

К. т. н. С. А. ЕФИМЕНКО

Республика Казахстан, г. Сатпаев, корпорация «Казахмыс»
E-mail: Glavgeof@kazakhmys.kz

Дата поступления в редакцию
31.03 2008 г. — 23.01 2009 г.

Оппонент к. т. н. О. А. КОРОЛЁВ
(«Геотех», г. Санкт-Петербург)

АППАРАТУРА ДЛЯ МОНИТОРИНГА ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД РЛП-21

Разработан портативный энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр (EDXRF) РЛП-21, который позволяет проводить экспресс-анализ проб руд, почв, продуктов обогащения и металлургических производств, одновременно определяя содержание 35 элементов.

Обеспечение качественного мониторинга вещественного состава руд с помощью лабораторных энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометров (EDXRF) является, как и прежде, актуальной задачей горнодобывающей промышленности Казахстана. Республика до последнего времени не имела конкурентоспособного серийного EDXRF-спектрометра отечественного производства и собственного сервисного сопровождения, что тормозило массовое внедрение ядерно-геофизических методов опробования и анализа руд на предприятиях цветной металлургии. Этот пробел был успешно восполнен фирмой «Физик», собравшей последователей авторитетной школы алма-атинских физиков-теоретиков в области теории рентгенофлуоресцентного анализа, основанной Л. И. Шмониным и М. Б. Энкером.

EDXRF-спектрометр РЛП-21 [1, 2] разрабатывался для геофизической службы Жезказганского комплекса «Казахмыс» для проведения многоэлементного (не менее 19) высокоточного (по III категории точности согласно ОСТ 41-08-205-04 [3], что соответствует точности рядового химического анализа) анализа истертых порошковых и прессованных проб руд, горных пород, почв, продуктов обогащения и металлургического производств, отложений на фильтрующих элементах и пленках по универсальной методике (для разных продуктов используется одна градуировка). На момент проектирования РЛП-21 рынок не мог предложить EDXRF-спектрометра, полностью соответствовавшего предъявляемым требованиям, таким как высокая чувствительность к низкому содержанию серебра, кадмия и других элементов; надежная идентификация аналитических линий элементов; надежный количественный анализ элементов с частично или полностью взаимно накладывающимися аналитическими линиями; оптимальный учет соотношения линий в сериях при изменении вещественного состава руд; высокоэффективный учет эф-

фекта матрицы; оптимальный учет изменения параметров спектрометра с импульсной загрузкой; низкая величина долговременной нестабильности характеристик спектрометра; надежность в условиях круглогодичной эксплуатации; ценовая доступность.

Задача разработки спектрометра состояла в выборе полупроводникового детектора (ППД), способа его охлаждения, источника возбуждающего излучения, сопутствующей электроники, математического и программного обеспечения, чтобы в совокупности с достойным сервисным сопровождением обеспечить успешное продвижение спектрометра на казахстанском рынке. Так как дорогая электроника изначально не планировалась к применению, основным принципом разработки было разумное сочетание возможностей электроники, математики и программного обеспечения.

Задача разработки предопределила выбор технических средств:

1. Детектор — недорогой Si-Li ППД площадью 100 мм², охлаждаемый жидким азотом с относительно невысоким разрешением по линии MnK_{α} (5,9 кэВ) порядка 190—250 эВ (более дорогие ППД с разрешением порядка 140 эВ не применялись, потеря в разрешении компенсировалась за счет применения более мощного математического аппарата) и минимально возможным содержанием серебра в конструкции детекторной головки.

2. Источник ионизирующего излучения америций-241 типа ИГИА-3М (один комплект источников на весь срок эксплуатации спектрометра — оптимальный вариант с точки зрения бесперебойной работы спектрометра в условиях удаленных рудников) плюс промежуточная мишень.

3. Компьютер — настольный IBM PC, совместимый с процессором Pentium 4 (тактовая частота более 2,0 ГГц). Исполнение — Commercial (по требованию — Industrial).

Проблема учета влияния матричного эффекта на точность анализа была решена с использованием нетрадиционных приемов, характерных для алма-атинской школы [4]:

— вместо широко применяемого метода фундаментальных параметров применен высокоэффективный вариант метода фундаментальных коэффициентов, при котором поправки вводятся только на прямо или косвенно определяемые элементы (по корреляции: сера по железу, например);

— в полной мере учитывались эффекты второго, а в случае необходимости, и третьего порядка; влияние изменения геометрических условий измерений, вследствие вариации вещественного состава руд; реальный спектр возбуждающего излучения. Максимально использовалась информация, которую давали когерентная и некогерентная составляющие излучения мишени, рассеянного пробой руды.

Был разработан идентификатор аналитических линий элементов в аппаратурных спектрах с расширенными возможностями, т. е. идентификация линий производится по 14 параметрам с использованием всех линий *K*- и *L*-серий элементов. Идентификатор обеспечил высокую точность определения массовых концентраций элементов, аналитические линии которых имеют одинаковую энергию и накладываются в аппаратурных спектрах, например AsK_{α} и PbL_{α} . Тестирование идентификатора проводилось на двух государственных стандартных образцах вещественного состава руд ГСО-3596 ($C_{As}=1,21\%$; $C_{Pb}=0,56\%$) и ГСО-3597 ($C_{As}=3,96\%$; $C_{Pb}=0\%$). Результаты теста: ГСО-3596 — $C_{As}=1,21\%$; $C_{Pb}=0,57\%$, ГСО-3597 — $C_{As}=3,92\%$; $C_{Pb}=0,009\%$ — ложной «свинцовой» аномалии от мышьяка нет. Далеко не всякий EDXRF-спектрометр, представленный на рынке, способен дать такие результаты.

Методика анализа была нацелена на достижение высокой чувствительности к содержанию серебра и кадмия в диапазоне 1—10 ppm, чтобы обеспечить потребности комплексной многофункциональной системы рудоподготовки нового поколения в Жезказгане [5]. Пределы обнаружения, достигнутые на РЛП-21 (экспозиция — 415 с), приведены в **таблице**. По ряду элементов они превышены за неимением более бедных ГСО.

Отметим, что РЛП-21 успешно применяется для анализа руд месторождения Нурказган с крайне низким содержанием серебра (в среднем — 2,8 ppm) — это уникальный случай в практике EDXRF-спектрометрии [6].

Если в первых модификациях программного обеспечения применялся относительно простой алгоритм

расчета массовых концентраций определяемых элементов, выведенный из формулы Клейна–Нишины–Тамма для дифференциального сечения рассеяния квантов [8], приближения М. А. Блохина [9] и зависимости $\sigma_j^p = f(\mu_u)$ [10], то в программном обеспечении РЛП-21 используется гораздо более сложный алгоритм. Он-то и обеспечил III категорию точности анализа на большинство элементов.

РЛП-21 позволяет определять одновременно содержание до 35 элементов, в т. ч. Cu, Pb, Zn, Ag, Cd, Fe, As, Ba, Mn, Se, Sr, Y, Mo, с III категорией точности анализа по ОСТ-41-08-205-04.

Спектрометр РЛП-21 конструктивно состоит из датчика, блока источников ионизирующего излучения, блока ППД, спектрометрического устройства (СУ), блока управления, механизма перемещения турели с пробами, персонального компьютера коммерческого исполнения и лазерного принтера.

В датчике размещены: блок источников ионизирующего излучения ИГИА-3М с промежуточной мишенью (барий или цезий), блок управления, ППД с предварительным усилителем сигналов, механизм перемещения турели с пробами, сосуд Дьюара.

Принцип работы спектрометра состоит в следующем. Кванты аналитических линий элементов, составляющих вещество пробы руды, возбуждаются излучением от промежуточной мишени, попадают на ППД, который вырабатывает импульсы (их амплитуда пропорциональна энергии излучения, а количество — содержанию) импульсы усиливаются и формируются зарядочувствительным малошумящим предварительным усилителем блока детектирования («ноу-хау» фирмы «Физик») и подаются на СУ — встроенный элемент, совмещенный с блоком управления и размещенный в датчике. СУ обеспечивает время-вариантное формирование импульсов (дифференцирующая линия задержки), стабилизацию базовой линии (уменьшение деградации разрешения и уменьшения сдвигов пиков аппаратурного спектра с ростом статистической загрузки), режекцию наложенных импульсов, учет «мертвого» времени, накопление информации в виде аппаратурного спектра [7]. СУ имеет в своем составе полный набор технических средств, необходимых для обеспечения работы собственно ППД, и также является «ноу-хау» фирмы «Физик».

Основные технические характеристики СУ: частота преобразований — 100 мГц, интегральная нелинейность — 0,05%, дифференциальная нелинейность — 1,00%, число каналов преобразований — 2048, постоянная времени дифференцирования линии задержки — до 24 мкс.

В конструкцию СУ включены микропроцессор DS5002FP и программируемая логическая интегральная схема типа FPGA. Программа для FPGA хранится в распределенной энергонезависимой памяти микропроцессора.

Программное обеспечение РЛП-21 представляет собой интегрированную среду, включающую основную рабочую программу SbsWin и программу «Анализатор 10K20» (последняя может работать самосто-

Пределы обнаружения элементов (критерий 3σ)

Элемент	ГСО	Содержание по ГСО, ppm	Предел обнаружения, ppm
Ag	3029	2,1	1,35
Cd	4322	5,0	1,7
Nb	4322	50,0	4,1
Mo	3029	86,0	7,6
Sb	4322	30,0	2,3
Se	3593	20,0	5,7
Sn	4322	33,0	6,0
Sr	6586	90,0	3,3
U	4322	38,0	6,7
Zn	2887	0,011%	0,0054%
Pb	2887	0,037%	0,0060%
Cu	8076	0,036%	0,0043%

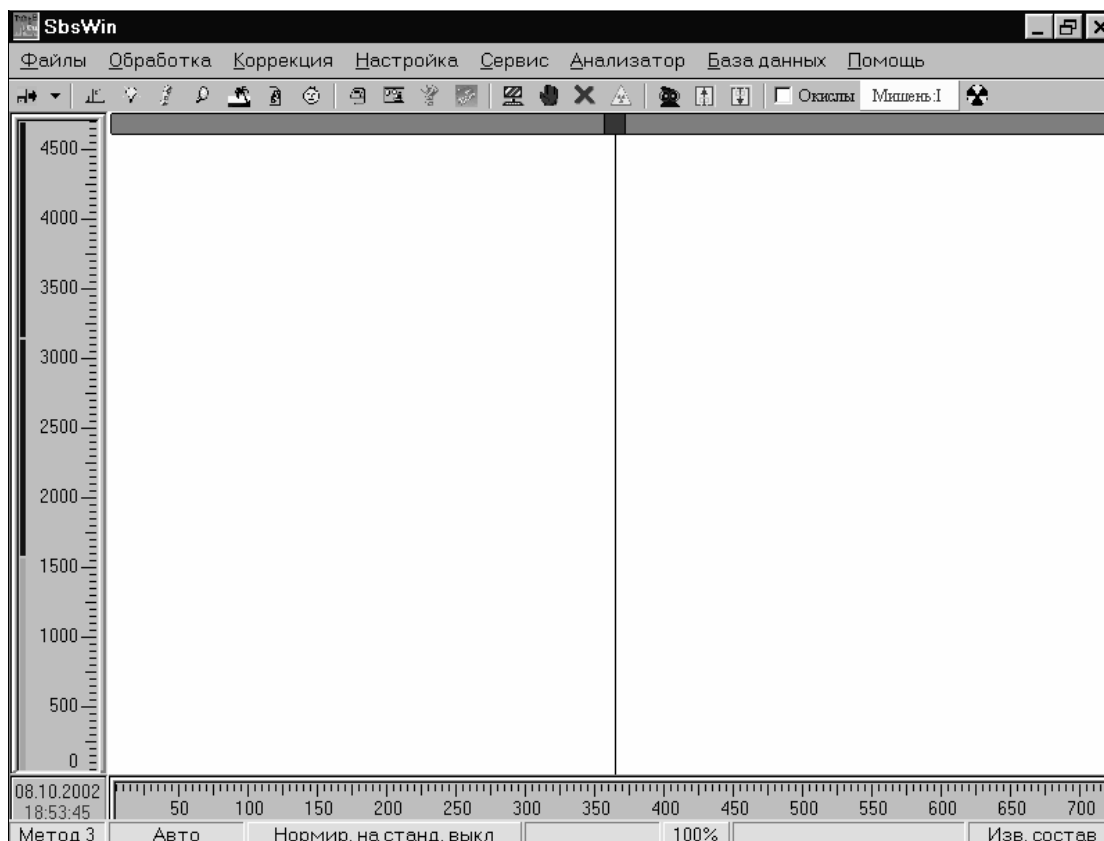


Рис. 1. Главное окно программы SbsWin

тельно). Загрузка рабочих программ производится в автоматическом режиме.

SbsWin — стандартное программно-методическое обеспечение, ориентированное как на использование источников ионизирующего излучения Am-241 (а также Pu-238 и Cd-109), так и на использование рентгеновской трубки. Вид главного рабочего окна программы SbsWin показан на **рис. 1**.

Основная программа SbsWin обеспечивает настройку параметров обработки набранных аппаратурных спектров; установку параметров обработки спектров; настройку режимов обработки спектров; настройку расчета содержаний элементов; работу с файлами.

При настройке параметров обработки имеющихся аппаратурных спектров задается: метод расчета содержания анализируемых элементов, предусмотренный данной методикой анализа; минимальный атомный номер определяемого элемента; эффективный атомный номер наполнителя; левая и правая границы энергии тормозного излучения, а также его эффективное значение и величина дифференциального приращения, используемая при расчете тормозного спектра (если используется рентгеновская трубка); время запуска и время ожидания окончания работы (механизм пробоподачи); время измерения при регистрации спектра от градуировочного образца при проведении энергетической калибровки спектрометра.

При установке параметров обработки спектров задаются параметры, используемые при поиске пиков и идентификации элементов; при расчете интенсивности аналитических линий анализируемых эле-

ментов и рассеянного образцом излучения; при расчете содержания элементов и выводе результатов.

Предусмотрено два режима обработки спектров — с фиксированным составом, когда круг определяемых элементов заранее известен, и с неизвестным составом, когда анализируемые элементы определяются по фотопикам аналитических линий.

При настройке режима обработки спектров с фиксированным составом задаются анализируемые элементы, элемент мишени, энергия радиоактивного источника или анода рентгеновской трубки, энергетический интервал обработки, геометрия измерения; интервалы обработки единичного элемента и рассеянного излучения, интервал суммирования площади пика рассеянного излучения. Вводится критерий соотношения интенсивностей K_{α} -линии и фона, выше которого L -серия элемента включается в обработку (для элементов, аналитические линии K - и L -серий которых одновременно попадают в энергетический диапазон). Производится выбор вида полинома, описывающего распределение фонового излучения, и выбор показателя его степени для каждого участка обработки. Задается минимальная разница энергий между наложенными пиками аналитических линий соседних элементов, при которой линии одной серии обрабатываются в связанном виде. По спектрам чистых элементов или их химических соединений строится полиномиальная функция спектрального распределения пиков двойных наложений (порядок полинома задается).

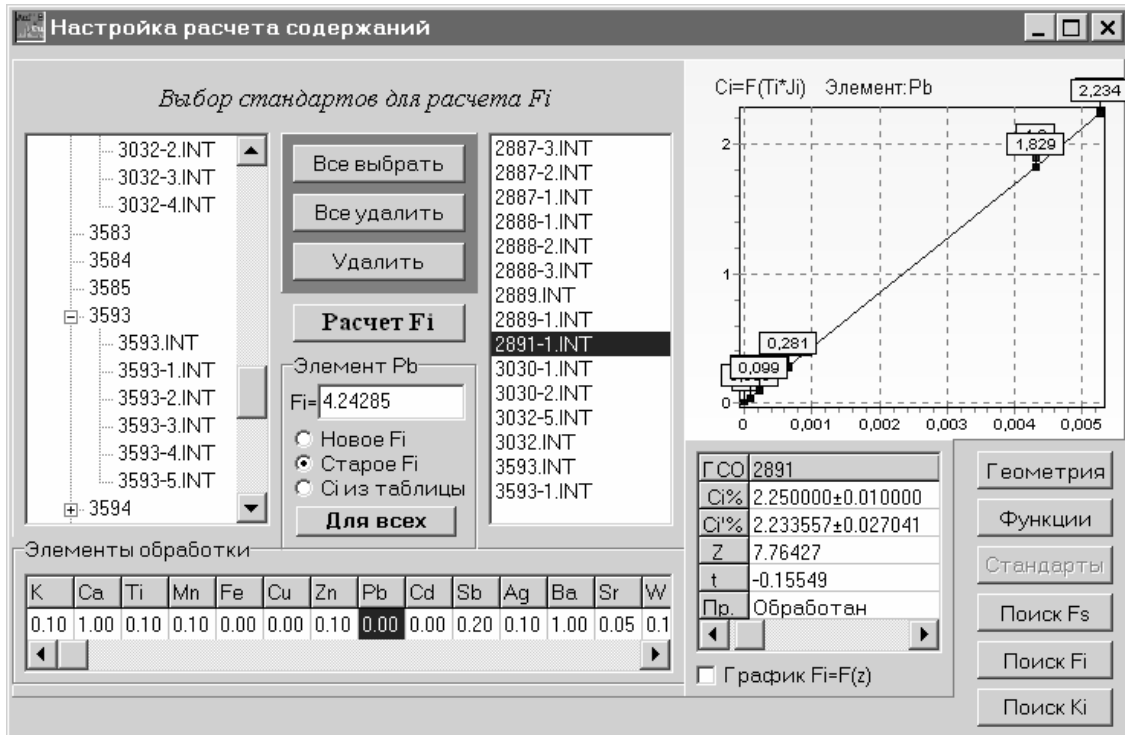


Рис. 2

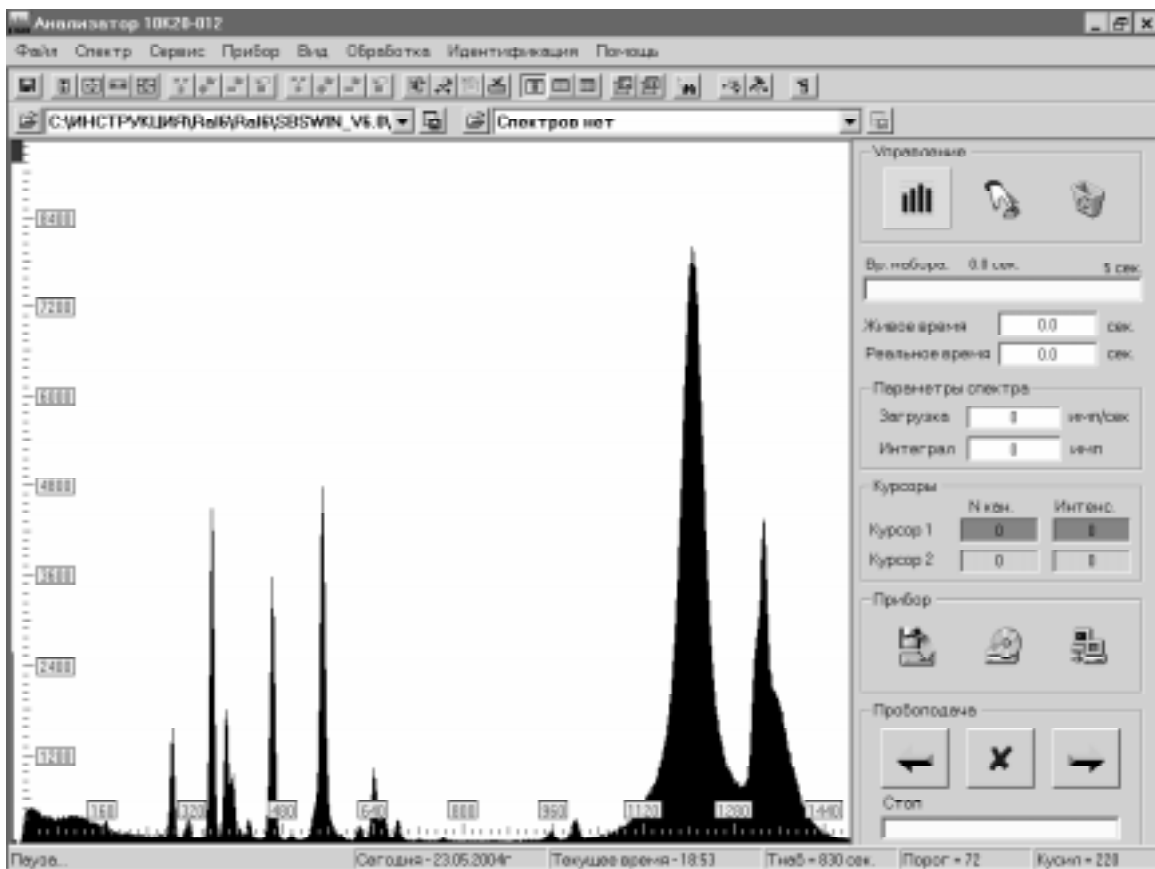


Рис. 3

При настройке режима обработки спектров с неизвестным составом задаются параметры математических фильтров, используемых при поиске пиков (процедура идентификации элементов) и при их проверке на мультиплетность, минимальное расстояние между соседними пиками и коэффициент значимости их превышения над фоновым распределением (аналогичные параметры устанавливаются для анализа разностного спектра), фиксированное значение показателя степени полинома (только для участка рассеянного излучения, для остальных же участков показатель выбирается автоматически, в зависимости от энергетической протяженности сформированного участка). Формируется только участок обработки рассеянного излучения, а остальные формируются автоматически по результатам поиска анализируемых элементов. Анализируемые элементы не задаются — их поиск происходит автоматически при обработке спектров.

Настройка расчета содержания элементов выполняется на массиве спектров, полученных на ГСО. При обработке спектров расчет содержания элементов не проводится, а используются их аттестованные значения. Результатом обработки является создание промежуточных рабочих файлов, содержащих информацию о расчетной интенсивности аналитических линий элементов и рассеянного образцом излучения, предназначенную для настройки методики расчета определяемых элементов. Программа предусматривает два варианта: «Поиск Fi» (настраивается методика анализа образцов, содержащих в качестве наполнителя неопределяемые данной методикой элементы) и «Поиск Ki» (настраивается методика анализа образцов, в которых суммарное содержание определяемых элементов равно 100%). Режим расчета устанавливается для каждого настраиваемого элемента. Результатом является пять параметров: номер ГСО, аттестованное значение содержания определяемого элемента C_i в %, расчетное значение содержания C_{ip} , запас точности Z и критерий значимости систематического расхождения C_i и C_{ip} (критерий «ничтожной» погрешности — КНП). Настройка считается законченной, если $Z > 1$ (III категория точности анализа) и $КНП \leq 0,31$ [3]. Вид окна «Настройка расчета содержаний» приведен на **рис. 2**.

Загруженный из файла спектр может быть обработан как в автоматическом режиме, так и в полуавтоматическом (позатупная обработка).

Программа «Анализатор 10K20» предназначена для управления работой спектрометра. Вид ее главного рабочего окна показан на **рис. 3**.

Выводы

Таким образом, разработанный EDXRF-спектрометр РЛП-21 представляет собой законченное высокотехнологичное изделие, оснащенное универсаль-

ной методикой анализа, которое отличается долговременной стабильностью работы. Аппаратура годами не требует периодической градуировки (только еженедельную калибровку на турели), способна анализировать любые пробы руд по единой градуировке, которая уточняется на стадии пуско-наладочных работ.

Отметим, что спектрометр РЛП-21 включен в Государственный реестр средств измерений Республики Казахстан. В настоящее время запущены в производство модификации РЛП-21: РЛП-21ТЖ (рентгеновская трубка вместо радиоактивных источников, охлаждение ППД жидким азотом) и РЛП-21Т (рентгеновская трубка, охлаждение ППД с помощью термохолодильника Пельтье).

С внедрением РЛП-21 и его модификаций на горных и обогатительных производствах «Казахмыс» удалось организовать эффективный геологический мониторинг на подземных и открытых рудниках, на обогатительном производстве, на хвостохранилищах обогатительных фабрик, на разведываемых месторождениях.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Ефименко С. А. Рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный лабораторный анализатор РЛП-21 // Матер. II Междунар. форума «Аналитика и аналитики». — Воронеж: ВГТА. — 2008. — Т. 1. — С. 228.
2. Ефименко С. А. Аппаратура экологического мониторинга РЛП-21 // Труды 9-й Междунар. науч.-практич. конф. «СИЭТ-2008». — Одесса. — 2008. — Т. 2. — С. 221.
3. ОСТ 41-08-205-04. Управление качеством аналитических работ: Порядок и содержание работы по аттестации методик количественного анализа минерального сырья. Стандарт отрасли. Методики количественного химического анализа.
4. Ефименко С. А. Совершенствование системы геологического обслуживания горных работ на шахтах Жезказгана с помощью рентгенорадиометрического метода // Матер. междунар. конф. «Рудогенез-2008». — Миасс-Екатеринбург: УрО РАН. — 2008. — С. 95—100.
5. Ефименко С. А. Многофункциональная рентгенорадиометрическая система рудоподготовки для шахт ПО «Жезказганцветмет» // Тр. Карагандинского ГТУ. — 2008. — № 1. — С. 54—59.
6. Ефименко С. А. Ядерно-геофизические методы исследования жезказганских руд // Матер. ежегодного семинара по эксперимент. минералогии, петрографии и геохимии «ЕСЭМПГ-2008». — Москва, ОНТИ ГЕОХИ РАН. — 2008. — С. 25—26.
7. Белоусов М. П., Игнатъев О. В., Пулин А. Д. Сравнительный анализ корректоров просчетов для прецизионных X-спектрометров с ППД // Аналитика и контроль. — 2000. — № 4. — Т. 6. — С. 434—440.
8. Бахтияров А. В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии. — Ленинград: Недра, 1985.
9. Блохин М. А., Швейцер И. Г. Рентгеноспектральный справочник. — М: Атомиздат, 1982.
10. Фролов Ю. В., Поддуб А. А., Ефименко С. А. Рентгенорадиометрический анализ руд и продуктов переработки на сопутствующие элементы // Обогащение руд. — 1990. — № 6. — С. 30—31.