



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106153658 A

(43)申请公布日 2016. 11. 23

(21)申请号 201610838218.3

(22)申请日 2016.09.21

(71)申请人 中国科学院合肥物质科学研究院
地址 230031 安徽省合肥市蜀山区蜀山湖
路350号

(72)发明人 甘婷婷 赵南京 殷高方 肖雪
戴庞达

(74)专利代理机构 安徽合肥华信知识产权代理
有限公司 34112

代理人 余成俊

(51) Int. Cl.
G01N 23/223(2006.01)

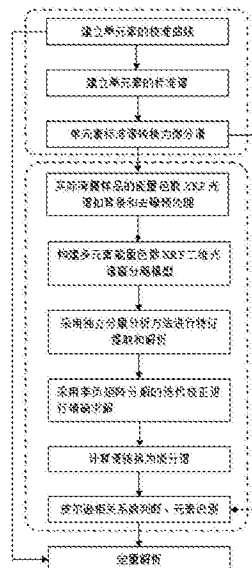
权利要求书2页 说明书9页 附图4页

(54)发明名称

一种能量色散X射线荧光光谱中多元素特征谱峰识别方法

(57)摘要

本发明公开了一种能量色散X射线荧光光谱中多元素特征谱峰识别方法,通过对实际样品测得的XRF二维光谱进行独立分量分析,将获得的初步解析结果作为非负矩阵分解的初始解,采用非负矩阵分解的迭代校正进行精确求解,将解算出的单元素计算谱的微分谱与该元素标准谱的微分谱进行对比分析,通过皮尔逊相关系数判断两者的相似度,以实现元素特征谱峰的准确识别;根据解算出的单元素计算谱及已建立的校准曲线,获得相应元素的浓度值,实现定量分析。本发明方法能够有效应用于薄膜样品的能量色散XRF光谱中多元素特征谱峰的有效识别及元素的定量检测。



1. 一种能量色散X射线荧光光谱中多元素特征谱峰识别方法,其特征在于包括如下步骤:

(1)建立单元素的校准曲线

对于薄膜样品,XRF光谱分析的基体效应忽略不计,且被分析元素的浓度与荧光强度具有线性关系;

首先制备被分析元素的不同浓度薄膜样品,在一定实验条件下进行能量色散XRF光谱测量,并扣空白背景,以该元素特征峰的峰值能量为中心,将相同能量范围内的特征谱峰积分荧光强度与元素浓度根据最小二乘法建立校准曲线:

$$F=a \times C+b$$

其中C为被分析元素浓度,F为相应能量范围内该元素特征谱峰积分荧光强度,a为校准曲线的斜率,b为校准曲线的截距;

(2)建立单元素的标准谱

在相同实验条件下,同一种元素的不同浓度薄膜样品,在不考虑其它因素影响的情况下,其所对应的XRF特征光谱的谱带形状具有相似性,其特征峰的峰值位置保持不变,且XRF特征峰荧光强度与元素浓度成正比例关系;

因此为了避免样品浓度所引起的荧光强度的变化,将以步骤(1)相同实验条件下测得的浓度为 C_1 的被分析元素薄膜样品在步骤(1)相同能量范围内的能量色散XRF特征光谱 F_1 ,按如下公式对其进行归一化处理,建立该被分析元素的标准谱F为:

$$F = \frac{F_1}{\|F_1\|}$$

(3)单元素标准谱转换为微分谱

根据如下公式对上述步骤(2)中被分析元素的标准谱F对能量求导,以转换为微分谱,获得标准谱的微分谱S为:

$$S = \frac{dF(E)}{dE}$$

其中E代表能量;

(4)实际薄膜样品的能量色散XRF光谱扣背景和去噪预处理

将实际采样获得的薄膜样品在步骤(1)相同实验条件下进行能量色散XRF光谱测量,所获得的光谱具有样品载体空白滤膜的背景叠加成分和因仪器噪声而产生的谱线锯齿形波动,因此需要对该实测的XRF光谱进行空白背景扣除和去噪预处理;

以步骤(1)相同实验条件下空白滤膜多次测量结果的平均值为空白背景光谱,将实测的XRF光谱减去空白背景的XRF光谱进行空白背景扣除预处理;

将扣除背景后的XRF光谱采用粗糙惩罚光滑方法进行去噪预处理;

(5)构建多元素能量色散XRF二维光谱盲分离模型

能量色散XRF光谱是以能量为横坐标,荧光强度为纵坐标的二维谱图;根据朗伯-比尔定律、薄膜样品XRF光谱法基体效应可忽略以及多组分光谱的线性叠加原理,构建多元素能量色散XRF二维光谱的线性盲分离模型为:

$$Y=AS+E$$

其中Y为经过上述步骤(4)实测XRF光谱扣背景和去噪预处理后的XRF二维光谱,A为得分矩阵,S为源光谱信号矩阵,E为噪声,上述公式展开为:

$$Y = a_1 S_1 + \dots + a_k S_k + E$$

其中,k为元素种类, a_k 为对应元素k的浓度得分, S_k 为元素k的源光谱信号,E为噪声;

(6)采用独立分量分析方法进行特征提取和解析

根据上述步骤(5)构建的模型采用独立分量分析方法对上述步骤(4)预处理后的实测XRF二维光谱的谱峰进行特征提取和解析,求解上述模型中的得分矩阵A和源光谱信号矩阵S,源光谱信号矩阵S表示各个解析元素的XRF二维特征光谱,以获得单元素k的解析谱;

(7)采用非负矩阵分解进行精确求解

以上述步骤(6)中独立分量分析的分解结果作为非负矩阵分解的初始解,采用非负矩阵分解的迭代校正对上述步骤(5)中的模型进行精确求解;将最终精确解析出的单元素k的特征光谱记为计算谱 X^* ,并按如下公式进行归一化处理,获得计算谱 X^* 的归一化光谱 \tilde{X} :

$$\tilde{X} = \frac{X^*}{\|X^*\|}$$

(8)计算谱转换为微分谱

将上述步骤(7)精确解析出的单元素k计算谱的归一化光谱 \tilde{X} 对能量求导,以转换为微分谱,获得单元素k计算谱的微分谱X为:

$$X = \frac{d\tilde{X}(E)}{dE}$$

其中E代表能量;

(9)元素识别

采用皮尔逊相关系数作为上述步骤(8)获得的单元素k计算谱的微分谱与上述步骤(3)标准谱的微分谱的波形相似度度量,判断计算谱与标准谱的相似程度,实现能量色散XRF光谱中元素谱峰的识别;

根据皮尔逊相关系数,k元素计算谱的微分谱为X,k元素标准谱的微分谱为S,则这两个光谱的相关系数为:

$$P = \frac{S \times X^T}{\|S\| \|X\|}$$

其中T表示转置,当相关系数P的绝对值越大,说明单元素k的计算谱与标准谱越相似,当 $|p|=1$ 时,计算谱与标准谱完全一致;因此根据P值的大小即可对实测的能量色散XRF光谱中谱峰所对应的元素进行识别;设定相关系数p的阈值为0.9,当相关系数大于规定的阈值0.9时,可确定计算谱与标准谱相似,确定实际样品中含有该计算谱所对应的k元素成分;

(10)元素浓度反演

根据上述步骤(1)中所建立的单元素k的校准曲线及上述步骤(7)中精确解析出的k元素的计算谱 X^* ,反演出相应k元素的浓度值,实现k元素的定量分析。

一种能量色散X射线荧光光谱中多元素特征谱峰识别方法

技术领域

[0001] 本发明涉及X射线荧光光谱检测技术领域,具体涉及一种能量色散X射线荧光光谱中多元素特征谱峰识别方法。

背景技术

[0002] X射线荧光(X-ray Fluorescence,简称XRF)光谱法作为原子发射光谱的一种,由于具有样品预处理简单、对待测样品具有非破坏性、分析速度快、多种元素可同时测量等特点,已成为重金属快速、非破坏性、现场检测的有效手段。XRF光谱法是通过产生的高能X射线来激发待测样品,使其产生特征次级X射线(也叫X射线荧光),根据特征X射线荧光的波长或能量及荧光强度来对待测样品进行定性和定量分析。目前,该方法已广泛应用于钢铁冶金、地质矿产、石油化工、文物鉴定、环境监测等领域中的重金属检测,并取得了较好的社会效益。

[0003] 其中能量色散XRF光谱技术是根据特征X射线荧光的能量及荧光强度对待测样品进行定性和定量分析。相应的能量色散X射线荧光光谱仪由X射线管、样品室、准直器、探测器及设计电路和计算机组成。其利用X射线管产生高能X射线照射被测样品,激发样品产生所含元素的特征X射线荧光,由探测器接受特征X射线荧光并将其转化成电信号,之后由滤波放大电路处理并进行AD转换,转换结果存储在存储器中,存储器地址与AD转换结果数值相对应,之后将存储器中数值传送到上位机显示光谱,通过对光谱特征峰能量定位,可以得出样品中所含元素的种类,通过对特征峰强度的计算,可得到样品中所含元素的含量。

[0004] 在实际大气、水体、土壤及固体废弃物样品的能量色散X射线荧光光谱检测中,通常采用设置最大能量偏差阈值,利用与能量色散X射线荧光光谱标准数据库中元素特征谱峰峰值能量比对的方法对实际测得的X射线荧光光谱中谱峰进行识别判断,进而确定实测的谱峰为某个元素的特征谱峰。但是能量色散X射线荧光光谱标准数据库中有些元素的特征谱峰峰值能量比较接近,如表1所示:

[0005] 表1不同元素特征谱峰的峰值能量

序号	元素	特征峰能量值 (keV)	能量差 (eV)
1	Ba	L β : 4.83	10
	Ce	L α : 4.84	
2	Ca	K α : 3.69	30
	Sn	L β : 3.66	
3	Mo	L α : 2.29	20
	S	K α : 2.31	
4	K	K α : 3.31	10
	Cd	L β : 3.32	
5	As	K α : 10.53	20
	Pb	L α : 10.55	
6	Zn	K α : 8.63	20
	Re	L α : 8.65	

[0006] 这样在实际样品检测中,因样品中所含元素的种类未知,当多种元素同时存在时,测得的能量色散XRF光谱中的谱峰可能是上述峰值能量相近元素的重叠峰,因此采用上述设置最大能量偏差阈值比对的谱峰识别判断方法,根据申请公布号CN105548230A专利中设置最大偏差阈值为50eV,无法对实测XRF光谱中的谱峰进行准确判断与识别,更不能准确说明两种谱峰同时存在的状况。

发明内容

[0008] 鉴于上述技术所存在的问题,本发明的目的是提供一种能量色散X射线荧光光谱中多元素特征谱峰识别方法,以解决实际样品能量色散XRF测量光谱中谱峰正确有效的判断与识别问题;通过对实际样品测得的XRF二维光谱进行独立分量分析,将获得的初步解析结果作为非负矩阵分解的初始解,采用非负矩阵分解的迭代校正进行精确求解。将解算出的单元素计算谱的微分谱与该元素标准谱的微分谱进行对比分析,通过皮尔逊相关系数判断两者的相似度,以实现元素特征谱峰的准确识别。根据解算出的单元素计算谱及已建立的校准曲线,获得相应元素的浓度值,实现定量分析。该方法能够有效应用于薄膜样品的能量色散XRF光谱中多元素特征谱峰的有效识别及元素的定量检测。

[0009] 本发明采用的技术方案是:

[0010] 一种能量色散X射线荧光光谱中多元素特征谱峰识别方法,其特征在于:利用独立分量分析分解实测的能量色散XRF二维光谱,并将该分解结果作为非负矩阵分解的初始解,采用非负矩阵分解的迭代校正进行精确求解,将解算出的单元素计算谱的微分谱与该元素标准谱的微分谱进行对比分析,通过皮尔逊相关系数判断两者的相似度,以实现元素特征谱峰的准确识别;具体包括如下步骤:

[0011] (1)建立单元素的校准曲线

[0012] 对于薄膜样品,XRF光谱分析的基体效应可忽略不计,且被分析元素的浓度与荧光强度具有线性关系。

[0013] 首先制备被分析元素的不同浓度薄膜样品,在一定实验条件下进行能量色散XRF光谱测量,并扣空白背景,以该元素特征峰的峰值能量为中心,将相同能量范围内的特征谱峰积分荧光强度与元素浓度根据最小二乘法建立校准曲线:

$$[0014] \quad F = a \times C + b$$

[0015] 其中C为被分析元素浓度,F为相应能量范围内该元素特征谱峰积分荧光强度,a为校准曲线的斜率,b为校准曲线的截距。

[0016] (2)建立单元素的标准谱

[0017] 在相同实验条件下,同一种元素的不同浓度薄膜样品,在不考虑其它因素影响的情况下,其所对应的XRF特征光谱的谱带形状具有相似性,其特征峰的峰值位置保持不变,且XRF特征峰荧光强度与元素浓度成正比例关系。

[0018] 因此为了避免样品浓度所引起的荧光强度的变化,将以步骤(1)相同实验条件下测得的浓度为 C_1 的被分析元素薄膜样品在步骤(1)相同能量范围内的能量色散XRF特征光谱 F_1 ,按如下公式对其进行归一化处理,建立该被分析元素的标准谱F为:

$$[0019] \quad F = \frac{F_1}{\|F_1\|}$$

[0020] (3)单元素标准谱转换为微分谱

[0021] 根据如下公式对上述步骤(2)中被分析元素的标准谱F对能量求导,以转换为微分谱,获得标准谱的微分谱S为:

$$[0022] \quad S = \frac{dF(E)}{dE}$$

[0023] 其中E代表能量。

[0024] (4)实际薄膜样品的能量色散XRF光谱扣背景和去噪预处理

[0025] 将实际采样获得的薄膜样品在步骤(1)相同实验条件下进行能量色散XRF光谱测量,所获得的光谱具有样品载体空白滤膜的背景叠加成分和因仪器噪声而产生的谱线锯齿形波动。因此需要对该实测的XRF光谱进行空白背景扣除和去噪预处理。

[0026] 以步骤(1)相同实验条件下空白滤膜多次测量结果的平均值为空白背景光谱,将实测的XRF光谱减去空白背景的XRF光谱进行空白背景扣除预处理。

[0027] 将扣除背景后的XRF光谱采用粗糙惩罚光滑方法进行去噪预处理。

[0028] (5)构建多元素能量色散XRF二维光谱盲分离模型

[0029] 能量色散XRF光谱是以能量为横坐标,荧光强度为纵坐标的二维谱图。根据朗伯-比尔定律、薄膜样品XRF光谱法基体效应可忽略以及多组分光谱的线性叠加原理,构建多元素能量色散XRF二维光谱的线性盲分离模型为:

$$[0030] \quad Y = AS + E$$

[0031] 其中Y为经过上述步骤(4)实测XRF光谱扣背景和去噪预处理后的XRF二维光谱,A为得分矩阵,S为源光谱信号矩阵,E为噪声。上述公式展开为:

$$[0032] \quad Y = a_1 S_1 + \dots + a_k S_k + E$$

[0033] 其中,k为元素种类, a_k 为对应元素k的浓度得分, S_k 为元素k的源光谱信号,E为噪声。

[0034] (6)采用独立分量分析方法进行特征提取和解析

[0035] 根据上述步骤(5)构建的模型采用独立分量分析方法对上述步骤(4)预处理后的实测XRF二维光谱的谱峰进行特征提取和解析。求解上述模型中的得分矩阵A和源光谱信号矩阵S,源光谱信号矩阵S表示各个解析元素的XRF二维特征光谱,以获得单元素k的解析谱。

[0036] (7)采用非负矩阵分解进行精确求解

[0037] 以上述步骤(6)中独立分量分析的分解结果作为非负矩阵分解的初始解,采用非负矩阵分解的迭代校正对上述步骤(5)中的模型进行精确求解。将最终精确解析出的单元素k的特征光谱记为计算谱 X^* ,并按如下公式进行归一化处理,获得计算谱 X^* 的归一化光谱 \tilde{X} 。

$$[0038] \quad \tilde{X} = \frac{X^*}{\|X^*\|}$$

[0039] (8)计算谱转换为微分谱

[0040] 将上述步骤(7)精确解析出的单元素k计算谱的归一化光谱 \tilde{X} 对能量求导,以转换为微分谱,获得单元素k计算谱的微分谱 X 为:

$$[0041] \quad X = \frac{d\tilde{X}(E)}{dE}$$

[0042] 其中E代表能量。

[0043] (9)元素识别

[0044] 采用皮尔逊相关系数作为上述步骤(8)获得的单元素k计算谱的微分谱与上述步骤(3)标准谱的微分谱的波形相似度量,判断计算谱与标准谱的相似程度,实现能量色散XRF光谱中元素谱峰的识别。

[0045] 根据皮尔逊相关系数,k元素计算谱的微分谱为 X ,k元素标准谱的微分谱为 S ,则这两个光谱的相关系数为:

$$[0046] \quad P = \frac{S \times X^T}{\|S\| \|X\|}$$

[0047] 其中T表示转置。当相关系数P的绝对值越大,说明单元素k的计算谱与标准谱越相似,当 $|p|=1$ 时,计算谱与标准谱完全一致。因此根据P值的大小即可对实测的能量色散XRF光谱中谱峰所对应的元素进行识别。设定相关系数p的阈值为0.9,当相关系数大于规定的阈值0.9时,可确定计算谱与标准谱相似,确定实际样品中含有该计算谱所对应的k元素成分。

[0048] (10)元素浓度反演

[0049] 根据上述步骤(1)中所建立的单元素k的校准曲线及上述步骤(7)中精确解析出的k元素的计算谱 X^* ,反演出相应k元素的浓度值,实现k元素的定量分析。

[0050] 本发明的有益效果在于:

[0051] (1)本发明将独立分量分析与非负矩阵分解相结合,建立独立分量分析的解析结果作为非负矩阵分解的有效初始化方法,有效实现了能量色散XRF二维光谱中特征谱峰的

准确识别。

[0052] (2)在能量色散XRF光谱中,不同元素的原始XRF特征光谱的相关性较高,因此将微分谱引入能量色散XRF光谱的特征峰识别,将单元素的计算谱与标准谱分别转换为微分谱,通过计算谱的微分谱和标准谱的微分谱之间进行对比分析,有利于提高元素识别的准确性。

附图说明

[0053] 图1为本发明的方法流程图。

[0054] 图2为实际测量的Ca元素XRF特征光谱。

[0055] 图3为实际测量的Te元素XRF特征光谱。

[0056] 图4为实际测量的Ca与Te元素混合样品的XRF光谱图。

[0057] 图5为Ca元素的解析谱。

[0058] 图6为Te元素的解析谱。

具体实施方式

[0059] 下面结合附图,通过具体实施例对本发明的具体实施方式作进一步详细描述与说明。

[0060] 实施例:

[0061] 本实施例以钙(Ca)元素和碲(Te)元素的能量色散XRF特征光谱及两种元素混合的薄膜样品的能量色散XRF光谱为例,在能量色散XRF光谱中,Ca元素和Te元素的特征谱峰峰值能量分别如表2所示:

[0062] 表2:Ca元素和Te元素特征谱峰的峰值能量

元素	特征峰能量值 (keV)	
	Ca	K α
3.69		4.01
Te	L α	L β
	3.77	4.03

[0064] 其中Ca元素的K α 和K β 特征谱峰峰值能量与Te元素的L α 和L β 特征谱峰峰值能量极为接近,能量差值分别为0.08keV和0.02keV。

[0065] 实验中选用天津市津北精细化工有限公司生产的无水氯化钙(CaCl₂)以及上海苏懿化学试剂有限公司生产的无水碳酸钠(Na₂CO₃)分别制备浓度为0.04727mol/L的CaCl₂标准溶液和0.09108mol/L的Na₂CO₃标准溶液。将CaCl₂标准溶液和Na₂CO₃标准溶液反应生成的CaCO₃沉淀均匀悬浮液通过抽滤均匀富集在孔径为0.22 μ m的尼龙微孔滤膜上,富集区直径为1.66cm,采用Amptek公司的X射线荧光光谱分析仪(激发源为Mini-X射线管,靶材为Ag靶,探测器为硅漂移探测器),在X射线管的工作电压为40kV,工作电流为20 μ A,探测器的测量时间为120s,脉冲成型时间为6.4 μ s,增益为47.47的实验仪器参数条件下测得的Ca元素的能量色散XRF特征光谱如图2所示。选用天津市光复精细化工研究所生产的碲粉(Te),准确称

取一定量经过研磨后的Te粉加入到去离子水中并搅拌均匀,将Te粉的均匀悬浮液通过抽滤均匀富集在尼龙微孔滤膜上,在上述相同实验仪器参数条件下测得的Te元素的能量色散XRF特征光谱如图3所示。

[0066] 采用上述相同方法制成CaCO₃沉淀与Te粉的均匀悬浮液并通过抽滤制成Ca元素与Te元素混合的薄膜样品,在上述相同实验仪器参数条件下测得的能量色散XRF光谱图如图4所示。从图4可以看出Ca元素的K α 和K β 特征谱峰与Te元素的L α 和L β 特征谱峰相重叠,从测得的混合样品的XRF光谱中无法直接分辨出谱峰所对应的元素种类。

[0067] 如图1所示,一种能量色散X射线荧光光谱中多元素特征谱峰识别方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0068] (1)建立单元素的校准曲线

[0069] 对于薄膜样品,XRF光谱分析的基体效应可忽略不计,且被分析元素的浓度与荧光强度具有线性关系。

[0070] 以Ca和Te为被分析元素,采用上述均匀悬浮液抽滤的方法制备不同浓度Ca元素和Te元素的薄膜样品,在上述相同实验条件下进行能量色散XRF光谱测量,并扣空白背景,根据Ca元素的K α 特征谱峰峰值能量为3.69keV和Te元素的L α 特征谱峰峰值能量为3.77keV,分别以3.69keV和3.77keV能量为中心,将相同能量范围内的特征谱峰积分荧光强度与元素浓度根据最小二乘法建立Ca元素和Te元素的校准曲线:

$$[0071] \quad F_{Ca} = a_{Ca} \times C_{Ca} + b_{Ca}$$

$$[0072] \quad F_{Te} = a_{Te} \times C_{Te} + b_{Te}$$

[0073] 其中C_{Ca}和C_{Te}分别为Ca元素和Te元素薄膜样品的浓度,F_{Ca}和F_{Te}分别为Ca元素K α 特征谱峰和Te元素L α 特征谱峰在相应能量范围内的积分荧光强度,a_{Ca}和a_{Te}分别为Ca元素校准曲线和Te元素校准曲线的斜率,b_{Ca}和b_{Te}分别为Ca元素校准曲线和Te元素校准曲线的截距。

[0074] (2)建立单元素的标准谱

[0075] 在相同实验条件下,同一种元素的不同浓度薄膜样品,在不考虑其它因素影响的情况下,其所对应的XRF特征光谱的谱带形状具有相似性,其特征峰的峰值位置保持不变,且XRF特征峰荧光强度与元素浓度成正比例关系。

[0076] 因此为了避免样品浓度所引起的荧光强度的变化,将以步骤(1)相同实验条件下测得的浓度分别为C_{Ca1}和C_{Te1}的Ca元素薄膜样品和Te元素薄膜样品在步骤(1)相同能量范围内的能量色散XRF特征光谱F_{Ca1}和F_{Te1},按如下公式对其进行归一化处理,建立Ca元素和Te元素的标准谱F_{Ca}和F_{Te}为:

$$[0077] \quad F_{Ca} = \frac{F_{Ca1}}{\|F_{Ca1}\|}$$

$$[0078] \quad F_{Te} = \frac{F_{Te1}}{\|F_{Te1}\|}$$

[0079] (3)单元素标准谱转换为微分谱

[0080] 根据如下公式对上述步骤(2)中Ca元素和Te元素的标准谱F_{Ca}和F_{Te}对能量求导,以

转换为微分谱,获得Ca元素和Te元素标准谱的微分谱 S_{Ca} 和 S_{Te} 分别为:

$$[0081] \quad S_{Ca} = \frac{dF_{Ca}(E)}{dE}$$

$$[0082] \quad S_{Te} = \frac{dF_{Te}(E)}{dE}$$

[0083] 其中E代表能量。

[0084] (4)实际薄膜样品的能量色散XRF光谱扣背景和去噪预处理

[0085] 将采用上述均匀悬浮液抽滤的方法制备的Ca元素和Te元素混合的薄膜样品在步骤(1)相同实验条件下进行能量色散XRF光谱测量,所获得的光谱具有样品载体空白滤膜的背景叠加成分和因仪器噪声而产生的谱线锯齿形波动。因此需要对该实测的XRF光谱进行空白背景扣除和去噪预处理。

[0086] 以步骤(1)相同实验条件下空白滤膜多次测量结果的平均值为空白背景光谱,将实测的XRF光谱减去空白背景的XRF光谱进行空白背景扣除预处理。

[0087] 将扣除背景后的XRF光谱采用粗糙惩罚光滑方法进行去噪预处理。

[0088] (5)构建多元素能量色散XRF二维光谱盲分离模型

[0089] 能量色散XRF光谱是以能量为横坐标,荧光强度为纵坐标的二维谱图。根据朗伯-比尔定律、薄膜样品XRF光谱法基体效应可忽略以及多组分光谱的线性叠加原理,构建多元素能量色散XRF二维光谱的线性盲分离模型为:

$$[0090] \quad Y=AS+E$$

[0091] 其中Y为经过上述步骤(4)实测XRF光谱扣背景和去噪预处理后的XRF二维光谱,A为得分矩阵,S为源光谱信号矩阵,E为噪声。上述公式展开为:

$$[0092] \quad Y=a_1S_1+\cdots+a_kS_k+E$$

[0093] 其中,k为元素种类, a_k 为对应组分k的浓度得分, S_k 为组分k的源光谱信号,E为噪声。

[0094] 在Ca和Te元素混合的薄膜样品的能量色散XRF光谱中,Ca元素及Te元素特征谱峰相互叠加,因此对于该混合多元素薄膜样品构建的能量色散XRF二维光谱的线性盲分离模型为:

$$[0095] \quad Y=AS+E=a_1S_1+a_2S_2+E$$

[0096] 其中, a_1 为对应Ca元素的浓度得分, a_2 为对应Te元素的浓度得分, S_1 为Ca元素的源光谱信号, S_2 为Te元素的源光谱信号,E为噪声。

[0097] (6)采用独立分量分析方法进行特征提取和解析

[0098] 根据上述步骤(5)构建的模型采用独立分量分析方法对上述步骤(4)预处理后的实测XRF二维光谱的谱峰进行特征提取和解析。求解上述模型中的得分矩阵A和源光谱信号矩阵S,源光谱信号矩阵S表示各个解析元素的XRF二维特征光谱,以获得单元素Ca和Te的解析谱。

[0099] (7)采用非负矩阵分解进行精确求解

[0100] 以上述步骤(6)中独立分量分析的分解结果作为非负矩阵分解的初始解,采用非负矩阵分解的迭代校正对上述步骤(5)中的模型进行精确求解。将最终精确解析出的单元

素Ca和Te的特征光谱记为计算谱 X_{Ca}^* 和 X_{Te}^* ,如图5和图6所示,并按如下公式进行归一化处理,分别获得Ca元素和Te元素计算谱 X_{Ca}^* 和 X_{Te}^* 的归一化光谱 \tilde{X}_{Ca} 和 \tilde{X}_{Te} 。

$$[0101] \quad \tilde{X}_{Ca} = \frac{X_{Ca}^*}{\|X_{Ca}^*\|}$$

$$[0102] \quad \tilde{X}_{Te} = \frac{X_{Te}^*}{\|X_{Te}^*\|}$$

[0103] (8)计算谱转换为微分谱

[0104] 将上述步骤(7)精确解析出的Ca元素和Te元素计算谱的归一化光谱 \tilde{X}_{Ca} 和 \tilde{X}_{Te} 对能量求导,以转换为微分谱,获得的Ca元素和Te元素计算谱的微分谱 X_{Ca} 和 X_{Te} 分别为:

$$[0105] \quad X_{Ca} = \frac{d\tilde{X}_{Ca}(E)}{dE}$$

$$[0106] \quad X_{Te} = \frac{d\tilde{X}_{Te}(E)}{dE}$$

[0107] 其中E代表能量。

[0108] (9)元素识别

[0109] 采用皮尔逊相关系数作为上述步骤(8)获得的Ca元素和Te元素计算谱的微分谱与上述步骤(3)Ca元素和Te元素标准谱的微分谱的波形相似度度量,判断计算谱与标准谱的相似程度,实现能量色散XRF光谱中元素谱峰的识别。

[0110] 根据皮尔逊相关系数,Ca和Te元素计算谱的微分谱分别为 X_{Ca} 和 X_{Te} ,Ca和Te元素标准谱的微分谱分别为 S_{Ca} 和 S_{Te} ,则这两种元素的皮尔逊相关系数分别为:

$$[0111] \quad P_{Ca} = \frac{S_{Ca} \times X_{Ca}^T}{\|S_{Ca}\| \|X_{Ca}\|}$$

$$[0112] \quad P_{Te} = \frac{S_{Te} \times X_{Te}^T}{\|S_{Te}\| \|X_{Te}\|}$$

[0113] 其中,T表示转置。当相似性系数P的绝对值越大,说明Ca元素或Te元素的计算谱与标准谱越相似,当 $|p|=1$ 时,计算谱与标准谱完全一致。因此根据P值的大小即可对实测的能量色散XRF光谱中谱峰所对应元素进行识别。设定相关系数p的阈值为0.9,当相关系数大于规定的阈值0.9时,可确定计算谱与标准谱相似,确定实际样品中含有该计算谱所对应的Ca元素和Te元素成分。通过上述公式所获得的Ca元素和Te元素皮尔逊相关系数分别为0.958和0.923,因此确定混合薄膜样品中含有Ca元素和Te元素,其能量色散XRF光谱的谱峰由该两种元素特征谱峰叠加而成。

[0114] (10)元素浓度反演

[0115] 根据步骤(1)中所建立的单元素Ca和Te的校准曲线及步骤(7)中精确解析出的Ca元素和Te元素的计算谱 X_{Ca^*} 和 X_{Te^*} ,反演出相应Ca元素和Te元素的浓度值分别为 $873.7\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 和 $2572.1\mu\text{g}/\text{cm}^2$,因此实现了Ca元素和Te元素的定量分析。

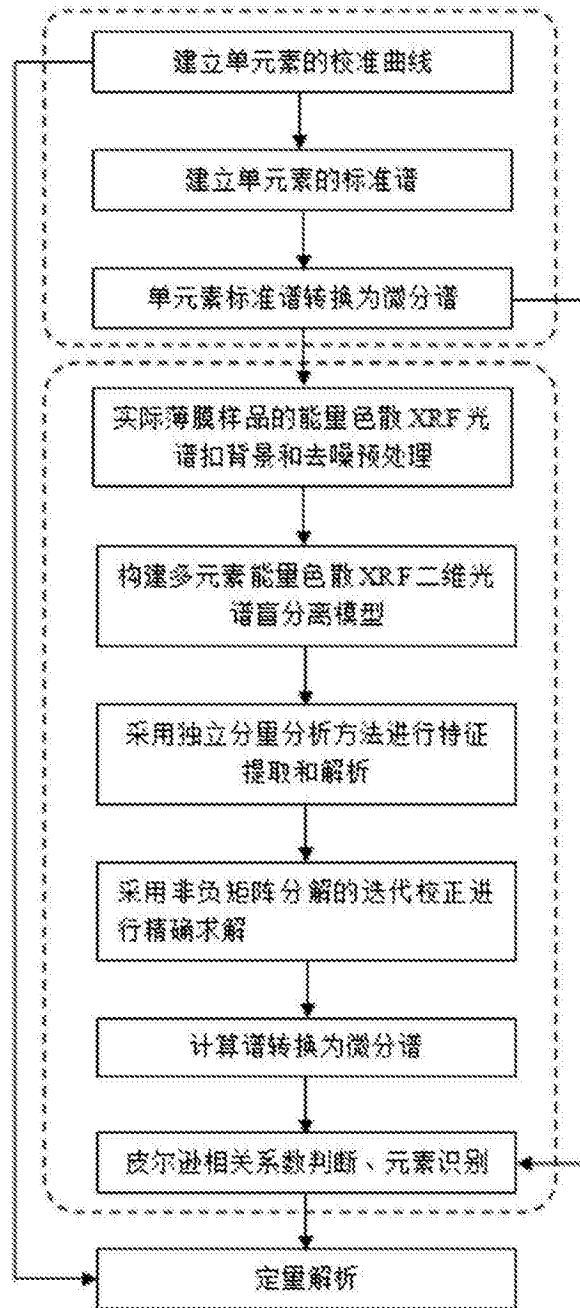


图1

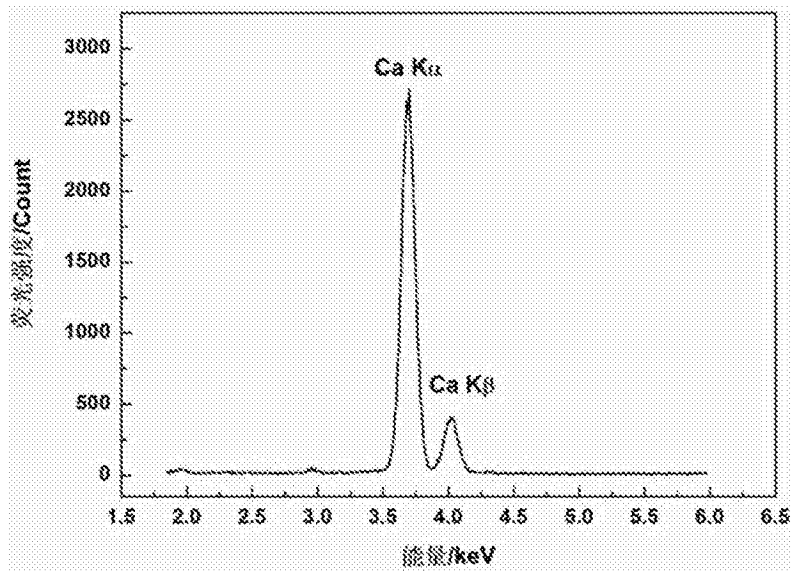


图2

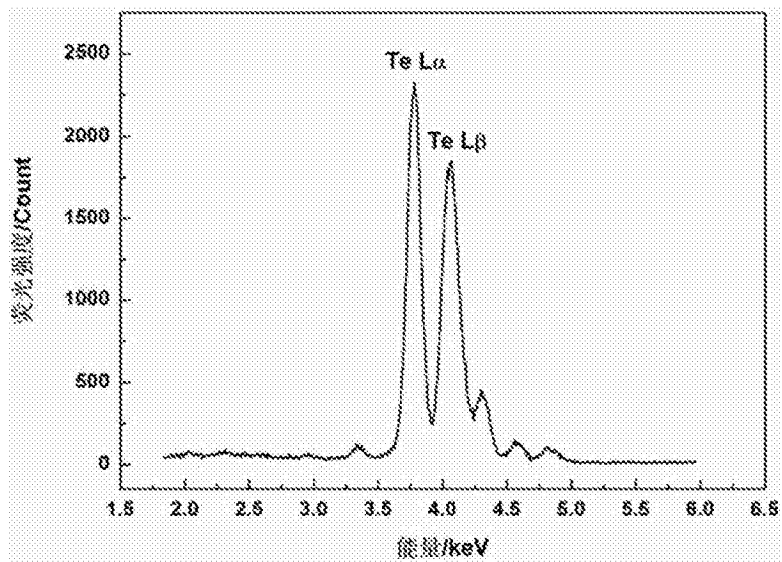


图3

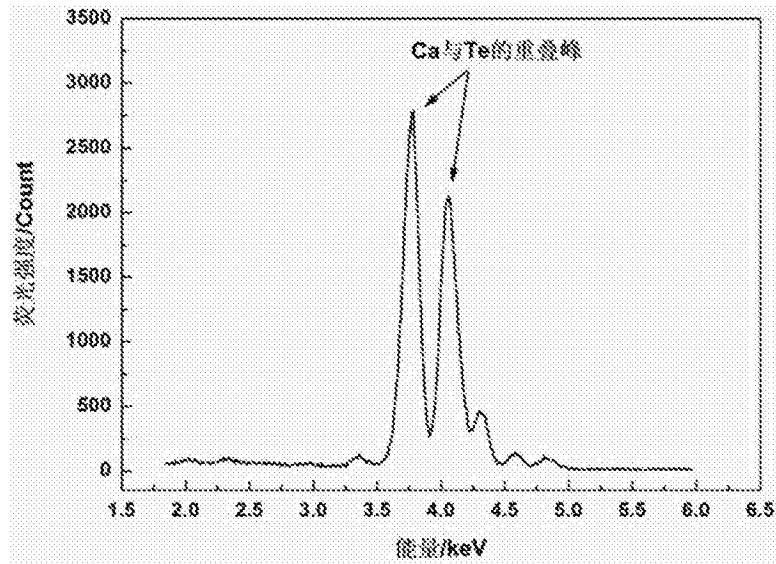


图4

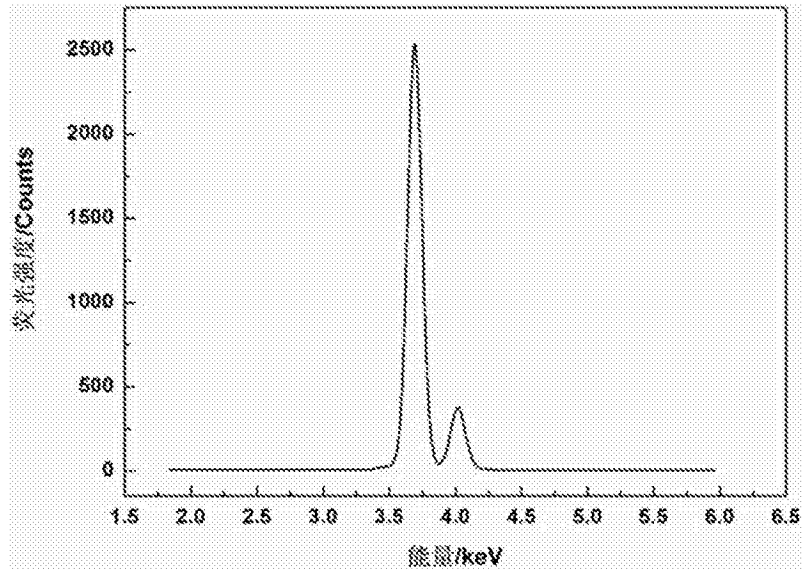


图5

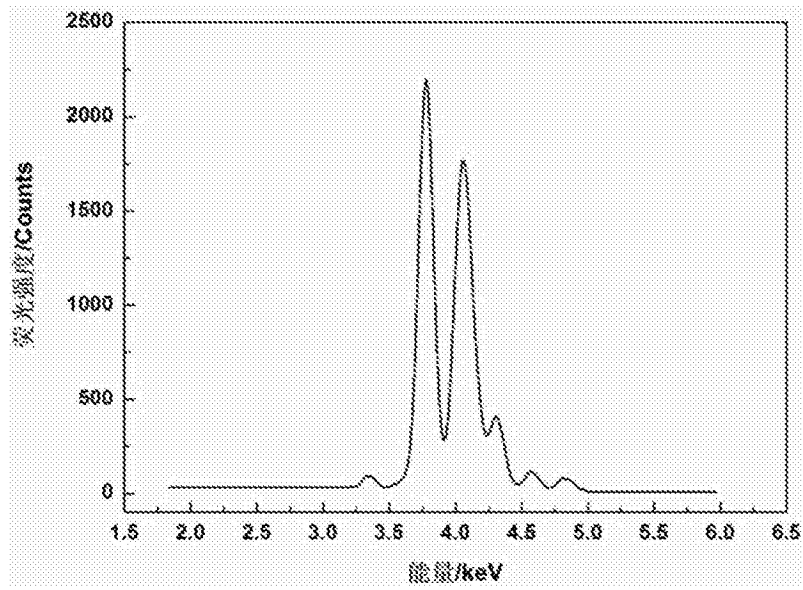


图6