

文章编号: 0254 - 5357(2008)01 - 0049 - 06

电子探针背景扣除和谱线干扰修正方法的进展

姚 立^{1,2}, 田 地^{2*}, 梁细荣³

(1. 吉林大学测试科学实验中心, 吉林 长春 130026;

2. 吉林大学仪器科学与电气工程学院, 吉林 长春 130061;

3. 中国科学院广州地球化学研究所同位素年代学和地球化学重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 对提高电子探针分析精度和分辨本领的关键和难点——背景扣除和重叠峰修正的理论和方法发展进行了综述。介绍了避免谱线干扰的方法和计算谱线干扰量的主要算法及软件应用效果, 包括估计干扰因子法、模拟元素谱图法、最小二乘方拟合法及谱线去卷积运算法。讨论了分析中的背景来源及非线性背景扣除的理论和方法发展, 并对背景和谱线干扰修正的发展前景进行了展望。引用文献 62 篇。

关键词: 电子探针分析; 背景扣除; 谱线干扰修正; 综述

中图分类号: P575.1

文献标识码: A

Progress in Background Subtraction and Spectral Interference Correction in Electron Probe Microanalysis

YAO Li^{1,2}, TIAN Di^{2*}, LIANG Xi-rong³

(1. Center of Testing Scientific Experiment, Jilin University, Changchun 130026, China;

2. College of Instrumentation & Electrical Engineering, Jilin University, Changchun 130061, China;

3. Key Laboratory of Isotope Geochronology and Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Background subtraction and interference correction are the crucial processes to improve the precision and the resolving power of the electron microprobe analyzer. So the theories and methods involved the two processing issues were reviewed in this paper. The methods, software and corresponding effects about interference correction were summarized, which includes the methods of estimate interference factor, elemental simulating spectrum, least-square fitting and spectral deconvolution, etc. The emphasis was focused on the origins of background, as well as the development of the theories and methods for the non-linear background correction. Moreover, a brief prospect was predicted about the methods of background correction and interference correction. 62 references were cited.

Key words: electron probe microanalysis; background subtraction; spectral interference correction; review

收稿日期: 2007-07-04; 修订日期: 2007-11-05

基金项目: 国家科技基础平台建设重点项目资助(2005DKA10103)

作者简介: 姚立(1968-), 女, 吉林长春市人, 博士生, 从事大型分析仪器的技术改造及分析测试方法研究。

通讯作者: 田地(1958-), 男, 吉林前郭县人, 博士, 教授, 从事分析仪器技术开发及其测控系统研究。

E-mail: tiandi@jlu.edu.cn.

电子探针仪具有分析元素范围广、样品制备简单、空间分辨本领高、无损原位分析等特点,其常量元素分析的较好精度在实际应用上已得到证实,近年来它在低含量、微量甚至痕量元素及轻元素分析应用方面得到越来越多的重视。例如用电子探针较准确确定黄铁矿、毒砂、锆石、独居石等矿物中微量元素含量,从而得到岩石成因等信息,以及用于指导找矿或确定地质年代等^[1-6]。这就对电子探针分析结果的准确度、仪器的精度和方法检出限提出了更高的要求。当样品中含有多种重元素时,各元素间的特征X射线谱线会产生重叠,给准确测量其谱线强度带来困难^[7]。如果样品中含有轻元素,则情况更为复杂^[8],这是由于轻元素的特征谱线波长长,其K线系谱线和重元素的L、M线系谱线或高次衍射线易发生重叠^[9-10],且轻元素的荧光产额低,其计数率远比中至高原子序数的元素的计数率低^[11],因此其背景的准确扣除更为重要。另外分析微量元素时,其峰值强度并不比背景强度大多少,即使小的干扰和测量位置偏差也会对结果产生较大的影响^[12-13]。可见,谱线干扰修正和背景扣除是降低电子探针分析检出限和提高数据准确度的关键和难点^[14]。本文对谱线干扰修正、背景测量与扣除的理论和方法发展进行了综述和展望。

1 谱线干扰修正

当某元素的特征X射线波长与另外一种或多种基质的特征X射线波长相一致或相接近时,对其X射线强度测量就产生了干扰^[15]。避免谱线干扰的常规方法是:①可以根据波长表对重叠峰的出现进行预测,通过改变所测量的X射线谱线线系避开干扰^[16-17](如用 β 谱线来代替 α 谱线,或用M线系谱线来代替L线系谱线等方法),但波长表预测对于具体峰的强度、宽度及卫星线等情况是无法确定的^[18];②通过改变测量的分光晶体(面间距小的晶体,可提高分辨本领)来减少干扰。现新型电子探针已采用分辨率高的分光晶体^[19-21];③通过调整脉冲高度分析器的下限和道宽等方法来滤掉干扰^[22-23],但该方法降低了仪器的分辨本领。

对于采用以上方法避免不了的干扰要能准确确定干扰的强度,扣除它对重叠峰的贡献,可采用下面介绍的几种估计谱线干扰量和剥离重叠峰的方法。

1.1 估计干扰因子法

估计干扰因子法是一种典型的谱线干扰修正方式。 \AA mlil和Griffen^[24]1975年、Roeder^[25]1985年、周剑雄和毛水和^[26]1988年、Donovan等^[27]1993年及Pyle等^[28]2002年先后提出通过“干扰标样”或谱线模型作干扰修正。该方法主要是基于Roeder^[25]提出的谱线模型干扰强度的估计,即如果待测样中干扰元素B对待测元素A的谱线产生干扰,谱线的重叠量 X 表示为:

$$X = \frac{\lambda_d - \lambda_i}{W/2} \quad (1)$$

式(1)中, λ_d 为待测元素A谱峰的波长位置; λ_i 为干扰元素B谱峰的波长位置; W 为峰宽(测量半高宽,假设两峰都是类似的)。则在被测量波长位置上,来自于干扰峰的计数结果部分(F)为:

$$F = e^{-\frac{X^2}{2}} \quad (2)$$

可采用含有已知元素B含量且不含待测元素A的物质,即“干扰标样”来通过实验测定元素B的干扰因子 C ^[28]。从待测样品中按干扰比例扣除干扰元素B后,就是待测元素A在样品中的净含量。干扰扣除的表达式^[28]为:

$$w_{A,修正} = w_{A,测量} - f \times w_{B,测量} \quad (3)$$

式(3)中, $w_{A,测量}$ 是待测样中测量的待测元素A的含量; $w_{A,修正}$ 是待测样中干扰修正后待测元素A的含量; $w_{B,测量}$ 是待测样中测量的干扰元素B的含量; f 为校正因子。2005年Pyle等^[29]提出更严格的校正参数,它能直接应用在 K 比值^[30]上。

但上述方法在应用上还有很多问题,没有考虑样品中各元素间的相互影响,如原子序数、吸收的影响。受样品成分影响,其元素特征谱线波长会发生漂移,如用 $\lambda_d - \lambda_i$ 来推导干扰的量,是不精确的。上述方法的出发点是计数脉冲符合Gauss对称分布,不适合对复杂成分样品的干扰情况推断,尤其是样品中含有多种重元素时,其L和M线系谱线的复杂性使干扰情况难以推断。Rémond等^[8]证明其发射谱线形状用Gauss分布描述是不准确的。另外,在高波端由于电子低能跃迁会改变了谱线形状,或经Coster-Kronig跃迁及其他过程产生的高能卫星线的延伸也会使谱线形状扭曲^[31]。因此,由于基质效应、谱峰形状和可能的波长漂移等因素,干扰修正仅通过对高含量标样测量来直接线性应用是不确切的^[32]。

1.2 模拟元素谱图法

1996年Reed和Buckley^[33]开发了“Virtual WDS软件”。该软件中含有经验谱图的数据库,可显示给定的元素各个线系峰位,并按输入的分析条件和各个元素预知的大概含量来模拟元素干扰峰的存在和谱线形状,从而预知谱线干扰量。1998年Reed等^[34]曾利用元素谱图法对稀土元素进行了研究。2000年Fournier等^[35]开发的“电子探针专家系统”软件,也具有谱线模拟功能。2005年Newbury和Myklebust^[36]编写了适合不同实验条件的DTSA谱线模拟软件。新型电子探针仪^[19-20]上也带有元素谱图数据库,有利于分析前避开干扰;但这些软件不能精确地计算谱线干扰量。

1.3 最小二乘方拟合或谱线去卷积算法

采用最小二乘方拟合或谱线去卷积(deconvolution)运算法实现重叠谱线的剥离。实际上,只有完全或部分重叠的谱线需要通过去卷积运算法分离谱线。最新型电子探针仪,如日本电子公司的JXA-8200分析处理软件中增加了去卷积运算程序^[21]。谱线在去卷积前,一定要有效地扣除背景噪声^[37];另外对该谱线的峰形,以及其伴线的形状和强度要有深入的了解(需要考虑不同的仪器分析条件对测量谱线的影响等^[38])。而最小二乘方拟合谱线方法适用于多数电子探针波谱或能谱的谱线分解拟合^[8,39-40],其描述峰形的拟合函数变量包括峰的位置、峰强和峰宽。

总之,任何可靠的干扰修正方法均是基于以下几点考虑的:①对于电子跃迁方式的详细了解,其中重元素尤为复杂,必须实际测量峰的位置和相关的谱线强度^[41];②对谱线形状的合理估计,包括谱峰中的伴线、Coster-Kronig跃迁、不同的自吸收效应(在一些情况下会影响卫星线强度与主线的相对比例),以及强烈的吸收边对谱峰的外形和背景的影响^[42];③由于成分明显不同所引起的谱线特征线的波长漂移^[7,43]。

具体的仪器参数如计数器气体压力、谱仪衍射晶体面间距、谱仪尺寸(罗兰园半径)、谱峰位置漂移等均影响干扰的外观和强度,因此任何干扰修正都必须基于实际应用的仪器,因为没有完全相同的谱,且通过精细的谱线测量可获得谱线结构和干扰强度等信息。

2 背景的测量与扣除

在电子探针X射线谱线强度测量时,必然把谱线位置处的背景和干扰一起记录下来,只有将其准确地扣除,才能得到真实的峰值计数,进行定量修正计算。

2.1 背景的来源

除了连续谱或其他元素的特征谱(一阶或高阶反射谱)和散射后的辐射外,还有来自未经晶体分光器反射的射线、散射回来的电子或二次电子、计数管的噪声和计数线路的噪声等,其中连续X射线又称韧致辐射,它是主要的背景来源^[44]。在多数情况下,背景是波长的线性函数,谱峰中心处的背景强度等于从中心向两边移动相等距离时测得的强度的平均值,该方法适合于常量元素分析^[45];但当背景构成了峰强的相当一部分,即元素含量低于百分之几时,连续谱的强度一般不与波长成线性,要仔细考虑背景的扣除^[46],尤其当元素含量<0.1%(质量分数)时,背景和峰位的测量精度一样重要^[18,47]。精确测定谱线背景强度,要考虑多方面因素:①避开各种干扰^[48];②消除背景非线性变化所引入的误差;③降低由计数统计误差带来的背景误差^[49]。当背景测量时谱仪恰巧移动至其他共存痕量元素的某一谱线位置或同一元素发射谱里的另一条弱谱线位置上测量背景计数,这样测得的背景计数偏高^[50-51],尤其要留心有无伴线;另外由于计数管中气体的吸收不连续,有时会导致在某些角度处测得的背景噪声突然降低。

2.2 背景的非线性研究

1923年Kramers^[52]将连续X射线谱的强度 I_v 与其能量 E_v 的关系表达式为:

$$I_v = kZ \left(\frac{E_0 - E_v}{E_v} \right) \quad (4)$$

式(4)中, E_0 为入射电子能量; E_v 为韧致辐射能量; Z 为样品的原子序数; k 为常数。但实验研究发现,该公式计算结果与实测值往往有出入。后来Lifshin等^[53]在1975年、Fiori等^[54]在1976年、Reed^[55]在1993年、Geisler和Schleicher^[56]在2000年对该公式进行改进,发现 k 并不是个常数,它与原子序数有关。在此吸收被看成对于任何给定的波长,其值是不变的。最为理想的是,在 Z 的小范围附近, I_v 希望是 Z 的线性函数。对于多组分试

样,韧致辐射的变化是随其组成元素的平均原子序数而变化的。可见,连续谱有自然的曲率,其强度是平均原子序数、探针束流、加速电压及能量间隔的函数;且研究发现,样品的原子序数越大,其产生的X射线韧致辐射的影响越显著^[57-58]。

以不含待测量元素的纯元素或化合物作参考物质,且该物质的原子序数与待测元素的原子序数相同或接近,来测定背景,是比较精确的背景扣除方法^[57-59]。利用该方法和改进的Kramers公式,Donovan和Tingle^[57]在1996年开发了MAN背景修正程序,1999年Laputina等^[58]、2000年Geisler和Schleicher^[56]分别开发了稀土元素的背景测量修正程序。该类软件节省了背景测量时间,有效避免了干扰;但有应用局限性。因为合适的标准物质不容易得到,且有些元素不适合该方法,例如氧,在其原子序数附近很难找到不含氧的样品。

实际上,主元素的吸收边和与检测系统有关的参数使得各元素的X射线谱线相当复杂,谱仪的效率也严重影响背景强度和曲率。一般X射线谱线应在低能侧(长波长)强度增加,而谱仪效率向高能处(短波长)增加强度^[8]。X射线强度也是气体计数器效率的函数。硬件的参数如气体计数器的成分和压力、脉冲高度鉴别器的窗口宽度、检测器基线、分光晶体的尺度、罗兰圆的半径等,在每个谱仪的测量过程中都是要考虑的,即使潜在的干扰是可预测的,精确的分析也需要直接测量背景的曲率对感兴趣的测量峰的影响^[11,29]。李德忍^[60]曾通过元素峰位两侧多点测量背景,制作实验背景曲线求其平均背景。周剑雄等^[26]提出先测出X射线谱线图,再选定测量位置,根据两背景点离峰位的距离 Δl_1 和 Δl_2 ,及其对应的计数强度 N'_B 和 N''_B 来计算峰值处背景强度 N_B ,计算公式为:

$$N_B = \frac{\Delta l_1 N'_B + \Delta l_2 N''_B}{\Delta l_1 + \Delta l_2} \quad (5)$$

张文兰等^[61]对超轻元素的背景测量通过改变常规测量位置和采用经验的背景强度。这些方法虽然在一定程度上提高了背景测量的准确性,但还不够精确。故2005年Jercinovic等^[32]建议通过背景精细波长扫描对背景形状和其对特征X射线的影响进行直接估计,一部分背景能从谱线中被选出来,再结合适当的背景曲率模型^[62],如多项式、幂

指数或线性函数等来作背景修正计算。

3 展望

综上所述,无论是谱线干扰修正还是背景扣除,都与具体的仪器参数和实际的样品组成等因素有关,简单的公式拟合或谱图库等方法是不能达到精确分析的目的。如果能设计一套灵活的测量软件,实现对指定谱线的精细扫描和测量,将有助于确定谱线的重叠量和背景测量的位置,再结合适当的模型修正公式,可降低电子探针的检出限,提高数据的准确性。

4 参考文献

- [1] Petrik I, Konecny P, Kovacik M, et al. Electron Microprobe Dating of Monazite from the Nizké Tatry Mountains Orthogneisses (Western Carpathians, Slovakia) [J]. *Gelologica Carpathica*, 2006, 57(4): 227-242.
- [2] Lisowiec N. Precision Estimation in Electron Microprobe Monazite Dating: Repeated Measurements Versus Statistical (Poisson) Based Calculations [J]. *Chemical Geology*, 2006, 234(3-4): 223-235.
- [3] Cocherie A, Legendre O. Potential Minerals for Determining U-Th-Pb Chemical Age Using Electron Microprobe [J]. *Lithos*, 2007, 93(3-4): 288-309.
- [4] Mónaco S L, López L, Rojas H, et al. Applications of Electron Microprobe Analysis (EPMA) in the Study of Venezuelan Source Rocks: La Luna and Querecual Formations [J]. *Fuel*, 2007, 86(5-6): 641-648.
- [5] 郭国林,潘家永,刘成东,等. 电子探针化学测年技术及其在地学中的应用 [J]. 华东理工学院学报, 2005, 28(1): 39-42.
- [6] 周剑雄,陈振宇,芮宗瑶. 独居石的电子探针钍-铀-铅化学测年 [J]. 岩矿测试, 2002, 21(4): 241-246.
- [7] Love G. EPMA Present and Future [J]. *Mikrochimica Acta*, 2002, 138(3-4): 223-235.
- [8] Rémond G, Myklebust R, Fialin M, et al. Decomposition of Wavelength Dispersive X-ray Spectra [J]. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 2002, 107(6): 509-529.
- [9] Kim, Hyekyeong Hwan, Hee Jin, et al. Single-particle Characterization of Soil Samples Collected at Various Arid Areas of China, Using Low-Z Particle Electron Probe X-ray Microanalysis [J]. *Spectrochimica Acta*

- Part B Atomic Spectroscopy*, 2006, 61(4): 393 – 399.
- [10] 姚立, 田地. 电子探针定性分析软件的研究与开发[J]. 电子显微学报, 2003, 22(1): 71 – 74.
- [11] 徐乐英, 尚玉华, 郭延风, 等. 用电子探针定量分析超轻元素中的几个问题[J]. 分析测试学报, 1994, 13(5): 37 – 41.
- [12] Geller D J, Herrington C. High Count Rate Electron Probe Microanalysis [J]. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 2002, 107(6): 503 – 508.
- [13] Fialin M, Remy H, Richard C, et al. Trace Element Analysis with the Electron Microprobe: New Data and Perspectives [J]. *American Mineralogist*, 1999, 84: 70 – 77.
- [14] Anwar U H, Tawancy H M, Mohammed A R I, et al. Quantitative WDS Analysis Using Electron Probe Microanalyzer [J]. *Materials Characterization*, 2006, 56: 192 – 199.
- [15] 彭松柏, 朱家平, 李志昌, 等. 国外电子探针铀 – 钍 – 铅定年方法及其在构造分析中的应用前景[J]. 岩矿测试, 2004, 23(1): 44 – 51.
- [16] 张文兰, 王汝成, 华仁民, 等. 副矿物的电子探针化学定年方法原理及应用[J]. 地质论评, 2003, 49(3): 253 – 260.
- [17] 姚立, 田地, 王微. 电子探针特征 X 射线谱线识别的方法研究[J]. 电子显微学报, 2004, 23(4): 425 – 426.
- [18] Reed S J B. Optimization of Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry Analysis Conditions [J]. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 2002, 107: 497 – 502.
- [19] Shimadzu Corp. EPMA - 1 6 1 0 Electron Probe Micro-analyzers [EB/OL]. <http://www.shimadzu.com/products/lab/surface/epma.html> 2007/05/13.
- [20] Cameca. SX100 Universal EPMA [EB/OL]. http://www.cameca.fr/html/product_sx100.html 2007/05/12.
- [21] JEOL LTD. JXA-8200 X-ray Microanalyzers [EB/OL]. http://www.jeol.com/sa/_saprods/jxa8200.html 2007/05/13.
- [22] Ohmori T. Electron Probe Microanalysis, EPMA [J]. *J Japanese Society of Tribologists, Recent Topics on Contact Problems*, 2005, 5(7): 523 – 527.
- [23] 毛允静. 钢中低碳的电子探针定量分析[J]. 冶金分析, 2003, 23(1): 59 – 62.
- [24] Åmli R, Griffen W. Microprobe Analysis of REE Minerals Using Empirical Correction Factors [J]. *American Mineralogist*, 1975, 60: 599 – 606.
- [25] Roeder P L. Electron-microprobe Analysis of Minerals for Rare-earth Elements: Use of Calculated Peak-overlap Corrections [J]. *Canadian Mineralogist*, 1985, 23: 263 – 271.
- [26] 周剑雄, 毛水和, 陈克樵, 等. 电子探针分析[M]. 北京: 地质出版社, 1988: 125 – 172.
- [27] Donovan J J, Snyder D A, Rivers M L. An Improved Interference Correction for Trace Element Analysis [J]. *Microbeam Analysis*, 1993, 2: 23 – 28.
- [28] Pyle J M, Spear F S, Wark D A. Electron Microprobe Analysis of REE in Apatite, Monazite and Xenotime: Pitfalls and Protocols [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2002, 48: 337 – 362.
- [29] Pyle J M, Spear F S, Wark D A, et al. Contribution to Precision and Accuracy of Chemical Ages of Monazite [J]. *American Mineralogist*, 2005, 90: 547 – 577.
- [30] Heluani S P. Invariant Embedding Approach for Electron Probe Microanalysis. Tilt Factor, Atomic Number and Energy of the Incident Electrons [J]. *X-ray Spectrom*, 2005, 34(3): 230 – 23.
- [31] Takahashi H, Harrowfield I, MacRae C, et al. Extended X-ray Emission Fine Structure and High Energy Satellite Lines State Measured by Electron Probe Microanalysis [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2001, 31: 118 – 125.
- [32] Jercinovic M J, Williams M L. Analytical Perils (and Progress) in Electron Microprobe Trace Element Analysis Applied to Geochronology: Background Acquisition, Interferences, and Beam Irradiation Effects [J]. *American Mineralogist*, 2005, 90: 526 – 546.
- [33] Reed S J B, Buckley A. Virtual WDS [J]. *Mikrochim Acta*, 1996, 13(suppl): 479 – 483.
- [34] Reed S J B, Buckley A. Rare - earth Element Determination in Minerals by Electron-probe Microanalysis: Application of Spectrum Synthesis [J]. *Mineralogical Magazine*, 1998, 62(1): 1 – 8.
- [35] Fournier C, Merlet C, Staub P F, et al. An Expert System for EPMA [J]. *Mikrochim Acta*, 2000, 132: 531 – 539.
- [36] Newbury D E, Myklebust R L. Simulation of Electron-excited X-ray Spectra with NIST-NIH Desktop Spectrum Analyzer (DTSA) [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2005, 37(11): 1045 – 1053.
- [37] 张秀, 刘辉, 郑建斌, 等. 信号处理技术在重叠化学信号解析中的应用[J]. 化学进展, 2002, 14(3): 174 – 181.

- [38] Alexandrov P. Synneusis of Zircon: Why Not? [J]. *Mineralogical Magazine*, 2001, 65 (1): 71 - 79.
- [39] Rémond G, Campbell J L, Packwood R H, et al. Spectral Decomposition of Wavelength Dispersive X-ray Spectra: Implications for Quantitative Analysis in the Electron Probe Microanalyzer [J]. *Scanning Microsc*, 1993, 7 (Suppl): 89 - 132.
- [40] 陈光, 任志良, 孙海柱. 最小二乘曲线拟合及 Matlab 实现[J]. *软件技术*, 2005, 24 (3): 107 - 108.
- [41] Dahl P S, Hamilton M A, Jercinovic M J, et al. Comparative Isotopic and Chemical Geochronometry of Monazite with Implications for U-Th-Pb Dating by Electron Microprobe: An Example from Metamorphic Rocks of the Eastern Wyoming Craton (U. S. A.) [J]. *American Mineralogist*, 2005, 90: 619 - 638.
- [42] Fournier C, Merlet C, Duque O, et al. Standardless Semi-quantitative Analysis with WDS-EPMA [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999, 14 (3): 381 - 386.
- [43] 李德忍. 矿物物理化学性质对电子探针定量分析精度的影响[J]. *分析仪器*, 1995, 2: 49 - 51.
- [44] Trincavelli J, Castellano G, Riveros J A. Model for the Bremsstrahlung Spectrum in EPMA Application to Standardless Quantification [J]. *X-ray Spectrometry*, 1998, 27: 81 - 86.
- [45] Reed S J B, Buckley A. Rare-earth Element Determination in Minerals by Electron-probe Microanalysis: Application of Spectrum Synthesis [J]. *Mineralogical Magazine*, 1998, 62 (1): 1 - 8.
- [46] Cocherie A, Albarede F. An Improved U-Th-Pb Age Calculation for Electron Microprobe Dating of Monazites [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65 (24): 4509 - 4522.
- [47] Romanenko I M, Petrov D B. Potentials of Electron Probe Microanalysis in Studying Zircons [J]. *J Analytical Chemistry*, 2005, 60 (10): 942 - 945.
- [48] Williams M L, Jercinovic M J, Terry M P. Age Mapping and Dating of Monazite on the Electron Microprobe: Deconvoluting Multi-stage Histories [J]. *Geology*, 1999, 27: 1023 - 1026.
- [49] 周剑雄, 杨明明. 微区痕量分析及其应用[J]. *国外矿床地质*, 1996a, 2: 77 - 107.
- [50] Newbury D E. Quantitative Electron Probe Microanalysis of Rough Targets: Testing the Peak-to-Local Background Method [J]. *Scanning*, 2004, 26 (3): 103 - 114.
- [51] 许德美, 李峰, 付晓旭. ITO 靶材中含氧量 EPMA 定量分析方法研究[J]. *电子显微学报*, 2003, 22 (1): 60 - 63.
- [52] Kramers H A. On the Theory of X-ray Absorption and of the Continuous X-ray Spectrum [J]. *Philosophical Magazine*, 1923, 46: 836 - 871.
- [53] Lifshin E, Ciccarelli M F, Bolon R B. X-ray Spectral Measurement and Interpretation [M] // Practical Scanning Electron Microscopy. Goldstein J I, Yakowitz H, Eds. New York: Plenum Press, 1975, Chap. 7: 263 - 297.
- [54] Fiori C E, Myklebust R L, Heinrich K F J, et al. Prediction of Continuum Intensity in Energy-dispersive X-ray Microanalysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1976, 48: 172 - 176.
- [55] Reed S J B. Electron Microprobe Analysis [M]. 2nd Edition. Cambridge: Cambridge University Press, 1993: 326.
- [56] Geisler T, Schleicher H. Improved U-Th-total Pb Dating of Zircons by Electron Microprobe Using a Simple New Background Modeling Procedure and Ca as a Chemical Criterion of Fluid-induced U-Th-Pb Discordance in Zircon [J]. *Chemical Geology*, 2000, 163: 269 - 285.
- [57] Donovan J J, Tingle T N. An Improved Mean Atomic Number Correction for Quantitative Microanalysis [J]. *Journal of Microscopy*, 1996, 21: 1 - 7.
- [58] Laputina I P, Batyrev V A, Yakushev A I. A New EPMA Technique for Determination of Rare Earth Elements with the Use of Automated Peak-overlap and Modeled Background Corrections [J]. *Journal of Analysis Atomic Spectrometry*, 1999, 14: 465 - 469.
- [59] Pouchou J L, Pichoir F. A New Model for Quantitative X-ray Microanalysis: Part I. Application to the Analysis of Homogeneous Samples [J]. *Recherche Aerospatiale*, 1984, 3: 13 - 38.
- [60] 李德忍. 电子探针分析微量元素的背景测定[J]. *分析测试通报*, 1987, 6 (3): 46 - 48.
- [61] 张文兰, 王汝成, 蔡淑月. 超轻元素 Be 元素的电子探针定量分析——以绿柱石为例[J]. *电子显微学报*, 2006, 25 (增刊): 293 - 294.
- [62] 乔立山, 王玉兰, 曾锦光. 实验数据处理中曲线拟和方法探讨[J]. *成都理工大学学报: 自然科学版*, 2004, 31 (1): 91 - 95.