

以上结果表明:复杂谱线经剥离强干扰谱后可以使原来混合谱线中隐含的弱峰显露出来,而原已出现的峰在剥离后仍不失其准确性。由此可推断,在高分辨谱仪活化分析中传统的“剥谱法”仍可被利用,预计编写适当软件解决峰顶漂移归一问题后,将可通过“剥谱法”改善地样活化分析中微量元素受常见干扰元素Na、Fe、Co、Sc等的影响问题。

The preliminary experiments for eliminating interferences in INAA of geological samples

Zhang Yujun Shi Jianwen

(Institute of Geophysical and Geochemical Prospecting,
Ministry of Geology and Mineral Resources of China)

Keywords: eliminating interferences in γ spectrum

关于重峰的解析及其误差

唐 梁 董迺生

(北京有色金属研究总院)

关键词: 重峰 初值 误差

多元素仪器中子活化分析的基本要求是必须对获取的 γ 能谱作出正确解释。在标准准确的前提下,分析的准确性和精密度在很大程度上取决于能否正确求得各元素特征光峰的净面积和误差。本文针对法国Schlumberger公司的Cosynus- γ 多道 γ 谱仪的数据处理问题,提出一个脱机操作的解析重峰程序,这一程序是对原仪器PREX- γ 10程序的改进。

1. PREX- γ 10的基本问题

PREX- γ 10存在下述基本问题:(1)没有分解重峰的能力,只能较好地分析统计良好的单峰;(2)不能正确给出弱峰的参数(如净峰面积、半宽度、峰边界等)。图1示出PREX- γ 10分析SRM-1632a中 ^{82}Br (554keV)、 ^{76}As (559keV)、 ^{122}Sb (564keV)峰的情况,图中阴影部分是求得的本底。从图中可清楚看出,所求净峰面积小于真实峰面积,而本底则过大。表1则显示了第2类问题:在一次获取过程中,由于不能正确判断弱峰参数,使分析结果中出现了单位时间净峰面积随测量时间的增加而减少的不合理现象。

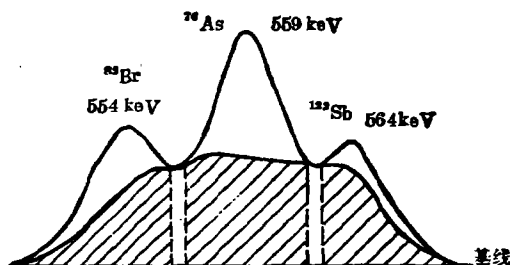


图1 PREX- γ 10分析SRM-1632a中重峰的情况

表 1

获取活时间	8'25"	12'16"	16'18"	20'3"	21'1"	27'8"	27'44"	28'24"
净峰面积(计数)	381.4	705	826.6	1146.8	1051.2	1526.6	1502.1	1525.7
分辨率(keV)	1.62	2.02	2.07	2.07	1.96	2.01	1.98	1.99

2. 本程序的基本结构

本程序采用现代计算机解谱最常用的曲线拟合法。选用的数学模型为:认为在峰区内,能谱由在二次多项式本底上座落的高斯峰的线性迭加构成,即:

$$f(i) = b_1 + b_2 i + b_3 i^2 + \sum_{j=1}^n b_{3+j+2k} \exp[-(i - b_{3+j})^2 / 2b_{3+j+k}] \quad (1)$$

式中, i 是道数; $b_1 \sim b_3$ 是描述本底的三个参数; j 是峰区内峰的序号; k 是峰区内互相干扰的重峰个数, 本程序中, $k \leq 4$; $b_{3+j}, b_{3+j+k}, b_{3+j+2k}$ 分别是第 j 个峰的峰位、半宽度/2.355 和峰高。

拟合的方法是带阻尼的高斯-牛顿法。首先对谱数据进行平滑处理, 消除严重的统计涨落, 然后求本底初值, 再用导数法寻峰(可使用一、二、三阶导数, 由用户选择)。下面着重分析两点: (1) 怎样使高斯-牛顿法迭代过程收敛迅速; (2) 如何求峰面积的误差。

(1) 为使收敛迅速, 关键在于初值选取得准确。峰参数的三个初值峰位、峰高和半宽度当中, 由于峰位和半宽度在指数上, 其变化将使迭代极为敏感。本程序采用先求峰位, 再用标准单峰对半宽度进行刻度求得各峰半宽度的方法, 保证了这两个敏感初值的准确。然后用线性最小二乘步骤求得峰高初值。经这些步骤求得的峰参数初值可使迭代迅速收敛。

(2) 由于非线性最小二乘拟合的复杂性, 峰面积误差难以准确表示, 目前多用峰高拟合值的误差表示^[1]。本程序根据对峰面积公式

$$A=\int_{-\infty}^{\infty} b_{3+j+2k} \exp \left[-\left(i-b_{3+j}\right)^2 / 2 b_{3+j+k}^2\right] d i=\sqrt{2 \pi} b_{3+j+2 k} \cdot b_{3+j+k} \quad(2)$$

直接求方差的方法计算峰面积误差。令 $y=b_{3+j+2k} \quad \sigma=b_{3+j+k}$, 以脚标 0 表初值, δ 表迭代增量, 则有

$$A=\sqrt{2 \pi}\left(y_0+\delta y\right)\left(\sigma_0+\delta \sigma\right) \quad(3)$$

$$\text { 设 } \quad \operatorname{VAR} A=\operatorname{VAR} A_0+\operatorname{VAR} \delta A \quad(4)$$

取 $\operatorname{VAR} A_0=A$, 这一部分可视为统计涨落对误差的贡献。至于拟合增量对误差的贡献, 可求得:

$$\operatorname{VAR} \delta A=2 \pi\left(y_0^2 \operatorname{VAR} \delta \sigma+\sigma_0^2 \operatorname{VAR} \delta y\right) \quad(5)$$

由文献[6]可得

$$\operatorname{VAR} A=\sqrt{2 \pi} y \sigma+2 \pi\left(y_0^2\left(x^2 d_{\sigma \sigma}\right)+\sigma_0^2\left(x^2 d_{y y}\right)\right) \quad(6)$$

式(6)中, x^2 是拟合优度值, $d_{\sigma \sigma}, d_{y y}$ 分别是迭代矩阵的逆矩阵中与 σ, y 相应的对角元。

3. 结果

表 2 和表 3 分别给出了用本程序分析人造重峰和 SRM1632a 中 As 的结果。

表 2

参数	峰位及半宽度(道数)						峰高(计数)			峰面积(计数)		
理论值	515	2.3	520	2.31	526	2.32	2000	1000	1500	11530.36	5790.25	8722.97
分析值	514.867	2.303	519.847	2.3139	526.236	2.3275	1919.13	1093.53	1460.70	11030.1	6324.51	8521.78

表 3

	能量(keV)	峰面积(计数)	本底(计数)	半宽度(keV)	浓度(ppm)	备 注
PREX- γ 10	559.3	2431.7	4075.3	1.59	4.79	分析证书中所给 As 浓度值为
本程序	559.3	4336.6	4200.4	2.36	8.37	9.3 $\pm$ 1 ppm

由表中所列数据可知, 本程序对于重迭较重的峰有一定解析能力, 且能以满意的准确性完成多元仪器分析的谱解释任务。

Multiplet resolution and its error

Tang Liang Dong Naisheng

(General Research Institute of Non-ferrous Metals)

Keywords: multiplet initial guesses error