

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ РУД НА СПЕКТРОМЕТРЕ С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМ ДЕТЕКТОРОМ

И.В.Макарский, А.Г.Ревенко*

Якутское научно-исследовательское геолого-разведочное предприятие
ЦНИГРИ, АК «АЛРОСА»

678170, Якутия, Мирный, Чернышевское шоссе, 7

* Институт земной коры СО РАН

664033, Иркутск, Лермонтова, 128

e-mail: xray@earth.crust.irk.ru

Поступила в редакцию 27 октября 2000 г.

Представлены результаты исследований по разработке методики энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) руд Томторского месторождения (северо-запад Якутии), в составе которого выявлены комплексные фосфорно-редкоземельно-редкометалльные руды с аномальными концентрациями Р (15-20 %), Nb (до 24 %), редких земель (до 40 %), Ва и Sr (до 10 %). Использовался аппаратный комплекс на основе Si(Li)-полупроводникового детектора с термоэлектрическим охлаждением. В разработанном для аналитического комплекса программном обеспечении использованы цифровой параболический фильтр, новый способ учёта вкладов соседних линий с учётом значимости влияния, способ оценки фона и модифицированное уравнение Лукас-Туса. Определяемые элементы: Ва, Се, Fe, La, Mn, Nb, Sr, Th, Y, Zr. Результаты метрологической оценки разработанных методик позволили сделать вывод о незначимом систематическом расхождении получаемых с их помощью результатов с данными контрольных методик.

Макарский Игорь Викторович – кандидат химических наук. Якутское научно-исследовательское геолого-разведочное предприятие ЯНИГП ЦНИГРИ, АК «АЛРОСА».

Область научных интересов: рентгенофлуоресцентный анализ природных материалов, оптическая спектроскопия минералов.

Автор 12 печатных работ.

Ревенко Анатолий Григорьевич – доктор технических наук, старший научный сотрудник Института земной коры Сибирского отделения Российской академии наук.

Область научных интересов: рентгенофизика, рентгенофлуоресцентный анализ природных материалов.

Автор более 200 печатных работ.

Применение рентгеновских спектрометров с полупроводниковыми детекторами (ППД), обладающих высоким энергетическим разрешением, позволяет проводить одновременное определение большого числа элементов, присутствующих в пробах. Основные преимущества данного способа - экспрессность и экономичность. Внедрение таких спектрометров в аналитическую практику геолого-разведочных работ сдерживается из-за отсутствия серийной аппаратуры, методического и программного обеспечения.

Открытое на северо-западе Якутии Томторское месторождение, в составе которого выявлены комплексные фосфорно-редкоземельно-редкометалльные руды с аномальными концентрациями фосфора (15-20 %), Nb (до 24 %), редких земель (до 40 %), Ва и Sr (до 10 %) представляет пример сложного аналитического объекта, требующего максимальной оптимизации методов измерения и обработки результатов. Вследствие этого представляются актуальными исследования, направленные на разработку методик рентгенофлуорес-

центного определения содержаний элементов в широком диапазоне концентраций и учитывающие специфику матричных влияний.

Цель настоящей работы - повышение точности определения содержаний ряда элементов в редкоземельных рудах с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и разработка методического и программного обеспечения многокомпонентного анализа сложных руд с большим диапазоном концентраций определяемых элементов.

Используемая аппаратура

В данной работе использовался аппаратный комплекс на основе Si(Li)-полупроводникового детектора с термоэлектрическим охлаждением (рис. 1). Применяемый комплекс состоит из 4 основных частей: блока возбуждения с устройством подачи проб; устройства детектирования УДЕР-1К с полупроводниковым Si(Li)-детектором; многоканального анализатора импульсов АИ-1024-95-17; персонального компьютера семей-

ства IBM PC. Основой установки является устройство детектирования УДЕР-1К, состоящее из блока детектирования БДЕР-3К и блока питания и усиления БИ-18К. Детектор и входной каскад предусилителя охлаждаются термоэлектрическим охладителем до температуры -100°C . Для этого используется семикаскадная твердотельная полупроводниковая батарея ТЭБ-4. Номинальное значение тока, протекающего через неё, равно 1,85 А при напряжении от 28 до 35 В. Термоэлектрический охладитель питается от стабилизированного источника тока с малым уровнем пульсаций. При работе охладителя на его горячем спае выделяется значительная мощность (~ 60 Вт). Тепло от охладителя отводится потоком воды, температура которой не должна превышать 35°C . Для уменьшения теплопритоков на охладитель и создания необходимых условий для детектора охладитель с установленным на нём детектором и входным каскадом предусилителя помещены в вакуумную камеру.

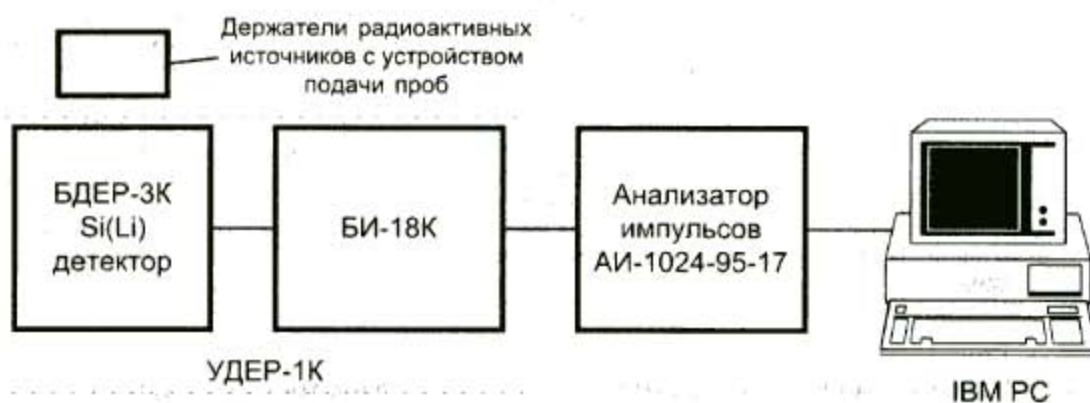


Рис. 1. Блок-схема аппаратного комплекса

Основные технические характеристики детектора:

1. Толщина входного бериллиевого окна не превышала 100 мкм;
2. Площадь чувствительной поверхности - 25 мм²;
3. Энергетическое разрешение составляло 280 эВ для излучения $\text{MnK}\alpha_1$ (5,9 кэВ).

Модернизация установки заключалась в согласовании её с более мощным компьютером (IBM PC 386 DX; первоначально установка была укомплектована компьютером ЕС 1841), разработке программного обеспечения на языке высокого уровня, изготовлении и установке датчика контроля охлаждающей жидкости и в изготовлении акустического индикатора окончания измерения пробы. Контроль наличия охлаждающей

жидкости в цепи охлаждения горячего спае охладителя является важной задачей, так как в случае прекращения её подачи охладитель разогреется и выведет из строя детектор. Контроль за давлением в вакуумной камере, за наличием воды в цепи охлаждения горячего спае охладителя, а также за состоянием цепи охладитель - источник питания охладителя (обрыв цепи, короткое замыкание цепи, наличие тока в цепи) осуществляет секция контроля. Выполненная нами модернизация установки позволила создать функционально законченный комплекс для экспрессного многоэлементного РФА.

Теоретическая оценка взаимных влияний элементов

Проведены теоретические оценки взаимных

влияний элементов, возникающих в порошковых пробах руд исследуемого месторождения (средние содержания полезных компонентов приведены в табл. 1) при анализе в насыщенных и промежуточных слоях с источниками Cd^{109} и Am^{241} . Для расчёта интенсивностей флуоресценции аналитических линий использовали компьютерную програм-

му, разработанную авторами работы [1]. Так как в нашем случае в качестве источников возбуждения использовались источники Cd^{109} и Am^{241} , в программе был отключён блок, формирующий спектр тормозного излучения рентгеновской трубки. Вклад эффектов третичной флуоресценции и возбуждения фотоэлектронами не учитывался.

Таблица 1

Средние содержания полезных компонентов руд массива Томтор

№ п/п	Геолого-промышленный тип	Минералого-технологические сорта и разновидности	Средние содержания полезных компонентов, (%)				
			Nb_2O_5	Y_2O_3	$TR_2O_3^*$	P_2O_5	$Fe_2O_{3общ}$
1	Коренные карбонатиты рудной группы	Фосфорно-редкометалльный	0,21	0,05	1,0	3,9	7,0
		Редкометалльный	0,20	0,05	1,0	1,1	12,0
2	Глубокая кора выветривания	Редкометалльный					
		Сидеритовая	0,85	0,2	3-4	6,0	41,0
		Гетитовая	0,84	0,2	3-4	4,2	51,5
		Фосфорно-редкометалльный	0,72	0,15	2-3	18,5	15,0
		Сидерит-франколитовая					
Гетит-франколитовая	0,74	0,15	2-3	17,3	28,0		
3	Переотложенная кора выветривания	Каолинит-крандаллитовые руды (среднее по массиву)	4,0	0,5	10,3	13,2	-
		Пироклор-монацит-крандаллитовые руды (уч.Буранный)	5,7	0,66	12,6	13,9	-
4	Пермские угленосные отложения	Крандаллит-каолинитовый	0,4	0,1	1-2	2,0	-
Интервалы содержаний		От	0,2	5,7	0,05	0,66	1,0
		До	12,6	1,1	18,5	7,0	28,0

$TR_2O_3^*$ - суммарное содержание окислов редкоземельных элементов.

Результаты расчётов показали, что использование промежуточного слоя, по сравнению с насыщенным, позволяет снизить влияние элементов с высоким атомным номером на интенсивности аналитических линий определяемых элементов при анализе с источником Am^{241} в 2-3 раза и с источником Cd^{109} примерно в 1.3 раза. Отмечено также, что величина взаимных влияний элементов возрастает с увеличением атомного номера влияющих элементов. Несмотря на то, что влияние порообразующих элементов невелико, его следует учитывать, так как их содержания изменяются в рассматриваемых пробах в широких пределах. В силу технических особенностей аппаратуры регистрация всех элементов, составляющих пробы, невозможна. Поэтому с целью снижения взаимных влияний элементов в качестве аналитического параметра использовали отношение площадей пиков определяемых эле-

ментов к рассеянному излучению возбуждающего источника (способ стандарта фона). На основании расчётных данных обоснован учёт взаимных влияний для определяемых элементов с помощью уравнения связи и возможность применения в качестве переменных отношений интенсивностей пиков к интенсивности некогерентно рассеянного излучения.

Обработка спектров

Недостаточная эффективность регистрации Si(Li)-детектора в энергетическом диапазоне >30 кэВ, вызывает ухудшение воспроизводимости определения содержаний элементов, линии которых регистрируют в данном диапазоне. Результаты оценки воспроизводимости и запаса точности при определении низких концентраций Ce и La (<1.5%) показали несоответствие этих характеристик требуемому уровню (III категории точности).

Снижение эффективности регистрации Si(Li)-детектора при энергиях излучения >30 кэВ объясняется уменьшением полных сечений основных процессов взаимодействия регистрируемых квантов с рабочим телом детектора (комptonовское рассеяние, фотоэффект). За счёт этих процессов происходит непропорциональное снижение интенсивности сигнала по сравнению с фоном, вызванное тем, что фоновая составляющая спектра сформирована не только функцией отклика детектора, но и шумами спектрометрического тракта измерительной аппаратуры (в основном предварительного усилителя). В результате в спектре появляются небольшие ложные выбросы, вызывающие смещение максимумов регистрируемых пиков (в среднем ± 2 канала). Оценку погрешности определения интенсивностей, которую вызывает такое смещение, производили на контрольных пробах данного месторождения для $K\alpha$ -пиков Ba, La и Ce. Результаты показали, что данная погрешность больше статистической и её следует учитывать.

Рассмотрены варианты снижения погрешности определения интенсивностей аналитических линий без изменения схемы проведения измерений: увеличение активности первичного излучения; увеличение времени измерения пробы; использование цифровой фильтрации спектров проб. Увеличение активности или установка большего количества источников ведёт к перегрузке детектора, а увеличение времени измерения приводит к удорожанию стоимости работ. Таким образом, для снижения погрешности измерения рекомендован вариант использования цифровых фильтров.

Эффективность сглаживания шумов зависит от ширины окна цифрового фильтра. Экспериментальная оценка эффективности наиболее просто реализуемых фильтров первого порядка с шириной окна в 3 и 5 каналов и второго порядка

с шириной в 5 и 9 каналов, работающими по принципу метода подвижной полосы, выполнена ранее в работе [2]. Оценку влияния фильтрации на границу обнаружения и контрастность проводили на искусственно приготовленных смесях. Результаты обработки фильтрами спектра смеси с содержанием La 0.01 % (рис. 2) приведены в табл. 2. Спектр данной пробы был измерен для промежуточных слоёв с использованием трёх источников $A\text{m}^{241}$ с суммарной активностью $11.4 \cdot 10^9$ Бк и временем регистрации 200 с. Установка четвертого источника оказалась нецелесообразной, так как это вело к перегрузке детектора на рабочих пробах и ухудшению разрешения. Оценку результатов фильтрации на воспроизводимость и запас точности производили при определении Ce, La и Ba в стандартных образцах состава и аттестованных смесях. Эксперименты показали, что наиболее предпочтительным является параболический фильтр с окном в 9 каналов. Его использование обеспечивает предел обнаружения 0.00058 %, что в 1.4 раза лучше, чем без его применения, и устраняет погрешность, вызванную неточным определением максимумов пиков в результате ложных выбросов (рис. 2), улучшает воспроизводимость метода и увеличивает запас точности при определении Ce и La в 2 раза, при определении Ba - в 1.5 раза.

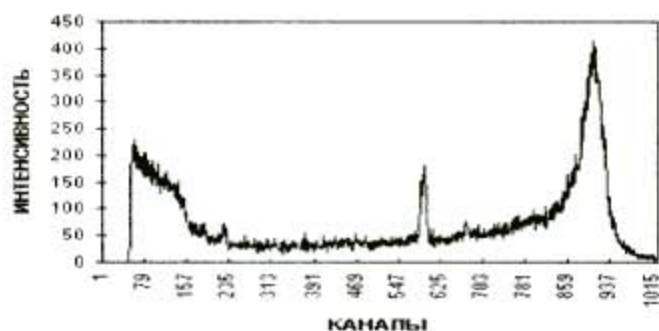


Рис. 2. Спектр пробы с содержанием La 0.01 % до фильтрации

Таблица 2

Результаты обработки спектра цифровыми фильтрами

N п/п	Канал пика $LaK\alpha$	Канал пика рассеянного излучения	Площадь пика $LaK\alpha$ 587-599 каналы	Максимальное значение фона 604-616 каналы	Интенсивность фона	Контрастность	Предел обнаружения, %	Используемый фильтр
1	595	905	1847	60	780	2,34	0,00080	Без фильтра
2	595	906	1842	51	663	2,78	0,00070	Фильтр 1_3
3	595	907	1821	49	637	2,86	0,00060	Фильтр 1_5
4	595	905	1851	50	650	2,85	0,00064	Фильтр 2_5
5	595	906	1851	46	598	3,10	0,00058	Фильтр 2_9

Следовательно, такой подход позволяет без изменения условий измерения улучшить пределы обнаружения, воспроизводимость и запас точности методики в энергетическом диапазоне выше 30 кэВ.

Проведены исследования по выбору оптимального варианта учёта фоновой составляющей. Интенсивность фона определяли различными методами с использованием искусственно приготовленных смесей с различными наполнителями, включая элементы, входящие в состав руд исследуемого месторождения Томтор. Фон определяли в каналах с минимальным вкладом от линий этих элементов. Полученные результаты сравнивали с реальными значениями фона, зарегистрированными для этих каналов. Выбор оптимального варианта учёта фона производили для спектров, полученных с источниками Am^{241} и Cd^{109} , с использованием промежуточных слоёв и временем регистрации вторичного излучения 200 с. Расчет фоновых интенсивностей осуществлялся четырьмя распространенными способами: учёт по фоновой пробе, не содержащей определяемых и мешающих элементов; коррекцией фонового значения по отношению некогерентно рассеянного излучения к когерентному; учёт фона по интенсивности некогерентно рассеянного излучения: по интенсивности когерентно и некогерентно рассеянного излучения. Результаты проведённых экспериментов показали, что оптимальным вариантом учёта фоновой составляющей для используемой геометрии и методики измерения порошковых проб в промежуточном слое является способ учёта фона по интенсивности некогерентно рассеянного излучения.

Предложен вариант определения вкладов интенсивностей от мешающих пиков в определяемый с учётом значимости, оцениваемой по коэффициентам корреляции [3]. Данную значимость оценивали на искусственных однокомпонентных смесях по коэффициенту корреляции между интенсивностью пика влияющего элемента и интенсивностью той части спектра, в которую осуществляется вклад.

Для выяснения возможности определения площадей пиков таким способом учёта был поставлен следующий эксперимент. В порошковых пробах с известными содержаниями, охватывающими диапазон концентраций исследуемого месторождения, определялись концентрации семи элементов: Fe, Mn, Nb, Sr, Th, Y и Zr. Пробы анализировались в промежуточном слое с использованием источников Cd^{109} . Обработку спек-

тров в ходе этого исследования производили двумя способами. В первом считали, что в анализируемый пик вносят вклад все определяемые элементы, при этом коэффициенты вкладов предварительно определялись на смесях (по одной на каждый элемент). Во втором учитывали вклад в исследуемый пик только тех элементов, влияние которых значимо. Значимость вклада определяли по коэффициенту корреляции между интенсивностью пика влияющего элемента и интенсивностью той части спектра, в которую осуществляется вклад. Если коэффициент корреляции k определяемый как отношение корреляционного момента к произведению дисперсий, был больше 0.81, то считали, что влияние существенно и его следует учитывать. Коэффициенты корреляции и коэффициенты вкладов определялись на четырёх искусственных смесях для каждого элемента. С учётом малых выборок реальное значение коэффициента корреляции будет соответствовать 0.95 [4]. Значимость самого коэффициента корреляции оценили для доверительной вероятности $P=0.95$.

Определение площадей пиков, с учётом геометрических вкладов от пиков мешающих элементов, производили по следующей зависимости:

$$S_i = A_i - \sum_{j=1}^L (k_{ji} \cdot A_j) - \sum_{j=1}^L B_j, \quad (1)$$

где L - количество элементов, дающих вклад в определяемый пик; A - площадь пика с вкладами мешающих пиков и с вычтенным фоном; k_{ji} , B_j - коэффициенты влияния соседних пиков в исследуемый, определение их производится на искусственных однокомпонентных смесях. Для определения концентраций Nb использовали следующую зависимость:

$$C_{\text{Nb}} = a_{\text{Nb}} + \eta_{\text{Nb}} [a_0 + (a_{\text{SrNb}} \cdot \eta_{\text{Sr}} + a_{\text{FeNb}} \cdot \eta_{\text{Fe}}) + (b_{\text{FeNb}} \cdot \eta_{\text{Fe}}^2)] + b_{\text{Nb}} \cdot \eta_{\text{Nb}}^2, \quad (2)$$

где η - параметр отношения площади пика элемента с вычтенными вкладами пиков мешающих элементов к площади некогерентно рассеянного излучения; a_{Nb} , a_0 , a_{SrNb} - коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов. Относительное стандартное отклонение определения Nb двумя способами оказалось равным 0.036 и 0.032 соответственно без учёта и с учётом значимости вкладов мешающих элементов.

Поскольку коэффициенты уравнения связи, учитывающие влияния сопутствующих элементов, компенсируют погрешность, связанную с неточным определением площадей пиков, то для косвенной оценки лучшего способа произвели

расчёты, в которых определение концентраций осуществляли простой зависимостью, без учёта матричных эффектов.

Результаты расчётов показали, что при определении площадей пиков, соответствующих небольшим концентрациям (до 3.0 %), разница между различными методами расчёта в основном лежит в пределах статистической погрешности. Для высоких концентраций (>3.0 %) более точным методом определения площадей является метод, в котором оценивалась значимость влияния мешающих пиков по коэффициенту корреляции (относительная погрешность в определении площадей пиков снижается в 2 раза).

Определение концентраций выполнено с использованием уравнения связи, разработанного на основе уравнения Лукас-Туса путём добавления членов 2-го порядка для мешающих и для определяемых элементов:

$$C_A = a_{0A} + \eta_A \cdot (a_A + \sum_{j=1}^N a_{jA} \cdot \eta_j + \sum_{j=1}^N b_{jA} \cdot \eta_j^2) + b_{0A} \cdot \eta_A^2. \quad (3)$$

где N - элементы, составляющие пробу; $\eta_i = S_i/S_k \cdot p$; a_{0A} , a_A , a_{jA} , b_{0A} , b_{jA} - коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов. В качестве переменных использовали значения отношений интенсивностей аналитических линий и некогерентно рассеянного излучения источника.

Оценку эффективности учёта взаимных влияний элементов для классического и модифицированного уравнений выполняли при определении концентраций Nb в порошковых пробах с известными содержаниями, охватывающими диапазон концентраций исследуемого месторождения. Результаты показали, что модифицированное уравнение связи позволяет определять концентрации с меньшим относительным стандартным отклонением (0.07 для классического и 0.04 для модифицированного).

Таким образом, применение в качестве уравнения связи модифицированного уравнения Лукас-Туса позволяет снизить погрешность и расширить диапазон определяемых с помощью РФА концентраций.

Описание программного пакета

Описание алгоритмов с блок-схемами разработанного программного пакета для многоэлементного РФА приводится в [5]. В разработанном программном пакете реализован общий принцип обработки спектров, используемый при реализации многоэлементных методик РФА порошковых проб [6-14].

Пакет написан на языке Турбо Паскаль 7.0 с

использованием библиотеки Turbo Vision. Отдельные функции и процедуры пакета реализованы на языке Ассемблер. Управление им осуществляется из общего меню посредством "распахивающих" окон и "выпадающих" подменю.

Не выходя из программы, можно осуществлять следующие операции:

- производить управление анализатором АИ-1024-95-17 по каналу COM1;
- производить замеры спектров порошковых проб, осуществлять вывод их на дисплей в графическом режиме для просмотра и запись на диск в виде файлов. При этом программа автоматически осуществляет контроль основных параметров аппаратуры (усиление, разрешение, время регистрации и др.) и в случае выхода какого-либо параметра за допустимые пределы делает соответствующее речевое предупреждение;
- осуществлять цифровую фильтрацию проанализированных спектров проб четырьмя вариантами цифровых фильтров;
- осуществлять просмотр ранее записанных спектров с автоматической привязкой энергетической шкалы;
- производить смену каталога обрабатываемых проб, не выходя из программы, что позволяет иметь несколько групп конфигурационных файлов и, следовательно, производить расчёты на различные группы элементов;
- учитывать фон под определяемыми пиками двумя возможными вариантами;
- определять геометрические вклады излучения мешающих элементов в анализируемые пики двумя вариантами и просматривать влияние мешающих элементов в виде графиков с помощью специально разработанного графического блока;
- определять "чистые" площади пиков исследуемых элементов;
- производить расчёт отношений площадей пиков к площади рассеянного излучения;
- задавать вид уравнения для определения концентраций с учётом матричных эффектов и рассчитывать для него коэффициенты;
- рассчитывать концентрации элементов и выводить полученные результаты в файл или на принтер в виде таблицы.

К пакету подключён текстовый редактор для быстрого просмотра результатов расчёта. Управление анализатором АИ-1024-95-17 вынесено в отдельную программу, что позволяет использовать его, в случае замены программы управления, для работы с различными анализаторами. Его также можно использовать как средство обработ-

ки рентгенофлуоресцентных спектров, полученных на другой аппаратуре. Определение площадей пиков в нём осуществляется методом итераций, при этом определение вкладов мешающих пиков возможно как с учётом значимости наложения, так и без данного учёта.

Реализованный в пакете программный блок для указания вида уравнения позволяет гибко менять вид уравнения связи от простого линейного до модифицированного уравнения Лукас-Туса. Предусмотрена возможность определения содержания группы до семи элементов в спектрах порошковых проб, возбуждённых различными источниками первичного излучения.

Разработанное программное обеспечение может использоваться для производства многоэлементного анализа сложных аналитических объектов, а также как инструмент для ис-

следования спектров.

Метрологические характеристики методик анализа

Для разработанных методик анализа оценили воспроизводимость, правильность и пределы определяемых содержаний. Это сделано с помощью отраслевых стандартных образцов и контрольных проб, изготовленных на основе руд исследуемого месторождения и аттестованных ВИМСом. Применяли также смеси, приготовленные на их основе. В табл. 3 и 4 приведены концентрации отдельных компонентов для этих образцов. Образец НФС-11 – флюорит-барит-гидрогетитовая руда, НФС-23 – редкоземельная руда. Данные образцы использовались для определения градуировочных коэффициентов, контроля правильности и стабильности работы аппаратуры.

Таблица 3

Содержания компонентов в отраслевых стандартных образцах (ОСО), %

Элемент, оксид	ОСО		Элемент, оксид	ОСО	
	НФС-23	НФС-11		НФС-23	НФС-11
Nb ₂ O ₅	6,58	-	CaO	2,77	5,0
P ₂ O ₅	14,7	0,3	MgO	0,19	0,5
CO ₂	2,16	0,4	MnO	0,30	0,2
Th	0,147	0,01	ZrO ₂	0,17	-
U	0,009	0,01	K ₂ O	0,43	0,8
Sc	0,064	-	Na ₂ O	0,28	0,1
Y ₂ O ₃	0,965	0,038	F	0,56	4,9
SrO	2,17	2,36	S	0,37	7,3
BaO	1,97	11,00	H ₂ O	3,5	3,6
CeO ₂	13,28	0,98	Pb	0,5	-
La ₂ O ₃	6,41	0,53	Be	0,09	-
Nd ₂ O ₃	4,28	0,35	Ga	0,003	-
Pr ₂ O ₃	1,34	0,117	Gd ₂ O ₃	0,3	0,023
Eu ₂ O ₃	0,142	0,010	Tb ₂ O ₃	0,035	0,002
Sm ₂ O ₃	0,510	0,035	Dy ₂ O ₃	0,19	0,007
V ₂ O ₅	0,98	-	Ho ₂ O ₃	0,03	-
Ta ₂ O ₅	0,0031	-	Tm ₂ O ₃	0,02	-
SiO ₂	2,99	11,3	Er ₂ O ₃	0,08	-
TiO ₂	5,12	0,2	Yb ₂ O ₃	0,05	0,002
Al ₂ O ₃	4,71	6,3	Lu ₂ O ₃	0,01	-
Fe ₂ O ₃	13,50	46,8			

Метрологические характеристики оценивали для разработанных и внедрённых двух методик определения Nb, Sr, Y (1-я методика) и Ba, Ce, La (2-я методика) в порошковых пробах руд исследуемого месторождения. Методики реализованы с

использованием методических и программных разработок, описанных в предыдущих разделах. Для учёта взаимных влияний элементов дополнительно на полуколичественном уровне определялись содержания Fe, Mn, Th, Zr.

Таблица 4

Содержания компонентов в контрольных пробах, %

Элемент, оксид	Контрольные пробы				
	Л-О	Я-О	№ 6	№ 7	№ 9
Nb ₂ O ₅	1.00	1.36	4.97	14.1	0.64
P ₂ O ₅	13.5	18.7	8.6 14.5	3.22	
CO ₂	9.65	9.2	3.13	3.22	29.06
Th	0.0157	0.0235	0.058	0.086	0.007
U	0.0039	0.0028	0.0035	0.004	0.001
Sc	0.0048	0.006	0.026	0.032	0.007
Y ₂ O ₃	0.082	0.093	0.532	0.804	0.115
SrO	0.83	0.618	0.906	2.50	0.505
BaO	0.43	0.27	1.04	2.68	0.284
CeO ₂	1.04	1.2	7.37	11.0	1.62
La ₂ O ₃	0.52	0.657	3.34	4.91	0.7
Nd ₂ O ₃	0.35	0.365	2.89	4.12	0.625
Pr ₂ O ₃	0.0935	0.115	0.84	1.26	0.190

Подготовка проб к анализу. Измельченный до 300 меш материал засыпали в кювету с дном из лавсановой пленки и разравнивали пуансоном с небольшим нажимом. Внутренний диаметр кюветы составлял 30 мм. Теоретическая оценка показала, что масса навески для насыщенного слоя должна быть не менее 0.57 г для источника Cd¹⁰⁹ и не менее 3.14 г для источника Am²⁴¹. В настоящей работе в качестве излучателей использованы слои промежуточной толщины. Масса анализируемой навески в случае источника Cd¹⁰⁹ составляла 250 мг (50 мг/см²), при анализе с источником Am²⁴¹ - 350 мг (70 мг/см²). Время подготовки одной пробы при наличии вспомогательных устройств в случае анализа по III категории точности не превышало полутора минут, что является вполне приемлемым при экспозиции для одной пробы порядка 3 минут. При этом помимо снижения взаимных влияний элементов уменьшалась потребность в расходном материале, необходимом для настройки и градуировки методики.

Описание методик. Сущность методик анализа заключалась в облучении исследуемой порошковой пробы промежуточной толщины источниками рентгеновского излучения Cd¹⁰⁹ (Sr, Y, Nb, дополнительно - Fe, Mn, Th, Zr) и Am²⁴¹ (Ba, Ce, La, дополнительно - Fe, Mn, Sr, Nb). Регистрацию вторичного излучения осуществляли полупроводниковым Si(Li)- детектором с термоэлектрическим охлаждением в диапазоне, включающем аналитические линии определяемых и мешающих элементов, а также некогерентно рассеянное на

пробе излучение источников.

Интенсивности характеристических линий с предварительно вычтенным фоном рассчитывали с учетом наложений мешающих излучений. Взаимные влияния элементов учитывали членами уравнения связи (3), в качестве аналитических параметров в котором использовали отношение интенсивностей пиков к некогерентно рассеянному излучению. При анализе с источником Am²⁴¹ с целью снижения погрешности, вызванной недостаточной эффективностью регистрации используемого детектора, спектры вторичного излучения обрабатывались цифровым фильтром второго порядка. Время регистрации для одного образца составляло 200 с, что позволяло анализировать до 40 проб в смену.

Результаты оценки метрологических характеристик разработанных методик. В табл. 5 и 6 приводятся результаты оценки воспроизводимости и запаса точности методик. Для расчетов использовали результаты внутрилабораторного контроля за три года. Здесь s_r - относительное среднее квадратическое отклонение; σ_r - допустимое среднее квадратическое отклонение; Z - запас точности. Бортовые концентрации полезных компонентов, установленные для данного месторождения, оказались следующими: для оксида Nb - 1 %, оксида Y - 0.2 % и для суммы редкоземельных элементов - 1 %. Поэтому в табл. 5 и 6 не приводятся величины Z для низких концентраций. Как видно из полученных данных, воспроизводимость методик удовлетворяет анализу по III категории точности.

Таблица 5

Воспроизводимость и запас точности методики (источник Cd¹⁰⁹)

№ п/п	Интервалы содержаний, %	SrO			Y ₂ O ₃			Nb ₂ O ₅		
		s _r	σ _r	Z	s _r	σ _r	Z	s _r	σ _r	Z
1	10,0 – 25,0							2,5	5,4	2,1
2	5,0-9,9							2,6	9,0	3,4
3	2,0 – 4,9	2,2	8,3	3,7	4,0	7,0	1,8	3,7	9,0	2,4
4	1,0 – 1,9									
5	0,5 – 0,99	5,6	13,0	2,3	6,8	10,0	1,5	3,8	11,0	2,9
6	0,2 – 0,49	4,0	16,0	4,1	8,7	13,0	1,5	4,0	13,0	3,2
7	0,1 – 0,19	8,8	19,0	2,2						
8	0,05-0,099							10,0	20,0	2,0
9	0,02 – 0,049				13,8	25,0	1,8			
10	0,01 – 0,019									
11	0,005 – 0,009				24,6	30,0	1,2			

Таблица 6

Воспроизводимость и запас точности методики (источник Am²⁴¹)

№ п/п	Интервалы содержаний, %	BaO			La ₂ O ₃			CeO ₂		
		s _r	σ _r	Z	s _r	σ _r	Z	s _r	σ _r	Z
1	10,0 – 25,0							4,1	3,5	0,9
2	5,0-9,9	4,0	10,0	2,5	3,4	7,0	2,0	3,1	7,0	2,2
3	2,0 – 4,9				5,2	7,0	1,4	3,6	7,0	1,9
4	1,0 – 1,9	6,8	14,6	2,1						
5	0,5 – 0,99				6,8	10,0	1,5	4,9	10,0	2,0
6	0,2 – 0,49	7,0	9,1	1,3	11,0	13,0	1,2	6,8	13,0	1,9
7	0,1 – 0,19									
8	0,05-0,099				19,2	25,0	1,3	17,4	25,0	1,4

Для оценки правильности методик кроме обработки результатов анализов стандартных образцов использовали результаты внешнего и межметодического лабораторного контроля. Результаты оценки систематической погрешности

с использованием t-критерия (табл. 7) позволяют сделать вывод о незначимом систематическом расхождении получаемых с помощью разработанных методик результатов с данными контрольных методик.

Таблица 7

Оценка правильности методик

№ п/п	Интервалы содержаний, %	Y ₂ O ₃		Nb ₂ O ₅		La ₂ O ₃		CeO ₂	
		t _{эксп}	t(α, f)	t _{эксп}	t(α, f)	t _{эксп}	t(α, f)	t _{эксп}	t(α, f)
1	10,0 – 25,0			1,67	2,04			1,6	2,0
2	5,0 – 9,9			0,94	2,04	1,65	2,00	0,51	2,04
3	2,0 – 4,9	1,68	2,00	1,27	2,00				
4	1,0 – 1,9								
5	0,5 – 0,99	1,55	2,37	1,37	2,04	0,35	2,00	0,14	2,06
6	0,2 – 0,49	1,39	2,04						
7	0,1 – 0,19			0,72	2,18	0,61	2,00	0,12	2,06
8	0,05-0,099	0,54	2,02						

Несмотря на то, что для подсчёта запасов использовались только результаты определения Се, La, Nb и Y, были проведены исследования по доработке методики определения неодима. Результаты оценки правильности определения Nd представлены в табл. 8. Видно, что систематическая погрешность при определении Nd отсутствует.

Таблица 8
Оценка правильности определения Nd

№ п/п	Интервалы содержаний, %	Nd ₂ O ₃	
		t _{зисп.}	t(α,β)
1	1,0 – 4,9	1,63	2,11
2	0,2 – 0,99	0,17	2,02
3	0,01 – 0,19	0,75	2,02

Верхний и нижний пределы определения элементов представлены в табл. 9. Реальный верхний предел определяемых концентраций данных методик выше, но по причине отсутствия на месторождении проб с высокими концентрациями он не оценивался.

Разработанная и реализованная на Томторском месторождении методика РФА с програм-

Таблица 9
Пределы определяемых содержаний

№ п/п	Элемент	Нижний предел, %	Верхний предел, %
1	Fe ₂ O ₃	0,1	-
2	SrO	0,005	10,0
3	Y ₂ O ₃	0,005	3,0
4	Nb ₂ O ₅	0,005	25,0
5	ZrO ₂	0,05	-
6	Th	0,01	-
7	BaO	0,005	10,0
8	La ₂ O ₃	0,005	10,0
9	CeO ₂	0,005	25,0

мным обеспечением, использующая цифровой параболический фильтр, новый способ учёта вкладов с учётом значимости влияния и модифицированное уравнение Лукас-Туса, позволяет определять концентрации **Ba, Ce, La, Nb, Nd, Sr** и **Y** в редкоземельных рудах сложного состава с большим диапазоном концентраций определяемых элементов. Результаты настоящей работы использованы Эбеляхской партией АмГРЭ АК "АЛРОСА" в ходе выполнения поисково-оценочных и разведочных работ на Томторском месторождении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Финкельштейн А.Л., Афонин В.П. Расчёт интенсивности рентгеновской флуоресценции // Методы рентгеноспектрального анализа. Новосибирск: Наука, 1986. С.5-11.
2. Макарский И.В. Цифровая фильтрация спектров вторичного излучения в рентгенофлуоресцентном анализе // Геология, закономерности размещения, методы прогнозирования и поисков месторождений алмазов. Мирный: МГТ, 1998. С.364-366.
3. Макарский И.В. Учёт наложения аналитических пиков в рентгенофлуоресцентных спектрах вторичного излучения // Там же. С. 361-363.
4. Справочник по математическим методам в геологии / Д.А.Родионов, И.Р.Коган, В.А.Голубева и др. М.:Недра, 1987. 335 с.
5. Макарский И.В. Универсальный программный пакет для многоэлементного рентгенофлуоресцентного анализа //Тез. докл. III Всерос. и VI Сиб. конф. по РСА. Иркутск: Документ Сервис, 1998. С.51.
6. Флуоресцентное рентгенорадиометрическое определение циркония в порошковых пробах руд и продуктов их обогащения. Инструкция № 185-ЯФ. М:ВИМС, 1981. 16 с.
7. Флуоресцентное рентгенорадиометрическое определение серебра в горных породах и рудах. Инструкция № 192-ЯФ. М:ВИМС, 1982. 11 с.
8. Флуоресцентное рентгенорадиометрическое опре-

- деление мышьяка в горных породах и рудах кварцзолоторудных месторождений. Инструкция № 204-ЯФ. М:ВИМС, 1983. 12 с.
9. Флуоресцентное рентгенорадиометрическое определение калия, кальция, титана, ванадия и бария с применением полупроводникового спектрометра. Инструкция № 203-ЯФ. М:ВИМС, 1983. 15 с.
10. Зузаан П. Исследование и разработка методик рентгенофлуоресцентного анализа природных материалов: Дис.... канд. физ.-мат. наук. Улан-Батор, 1985. 186 с.
11. Зайцев Е.И., Ермолаев Б.В., Бахматов Б.А. Флуоресцентное рентгенорадиометрическое определение стронция, бария, лантана, церия в горных породах и рудах фосфатного состава. Инструкция № 252-ЯФ. М:ВИМС, 1987. 10 с.
12. Флуоресцентное рентгенорадиометрическое определение Sr, Y, Nb, Ba, La, Ce в редкометальных рудах с использованием полупроводникового спектрометра / Е.И.Зайцев, В.И.Калюжный, Б.А.Зискин и др. Инструкция № 388 -ЯФ. М:ВИМС, 1991. 11 с.
13. Белых В.В. Многокомпонентный рентгенорадиометрический анализ оловянных руд и продуктов их переработки: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат.наук. Иркутск: 1992. 19 с.
14. Ревенко А.Г. Совершенствование рентгенофлуоресцентного анализа с дисперсией по энергии // Завод. лаб. 1992. Т. 58, № 6. С.12-19.

* * * * *