

С.А.Ефименко¹, В.С.Портнов², А.К.Турсунбаева²

¹ТОО «Корпорация Казахмыс», Жезказган;

²Карагандинский государственный технический университет

ВЫБОР ПОВЕРХНОСТНОЙ ПЛОТНОСТИ ПРОБЫ ПРИ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Қорғасынның жұқа қабаттарына барий мен мырыш құрамының рентгенорадиометриялық анализінің дәлділігі, тербелістерінің жоюын қамтамасыз ететін, кеннің үстірт сынау тығыздығы барит-полиметалл кен орнының теоретикалық санау үлгісі қарастырылған. $m_0 = 0,13 \text{ г/см}^2$ үстірт тығыздықтың шамасы Қазақстанның (Жәйрем, Майқайың, Текелі, Тұйық, Көксу, Ащысай, Байжансай, Мірғалімсай т.б.) қазбалар жерлерінің кендерінің сынақтарының талдауында табылғандығы өте ұтымды болып табылады. Рентгенорадиометрикалық қорғасынды анықтауда дәлділікке әсер етпейтін сынамалардағы 0-ден 15%-ке дейінгі құрамындағы қоспалардың (мырыш, барий) қорғасынның өрісіндегі өзгерістерді теоретикалық қорытындылардың тәжірибелі тексерісі көрсетті. Үстірт тығыздықты анықтау үшін кендердің орташа жалпы құрамы және сынақтағы анықталатын элементтің рентген флуоресценциясының әлсіретуі және көздің когерентті емес алаңғасар шығаруының келтірілген коэффициенттері, сонымен бірге осы өлшемнің жаппай коэффициенті қолданылаған.

The theoretical model of calculation deposit barite-polymetallic ore of superficial density test was viewed and provided elimination of influence fluctuations of the maintenance of zinc and barium on accuracy x-ray radio metrical analysis on lead in thin layers. Have shown that the size of superficial density $m_0 = 0,13 \text{ g/sm}^2$ is the optimal at the analysis of Kazakhstan (Zhajrem, Majkain, Tekeli, Tujuk, the Cook-sou, Achisaj, Bajzhansaj, Mirgalimsaj and others) deposits ores tests. Experimental check of theoretical conclusions has shown that in a range of lead concentrate in tests from 0 to 15 % change of impurity (zinc, barium) concentrate practically does not affect on accuracy x-ray radio metrical lead definitions. For definition of superficial density is used: average gross structure of ores and resulted factors of easing of x-ray fluorescence of a defined element and not coherence absent-minded radiation of a source in test, with also mass factor of this measurement.

В последние годы все шире применяется способ рентгенорадиометрического анализа проб и продуктов обогащения полиметаллических руд в условно тонких слоях, позволяющий снизить до минимума погрешности измерений, вызванные различиями в абсорбционных характеристиках исследуемых проб. Возможности способа заметно расширятся, а подготовка проб к анализу значительно упростится, если воспользоваться методикой определения наиболее оптимальной для каждого месторождения поверхностной плотности анализируемых проб.

Для пробы, приготовленной в виде плоскопараллельного слоя с поверхностной плотностью m , поток характеристического излучения N_i , возникающий при облучении исследуемого объекта (проба, поверхность горной выработки, скважины, руды в навале) коллимированным моноэнергетическим пучком рентгеновского или γ — излучения с энергией выше энергии K — края поглощения анализируемого элемента, описывается выражением [1]:

$$N_i = \frac{N_0}{4\pi R^2} S \eta \frac{S_k - 1}{S_k} p_m \tau_m \frac{c}{\frac{\mu_i}{\sin \phi} + \frac{\mu_0}{\sin \psi}} \left[1 - \exp\left(-\left(\frac{\mu_i}{\sin \phi} + \frac{\mu_0}{\sin \psi}\right)m\right) \right], \quad (1)$$

где R — расстояние от поверхности объекта до детектора; S — площадь поверхности объекта, облучаемая радионуклидом; η — коэффициент выхода рентгеновской флуоресценции; p_m — вероятность перехода атома, возбужденного на K -уровень, с испусканием характеристического излучения i -той линии; τ_m — массовый коэффициент фотопоглощения определяемого элемента; μ_i и μ_0 — массовые коэффициенты поглощения характеристического и первичного излучений исследуемой поверхности объекта; m — поверхностная плотность объекта; ϕ и ψ — углы скольжения к поверхности объекта характеристического и первичного излучений соответственно; C — массовая концентрация анализируемого элемента.

Из выражения (1) очевидно, что с увеличением энергии фотонов эффективность возбуждения флуоресцентного излучения резко уменьшается, так как массовый коэффициент фотоэлектрического поглощения τ_m пропорционален E^{-p} , где $p \approx 3$ в области энергий до 100 кэВ.

В зависимости от величины поверхностной плотности объекта различают методики измерений в тонких и насыщенных слоях.

Для тонких слоев (только экспресс = анализ проб) поверхностная плотность настолько мала, что выполняется неравенство:

$$\exp\left(-\left(\frac{\mu_i}{\sin\phi} + \frac{\mu_0}{\sin\phi}\right) \cdot m\right) \ll 1 \quad (2)$$

и, следовательно, можно применить приближенную формулу $e^{-x} \approx 1 - x$. При этом выражение (2) примет вид [2]:

$$N_i = \frac{N_0}{\pi R^2} S \eta \frac{S_k - 1}{S_k} p_k \tau_m C_m. \quad (3)$$

Из выражения (3) следует, что при постоянной поверхностной плотности m имеет место прямая пропорциональность между потоком характеристического излучения и концентрацией анализируемого элемента, причем результаты элементопределений не зависят от абсорбционных свойств наполнителя. К недостаткам данной методики следует отнести технические проблемы, сопряженные с подготовкой проб, так как для элементов с $Z < 35 \div 40$ поверхностная плотность проб должна быть менее 5 мг/см^2 .

Предложен способ проведения анализа в тонких слоях, позволяющий перейти от фиксации m к фиксации толщины пробы, что гораздо проще осуществить на практике [3]. Рассмотрим теоретическое обоснование способа. Если проба приготовлена в виде плоскопараллельного слоя с поверхностной плотностью m (г/см^2), то аналитический параметр η принято [4] определять по формуле:

$$\eta = \frac{N_a}{N_s} = \frac{K_\eta \tau_m C \bar{\mu}_s}{\sigma_s \bar{\mu}_i} \left(\frac{1 - \exp(-\bar{\mu}_i m)}{1 - \exp(-\bar{\mu}_s m)} \right), \quad (4)$$

где N_a — плотность потока рентгеновской флуоресценции анализируемого элемента; N_s — плотность потока некогерентной составляющей рассеянного пробой излучения радионуклида; K_η — коэффициент пропорциональности; τ_m — массовый коэффициент истинного фотопоглощения первичного излучения радионуклида атомами определяемого элемента; $\bar{\mu}_i$ и $\bar{\mu}_s$ — приведенные массовые коэффициенты ослабления рентгеновской флуоресценции определяемого элемента и некогерентно рассеянного излучения радионуклида в материале пробы; C — массовая доля определяемого элемента и; σ_s — массовый коэффициент рассеяния некогерентного излучения в материале пробы.

Для анализируемого элемента и выбранной энергии первичного излучения E_0 величина τ_m постоянна, поэтому выражение (4) можно представить в виде

$$\eta = \frac{N_a}{N_s} = \frac{K' C \bar{\mu}_s}{\sigma_{SH} \bar{\mu}_i} \left(\frac{1 - \exp(-\bar{\mu}_i m)}{1 - \exp(-\bar{\mu}_s m)} \right), \quad (5)$$

$$K' = \frac{K_\eta \tau_m}{\sigma_H}, \quad (6)$$

$$\sigma_{SH} = \frac{\sigma_s}{\sigma_H}. \quad (7)$$

Величина η не будет зависеть от абсорбционных и рассеивающих свойств пробы только при условии:

$$\frac{\bar{\mu}_s}{\sigma_{SH} \bar{\mu}_i} \left(\frac{1 - \exp(-\bar{\mu}_i m)}{1 - \exp(-\bar{\mu}_s m)} \right) \cong 1. \quad (8)$$

В работе [4] данное условие не содержит величины σ_{sh} , поскольку считается, что $\sigma_s \approx \sigma_{sh}$, что неверно, когда в пробе присутствуют тяжелые элементы.

Величину поверхностной плотности пробы m_0 выбирают из условия тонкого образца, которое для задаваемой точности приближения $v = 0,01$ имеет вид [2]:

$$m_0 = \frac{2v}{|\bar{\mu}_i - \bar{\mu}_s|}. \quad (9)$$

Для расчета величины поверхностной плотности пробы при рентгенорадиометрическом (РРА) в условно тонких слоях соотношением, вытекающим из (5) при условии (9):

$$m_0 \leq \frac{2 \cdot [1 - \sigma_{sh} \cdot 91 - v]}{|\bar{\mu}_i - \sigma_{sh} \bar{\mu}_s|}. \quad (10)$$

Для иллюстрации оценим величину m_0 с точностью $v = 0,01$ при условии, что анализируется на свинец проба полиметаллической руды, содержащая 5 % свинца, 50 % барита и 45 % окиси кремния; анализ производится по линии $Pb K\alpha$ (75 кэВ) при $E_0 = 122$ кэВ и $\varphi = \psi = 45^\circ$.

Значения $\bar{\mu}_i, \bar{\mu}_s, \sigma_{sh}$ находим по формулам (10–12):

$$\bar{\mu}_i = \frac{\mu_o}{\sin \phi} + \frac{\mu_i}{\sin \phi}; \quad (11)$$

$$\bar{\mu}_s = \frac{\mu_o}{\sin \phi} + \frac{\mu_s}{\sin \phi}; \quad (12)$$

где

$$\mu_o = \sum_k \mu_o^k C_k = \mu_o^{Pb} C_{Pb} + \mu_o^{Ba} C_{Ba} + \mu_o^{Si} C_{Si};$$

$$\mu_i = \sum_k \mu_i^k C_k = \mu_i^{Pb} C_{Pb} + \mu_i^{Ba} C_{Ba} + \mu_i^{Si} C_{Si};$$

$$\mu_s = \sum_k \mu_s^k C_k = \mu_s^{Pb} C_{Pb} + \mu_s^{Ba} C_{Ba} + \mu_s^{Si} C_{Si};$$

$$\sigma_s = \sum_k \sigma_s^k C_k = \sigma_s^{Pb} C_{Pb} + \sigma_s^{Ba} C_{Ba} + \sigma_s^{Si} C_{Si}.$$

Справочные данные, необходимые для расчетов, приведены в таблице 1 [4].

Т а б л и ц а 1

Справочные данные [4]

Элемент	Параметр, $\text{см}^2/\text{г}$			
	μ_o	μ_i	μ_s	σ_s
Свинец	3,41	1,96	5,70	0,006347
Барий	1,53	4,58	2,25	0,006606
Кремний	0,159	0,24	0,18	0,081126

По формулам (10–12) находим численные значения параметров ($\text{г}/\text{см}^2$): $\bar{\mu}_i = 4954$; $\bar{\mu}_s = 3,532$; $\sigma_{sh} = 0,8955$, подставив которые в (8) и (9), получим значения m_0 (0,0044 и 0,1267 $\text{г}/\text{см}^2$ соответствен-

но), отличающиеся в 28,5 раза. Именно это обстоятельство позволило сделать очень важный практический вывод: однотипность зависимости числителя и знаменателя в выражении (8) от m дает основание к переходу в процессе анализа к фиксации не величины поверхностной плотности пробы m , а линейных размеров (толщины) пробы.

Возможную погрешность $\Delta \eta$ в определении параметра η при неконтролируемом изменении $m \pm \Delta m$ можно оценить с помощью формулы:

$$\frac{\Delta \eta}{\eta} \leq \frac{2 \cdot |\Delta m \cdot (\bar{\mu}_i - \bar{\mu}_s)|}{(2 - \bar{\mu}_i m) \cdot (2 - \bar{\mu}_s m)} \quad (13)$$

В зависимости от задаваемой точности ν определения параметра η ($\nu = \Delta \eta / \eta$) можно оценить максимально допустимое изменение поверхностной плотности пробы по формуле:

$$\Delta m \leq \frac{\nu \cdot (2 - \bar{\mu}_i m) \cdot (2 - \bar{\mu}_s)}{2 \cdot |\bar{\mu}_i - \bar{\mu}_s|} \quad (14)$$

Применительно к рассматриваемому примеру для $\nu = 0,01$ по формуле (14) получим значение $\Delta m = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2$. Следовательно, при изменении m_0 на $\pm 6\%$ параметр η изменится только на $\pm 1\%$. Именно данное обстоятельство позволило перейти при подготовке проб к анализу к фиксации не величины поверхностной плотности, а толщины пробы. Результаты расчетов значений параметра η_{pb} по формуле (4) для различных значений параметра m_0 (в расчетах было принято, что $K_\eta = 1$) и вещественного состава анализируемых проб с валовым содержанием элементов в рудах барит-полиметаллических месторождений Казахстана приведены в таблице 2. Они подтверждают вывод о том, что значение поверхностной плотности $m_0 = 0,13 \text{ г/см}^2$ является оптимальным при анализе проб на свинец.

Таблица 2

Расчетные значения параметра η_{pb} при заданных значениях m_0

Массовые доли, %			$m_0, \text{ г/см}^2$				
1	2	3	4	5	6	7	8
Pb	BaSO ₄	Zn	0,05	0,10	0,13	0,15	0,20
0,1	0	0	0,00200	0,00199	0,00199	0,00199	0,00198
1	0	0	0,02003	0,02001	0,02000	0,01998	0,01998
5	0	0	0,10157	0,10203	0,10230	0,10248	0,10292
10	0	0	0,20684	0,20910	0,21044	0,21133	0,21353
15	0	0	0,31585	0,32131	0,32454	0,32667	0,33193
0,1	25	0	0,00205	0,00201	0,00199	0,00197	0,00193
1	25	0	0,02062	0,02022	0,01999	0,01984	0,01948
5	25	0	0,10461	0,10311	0,10225	0,10169	0,10037
10	25	0	0,21314	0,21142	0,21045	0,20982	0,20832
15	25	0	0,32565	0,32505	0,32471	0,32449	0,32449
0,1	0	40	0,00212	0,00204	0,00203	0,00202	0,00191
1	0	40	0,02129	0,02048	0,02035	0,02030	0,01920
5	0	40	0,10805	0,10442	0,10436	0,10433	0,09895
10	0	40	0,22029	0,21409	0,21478	0,21523	0,20546
15	0	40	0,33680	0,32910	0,33125	0,33283	0,31968
0,1	50	0	0,02050	0,00204	0,00199	0,00197	0,00201
1	50	0	0,02060	0,02051	0,02009	0,01982	0,02023
5	50	0	0,10451	0,10467	0,10282	0,10165	0,10424
10	50	0	0,21291	0,21476	0,21174	0,20984	0,2134
15	50	0	0,32567	0,33029	0,32803	0,32578	0,33687
Максимальный разброс при $C_{pb}=15\%$			0,02095	0,0908	0,00671	0,00834	0,01710

В процессе анализа толщина проб поддерживалась на уровне 0,56 см (диаметр кюветы составлял 4,0 см), что примерно соответствовало величине поверхностной плотности пробы $m_0 = 0,13 \text{ г/см}^2$.

Порядок применения способа следующий: 1) для руд месторождения рассчитывается средний валовый состав руд; 2) для него и выбранного анализируемого элемента рассчитываются величины $\bar{\mu}_i, \bar{\mu}_s, \sigma_{SH}$ с использованием [5]; 3) по формуле (9) определяется оптимальное значение m_0 .

Выводы:

1. Предложена теоретическая модель расчета оптимальной величины поверхностной плотности пробы при рентгенорадиометрическом анализе на свинец руд барит-полиметаллического состава в тонких слоях, при которой точность анализа на Pb практически не зависит от колебаний валовых содержаний Zn и Ba.

2. С помощью разработанной теоретической модели рассчитана оптимальная величина поверхностной плотности проб при РРА на свинец в тонких слоях, которая для типовой матрицы валовых содержаний Pb, Zn и Ba в рудах барит-полиметаллического месторождения составила $0,13 \text{ г/см}^3$.

3. Экспериментальная и промышленная проверка теоретических выкладок и расчетов дала положительный результат: при поверхностной плотности $0,13 \text{ г/см}^3$ точность РРА на Pb проб руд, представлявших несколько барит-полиметаллических месторождений Казахстана, не зависела от колебаний валовых содержаний Zn и Ba.

Таким образом, использование предложенной методики расчета оптимальной поверхностной плотности проб при анализе руд и продуктов обогащения любого вещественного состава приводит к заметному улучшению метрологических характеристик рентгенорадиометрического анализа в условно тонких слоях.

Список литературы

1. Якубович А.Л., Зайцев Е.И., Пржиялговский С.М. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. 2-е изд., перер. и доп. — М.: Атомиздат, 1973. — 392 с.
2. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный Анализ — М.: Атомиздат, 1969. — 358 с.
3. Какунин В.А., Ефименко С.А. К вопросу о выборе оптимальной поверхностной плотности пробы при рентгенорадиометрическом анализе руд и продуктов их переработки — Обогащение руд, 1988. — № 3. — С. 28–30.
4. Энкер М.Б., Попов А.М., Лезин А.Н. Флуоресцентное рентгенорадиометрическое определение свинца в барит-полиметаллических и полиметаллических рудах и продуктах их обогащения. Инструкция НСАМ № 224 — М.: НСАМ ВИМС, 1986. — 9 с.
5. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник — М.: Атомиздат, 1982. — 376 с.