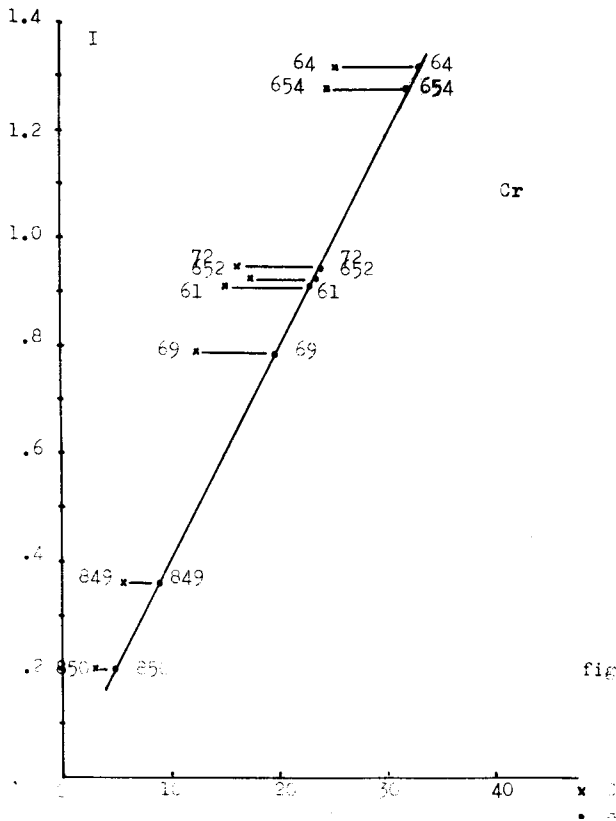


fig.5.10

In Tabel XV worden de samenstellingen van de vier preparaten gegeven op regel C en de uit de meting met behulp van de gevoeligheid van het detectiesysteem bepaalde schijnbare concentraties op regel A. De schijnbare concentraties worden geschaald tot C₀ als beginschatting genomen en in drie iteratieslagen C₁, C₂ en C₃ worden uit de metingen de werkelijke concentraties bepaald.

De nauwkeurigheid ligt in het algemeen binnen 1%. Voor elementen met kleinere concentraties zijn de afwijkingen wat groter (3%) ten gevolge van de minder nauwkeurige ijking en het feit dat de invloed van overige elementen niet meegerekend is in dit geval.

nr	C	N	Si	P	S	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Nb	Mo	Sn	Ta	W
61	.062		.42	.016	.016			15.2	.78	77.1	.04	6.26						
64	.079		.45	.012	.022			25.6	.85	52.2	.052	20.6						
69	.29		.36	.022	.022			12.4	.41	86.0		.37						
72	.18		.92	.030	.020			16.1	.91	78.8		2.16			.69			
652	.062	.023	.53	.038	.008			17.39	1.94	62.5	.40	11.78	.21		2.47			
654	.052	.028	.70	.021	.010			24.71	1.52	52.8	.32	19.78	.066		.70			
849		.68				.11	.01	5.48	1.63	84.4		6.62	.21	.31	.15	.07	.021	.19
850		.12				.05	.006	2.99	.21	70.8	.18	24.8	.36	.05	.09	.09	.002	.21

Tabel XIII Concentraties ijkstandaarden

Samenstelling van een aantal staalstandaarden in procenten

nr	C	N	Si	P	S	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Nb	Mo	Sn	Ta	W
61			.168					22.9	.86	56.7		2.15						
64			.180					33.2	.93	34.3		8.08						
69			.145					19.9	.46	65.5		.12						
72			.374					24.0	.99	56.3		.73			.90			
652			.210					23.5	2.06	46.5		4.34			3.14			
654			.276					32.1	1.68	35.0		7.73			.089			
849			.267					9.14	1.82	74.5		2.26			.189			
850			.044					4.86	.24	70.4		9.55			.107			

Tabel XIV Schijnbare concentraties ijkstandaarden

Met PHALFA berekend voor de staalstandaarden uit tabel XIII.

62	Si	P	S	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Nb	Mo	Sn	Ta	W
C	.44					12.9	.8	73.3		12.45						
A	.172					19.35	.871	57.4		4.43						
C ₁	.42					13.26	.80	79.31		12.18						
C ₂	.44					12.71	.78	73.82		12.42						
C ₃	.44					12.78	.78	73.39		12.41						
70	Si	P	S	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Nb	Mo	Sn	Ta	W
C	.35					16.35	.38	82.2		.40						
A	.150					25.10	.405	57.7		.123						
C ₁	.36					17.72	.38	82.16		.36						
C ₂	.37					16.58	.37	82.09		.37						
C ₃	.37					16.48	.37	82.07		.38						
653	Si	P	S	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Nb	Mo	Sn	Ta	W
C	.73					22.49	1.62	60.9	.32	13.7						
A	.29					30.46	1.74	40.9	.22	5.07						
C ₁	.69					23.62	1.63	66.38	.39	13.32						
C ₂	.73					22.41	1.59	61.56	.31	13.7						
C ₃	.73					22.52	1.59	61.0	.31	13.7						
845	Si	P	S	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Nb	Mo	Sn	Ta	W
C	.52					13.31	.77	83.4		.28			.92			
A	.21					20.08	.84	61.2		.098			1.23			
C ₁	.51					14.11	.80	83.7		.28			.93			
C ₂	.52					13.15	.77	83.4		.29			.94			
C ₃	.52					13.10	.77	83.4		.29			.94			

Tabel XV Meting aan standaarden.

Met gevoeligheden bepaald n.b.v Tabel XIV.

55.4 PHALFA - XRF11

Resultaten van het Criss-programma XRF11A kunnen op de volgende manier met resultaten van PHALFA vergeleken worden. Uit de door XRF11A berekende theoretische intensiteiten kunnen schijnbare concentraties berekend worden door normering op theoretische intensiteiten berekend voor preparaten bestaande uit één element. Voor de Sn-L α lijn in een Sn-Pb legering is dit voor een aantal samenstellingen uitgevoerd. De resultaten worden gegeven in kolom 1 van tabel XVI. Dit kan vergeleken worden met door PHALFA berekende schijnbare concentraties als gegeven in tabel VIII. Afwijkingen zijn voor een deel te wijten aan gebruik van verschillende buisspectra. Verder worden verschillen veroorzaakt door het feit dat beide programma's verschillende tabellen voor absorptiecoëfficiënten gebruiken.

XRF11A berekent alfa-coëfficiënten die gebruikt kunnen worden in een semi-kwadratische benadering volgens (3-25). De coëfficiënten worden berekend voor de gehele concentratieruimte. Er wordt geen benadering in de buurt van een werkpunt gebruikt. In Tabel XVI worden de waarden van deze coëfficiënten gegeven. Kolom 2 toont de met behulp van deze benadering verkregen waarden voor de schijnbare concentratie.

Ter gebruik van de door XRF11A berekende coëfficiënten in een Lachance-Trail benadering beveelt Criss een optelling van de alfa- en de beta-coëfficiënt aan (zie §3.4 voor de definitie). Kolom 3 in tabel XVI toont een Lachance-Trail benadering volgens deze methode.

%Sn	1)	2)	3)
0%	0	0	0
10%	3.7	3.7	3.7
20%	8.0	8.0	7.9
30%	12.9	12.9	12.8
40%	18.7	18.7	18.6
50%	25.5	25.5	25.5
60%	33.8	33.8	33.8
70%	44.0	44.2	44.1
80%	57.2	57.4	47.3
90%	74.9	75.1	74.5
100%	100	100	98.1

Tabel XVI Schijnbare concentratie Sn-L α in Pb-Sn legering

1) berekend door XRF11A

2) Semi-kwadratische benadering van Criss

met: $\alpha_{Pb} = 1.992$; $\alpha_{Pb,Pb} = -0.145$

3) Lachance Trail volgens Criss

met: $\alpha_{Pb} = 1.847$

Ter vergelijking met §5.1.2 is met XRF11A voor het drievoudig systeem Cr-Fe-Ni de schijnbare concentratie van Cr-K α bepaald voor verschillende samenstellingen. Tabel XVII geeft de verhoudingen van de schijnbare concentraties tot de werkelijke concentratie.

De overeenstemming met de resultaten van PHALFA als gegeven in Tabel X is goed te noemen. In Tabel XVI wordt tevens een semi-kwadratische benadering gegeven in de vorm van afwijkingen ten opzichte van de berekeningen.

%Cr							
100%	1000						
	0						
80%	1037	1015					
	7	3					
60%	1103	1063	1059				
	23	0	7				
40%	1218	1153	1122	1140			
	66	4	6	14			
20%	1434	1323	1254	1226	1282		
	66	30	20	12	21		
0%	1899	1684	1524	1428	1402	1540	
	43	44	152	102	23	20	
	0%	20%	40%	60%	80%	100%	%Ni

Tabel XVI A/C voor Cr-K α in Cr-Fe-Ni

- 1) Berekend door XRF11A, gegeven in promillen.
 Vermenigvuldigen met de concentratie van Chroom geeft de schijnbare concentratie van Chroom in promillen.
- 2) Semi-kwadratische benadering volgens XRF11A, in afwijkingen ten opzichte van 1).
 met: $\alpha_{Fe} = -0.144$; $\alpha_{Ni} = -0.018$
 $\alpha_{Fe.Fe} = -0.341$; $\alpha_{Ni.Ni} = -0.341$

Hoofdstuk VI Discussie

Bij elementenanalyse met Röntgenspectrometrie kunnen in het preparaat optredende matrix-effecten in rekening gebracht worden met behulp van het begrip schijnbare concentratie. In fig. 6.1 is schematisch geschetst welke rekenstappen noodzakelijk zijn ter verwerking van de analyseresultaten.

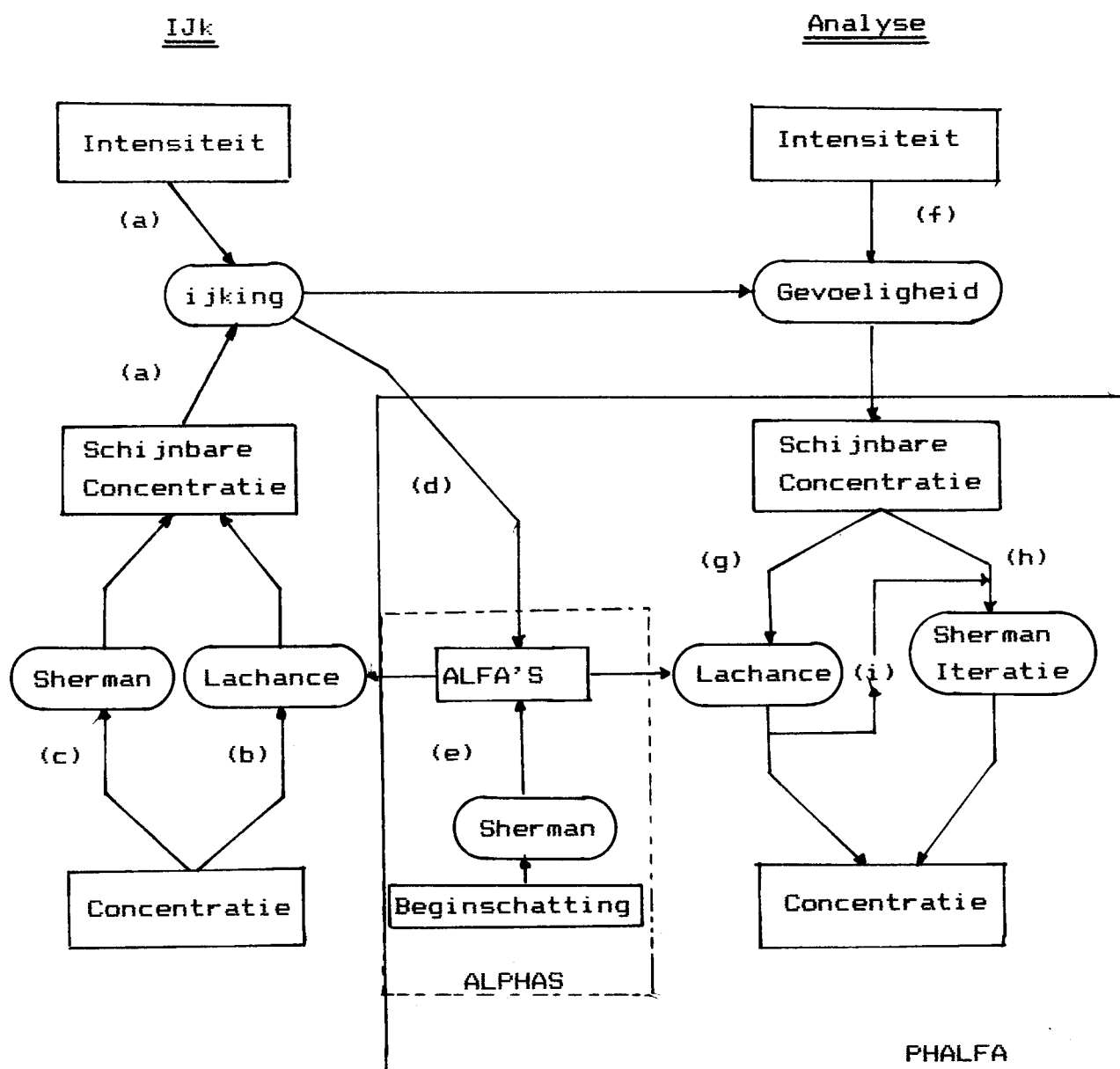


fig 6.1 Elementenanalyse met Röntgenspectrometrie
Getoond worden de uit te voeren rekenstappen bij
de ijking en de meting. Zie verder tekst.

Het detectiesysteem kan geijkt worden met behulp van standaardpreparaten, door gemeten intensiteiten te vergelijken met berekende schijnbare concentraties (a). Schijnbare concentraties kunnen uit werkelijke concentraties berekend worden met een alfa-coëfficiëntenmethode (b), zoals *Lachance-Trail*, of met een fysisch model, bijvoorbeeld de *Shermanvergelijking* (c). Alfa-coëfficiënten kunnen empirisch (d) of met de *Shermanvergelijking* (e) bepaald worden.

Bij analyse worden uit de gemeten intensiteiten via de gevoeligheid van het detectiesysteem schijnbare concentraties bepaald (f). Hieruit zijn de werkelijke concentraties te berekenen met behulp van de alfa-coëfficiëntenmethode (g) of door oplossen van de *Shermanvergelijking* via iteratie (h). Bij iteratie kunnen als beginschatting voor de concentraties de schijnbare concentraties genomen worden. Ook is het mogelijk een beginschatting via alfa-coëfficiënten te verkrijgen (i).

Voor het berekenen van de schijnbare concentraties in een systeem met n componenten moet de *Sherman*integraal n maal uitgerekend worden. Het berekenen van alfa-coëfficiënten vergt n kwadraat berekeningen.

Voor analyses aan series preparaten van vrijwel dezelfde samenstelling kunnen alfa's eenmalig bepaald worden, en kan een alfa-coëfficiëntenmethode gebruikt worden bij ijking en meting. Voor "wide-range" analyses is bij ijking en meting direct gebruik van de *Shermanvergelijking* aan te bevelen. Is de samenstelling van de preparaten geheel onbekend, dan worden als beginschatting voor de iteratie de schijnbare concentraties genomen. Is de samenstelling over een serie preparaten redelijk constant dan kan een beginschatting met eenmalig te berekenen alfa-coëfficiënten verkregen worden.

Het programma PHALFA is ontwikkeld en geïmplementeerd op een minicomputer uit de PDP-11 serie. Het programma berekent schijnbare concentraties ter ijking van het detectiesysteem. De hiervoor benodigde rekentijd is circa 30 sec. op een PDP-11/23 voor een systeem met 10 componenten. Verder kunnen alfa's voor de *Lachance-Trail* of de *Jongh-Norrish* benadering berekend worden. Uit schijnbare concentraties kunnen werkelijke concentraties berekend worden door middel van een iteratieve procedure.

De overeenstemming in alfa's met de resultaten van het programma ALPHAS is goed. Afwijkingen zijn een gevolg van verbeteringen in berekeningen en data-tabellen. De door PHALFA berekende schijnbare concentraties kunnen 5-10% afwijking vertonen met theoretische intensiteiten als bepaald door het programma XRF11A. Dit is voornamelijk te wijten aan het hanteren van andere gegevens voor fundamentele parameters, met name voor de absorptie-coëfficiënten.

Een vervolgonderzoek kan leiden tot uitbreiding van de mogelijkheden van PHALFA om te corrigeren op matrixeffecten tot een in de praktijk toepasbare methode die on-line (direct na de meting) kan geschieden. Dit programma zal dan geheel fig. 6.1 moeten omvatten. Implementatie van dit programma op een aan een spectrometer gekoppelde minicomputer is hier een logisch vervolg op.

Tot het uit te voeren onderhoud aan het programma is te rekenen het actueel houden van de data-tabellen, waaronder de buis-spectra. Op korte termijn kan implementatie onder RSX-11M noodzakelijk blijken.

Literatuur

[ALP00]

Alpha's what are they?

Application Report, Philips S&I, Almelo

[BAM72] W. Bambynek et al.

X-Ray fluorescence Fields, Auger, and Coster Kronig Transition Probabilities

Reviews of modern physics, Vol 44, 4 (1972) p716

[BEA67] J.A. Bearden

X-Ray Wavelengths

- Review of Modern Physics, Vol 39, 1 (1967), p78

- Handbook of Chemistry and Physics

[BR075] D.B. Brown, J.v. Gilfrich, M.C. Peckerar

Measurement and Calculation of Absolute Intensities of X-Ray Spectra

Journal of Applied Physics, 46 (1975), p4537

[CRI68] J.W. Criss

Calculation Methods for Fluorescent X-Ray Spectrometrie

Analytical Chemistry, Vol 40, 7 (1968), p1080

[CRI80] J.W. Criss

Fundamental-Parameters Calculation on a Laboratory Microcomputer.

Advances in X-Ray Analysis, Vol 23, p93

[COM29] A.H. Compton

The Efficiency of Production of Fluorescent X-Rays.

Philosophical Magazine, 8 (1929), p90

[COS77] J.W. Criss

NRLXRF, a FORTRAN program for X-Ray Fluorescence Analysis, User Reference Manual and General Documentation.

COSMIC, University of Georgia, Athens (1977)

[DOL82] R.J.M. Dolmans

De productie van Röntgenstraling met behulp van een conventionele Röntgenbuis.

Stageverslag T.H.E, Afd. Nat. VDF

[GIL52] E.Gillam, H.T.Heal

Some problems in the analysis of steels by X-Ray Fluorescence.
Brit.Journal of applied Physics, Vol 3, (1952), p353.

[GIL68] J.V.Gilfrich, L.S.Briks

*Spectral Distribution of X-Ray Tubes for Quantitative X-Ray
Fluorescence Analysis.*
Analytical Chemistry, Vol 40, 7 (1968), p1077

[JEN75] R.Jenkins, J.L.de Vries

Practical X-Ray Spectrometry
Philips Technical Library. Springer-Verlag New York Inc..

[JEN76] R.Jenkins, J.F.Crohe, R.L.Niemann, R.G.Westberg

*Use of Calculated Alpha coefficients in Quantitative X-Ray
Spectrometrie*
Norelco Reporter, Vol 23, 1 (1976), p32

[JON76] W.K.de Jongh

*X-Ray Fluorescence Analysis Applying Theoretical Matrix
Correction. Stainless Steel.*
Norelco Reporter, Vol 23, 1 (1976), p26

[JON79] W.K.de Jongh

*Loss and Gain on Ignition in XRF Analysis Treated by the
JN-Equations*
X-Ray Spectrometry, Vol.8, 2 (1979), p52

[KRA23] H.A.Kramers

Phil.Mag., 46, (1923), p836

[LAC66] G.R.Lachance, R.J.Trail

Canadian Spectroscopy, 11, (1966), p43

[MAS69] Mc.Master et al.

X-Ray Cross-sections and Attenuation Coefficients
- Lawrence Radiation Lab. rept UCRL-50174 sec.II rev.1 (1969)
- International Tables for X-Ray Crystallography Vol.III Kynoch
Press Birmingham (1974)

[OMM81] R.C.v.Ommering

PMS-a program Monitoring system
Niet gepubliceerd, THE, Afd.Nat, VDF

[SAL74] S.I.Salem, S.L.Panossian, R.A.Krause

Experimental K en L Relative X-Ray Emission Rates

Atomic Data and Nuclear Data Tables, Vol.14, 2 (1974), p91

[SHE55] J.Sherman

The theoretical derivation of fluorescent X-Ray intensities from mixtures.

Spectrochimica Acta, Vol.7, (1955) p283

[SHI66] T.Shiraiwa, N.Fujino

Theoretical Calculation of Fluorescent X-Ray Intensities in Fluorescent X-Ray Spectrochemical Analysis.

Japanese Journal of Applied Physics, Vol.5, 10 (1966), p2289.

[STO70] E.Storm, H.I.Israel

Photon Cross Sections from 1 keV to 100 MeV for element Z=1 to 100

Nuclear Data Tables, A7 (1970), p565.

[TER77] R.Tertian, R.Vie le Sage

Crossed Influence Coefficients for Accurate X-Ray Fluorescence Analysis of Multicomponent Systems

X-Ray Spectrometrie Vol 6, 3 (1977) p123

[VEI73] W.M.J.Veigele

Photon Cross Sections from 0.1 keV to 1 MeV for element Z=1 to 94

Atomic Data, Vol.5, 1, (1973), p51.

Appendix A de Hyperbolische Formule

De Shermanvergelijking (2-25) bevat een integraal over het golflengtespectrum λ . Op grond van een middelwaardestelling vervangen sommige auteurs [TER77] de integraal door de waarde van de integraal voor één golflengte (de equivalente golflengte). Dit komt neer op het veronderstellen van een monochromatisch buisspectrum. Hoewel deze methode in het algemeen niet tot nauwkeurige resultaten leidt, kan hij wel gebruikt worden ter bestudering van het karakter van de Shermanvergelijking.

Zij λ_0 de golflengte van het hypothetische monochromatisch buisspectrum. Dan geldt voor spectraallijn x:

$$I_x = C_x \Delta A \frac{\Delta Q}{4\pi} \frac{1}{\sin\varphi} \frac{i_0(\lambda_0) Q_x(\lambda_0)}{\sum M_i C_i} [1 + 1/2 \sum_y C_y \dots] \quad (A-1)$$

met:

$$M_i = \frac{M_i(\lambda_0)}{\sin\varphi} + \frac{M_i(\lambda_x)}{\sin\psi}$$

Hierbij is het gedeelte dat voor secundaire fluorescentie staat niet ingevuld. Na normering wordt voor de schijnbare concentraties verkregen:

$$A_x = \frac{M_x C_x}{\sum_i M_i C_i} [1 + 1/2 \sum_y C_y \dots] \quad (A-2)$$

Het quotiënt buiten de haken staat voor de selectieve absorptie-effecten van de primaire straling en is ook te schrijven als:

$$A_x' = \frac{C_x}{\sum \nu_{xi} C_i} \quad (A-3)$$

met:

$$\nu_{xi} = M_i / M_x$$

Formule (A-3) staat ook wel bekend als *de hyperbolische formule*.

Symbolenlijst	eenheid
A : Schijnbare Concentratie	(%)
C : Concentratie element	(%)
c : Concentratie component	(%)
R : Telsnelheid	1/sec
S : Gevoeligheid Detector	
I : Intensiteit fotonen bundel monochromatisch	1/sec/m ²
i : Intensiteit fotonen bundel continu	1/sec/m ² /Å
λ : Golflengte	Å
α _{ij} : Beïnvloedingscoëfficiënt van comp. j op lijn i	
φ : invalshoek Röntgenstraling	(rad)
ψ : uitstraalhoek karakteristieke Röntgenstraling	(rad)
j : absorptie-kant sprong verhouding	1
j _K , j ₁ , j ₂ , j ₃ : voor K ⁻ , L _I ⁻ , L _{II} ⁻ , L _{III} ⁻ (sub)schil	
f _{ij} : Coster-Kronig overgangswaarschijnlijkheid (§2.3)	1
ω : Röntgenfluorescentieopbrengst	1
ω _K , ω ₁ , ω ₂ , ω ₃ : voor K ⁻ , L _I ⁻ , L _{II} ⁻ , L _{III} ⁻ (sub)schil	
a : Augeropbrengst (§2.3)	1
r : Relatieve intensiteit	
r ₁ , r ₂ , r ₃ voor Kα ₁ , Kα ₂ , Kα ₃ lijn t.o.v. K-lijn	1
μ : totale lineaire absorptie coëfficiënt	m ⁻¹
m : totale massa absorptie coëfficiënt	cm ² /g
τ : (lineaire) foto-electrische absorptie coëfficiënt	m ⁻¹
τ _K , τ ₁ , τ ₂ , τ ₃ : voor K ⁻ , L _I ⁻ , L _{II} ⁻ , L _{III} ⁻ (sub)schil	
t : (massa) foto-electrische absorptiecoëfficiënt	cm ² /g
t _K , t ₁ , t ₂ , t ₃ : voor K ⁻ , L _I ⁻ , L _{II} ⁻ , L _{III} ⁻ (sub)schil	
σ : (lineaire) verstrooiingscoëfficiënt	m ⁻¹
s : (massa) verstrooiingscoëfficiënt	cm ² /g
Q : Produktiefactor, zie (2-19)	cm ² /g
q : Relatieve produktiefactor, zie (4-9)	cm ² /g
g : gatproduktiefunctie, zie (2-18)	cm ² /g
g _K , g ₁ , g ₂ , g ₃ : voor K ⁻ , L _I ⁻ , L _{II} ⁻ , L _{III} ⁻ (sub)schil	
Z : atoomnummer	1