

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G01N 23/223

//G01N23/12



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95196218.3

[45] 授权公告日 2003 年 1 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1098457C

[22] 申请日 1995. 11. 13 [21] 申请号 95196218.3

[30] 优先权

[32] 1994. 11. 14 [33] FI [31] 945364

[86] 国际申请 PCT/FI95/00621 1995. 11. 13

[87] 国际公布 WO96/15442 英 1996. 5. 23

[85] 进入国家阶段日期 1997. 5. 14

[73] 专利权人 IMA 工程有限公司

地址 芬兰埃斯波

[72] 发明人 朱卡·拉迪凯南

审查员 田金涛

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

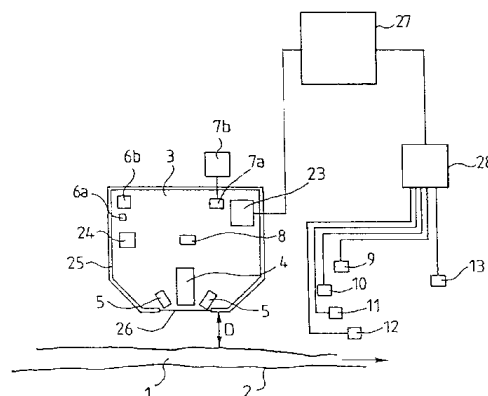
代理人 王以平

权利要求书 3 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称 确定元素含量的方法与设备

[57] 摘要

本发明涉及利用 X 射线荧光确定流动样品物质流中测量元素含量的方法和设备。在该方法中,样品物质受到 X 射线的辐照,通过测量来自样品物质的辐射,确定来自样品物质的辐射能谱,并从测得的辐射谱中根据该元素的特征辐射谱强度确定其含量,在样品物质与辐射探测器之间测量空气温度,由此确定第一个校正系数,测得的元素含量经过第一个校正系数校正,以补偿在样品物质与辐射探测器之间的空气中的特征辐射的衰减,再在样品物质和辐射探测器之间测量粉尘含量,由此确定第二个校正系数,并用其校正测得的元素含量,补偿上述特征辐射的衰减。



1. 一种通过利用 X 射线荧光确定流动样品物质(1)中元素含量的方法, 该方法包括:

样品物质(1)受到 X 射线的辐照,

测量来自样品物质的辐射,

确定来自样品物质的辐射能谱,

根据该元素的特征能谱从测量到的辐射谱中确定该元素的含量,

在样品物质(1)与一个或多个辐射探测器(5)之间的空气空间中测量空气温度,

根据测得的空气温度确定第一个校正系数, 及

该元素的测定的含量经过上述的第一个校正系数的校正, 以补偿特征辐射在样品物质流(1)与一个或多个辐射探测器(5)之间的空气中的衰减,

其特征还在于还包括以下步骤:

在样品物质(1)与一个或多个辐射探测器(5)之间的空气空间中测量粉尘含量,

根据测得的粉尘含量确定第二个校正系数, 及

该元素的测定的含量经过上述的第二个校正系数的校正, 以补偿特征辐射在样品物质流(1)与一个或多个辐射探测器(5)之间的空气中的衰减。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其特征还在于还包括以下步骤:

测量本底辐射,

根据测得的能散辐射谱与本底辐射确定样品物质流(1)与一个或多个辐射探测器(5)之间的距离,

根据所确定的距离确定第三个校正系数, 及

该元素的测定的含量经过上述的第三个校正系数的校正, 以补偿特征辐射在样品物质流(1)与一个或多个辐射探测器(5)之间的距离的变化。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其特征还在于还包括以下步骤:

在样品物质(1)与一个或多个辐射探测器(5)之间的空气空间中测量空气湿度,

根据测得的湿度确定第四个校正系数, 及

该元素的测定的含量经过上述的第四个校正系数的校正, 以补偿特征辐射在样品物质(1)与一个或多个辐射探测器(5)之间的空气中的衰减。

4. 根据权利要求1的方法, 其特征在于还包括以下步骤:

在样品物质(1)与一个或多个辐射探测器(5)之间的空气空间中测量空气压强,

根据测得的空气压强确定第五个校正系数, 及

该元素的测定的含量经过上述的第五个校正系数的校正, 以补偿特征辐射在样品物质(1)与一个或多个辐射探测器(5)之间的空气中的衰减。

5. 根据权利要求1、2、3或4的方法, 其特征在于还包括以下步骤:

在样品物质(1)与一个或多个辐射探测器(5)之间的空气空间中测量一定气体成分的含量,

根据测得的气体成分含量确定第六个校正系数, 及

该元素的测定的含量经过上述的第六个校正系数的校正, 以补偿特征辐射在样品物质(1)与一个或多个辐射探测器(5)之间的空气中的衰减。

6. 通过采用X射线荧光从样品物质流中测定某元素含量的设备, 包括:

至少一个用于辐照样品物质(1)的X射线放射源(4),

用于探测来自样品物质辐射的探测装置(5),

用于确定来自样品物质的能散辐射谱和根据该元素的特征辐射谱强度从这个谱中确定该元素含量的装置(27),

用于测量样品物质(1)与探测装置(5)之间的空气空间的空气温度的装置(9),

用于根据测量到的空气温度确定第一个校正系数的装置(28), 及

用于利用上述第一个校正系数校正所确定的元素含量, 以补偿特征辐射在样品物质(1)与探测器装置(5)之间的空气中的衰减的装置(27),

其特征在于还包括:

用于测量样品物质(1)与探测器装置(5)之间的空气空间中粉尘含量的装置(12),

用于根据测量到的粉尘含量确定第二个校正系数的装置(28), 及

用于利用上述第二个校正系数校正所确定的元素含量,以补偿特征辐射在样品物质(1)与探测器装置(5)之间的空气中的衰减的装置(27)。

7. 根据权利要求6的设备,其特征在于还包括:

用于测量本底辐射的装置,

用于根据测得的能散谱与本底辐射,确定辐射探测器或探测器组(5)与流动样品之间距离的装置,

根据所确定的距离确定第三个校正系数,及

该元素的测定的含量经过上述的第三个校正系数的校正,以补偿特征辐射在样品物质流(1)与一个或多个辐射探测器(5)之间的距离的变化。

8. 根据权利要求6的设备,其特征在于还包括:

用于测量样品物质(1)与探测器装置(5)之间的空气空间中空气湿度的装置(11),

用于根据测量到的空气湿度确定第四个校正系数的装置(28),及

用于利用上述第四个校正系数校正所确定的元素含量,以补偿特征辐射在样品物质(1)与探测器装置(5)之间的空气中的衰减的装置(27)。

9. 根据权利要求6的设备,其特征在于还包括:

用于测量样品物质(1)与探测器装置(5)之间的空气空间中空气压强的装置(10),

用于根据测量到的气压确定第五个校正系数的装置(28),及

用于利用上述第五个校正系数校正所确定的元素含量,以补偿特征辐射在样品物质(1)与探测器装置(5)之间的空气中的衰减的装置(27)。

10. 根据权利要求6、7、8或9的设备,其特征在于还包括:

用于测量样品物质(1)与探测器装置(5)之间的空气空间中一定气体成分含量的装置(13),

用于根据测量到的气体成分含量确定第六个校正系数的装置(28),及

用于利用上述第六个校正系数校正所确定的元素含量,以补偿特征辐射在样品物质(1)与探测器装置(5)之间的空气中的衰减的装置(27)。

确定元素含量的方法与设备

本发明涉及一种通过采用 X 射线荧光测定流动样品物质中元素含量的方法,在这一方法中,

样品被 X 射线辐照,

样品发出的辐射被检测,

根据该元素的特征谱的强度从测得的辐射谱中确定该元素的含量。

在采用 X 射线荧光的测量设备中,用一个探测器检测光子,这些光子产生一个作为波长或能量的函数的辐射能谱(强度),这个谱按顺序代表每种元素,它们可以通过电子学装置和/或软件来选择。这些顺序被看作能区,即所谓的道。聚集在这些道上的脉冲(强度)用于分析计算。在谱中不同能区中的所谓本底道或散射道也被选中,通过这些道上的信息可以了解所测样品的总量,及其与探测器的距离的信息。

基于 X 射线荧光的分析方法可以应用于测定流动样品中元素含量的工业过程。采用这一方法,元素可以直接从物质流中测量,流动的量可以是变化的。在一个典型例子中,碎矿石中的元素是直接在传送机的上方测量的。各种选矿场,采石场,水泥厂及化学工业的其它分支都需要这种在生产过程中直接确切地测量元素的方法。通常,采用这种精确和快速的测量的目的在于根据测量结果对生产过程实时地控制和调整。

基于 X 射线荧光的元素分析仪已被广泛地用于实验室。分析人员通过多个步骤将样品研细可以提高测量效果,但是,这种分析仪不能用于对典型颗粒尺寸大于 1mm 的材料进行测量。

现今已有而且也已在使用基于 X 射线荧光的在传送带上方或穿过传送带直接测量物质流中多种元素的方法和装置。例如,Ima 工程有限公司(Oy, Espoo, 芬兰)为上述目的生产和销售的 Beltcon100 和 Beltcon200 型分析仪。这两种装置存在一个共同的问题,即在不同环境条件下测量结果不精确。特别是对测量轻元素,例如,人们发现用一个固定安装的测量设备来测量钙是很困难的,因为其特征 X 射线强度的衰减与距离的平方成比例。

因此,在测量诸如 Ca, K, Si 和 Al 这样的轻元素时,测量距离应尽可能小。

本发明的目的在于采用 X 射线荧光的原理,直接在传送机的上方实时地精确测量和分析碎矿石和/或研细的矿石中元素的含量,以使根据元素含量实时调整生产过程成为可能。

本发明的目的也在于对被测物与测量设备之间距离的变化及测量环境条件的变化进行自动补偿。

本发明的另一个目的在于确保测量设备抵御短时间或长时间变化运作的能力。

本发明进一步的目的在于即使是对轻元素,其测量仍是可靠的和精确的。

本发明的目的还在于推出一种方法和设备,它采用 X 射线荧光的原理,可以对固体,泥浆或液体的物质流进行元素的测量分析。

为解决上述问题并实现上述目的,本发明的方法进一步包括以下步骤:

在样品物质与一个或多个辐射探测器之间的空气空间中测量空气温度,

根据测得的空气温度来确定第一个校正系数,及

所确定的元素的含量由上述的第一个校正系数来校正,以补偿特征辐射在样品物质与一个或多个辐射探测器之间的空气中的衰减。

进一步还需要检测空气的湿度,气压,粉尘含量及一定成分的气体的含量变化,它们对测量结果的精确性都有影响。根据本发明,需要的时候,这些变量都可以测量,并可以确定相应的校正系数,除温度校正以外,依据这些校正系数对测量结果进行进一步的校正。

为使样品物质与一个或多个探测器之间的距离变化能够得到比以前更精确的补偿,及另一方面,在样品与探测器之间能够保持尽可能小的距离,本发明的方法包括进一步的步骤,在这一步骤中,通过对运动样品表面的调整,并/或通过测量上述距离及根据上述测量结果调整一个或多个辐射探测器到样品物质的距离,使样品物质与一个或多个辐射探测器之间的距离标准化。

采用本发明的方法和设备,温度变化及其它环境条件的改变可以在测

量中得到考虑。这一点被证明是非常重要的。因为较轻元素的强度作为温度和粉尘含量的函数是指数衰减的。

尽管本发明的方法和设备特别适合用于在传送机上方直接对碎的及研碎的矿石中的元素进行快速测量，但是这种方法和设备也可以用于原料工业(mass industry)的许多场合，在那里，采样非常困难，速度慢而且成本昂贵，样品中元素的含量是不均匀的而且在传送机上物质的量也是变化的。

下面，参考附图对本发明的方法和设备做更详细的描述，它们是

图 1 是说明测量设备与待测物质流之间布置关系的简图，

图 2 是说明测量设备与用于补偿的传感器组的简图，

图 3 是说明距离标准化装置的第一个实施例的简图，及

图 4 是说明距离标准化装置的第二个实施例的简图。

图 1 中所示的测量设备，通常标以参考编号 3，被直接安装在靠近基底 2 上的物质 1 的地方。举例来说，这物质可以是碎的和/或研细的矿物，基底 2 可以是一个皮带传送机。典型情况下，物质与基底都是在运动的，这就是所说的物质流。对本发明的方法和设备来说，在测量时中止这个流动也是可以的，但是，通常由于传送机上有大量的物质，这样的暂停显然是不可能的，而且它对于本发明的方法和设备的操作也不是必须的。

图 1 中的运动方向以箭头 A 表示。物质 1 可以是固体，泥浆或液体。物质中元素的含量可以变化很大。待测物质的量可以变化很大而且其中可以有一些颗粒，如漂砾，漂砾的大小是不同的。漂砾与漂砾之间，其元素的含量也可以是变化的。当基底上物质量发生变化时，物质表面到测量设备的距离 D 也可能变化。

测量设备 3 包括一个或多个 X 射线放射源 4 及一个或多个辐射探测器 5。探测器到待测物质之间的距离为 D。举例来说，放射源可以是 X 射线管或放射性同位素辐照器。辐射探测器 5 可以是闪烁器，正比计数器或半导体探测器。如果装有多探测器，其中一个可以对轻元素的特征 X 射线辐射有较高的灵敏度，其它的用于重元素 X 射线的辐射。在一个放射源和/或一个探测器不足以激发所有元素及探测效率不足时，或在测量粗糙的物质时，可以采用多个放射源和/或探测器，通过几个不同方向的辐照与测量，

从而得到更可靠的测量结果。

测量设备 3 还包括用于辐射探测的电子学装置 23; 一台计算机和用于计算结果的软件 27; 一个用于测量内部温度的传感器 6a 及一个用于标准化内部温度的空调机 6b; 必要时, 使用一个供气装置 7a 和一个辅助容器 7b 喷出气体以清除干扰测量的气体成分; 在测量设备内部设有一个湿度传感器 8 用于测量空气的湿度; 保护, 测量及控制电子学装置 24; 一个机械机身和一个紧凑的机箱 25; 高辐射穿透率的窗 26 置于辐照源 4 和探测器 5 组前, 装在机身上并与上述的机箱或部件相接触。测量设备 3 的内部传感器和调整单元与保护, 测量及控制电子学装置 24 保持电连接, 后者通过软件和电连接与计算机 27 相连。用于检测辐射的电子学装置 23 也通过软件和电连接与计算机相连。

根据本发明, 测量设备还包括用于测量物质 1 与探测器组 5 之间的空气空间外部条件的装置。这些装置是: 一个用于测量外部温度的传感器 9, 一个用于测量外部气压的传感器 10, 一个用于测量外部湿度的传感器 11, 一个用于测量外部粉尘含量的传感器 12 和一个用于测量外部干扰气体成分的传感器 13。上述这些测量传感器被直接安装在靠近测量点的地方以正确地反映测量点的条件。根据它们提供的测量数据, 通过公式计算可以校正测量到的物质的特征 X 射线的强度。外部测量传感器 9 到 13 通过一个或多个信号处理单元 28 与计算机 27 相连。

这些根据本发明的描述外部条件并提供待测样品与测量设备 3 之间的空间的环境条件的信息的测量变量, 可以用来计算出不同的校正系数。依据这些系数可以对外部变化对测得的不同元素的 X 射线辐射强度的影响进行补偿。其出发点就是在待测样品 1 与测量装置 5 之间的空气, 在这些条件下对样品发出的辐射进行衰减。事实上, 人们注意到这些环境因子, 特别是气温, 在测量轻元素时对测量结果的影响非常显著。测得的连同轻元素一起的辐射强度可以保持在很低的水平, 因此即使是很小的吸收衰减都会显著地畸变测量结果。

本发明最基本的校正是温度校正。与温度校正有关, 首先根据温度用下面的公式计算出衰减系数 μ_1 :

$$\mu_1 = K_E/T,$$

其中, K_E 是材料特征计算常数, T 是温度。用下面公式可以计算出经温度校正后的射线强度:

$$I_E = N_E * e^{\mu_1 x}$$

其中, N_E 是归一化强度, x 是距离(cm)。

如果假定空气密度和测量距离保持为常数, 只有温度从 20°C 变到 30°C , 射线强度将改变 4.3%。如果考虑采矿条件的话, 这个 10 度的变化是很小的, 但是, 从另一方面看, 测量结果改变 4.3% 是非常显著的。

对于在补偿中可能被考虑到的其它变量, 同样也可以推导出上述公式。这些变量对在物质与辐射探测器之间空气中的 X 射线的衰减有影响。实际上, 这些测量变量对衰减的影响可以使用单元 28 通过计算作为校正系数确定出来, 以用于校正强度的测量结果。正如前面所阐明的, 空气温度具有对测量结果最明显的影响。湿度及气压具有第二最重要的影响。当然, 基本的粉尘的成分也同样对空气空间中的衰减有非常显著的影响。

当然, 探测器到样品物质之间的距离也同样对空气空间中的衰减有显著的影响。因此, 在测量轻元素时, 上述距离应尽可能小。在图 1 到图 4 中这一距离被标识为 D 。为了使这个距离变得尽可能小及尽可能保持为常数, 图 3 和图 4 给出了本发明的两个不同实施例, 采用它们, 上述距离基本上是标准化的。

在图 3 的装置中, 样品物质 1 的表面被一个整平器 16 整平, 以使其表面与测量设备 3 之间的距离为常数。如果样品物质较为细小时可以使用这个整平器。在样品物质是较为粗糙的颗粒, 甚至是漂砾的情况下, 整平器 16 就不适用了。因为这样会使通过样品物质 1 施加到皮带 2 上的力很不合理地增大。当然, 使用整平器 16 也要求样品物质的运动是相对平稳的。如果样品物质量随时间变化很大, 所要求的均衡量太大以致于实际上不可能实现。

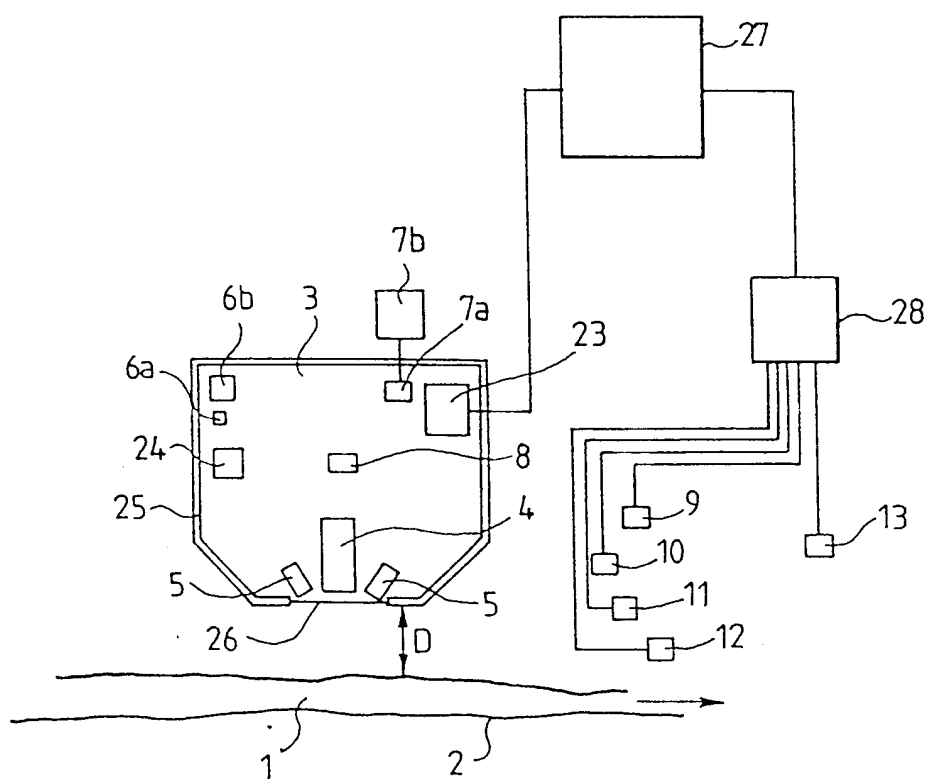
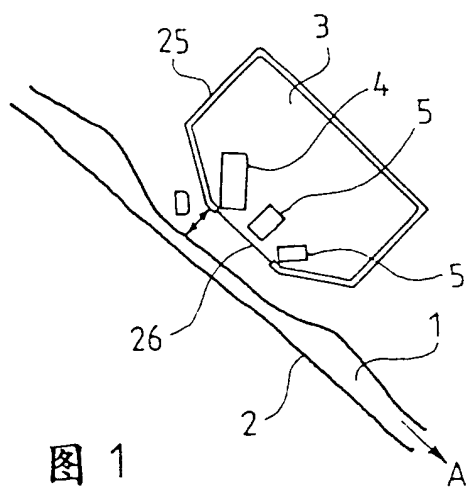
图 4 给出了用于标准化测量距离的另一个装置, 它用于样品物质中含有漂砾或者很粗糙或者样品物质量随时间显著变化的情况。在图 4 的装置中, 样品物质到测量传感器之间的距离由一个置于测量设备 3 前一段距离的传感器 15a 测量。根据这个测量结果, 测量设备 3 到输送机皮带之间的距离可以得到调节。例如使用一个液压筒 15b, 以使测量设备 3 到样品物质

1 的表面的距离尽可能保持为常数。在这种情况下, 应注意到, 通常整个辐射能谱的测量是由测量设备 3 完成的, 以及测量设备到样品物质 1 的距离可以从这个谱的本底辐射中得到确定。根据这个测量也可以校正测量结果。但是, 如果测量距离不是足够小到能得到可以忽略各种衰减因子的合理测量结果的话, 那末对轻元素就不能采用这种校正。

当样品物质处在运动中时, 为获得可靠的测量结果, 测量应分为一系列短的测量序列, 由此可以做诸如结果平均这样的计算。对大量样品物质同时进行各种方向的测量, 可以统计获得更加可靠的结果, 这就是要使用更多的探测器对来自样品的辐射进行不同方向的测量。

正如前面所阐明的, 除被测元素的特征能区外还从辐射谱中选出散射道, 即所谓的本底道。分析计算依据的是包括上述元素的强度及散射强度的公式。校准测量结果的计算公式来自于通过对测量强度和元素的含量及已知样品物质的散射本底的回归分析。测量粗糙样品物质时, 可以将多个探测器安置在不同的测量角度, 以获得来自颗粒样品的典型测量强度。出于同样的目的, 也可以采用多个辐照源。在既测量轻元素又测量重元素时, 可以使用多个或一个可调节的辐照源, 这些源发出一些不同的激发能量。在这种测量方法中, 测量设备内部的短时间或长时间变化, 通过如前所述的对实际测量设备内部条件的标准化, 及通过测量外部和/或内部参考样品进行补偿。参考测量补偿内部电子学装置的漂移和外部湿度及粉尘的影响。在校正时将参考测量的强度与测定的初始参考强度进行比较, 所获得的结果用于计算对测量强度的校正系数。

通过上面作为例证的几个实施例, 本发明的方法和设备得到了说明, 应该理解可以在不偏离下面权利要求所定义的范围内进行某些变动。



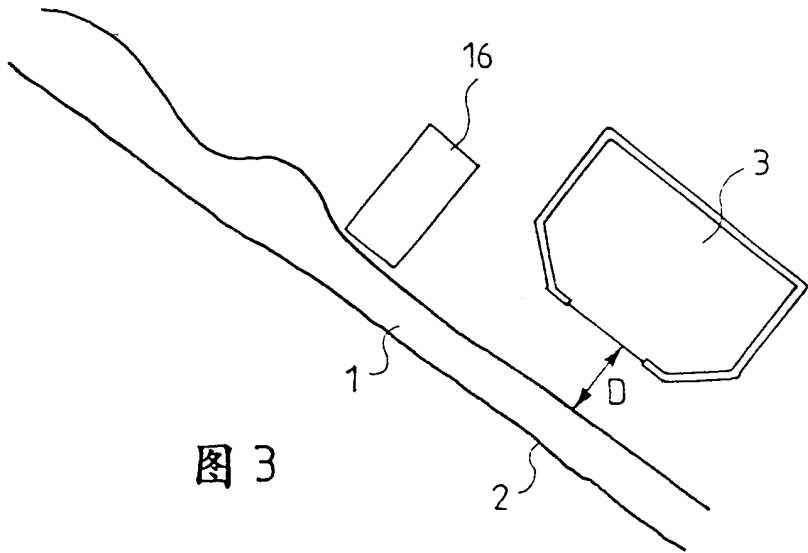


图 3

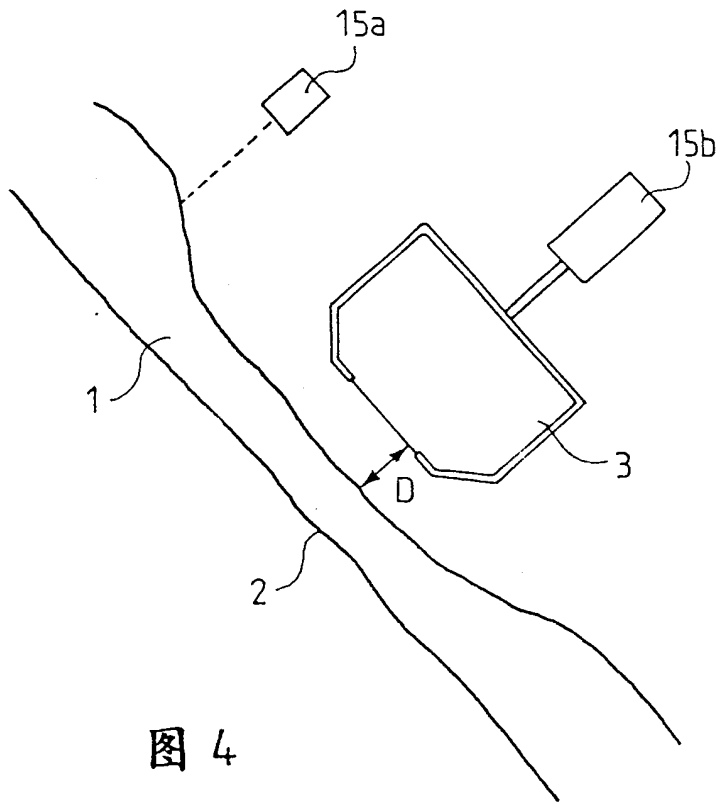


图 4