

现场高灵敏度 X 射线荧光探矿技术的研究

赖万昌, 葛良全, 吴永鹏, 林延畅, 肖刚毅

(成都理工大学, 成都 610059)

[摘 要]介绍了一种新型便携式高灵敏度 X 射线荧光仪的研制及其在地质勘查中的初步应用。仪器基于电致冷 Si-PIN 半导体 X 射线探测器和微机多道(2048 道)谱仪系统,整机重 4.2 kg(探头重 0.8 kg)。以同位素源产生的 X 射线激发样品,对铜、锌、砷等元素的分析检出限为 10×10^{-6} g/g,适用于野外现场的天然岩石、土壤和水系沉积物的多元素含量的定量测定,以及工业原料、半成品、产品快速分析。

[关键词]现场 X 射线荧光技术 高灵敏度 地质勘探

[中图分类号]P631.6 [文献标识码]A [文章编号]0495-5331(2004)01-0060-04

核地球物理学现场 X 射线荧光技术经过 20 多年来的不断探索、研究与应用,在仪器的研制开发、现场测试技术与方法研究、推广应用领域等方面都取得了较丰硕的成果,为我国的地质勘查、矿产开发利用、环境监测等发挥了重要作用^[1~10]。

为配合新一轮国土资源大调查,提高我国核地球物理学现场 X 射线荧光技术的研究水平,笔者研制开发出新一代便携式高灵敏度 X 射线荧光仪,并成功地应用于大西南的矿产普查勘探,取得了良好的地质效果。

1 新一代便携式高灵敏度 X 射线荧光仪的研制

新一代便携式高灵敏度 X 射线荧光仪以新型

电致冷硅 PIN 型半导体探测器为核心、以 PC/104 型嵌入式微功耗计算机为基础、采用了多道脉冲幅度分析器技术和大规模 CMOS 集成电路等现代电子技术成果,使其不但继承了第一代、第二代仪器轻便灵活、稳定可靠的优点,而且比前二代仪器在分析元素种类、多元素同时分析能力、检出限、灵敏度、数据处理和存储能力等方面都有显著的提高。

新一代便携式高灵敏度 X 射线荧光分析仪的电路结构框图如图 1 所示,它分成探头和操作台两部分。探头由新一代 X 射线探测器、同位素源等组成,完成 X 射线荧光信号的探测;操作台由主放大器、脉冲峰值保持器、多道分析器(MCA)、滑尺、多道缓存器(MCB)、电源变换器、计算机及其外设等组成,完成信号的成形与放大、数据采集与处理。

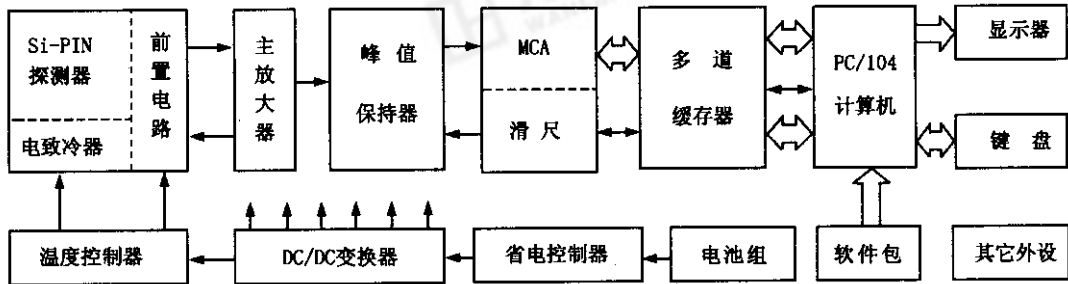


图 1 新型高灵敏度便携式 X 射线荧光分析仪电路框图

[收稿日期]2002-10-28;[修订日期]2003-01-07;[责任编辑]曲丽莉。

[基金项目]国家自然科学基金项目(编号:40274048)、国土资源部地调项目(编号:20002010002116 及编号:20012010083)和国际原子能机构 CRP 项目(编号:IAEA11305/R0,R1)联合资助。

[第一作者简介]赖万昌(1962 年—),男,1989 年毕业于成都理工学院,获硕士学位,副研究员,主要从事核技术应用研究及核仪器研制工作。

新一代 X 射线探测器采用美国 AMPTEK 公司生产的 XR-100CR 型 X 射线探测器系统,它由硅 PIN 半导体探测器、电致冷器、控温器和前置放大器 4 个部分组成,组装在 $(7.5\times5.5\times2.8)\text{ cm}^3$ 的不锈钢盒子中。探测器对 5.9keV 的 X 射线($\text{MnK}\alpha$)的能量分辨率(FWHM)为 158eV,好于一般 Si(Li)半导体探测器。探测器在 -30°C 环境条件下工作,由电致冷器降温至所需温度,电致冷器的功耗仅为 1.4 W,因此非常适合野外使用。

主放大器采用美国 AMPTEK 公司生产的 PX2CR 型脉冲成型放大器^①,其脉冲成形时间为 20 μs ,放大倍数连续可调。为适应便携式仪器的需要,对其结构进行了改进。

研制开发的微机多道数据采集系统由脉冲峰值保持器、MCA、滑尺和 MCB 等部分组成。为减少多道脉冲幅度分析器的道宽非线性误差,使用了“并道”和滑尺技术,先将 16 位 ADC(相当于 65536 道)“并道”为 2048 道的 MCA,然后采用 128 道双向滑尺^[11],使其道宽非线性减小到 1.5% 以内。MCB 由 89C52 单片机控制,完成“定时”和多道数据采集任务。单片机通过串行口(232 标准)与上位计算机通讯,进行数据传输和信息交换。上位计算机则负责数据处理、存储及成果分析。

计算机采用 HXL-386 II 型嵌入式微功耗计算机。该机主板上集成有 80C386 型 CPU(主频为 40 MHz)、4 M 内存、串行口、并行口、键盘接口、软盘接口、硬盘接口、CRT 和液晶显示器接口、I/O 总线等。为了省电,采用普通黑白液晶显示器(分辨率为 240×128)、32 M 电子硬盘(容量可扩充到 256 M)、40 键 X-Y 矩阵键盘(与标准键盘的接口兼容)。

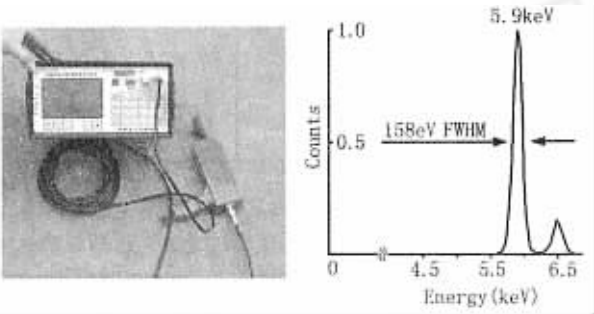


图 2 新型高灵敏度 X 射线荧光分析仪外貌及仪器谱示意图

仪器使用一组 9.6V/7Ah 镍氢电池供电,通过 DC/DC 变换器提供所需要的电压、电流。DC/DC 变换器的平均效率达到 83% 以上。为减少系统的平均功耗,采用“自动待机控制”技术,使电池可连续
万方数据

工作 14 h 以上。
使用同位素源激发样品,一次可同时快速分析 20 多种不同元素。仪器系统的各项技术指标如下:
1)对 $\text{MnK}\alpha$ (5.9 keV) X 射线的能量分辨率(FWHM)为:158 eV。
2)可分析元素的范围:铝(Al)—铀(U),其中可原位分析的元素:钾(K)—铀(U)。
3)最低检出限如表 1。

表 1 对部分元素的测量条件及其检出限

待测元素	Al~V	Ti~Mo Pr~U	Mo~Tm	Pr~Au
待测谱线	$\text{K}\alpha$	$\text{K}\alpha/\text{L}\alpha$	$\text{K}\alpha$	$\text{K}\alpha$
激发源及活度/ 10^8 Bq	$^{55}\text{Fe}(7.4)$	$^{238}\text{Pu}(37)$	$^{241}\text{Am}(3.7)$	$^{109}\text{Cd}(2.2)$
检出限 MDL/ 10^{-6} g/g	≤ 10	Cu,Zn,Ga,Ge,As,Se		
	11~100	Co,Ni,Br~Mo,Ag~U		
	101~1000	K,Ca,Sc,Cr,Mn,Fe,Tc,Ru,Rh,Pd		
	>1000	Al,Si,P,S,Cl,Ar		

4)稳定性:谱漂 <2 道/8 h;及,谱漂 <5 道/长期。
5)功耗:平均功耗 $<4.8\text{ W}$ (待机功耗 $<2.5\text{ W}$),电池可连续工作 14 h 以上。
6)体积质量:探头质量 $<0.8\text{ kg}$,体积为 $12\text{ cm}\times8\text{ cm}\times3\text{ cm}$;主机质量 $<3.4\text{ kg}$,体积为 $30\text{ cm}\times28\text{ cm}\times14\text{ cm}$ 。
7)数据存储容量:可保存 6400 个测点的谱线及其分析结果(可扩充)。
8)工作环境:温度 $-5^\circ\text{C}\sim40^\circ\text{C}$,相对湿度 50%~95%。

2 技术方法研究与应用软件开发

现场 X 射线荧光探矿技术的测量对象是原生状态下的岩石、土壤、水系沉积物等,或经采样及适度加工、具有一定颗粒度的岩石、土壤样品。为校正被测物体(样品)的基体成分、测量面形状、湿度、密度、矿物颗粒度等差异的影响,笔者及许多核地球物理学者进行了不断深入的研究,提出了大量的数学物理模型及经验方法,如“分类法”、“特散比法”、“分类—特散比法”、“经验系数法”、“影响因子法”、“特征参数法”、“分段校正法”、“加权法”、“消项法”、“逐步回归分析法”^[1~10]等等,为实现现场 X 射线荧光原位分析奠定了坚实的理论基础和方法技术。

随着新一代高灵敏度 X 射线荧光仪的研制成

① Operating Manual XR-100CR X-Ray Detectot System And PX2CR Power/Shaper. AMPTEK Inc 2001 .1.

功及应用,从而实现各项物理参数的高精度测量,将进一步提高现场 X 射线荧光原位分析的准确度。我们根据新一代高灵敏度 X 射线荧光仪可多参数同时测量的特点,并结合野外现场原位快速分析工作的需要,建立了“多元特散比—分类回归法”、“特征参数—影响因子法”、“分段加权—校正法”的数理模型及数据处理软件,用于校正“基体效应”、“几何效应”、“湿度效应”、“密度效应”及“矿物颗粒不均匀性”的影响,取得很好效果。

软件开发包括应用软件和系统控制软件。应用软件使用 C 语言编写,在 DOS 方式下运行,具有以下功能:(1)实时数据采集;(2)谱线光滑;(3)寻峰;(4)刻度公式;(5)扣本底;(6)谱漂校正;(7)峰面积计算;(8)数理模型选择;(9)含量自动换算;(10)显示、打印、存、取结果;(11)自检;(12)联机通信;等等。功能设计可满足室内分析和野外现场原位分析的需要。系统控制软件使用汇编语言编写,是单片机完成多道数据采集(多道脉冲计数)和与上位计算

机通讯的指令系统。

软件采用汉字平台,以图表显示和人机对话方式与操作者联系,操作简单,易学易用。多种数理校正模型可供使用者选择,为校正基体效应、几何效应、湿度效应、密度效应、矿物颗粒不均匀性的影响提供了极大的方便和参考依据。

3 应用

3.1 标准样品的分析对比

使用“GS 系列”地球化学标准物质进行分析对比,粉末样品经 25 MPa 的压力压制成直径为 35 mm 的“样饼”(达到饱和厚度),用²³⁸Pu 源激发,测量时间为 300 s,以“特散比法”校正基体效应。部分元素的分析结果如表 2 所示,表 2 中可见,新型 X 射线荧光分析仪对 As、Zn、Cu 等元素的检出限约为 $(5\sim10)\times10^{-6}$ g/g,分析误差基本上小于 20%,达到地质勘探规范的要求,因此,本项技术可用于野外驻地对岩(矿)石及土壤样品进行常规分析。

表 2 “GS 系列”地球化学标准物质的分析对比结果

样 号	K/ 10^{-2}		Mn/ 10^{-6}		Fe/ 10^{-2}		Cu/ 10^{-6}		Zn/ 10^{-6}		As/ 10^{-6}	
	A①	B②	A①	B②	A①	B②	A①	B②	A①	B②	A①	B②
GSS-3	2.52	2.33	304	422	1.40	1.53	11.4	12.8	31	30.8	4.4	5.2
GSS-5	1.25	1.12	1360	1414	8.82	9.22	144	148	494	492	412	397
GSS-9	1.64	2.23	520	558	3.36	3.46	26	29.9	61	72.0	8.4	4.6
GSD-12	2.42	2.15	1400	1406	3.41	3.49	1230	1230	498	498	115	125
GSD-14	1.91	1.85	1230	1149	6.64	5.9	66	54.8	165	168	18	26

①推荐值;②X 射线荧光分析值(本文作者实测,2001 年)。

3.2 进行 1:5 万化探样品的快速分析

应用新一代高灵敏度 X 射线荧光仪对云南省丽江县桃花村工区的 174 件 1:5 万水系沉积物样品进行驻地快速测定,每个样品测量时间 200 s,实时显示 K、Ca、Ti、Mn、Fe、Cu、Zn、As、Sr 等元素的含量。图 3 是快速分析 Zn、Cu 结果(lgCuX,lgZnX)与室内光谱分析结果(lgCu,lgZn)的散点图。统计表明:快速分析 Zn(含量范围为 $20\times10^{-6}\sim278\times10^{-6}$ g/g)时, $\Delta\text{LgC}\leq\pm0.13$ 的样品数占总样品数的 82.9%;快速分析 Cu(含量范围为 $10\times10^{-6}\sim276\times10^{-6}$ g/g)时, $\Delta\text{LgC}\leq\pm0.13$ 样品数占总样品数的 75.3%。

在云南拉巴铜矿远景区对天然土壤与粉末土壤样品(60 目)的进行了 X 射线荧光比对分析,具体方法是先进行现场 X 射线荧光原位分析,然后取样、晒干、捣碎并过筛(60 目)。结果表明,剖面线(20~40 个点)上 K、Fe、Cu、Zn 等元素含量的平均相对误

差均小于 5%。表明现场原位分析结果是可靠的。

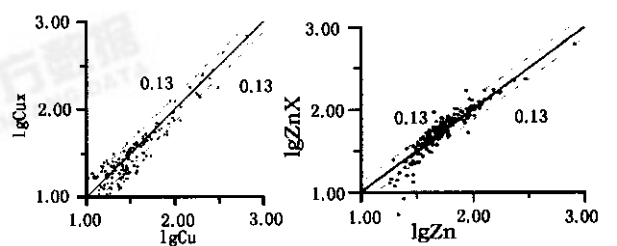


图 3 X 射线荧光分析 Zn、Cu 含量与光谱分析结果对比图
(资料来自 2001 年度地调项目(20012010083),
样品及其光谱分析结果由云南地调院提供)

3.3 进行野外现场原位分析

在云南省丽江县桃花村、拉巴支、中甸拉巴 3 个勘查应用新型高灵敏度 X 射线荧光分析仪进行 1:5 万比例尺的现场 X 荧光分析,原位测定土壤中 Cu、Zn、As、K、Sr、Fe、Ti、Mn 等“指示元素”的含量及其异常分布,为槽探、钻探等地质工程提供快速、准确的指导,取得显著的找矿效果及经济效益。图 4 是

在桃花村铜矿远景区的原位 X 荧光分析结果^[8],图中显示在该区西南部出现连续的铜异常(大于 $150 \times 10^{-6} \text{ g/g}$),并在(77500,62600)坐标处明显浓集,经查证在“浓集区”下部发现含铜的硅化、黄铁矿化,这表明新型高灵敏度 X 射线荧光分析仪能够直接探测土壤中的“微弱异常”。

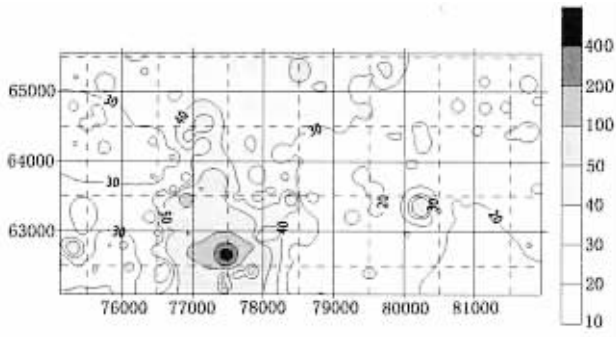


图 4 桃花村铜矿远景区 1:5 万水系沉积物 Cu 含量等值图
(资料来自 2001 年度地调项目(20012010083))

4 结 语

- 1)新一代便携式高灵敏度 X 射线荧光仪的灵敏度较第一、第二代仪器高 5~10 倍,检出限则同比降低 10 倍以上(对一些重要指示元素的检出限达到 $10 \times 10^{-6} \text{ g/g}$),可满足新一轮地质大调查的需要。
- 2)新一代便携式高灵敏度 X 射线荧光仪具有多元素同时快速分析的能力,在较好条件下一次可同时分析 20 余种不同元素,分析时间仅需 3~5 min。
- 3)采用 PC 兼容的微功耗计算机,速度快、内存

容量大。应用软件功能较全、兼容性好、易于二次开发,适合生产部门的需要。

4)经过“标准物质”的对比分析、1:5 万水系沉积物样品的快速分析对比、两次共 4 个月的野外应用(地质调查)以及工业现场炉前分析等各种应用与试验,结果表明新一代高灵敏度 X 射线荧光分析仪的硬、软件研制能适应现场原位、多元素同时快速分析的需要。

5)2002 年 12 月,经中国测试技术研究院检验检测,认为新一代便携式高灵敏度 X 射线荧光仪达到国内领先水平,部分重要指标达到国际先进水平。

[参考文献]

[1] 葛良全,周四春,赖万昌. 原位 X 辐射取样技术[M]. 成都:四川科学技术出版社,1997.

[2] 赖万昌,葛良全,吴建平,等. 铁矿石 XRF 现场取样技术的研究与应用[J]. 核技术,1995,18(12):744~749.

[3] 章 晔. X 射线荧光探矿技术[M]. 北京:地质出版社,1984.

[4] 沈远超,曾庆栋,刘铁兵,等. X—射线荧光分析法在隐伏金矿体定位预测中的应用[J]. 地质与勘探,2001,37(1):45~52.

[5] 周四春,陈慈德. 现场多参数 X 荧光测量在川西“金三角”地区快速追踪金异常源[J]. 地质与勘探,2000,36(3):53~55.

[6] 葛良全,曹志敏,孙传敏,等. 西藏地区联合应用 X 荧光法和快金分析法快速追踪和评价金异常源. 地质与勘探[J]. 1997,33(5):41~45.

[7] 周四春,章 晔,谢庭周,等. X 取样方法研究与应用(一)[J]. 核电子学与探测技术,1990,10(1):15~17.

[8] 周四春,章 晔,谢庭周,等. X 取样方法研究与应用(二)[J]. 核电子学与探测技术,1990,10(4):228~232.

[9] 周四春,章 晔,谢庭周,等. X 取样方法研究与应用(三)[J]. 核电子学与探测技术,1991,11(1):42~45.

[10] 林延畅,葛良全,赖万昌. 新一代手提式多元素 X 荧光仪在地质普查中的应用[J]. 物探与化探,2002,26(4):325~328.

[11] 王经瑾,范天民. 核电子学[M]. 北京:原子能出版社,1985.

APPLICATION OF HIGH SENSITIVE FPXRF TECHNIQUE IN GEOLOGICAL PROSPECTING

LAI Wan—chang ,GE Liang—quan ,WU Yong—peng ,LIN Yan—chang ,Xiao Gang—yi
(Chengdu University of Technology ,Chengdu 610059)

Abstract :A high sensitive portable X—ray fluorescence analyzer and the application of FPXRF in geological prospecting are introduced. The analyzer is composed of a Si—PIN X—ray detector with thermo—electrical cooler , isotope sources and a 2048—channel MCA based on PC/104 computer. The analyzer is about 4.2 kg in weight , and 30 cm×28 cm×14 cm in size. The analytical detection limits are about $10 \times 10^{-6} \text{ g/g}$ for Cu , Zn , As and other mineral elements. This analyzer can be used to in—situ determination on multi—element concentration of natural rocks , soil and other mineral products.

Key words :FPXRF technique , high sensitivity , geological prospecting