

УДК 543.422.8

**С.А. Ефименко, В.С. Портнов, А.К. Турсунбаева,
А.Д. Маусымбаева**

РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕДНЫХ РУД ФИЛЬТРАМИ РОССА

Теоретически обоснована методика подбора фильтров Росса для рентгенорадио-метрического анализа медно-цинковых руд Жезказганского месторождения, при этом погрешность измерения потока гамма-излучения аналитической линии меди снизилась в 8 раз по сравнению со стандартной методикой.

Ключевые слова: фильтр, проба руды, кривая Гаусса, концентрация, поверхностная плотность, плотность, импульс, флуоресценция, излучение..

Дифференциальным фильтром Росса, несмотря на очевидные преимущества, свойственны и существенные недостатки, как — то: зависимость точности рентгенорадиометрического анализа (РРА) от стабильности усилительных свойств энергодисперсного спектрометра; концентрационное вырождение чувствительности; низкая точность РРА в области низких содержаний определяемого элемента.

Известно, что фильтры Росса балансируются на пробе руды, в которой отсутствует определяемый элемент, но представлены все остальные рудные компоненты данного месторождения. Подбором поверхностной плотности фильтров добиваются равенства замеров плотности потока рентгеновской флуоресценции в дифференциальном окне спектрометра как после поглощающего, так и после пропускающего фильтра.

Аппроксимируя форму линий вторичного спектра кривой Гаусса, это условие можно записать в виде:

$$N_p = N_a; \quad (1)$$

$$N_p = \frac{N'_0}{\sigma_p \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(E_i - E_p)^2}{2\sigma_p^2}}; \quad (2)$$

$$N_a = \frac{N''_0}{\sigma_a \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(E_i - E_a)^2}{2\sigma_a^2}}; \quad (3)$$

$$N'_0 = \frac{K_p M_p N_0}{\mu_p^p - \mu_p} \cdot (e^{-\mu_p m_p} - e^{-\mu_0^p m_p}); \quad (4)$$

$$N''_0 = \frac{K_a M_a N_0}{\mu_a^a - \mu_a} \cdot (e^{-\mu_a m_a} - e^{-\mu_0^a m_a}), \quad (5)$$

где N_p и N_a — плотность потоков гамма — излучения аналитической линии определяемого элемента для пропускающего (p) и поглощающего (a) фильтров соответственно; N_0 — плотность потока излучения от пробы, падающего на фильтры; K_p , M_p , K_a , M_a — коэффициенты, зависящие от геометрических условий измерений и атомных констант, соответственно для пропускающего и поглощающего фильтров; m_p , m_a , μ_p , μ_a — поверхностные плотности и массовые коэффициенты ослабления для аналитических линий пропускающего и поглощающего

фильтров, соответственно; μ_p^p , μ_a^a — массовые коэффициенты ослабления пропускающего и поглощающего фильтров для излучения «пустой» пробы; $\sigma = RE/\sqrt{8\ln 2}$ — параметр разброса линий приборного спектра с энергией E ; E_p , E_a , E_i — энергии аналитических линий фильтров и анализируемого элемента.

Из условий балансировки фильтров (2) и (3) видно, что измерение плотности потока аналитической линии определяемого элемента производится на склонах пиков собственных линий фильтров, что указывает на значительную зависимость результатов анализа от стабильности рабочих характеристик аппаратуры вообще и на низких концентрациях определяемого элемента, в особенности. Для оценки этой погрешности дифференцируя уравнения (2) и (3) по dE , предположив, что параметр разброса линий σ не меняется при смещении линий (пиков) на величину dE получим:

$$dN_p = N_p \cdot \frac{(E_i - E_p)}{\sigma_p^2} dE_p; \quad (6)$$

$$dN_a = N_a \cdot \left(\frac{E_i - E_a}{\sigma_a^2} \right) \cdot dE_a. \quad (7)$$

Полагая, что для линий фильтров $\sigma_p = \sigma_a = \sigma$, а величина смещения линий в обоих случаях одинакова $dE_p = dE_a = dE$, с учетом условия (1) получим:

$$dN_a = \left(\frac{E_i - E_a}{E_i - E_p} \right) \cdot dN_p \quad (8)$$

Из выражения (8) очевидно, что смещение dN_a для линии поглощающего фильтра в точке $E = E_i$ в $(E_i - E_a)/(E_i - E_p)$ раз превышает смещение dN_p для линии пропускающего

фильтра в той же точке, причем абсолютное смещение пиков, как следует из (7) и (8), прямо пропорционально интенсивности данных линий, энергетическому расстоянию между линиями фильтра и определяемого элемента, величине энергетического смещения dE (аппаратурной нестабильности) и обратно пропорционально величине амплитудного разрешения детектора. Для снижения влияния аппаратурной нестабильности следует увеличивать величину разрешения детектора, что неминуемо приведет к ухудшению чувствительности РРА.

Для повышения точности выделения аналитической линии анализируемого элемента на фоне аналитической линии мешающего элемента с близким (соседним), но обязательно большим, атомным номером, при низких содержаниях анализируемого элемента в пробе авторами предложена новая методика по которой анализ на медь порошковой пробы медно-цинковой руды осуществляется в следующей последовательности: производится замер флуоресцентного излучения от пробы, прошедшего через «пропускающий» никелевый фильтр (рис. 1, а); затем выполняется замер флуоресцентного излучения от пробы, прошедшего через «поглощающий» алюминиевый фильтр ($K\alpha$ — линия фильтра полностью разделяется детектором с $K\alpha$ — линией меди), и от мишени из никеля (рис. 1, б). По разностному спектру можно судить о содержании меди в анализируемой пробе.

При проведении работ использовалась измерительная установка РРК-103 «Поиск» с датчиком — БВД-П. Детектор — пропорциональный счетчик с ксеноновым наполнением СИ-13Р и разрешением в диапазоне энергий от 7 до 10 кэВ порядка 17 %.

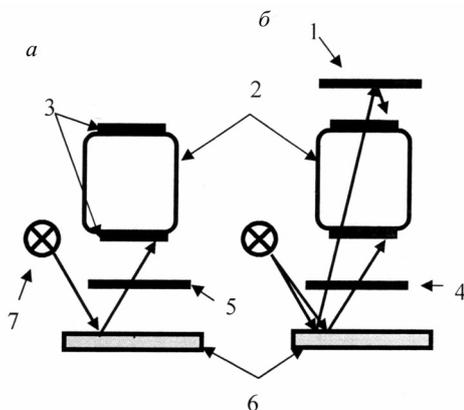


Рис. 1. Принцип возбуждения и регистрации потоков излучений в модифицированном варианте дифференциальных фильтров Росса. Фазы работы фильтров: первая (А) и вторая (Б):

1 — никелевая мишень; 2 — пропорциональный детектор излучений; 3 — входные окна детектора; 4 — алюминиевый фильтр; 5 — никелевый фильтр; 6 — проба; 7 — радионуклид кадмий-109

Радионуклид — кадмий-109. Прежде, чем рассматривать технологию балансировки предлагаемой пары фильтров Росса, остановимся на некоторых аспектах балансировки «классической» пары фильтров на медь в присутствии цинка: никель (пропускающий) — кобальт (поглощающий):

1. Поверхностную плотность никелевого фильтра $m(Ni)$ выбирают из условия ослабления этим фильтром потока рентгеновской флуоресценции линии $Cu\ Ka$ примерно в два раза:

$$N_{Cu}^{Ni} = N_{Cu} \cdot e^{-\mu_{Cu}^{Ni} m(Ni)} = 0,5 N_{Cu}, \quad (9)$$

где N_{Cu}, N_{Cu}^{Ni} — плотность потока рентгеновской флуоресценции линии $Cu\ Ka$ до и после никелевого фильтра; μ_{Cu}^{Ni} — массовый коэффициент ослабления линии $Cu\ Ka$ никелевым фильтром, равный $48,5\text{ см}^2/\text{г}$.

Из условия (9) находим

$$m(Ni) = \ln 2 / \mu_{Cu}^{Ni} = 0,0143\text{ г}/\text{см}^2.$$

2. Находим степень ослабления никелевым фильтром потока рентгеновской флуоресценции линии $Zn\ Ka$ мешающего элемента:

$$K_{Zn}^{Ni} = N_{Zn} / N_{Zn}^{Ni} = N_{Zn} / N_{Zn} \cdot e^{-\mu_{Zn}^{Ni} m(Ni)} = e^{\mu_{Zn}^{Ni} m(Ni)} \approx 80\text{ раз},$$

где N_{Zn}, N_{Zn}^{Ni} — плотность потока линии $Zn\ Ka$ до и после никелевого фильтра; μ_{Zn}^{Ni} — массовый коэффициент ослабления линии $Zn\ Ka$ в никелевом фильтре, равный $306\text{ см}^2/\text{г}$.

3. Находим поверхностную плотность кобальтового фильтра $m(Co)$ при балансировке фильтров по линии $As\ Ka$, для чего добьемся равенства потоков излучения этой линии, прошедшей как через никелевый, так и через кобальтовый фильтры, то есть:

$$N_{As}^{Ni} = N_{As}^{Co}; \quad (10)$$

$$N_{As}^{Ni} = N_{As} \cdot e^{-\mu_{As}^{Ni} m(Ni)}; \quad (11)$$

$$N_{As}^{Co} = N_{As} \cdot e^{-\mu_{As}^{Co} m(Co)}, \quad (12)$$

где $N_{As}, N_{As}^{Ni}, N_{As}^{Co}$ — плотность потока линии $As\ Ka$ до и после прохождения никелевого и кобальтового фильтров; $\mu_{As}^{Ni}, \mu_{As}^{Co}$ — массовые коэффициенты поглощения линии $As\ Ka$ в никелевом и кобальтовом фильтрах (равны, соответственно, 180 и $165\text{ см}^2/\text{г}$).

$$m(Co) = N_{As}^{Ni} \cdot m(Ni) / N_{As}^{Co} = 0,0156\text{ г}/\text{см}^2.$$

4. Определим степень ослабления линии $Cu\ Ka$ при $\mu_{Cu}^{Co} = 338\text{ см}^2/\text{г}$:

$$K_{Cu}^{Co} = \frac{N_{Cu}}{N_{Cu}^{Co}} = \frac{N_{Cu}}{N_{Cu} \cdot e^{-\mu_{Cu}^{Co} m(Co)}} = e^{\mu_{Cu}^{Co} m(Co)} = 195\text{ раз}.$$

В режиме измерений с амплитудной селекцией импульсов порядок балансировки дифференциальных фильтров аналогичен описанному выше. Разница лишь в том, что измерительный канал анализатора настраивается на максимум линии *AsKa*. При этом, разница замеров с фильтрами при переводе анализатора в рабочий режим (настройка на максимум фотопика линии *CuKa*) согласно теории должна оставаться постоянной и отличной от нуля при промере пробы, содержащей цинк. Однако из-за временной нестабильности аппаратуры это условия не выполняется, так как “полоса вырезания” анализатора скользит по склонам собственных фотопиков фильтров, которые сдвинуты относительно друг друга.

Именно это обстоятельство является основной причиной значительных погрешностей РРА в области низких содержаний определяемых элементов.

Для устранения этого обстоятельства авторами предлагается к применению:

1. другая, отличная от «классической», пара дифференциальных фильтров Росса: алюминий (пропускающий) – никель (поглощающий);

2. дополнительная никелевая мишень, устанавливаемая над вторым окном детектора СИ-13Р тогда, когда под первым окном детектора находится алюминиевый фильтр (рис. 1).

Для пары фильтров «никель-алюминий» параметры балансировки, рассчитанные по методике, приведенной выше, следующие:

а) поверхностные плотности фильтров:

$$m(Ni) = 0,0143 \text{ г/см}^2,$$

$$m(Al) = 0,1082 \text{ г/см}^2;$$

б) коэффициенты ослабления линии *ZnKa* фильтрами: никелевым—80

раз, алюминиевым ($\mu_{Zn}^{Al} = 41,5 \text{ см}^2/\text{г}$) — 89 раз;

в) коэффициенты ослабления линии *CuKa* фильтрами: кобальтовым — 195 раз, алюминиевым ($\mu_{Cu}^{Al} = 50,7 \text{ см}^2/\text{г}$) — 241 раз.

Таким образом, пара фильтров «никель – алюминий» имеет практически те же показатели ослабления линий *CuKa* и *ZnKa*, что и классическая пара фильтров «никель-кобальт».

«Никелевая» мишень используется для компенсации влияния на результаты РРА фотопика собственной рентгеновской флуоресценции никелевого фильтра. С ее помощью во вторичном гамма — спектре формируется фотопик никеля, идентичный тому, что формируется от никелевого фильтра. Источником возбуждающего излучения может быть либо рассеянное излучение основного радионуклида кадмий — 109, либо прямое излучение от дополнительного радионуклида кадмий — 109, установленного со стороны второго окна детектора. С помощью такого методического приема удалось изъять из спектра фотопик линии *NiKa* от никелевого фильтра и, тем самым, значительно повысить чувствительность РРА на медь.

Для расчета поверхностной плотности никелевой мишени воспользуемся следующей схемой:

1. плотность потока рентгеновской флуоресценции никелевого фильтра N_{Ni}^{ϕ} при возбуждении фильтра рассеянным излучением радионуклида с плотностью потока N_s определим из выражения:

$$N_{Ni}^{\phi} = \frac{K_1 N_s}{\mu_{Ni} - \mu_s} \cdot (e^{-\mu_s n(Ni)} - e^{-\mu_{Ni} m(Ni)}), \quad (13)$$

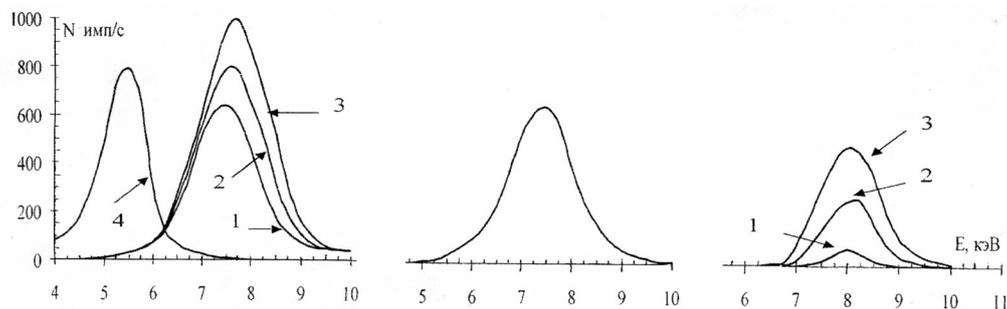


Рис. 2. Спектры РРА проб медной руды с фильтрами Росса по предложенному способу: 1 — 0,10 % Cu; 2 — 1,6 % Cu; 3 — 3,50 % Cu; 4 — CrKa

$$N_{Ni}^m = \frac{I}{\mu_S^{Ni} + \mu_{Ni}^{Ni}} \cdot \ln \left[1 - \frac{\left(\mu_S^{Ni} \mu_{Ni}^{Ni} \right) K_1 N_S \cdot \left(e^{-\mu_S^{Ni} m(Ni)} - e^{-\mu_{Ni}^{Ni} m(Ni)} \right)}{\left(\mu_S^{Ni} - \mu_{Ni}^{Ni} K_2 N_S e^{-\mu_S^{Al} m(Al)} \cdot e^{-\mu_S^r \rho_e d} \right)} \right]. \quad (16)$$

где $\mu_{Ni}^{Ni}, \mu_S^{Ni}$ — массовые коэффициенты ослабления линии $NiK\alpha$ и рассеянного излучения радионуклида в никелевом фильтре;

2. плотность потока рентгеновской флуоресценции никелевой мишени N_{Ni}^m , возбуждаемой рассеянным излучением радионуклида после прохождения алюминиевого фильтра и газа — наполнителя детектора определим из выражения:

$$N_{Ni}^m = \frac{K_2 N_s'}{\mu_{Ni}^{Ni} - \mu_S^{Ni}} \cdot \left[1 - e^{-(\mu_{Ni}^{Ni} + \mu_S^{Ni}) m_{Ni}^m} \right]; \quad (14)$$

$$N_s' = N_s \cdot e^{-\mu_s^{Al} m^{Al}} \cdot e^{-\mu_s^r \rho_e d}, \quad (15)$$

где μ_s^{Al}, μ_s^r — массовые коэффициенты ослабления рассеянного излучения радионуклида в алюминиевом фильтре и газе — наполнителе детектора; K_1 и K_2 — постоянные коэффициенты, зависящие от атомных констант и геометрии

измерений; ρ_r — условная плотность газа — наполнителя; d — диаметр детектора (см);

3. поверхностную плотность никелевой мишени находим из выражения (16);

4. подставляя в (16) численные значения величин: $d = 3,5$ см; ρ (аргон) = 0,001784 г/см²; $\mu_S^{Al}, \mu_S^{Ni}, \mu_{Ni}^{Ni}$, $\mu_s^r = \mu_s^{Ar}$ равные, соответственно: 2,95; 28,3; 59,1 и 7,52 см²/г при условии, что $N_{Ni}^\phi = N_{Ni}^m$ и $K_1 = K_2$, получим значение величины $m_{Ni}^m = 0,0384$ г/см² (аналогичные расчеты можно сделать для детектора с ксеноновым и криптоновым газом — наполнителем).

На рис. 2 приведены фрагменты спектров вторичного излучения проб медной руды после прохождения никелевого (а) и алюминиевого плюс никелевая мишень (б) фильтров, а

также разностный спектр (в). Спектр после алюминиевого фильтра плюс никелевая мишень представлен фотопиком линии $NiK\alpha$ от никелевой мишени. Амплитуда пика постоянна и не зависит от концентрации меди в пробе. На этот фотопик практически не накладывается фотопик линии $CuK\alpha$, целиком поглощаемой на алюминиевом фильтре. В энергетический интервал (7,75—8,35 кэВ), вырезаемый из вторичного спектра дифференциальным окном амплитудного анализатора импульсов, не попадает и приведенный на спектре фотопик линии $CrK\alpha$ (рис. 1, а). Следует ожидать, что в указанный интервал не попадут и линии элементов с $Z < 28$.

В случае использования классической пары фильтров «никель — кобальт» измерения рентгеновской флуоресценции меди производит на правых склонах фотопиков линий $NiK\alpha$ и $CoK\alpha$. При этом одновременность измерений с фильтрами является одной из причин существ-

венных ошибок определений содержания меди в случае, если спектры сдвигаются вследствие флуктуаций, либо напряжения питающей сети, либо коэффициента передачи усилительного тракта аппаратуры, либо чрезмерной импульсной загрузки детектора.

Оценка стабильности аналитических параметров у обеих методик реализации РРА с помощью дифференциальных фильтров Росса, показал преимущество предложенной методики разброс параметра $\Delta N_{Cu} = N_{Ni} - N_{Al+Ni}$ составил всего 1,7 % против 12,1 % в традиционной методике.

Изложенная выше методика в течение ряда лет успешно апробирована на медно-цинковых рудах Жезказганского месторождения, причем метрологические характеристики РРА оказались значительно лучше, чем при использовании классической пары дифференциальных фильтров Росса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахтиаров А.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии. Ленинград: Недра, 1985. 257 с. 

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Ефименко С.А. — кандидат технических наук, главный физик, ТОО «Корпорация Казахстан», e-mail: glavgeof@kazakhmys.kz;

Портнов В.С. — доктор технических наук, начальник учебно-методического управления,

Турсунбаева А.К. — кандидат технических наук, доцент, директор центра маркетинга и договорных услуг,

Маусымбаева А.Д. — магистрант, e-mail: aliya_maussym@mail.ru.

Карагандинский государственный технический университет.

