

# 稀土元素X射线快速自动分析系统

谭亚军 李纪民

(中国原子能科学研究院, 北京)

文章阐述了一种新型稀土元素测试系统(即稀土X射线快速自动分析系统)的研制。叙述了系统配置及有关功能,分析了数据获取及处理系统软件包的特点,其特点在于运用了INTEL 8086/8088汇编语言和编译BASIC语言混合编程方法,起到充分利用IBM-PC/XT微机的硬设备资源的效果,重点介绍了系统软件包的设计思想(人机接口、稀土元素X荧光分析方法、回归曲线拟合、软件稳谱),表明该系统既可用于工业生产部门也可用于科研单位。

**关键词** 稀土元素, X射线荧光分析, 多道-微机(IBM-PC/XT)系统, 数据分析处理软件包。

## 一、前言

采用X射线能谱分析方法对试样成分进行定性和定量分析,在国内外获得广泛应用,而其中采用源激发方式的能量色散X射线荧光分析又是一种投资少见效快能满足工业生产需要的有效途径。

由于X射线能谱比较复杂,往往一个元素的能谱曲线有若干峰,这样在分析多种元素试样时,谱线重峰较多,即各种元素相互之间的干扰较大,采用通常的谱形拟合方式进行数据分析,需要多种函数予以修正,对于非专业技术工作者较难正确掌握和使用,且因计算机解谱时间较长,限制了它在工业生产上的应用。

近年来,由于稀土矿产品的工业生产水平逐年提高,急需一种适合工业应用的快速在线分析系统,及时准确地测定当前产品各元素含量的定量数据,以便及时调整生产流程,确保产品质量稳定,为此我们研制成功了“稀土元素X射线快速自动分析系统”,除去必要的极少量人机对话,从数据测量分析到结果输出,全部在线(亦可离线)自动分析,并且速度极快,除测量时间(视不同的工业生产和工艺要求而定,一般为5 min)数据处理及打印结果只需十来秒钟,因此该系统可以直接用于工业生产过程的质量检测,也可用于其它方面的定量分析。

## 二、系统主要功能与指标

### 1. 系统配置主要组成部分

(1) 使试样产生X射线的激发源, $^{241}\text{Am}$ 低能 $\gamma$ 源,强度为 $3.7 \times 10^8 \text{Bq}$ ; (2) 硅锂X射线探测器; (3) 基于微机的多道分析器(IBM-PC/XT, AT OR Pcj<sub>r</sub>+ADC+缓存BUFFER),即数据获取和数据处理硬设备系统; (4) 多道仿真软件和数据分析软件包; (5) 电源及放大器等。

系统总框图如图 1 所示。

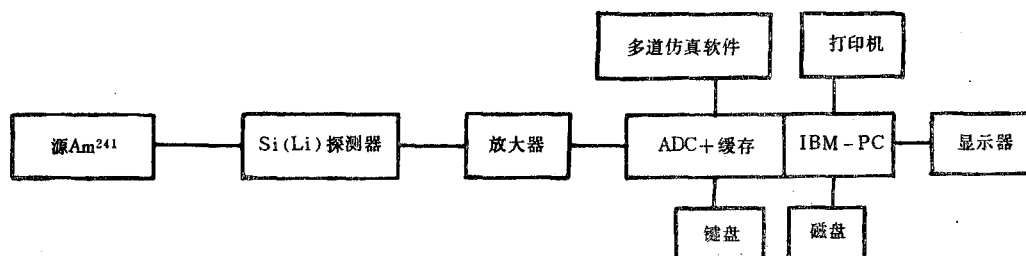


图 1 系统框图

Fig. 1 System diagram

## 2. 主要功能

(1) 具有进行稀土试样 X 能谱自动获取的功能。在 IBM-PC/XT 机箱扩展槽内插入“ADC+缓存 BUFFER”多道分析器板，视显示器分辨率和主机内存容量不同，板上地址可由开关设定为十六进制 9000, D000, E000 三种形式，以此作为占据计算机内存起始数据段地址。按上述系统框图连接系统，起动机工作于 DOS 操作系统下，再运行 PCA.EXE 多道仿真软件，即可构成一台多道分析器，完成稀土试样 X 能谱获取功能。

(2) 能够对 12 种稀土元素(钇、镧、铈、镨、钕、钐、铽、铈、镉、钕、铟)的含量(g/l)或百分含量(%)进行自动分析计算和输出(屏幕显示和表格打印)。

(3) 能够对标准样品含量进行回归曲线拟合。供用户选择的有几种不同的曲线，并且能实时显示、打印各元素的回归曲线、系数，这样可以按照工艺要求和科研要求，进行多次测试以获得更为精确的样品含量曲线。

(4) 具有软件自动稳谱功能。为了消除长时间测量及环境温度变化造成的峰漂移而产生的误差，在软件中采用了识别峰漂移和自动补偿的稳谱功能。

## 3. 系统主要指标

(1) Si(Li) 半导体探测器的灵敏度: 5 mm, 分辨率: 180 eV/5.9 keV; (2) ADC: 4096 道, 100 MHz 晶振, 积分线性:  $\pm 0.1\%$ , 微分线性:  $\pm 1\%$ , 温漂:  $\pm 0.01\%/^{\circ}\text{C}$ (增益),  $\pm 0.01\%/^{\circ}\text{C}$ (零域); (3) 微机: 内存 640 kB, 主频 4.77 MHz, 10 M 硬盘, 单软盘驱动器, 24 针打印机, 彩显; (4) 含量分析误差 2%~5%; (5) 测量分析时间为 5 min。

# 三、PCA 能谱数据获取处理软件包

## 1. 特 点

本稀土自动分析系统中，最关键的软设备就是数据获取及处理软件包。在设计中，考虑到工作的实时性，在涉及到获取接口(ADC+BUFFER)和外设(CRT, 打印机)的编程时，采用了 INTEL 8086/8088 汇编语言，这样可以充分利用硬设备资源，提高程序运行速度；而在主程序的编制及有关人机对话、数据输入和复杂的数学运算编程时，采用了

编译 BASIC 语言, 然后再将二者有机连接起来, 就可以完成高效的数据采集与处理工作。

## 2. 设计思想

(1) 人机接口 该软件包提供给用户详尽的汉化的对话画面, 便于操作。当仿真软件运行后, 微机 CRT 显示采集画面, 用户可以根据屏幕左边的菜单选择(F 1)至(F 10)十个功能键, 进行有关初始化多道分析器的工作, 如预置 ADC 时间、工作日期等。按(F 1 (ACQU))键后即可进行稀土试样 X 光谱获取, 按照预置采集完后可以进行谱光滑、

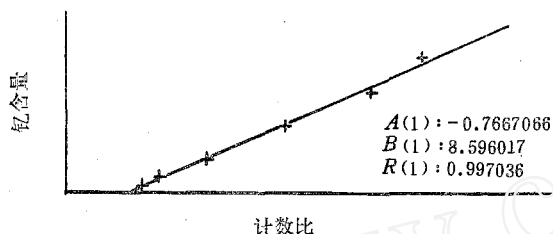


图 2 回归曲线

Fig. 2 Regression curve

×代表 6 次测量的标准样品元素含量; 斜线代表回归曲线; A(1), B(1)代表回归系数; R(1)代表相关系数。

剥谱、找峰、峰面积计算、数据存盘等工作。用户通过按 F 6 (USER) 键即可进行稀土元素的启动分析与结果输出, 稀土元素的自动识别仅需几秒钟, 用户输入简短的数据和应答之后, 系统便可进行含量计算与表格打印输出, 或者进行标准试样回归曲线拟合及曲线、系数显示打印, 钇(Y)元素的回归曲线系数显示如图 2, 其它元素的显示、打印格式类似图 2。必要的数据存盘后便可返

回稀土试样 X 光谱获取状态, 进行一次新的样品测量。

(2) 稀土元素分析方法 a. 稀土峰之间有干扰, 这样要从分析峰中扣除干扰峰。b. 干扰峰是有规律的。c. 计算峰面积有一定的顺序, 按 Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er 的顺序进行计算。

以测量计算得到的各元素总计数为依据, 依照公式:

$$I_i = I_i' - \sum_{j=1(j \neq i)}^n I_j \cdot a_j$$

式中:  $I_i$ ,  $I_i'$  分别为第  $i$  种元素扣元素干扰与不扣干扰的总计数;

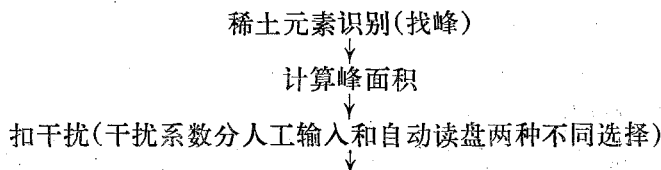
$I_j$  为对第  $i$  个元素造成干扰的  $j$  元素总计数(已扣干扰);

$a_j$  为干扰系数;

$n$  为试样中所含稀土元素的个数。

由此可以求得稀土各元素的精确计数(面积), 然后利用监督峰外标进行计算, 由回归好的曲线系数求得含量。

(3) 回归曲线的拟合 根据不同的样品浓度, 分别采用不同的回归曲线进行拟合, 拟合的相关系数大致能在 0.99 以上, 并允许用户剔除偏差较大的点, 重新拟合以获得更为精确的曲线。回归曲线的拟合过程可用以下方式表述:



输入标准样品各元素含量(分人工输入和自动读盘两种方式)

↓  
最小二乘迭代

↓  
回归曲线系数计算(存盘)

↓  
曲线及系数显示、打印(即结果输出)

(4) 软件自动稳谱 由于环境的变化,放大器的零漂及温度影响,可能在一定程度上造成峰漂移,影响测量精度,所以一套完善的测试系统应该具有稳谱功能。我们的设计思想是基于双峰校检从而对整个测量数据谱进行补偿的。通过人机对话,用户可以选择“自动稳谱功能”,输入两个标准峰道址(低、高能量端各一)或能量,计算机重新刻度,测量出当前谱的漂移道数(该道数对每个稀土峰不完全一致),分别进行总计数相应补偿,再以新的计数作为含量计算的依据。笔者曾作过试验,利用改变放大器增益(GAIN)的方法,使得峰漂近九道(事实上正常仪器不可能产生如此大的漂移),漂移前的测量结果如表1(A),漂移后未补偿的结果如表1(B),补偿的结果如表1(C),比较可知,进行补偿可以提高测量精度达到稳谱效果。

表1 稀土元素分析结果

Table 1 Results analyzed of rare earth elements

元 素	含 量/ $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$			百 分 含 量/ $\%$		
	A	B	C	A	B	C
Y	2.60	2.57	2.58	4.33	4.28	4.30
La	2.51	2.15	2.35	4.18	3.58	3.91
Ce	0	0	0	0	0	0
Pr	1.72	1.58	1.74	2.86	2.63	2.91
Nd	8.85	7.68	8.72	14.75	12.79	14.54
Sm	5.88	4.68	5.34	9.81	7.80	8.90
Eu	0	0	0	0	0	0
Gd	10.35	8.09	10.30	17.25	13.49	17.17
Tb	2.19	1.79	2.50	3.65	2.98	4.17
Dy	12.64	10.10	12.14	21.07	16.84	20.23
Ho	0	0	0	0	0	0
Er	6.92	3.54	7.06	11.53	5.90	11.77

A 为分析结果; B 为稳谱前分析结果; C 为稳谱后分析结果。没能测量Ce, Eu, Ho的含量。

### 3. 有关子程序的说明

(1) 多道分析器数据获取子程序; (2) 多道分析器数据平滑、剥谱、峰面积等有关计算子程序; (3) 多道分析器画面显示, 读写盘与打印机输出子程序。以上子程序完成多道仿真工作。(4) 寻找稀土元素子程序; (5) 稳谱子程序; (6) 扣干扰与含量计算子程序; (7) 回归曲线计算子程序; (8) 回归曲线及系数显示、打印子程序; (9) 稀土元素含量打印输出子程序; (10) 有关人机对话及读写盘子程序。以上子程序完成稀土元素含量计算与输出工作。

## 四、结 论

本系统是在 1989 年上半年完成的, 通过原子能研究院放化所近半年的运行, 证明其具有良好的测试性能与高效方便之特点, 例如原来测试样品需要几天的时间, 现在缩短为几分钟可以节省许多人力, 且有较大的灵活性, 利用本仪器系统及其仿真软件可以进行诸如头发中矿物质的测量, 颇受欢迎。该系统属国内首创, 我们正在为江西 713 矿安装第二台, 用于该矿稀土生产过程的中控监测, 对于提高该矿稀土产品的分析测试水平, 将会起到积极作用, 产生较大的经济效益。

(编辑部收到日期: 1989年 11 月 13 日)

### A AUTO-PROCESSING SYSTEM IN RARE EARTH ELEMENTS ANALYSIS BY X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETER

TAN YAJUN LI JIMIN

*(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing)*

#### ABSTRACT

A new system of rare earth elements analysis is described in this paper. In particular, the main system allocation and function are elaborated. The main characteristics of the system are: 1. it can calculate the contents of 12 rare earth elements in no more than ten seconds. 2. all programs are written by INTEL 8086/8088 assemble language and compile BASIC language, so it can make use of the system-resources of IBM-PC/XT. 3. it can be applicative in rare earth mineral production and science research. In addition, the work puts the stress on the method of software-design man-computer interface. X-ray spectrometer, regression curve, and peak correction-compensation are the main characteristic of the system software.

**Key words** Rare earth elements, X-ray spectrometer, MCA-microcomputer system, Software-package in data analysis and processing.