Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г.В.Плеханова,
1983, т. 98

УДК 550.835

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ БЕЗДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ ПРОБ КЕРАМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Ю.О.КОЗЫНДА, О.И.ЯВОРСКИЙ

Возрастающая потребность промышленности в керамическом сырье ведет к резкому росту его добычи. Рост добычи предполагает улучшение качества сырья, поставляемого перерабатывающим предприятиям, что позволяет повысить экономическую эффективность отрасли.

В настоящее время оценка качества керамических пегматитов базируется на отборе проб и последующем химическом анализе, имеющем низкую экспрессность и высокую стоимость. Перспективы разработки экспрессных методов изучения состава керамических руд связаны с рентгеноспектральным анализом.

Керамические пегматиты имеют простой минеральный состав (микроклин, плагиоклаз, кварц), и их изучение можно свести к определению концентраций Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, K_2O, CaO, TiO_2, Fe_2O_3. Основными компонентами, определяющими качество сырья, являются Na_2O, K_2O и Fe_2O_3.

Концентрации легких элементов обычно определяют с помощью громоздкой и дорогостоящей дисперсионной рентгеноспектральной аппаратуры [7], работающей в специальных условиях (вакуумирование, кондиционирование, большой расход энергии и проточной воды для охлаждения рентгеновской трубки и т.д.). Для анализа керамического сырья, имеющего относительно стабильный вещественный состав, целесообразно использовать простую малогабаритную аппаратуру, которая может быть размещена в пределах разведуемого или разрабатываемого месторождения.

Максимальной портативностью и простотой обладает рентгенорадиометрическая аппаратура с радиоизотопными источниками [3, 4, 6]. К ее существенным недостаткам следует отнести необходимость создания специальных условий хранения изотопов, невозможность регулирования энергии возбуждающего излучения в широких пределах, в ряде случаев – низкое значение периода полураспада изотопа. Применение аппаратуры на рентгеновских трубках позволяет увеличить поток фотонного излучения на 2-3 порядка, регулировать энергию возбуждающего излучения, что увеличивает чувствительность и снижает погрешность измерений.

Нами в качестве основного применен скоростной бескристальный анализатор БАРС-I на портативных маломощных рентгеновских трубках [I].

Разработка методики рентгеноспектральных определений концентраций основных элементов базировалась на I80 порошковых пробах пегматитов мес-

торождения Куру-Ваара [5]. Для исключения влияния гетерогенного эффекта навески массой 3 г истерты до крупности зерен 5-10 мкм. По причине преобладания в низкоэнергетической области спектра вторичного излучения (1-7 кэВ) когерентного рассеяния метод стандарта-фона не применялся. В качестве основного использован метод спектральной интенсивности. Для снижения влияния нестабильности аппаратуры характеристическое излучение исследуемых элементов нормировано на излучение контрольных проб, приготовленных на связующем материале. Экспозиция измерений выбиралась такой, чтобы относительная статистическая погрешность измерений числа импульсов не превышала 1 %.

Для градуирования аппаратуры применен способ внешнего стандарта, в качестве эталонов использованы наборы из 8-10 проб керамических пегматитов с известными концентрациями элементов, определенных химическим анализом.

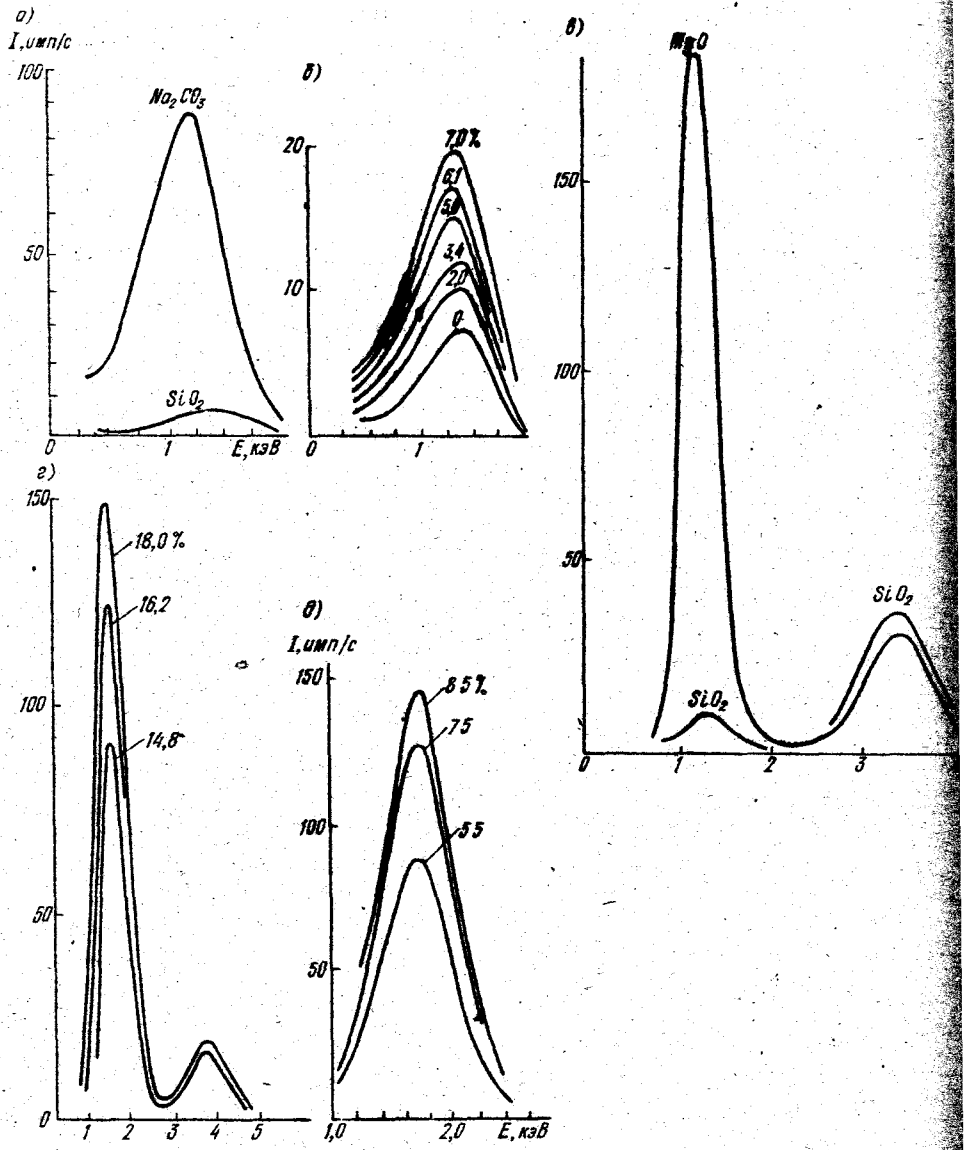
Определение натрия на воздухе с помощью аппарата БАРС-1, в комплекте которого для анализа легких элементов применяется маломощная рентгеновская трубка 0,0005 БХ-2 с серебряным анодом, оказалось невозможным из-за низкой эффективности возбуждения и регистрации NaK_α-линии, высокого уровня помех со стороны MgK_α, AlK_α и SiK_α-линий.

Для определения натрия применена маломощная рентгеновская трубка 0,001 БХКС [2] с магниевым анодом, позволяющая осуществлять прицельное возбуждение NaK_α и определять концентрации натрия в присутствии магния без вакуумирования.

С целью поддержания рабочего давления внутри баллона трубки в комплект БАРС-1 для питания электроразрядного насоса НЭМ-0,5 включен выпрямитель ВС-23. Высокое напряжение на трубку подавалось со стабилизированного выпрямителя Б-5-24. Дрейф анодного тока трубки исключался блоком стабилизации. Детектором служил проточный пропорциональный счетчик диаметром 13 мм с метан-аргоновым наполнением и окном из полипропиленовой пленки толщиной 2 мкм. Пробы насыпались в кюветы диаметром 40 мм и высотой 4 мм. Угол наклона трубки к поверхности пробы 30°, расстояние проба-детектор, проба-трубка 1 и 5 мм соответственно. Для исключения возбуждения MgK_α, AlK_α и SiK_α-линий тормозной составляющей излучения трубки в качестве рабочего выбрано напряжение 2,4 кВ.

Спектры вторичного излучения, полученные на пробах Na_2CO_3 и SiO_2 при ширине окна анализатора 0,03 кэВ и экспозиции 20 с, представлены на рис.1, а. Фон в области аналитической линии NaK_α (1,04 кэВ) вызван рассеянным на пробе излучением MgK_α (1,25 кэВ) анода трубки. Разрешение анализатора по линии NaK_α составило 65 %. Спектры вторичного излучения керамических проб (рис.1, б) четко дифференцированы по интенсивности характеристического излучения, что свидетельствует о хороших метрологических возможностях аппаратуры.

График градуирования, полученный в энергетическом окне 0,5-1,6 кэВ в условиях, приведенных в табл.1, линеен (рис.2, а). Погрешность рентгеноспектрального анализа, полученная путем сопоставления его с химическим



анализом с учетом погрешности последнего, не превышает допустимой (табл.2).

Возможности определения MgO, Al_2O_3 и SiO_2 изучались с тонкоокон-ной рентгеновской трубкой 0,0005 БХ-2 с серебряным анодом и проточным

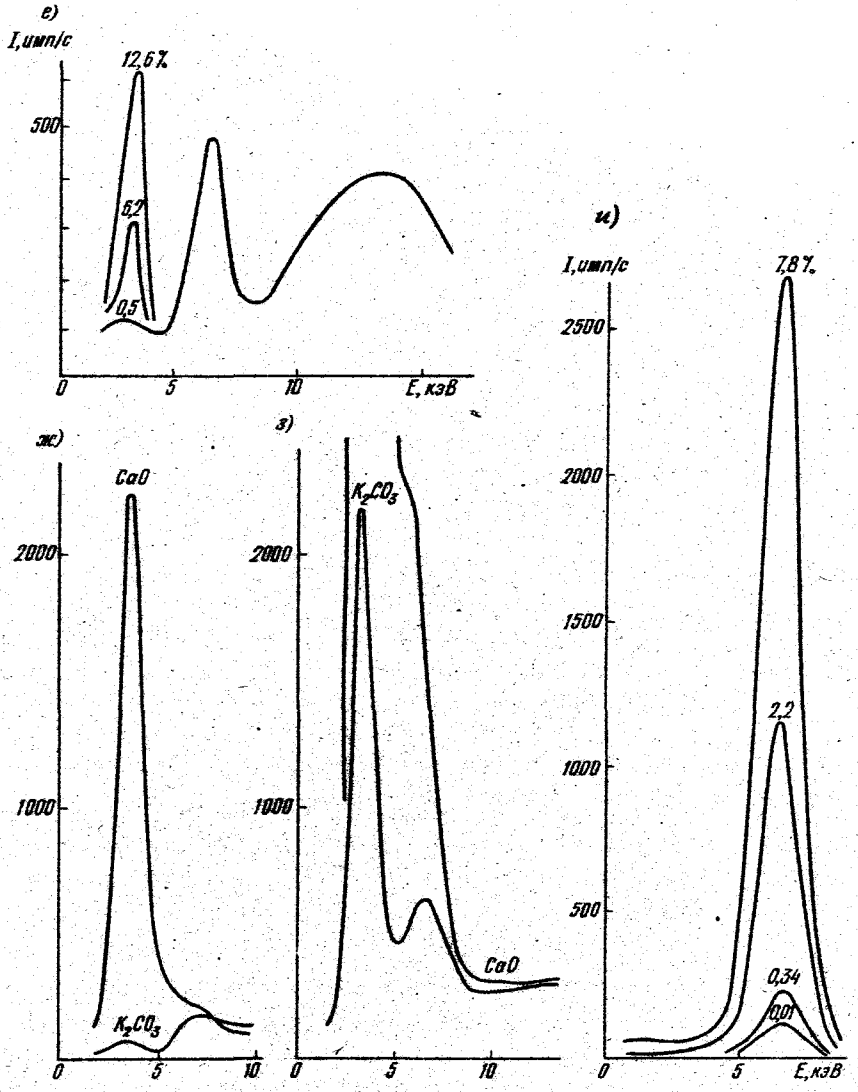


Рис.1. Спектры вторичного излучения проб: а – SiO_2 и Na_2CO_3; б – пегматитов с различной концентрацией Na_2O; в – MgO и SiO_2; г – пегматитов с различной концентрацией Al_2O_3; д – SiO_2; е – пегматитов с различной концентрацией K_2O; ж, з – CaO и K_2CO_3 соответственно с серебряным и кальциевым фильтрами; и – пегматитов с различной концентрацией Fe_2O_3

пропорциональным счетчиком СРПП-22 М. Стандартное лавсановое окно счетчика заменено на полипропиленовое толщиной 2 мкм, что увеличило чувствительность измерений в 3 раза по AlK_α- и SiK_α-линиям. Для избирательной регистрации излучения MgK_α -линии второе окно счетчика изготовлено из магниевой фольги толщиной 10 мкм.

Таблица 1

Условия измерений на анализаторе БАРС-1

Определяемая компонента	Рентгеновская трубка, анод	Напряжение, кВ	Ток, мкА	Детектор, фильтр детектора (толщина фильтра)	Энергетический канал, кэВ	Чувствительность измерений, имп/с	Производительность, элементоопределений в час	Экспозиция, с
Na_2O	0,001 БХКС, Mg	2,4	300	Проточный пропорциональный	0,6–1,6	12,1	15	100
MgO	0,0005 БХ-3 Ag	4,0	100	СРПП-22	0,8–1,9	6,0	–	100
Al_2O_3	0,0005 БХ-3 Ag	3,4	100	СРПП-22, Al (7 мг/см^2)	1,1–2,2	44,4	15	100
SiO_2	0,0005 БХ-3 Ag	3,4	100	СРПП-22, Si (8,2 мг/см^2)	1,2–2,3	10,1	15	100
K_2O	0,005 БХ-1 Fe	18,0	70	СРПО-16, Ag (4 мг/см^2)	2,5–4,2	102,0	45	30
CaO	0,005 БХ-1 Fe	18,0	70	СРПО-16 Ag, Ca	2,4–4,8	180,0	20	60
TiO_2	0,005 БХ-1 Fe	18,0	70	СРПО-16, Ti (20 мкм)	3,6–5,4	460,0	–	30
Fe_2O_3	0,005 БХ-1 Cu	17,0	30	СРПО-16, Fe (25 мкм)	4,5–8,0	2100,0	45	30

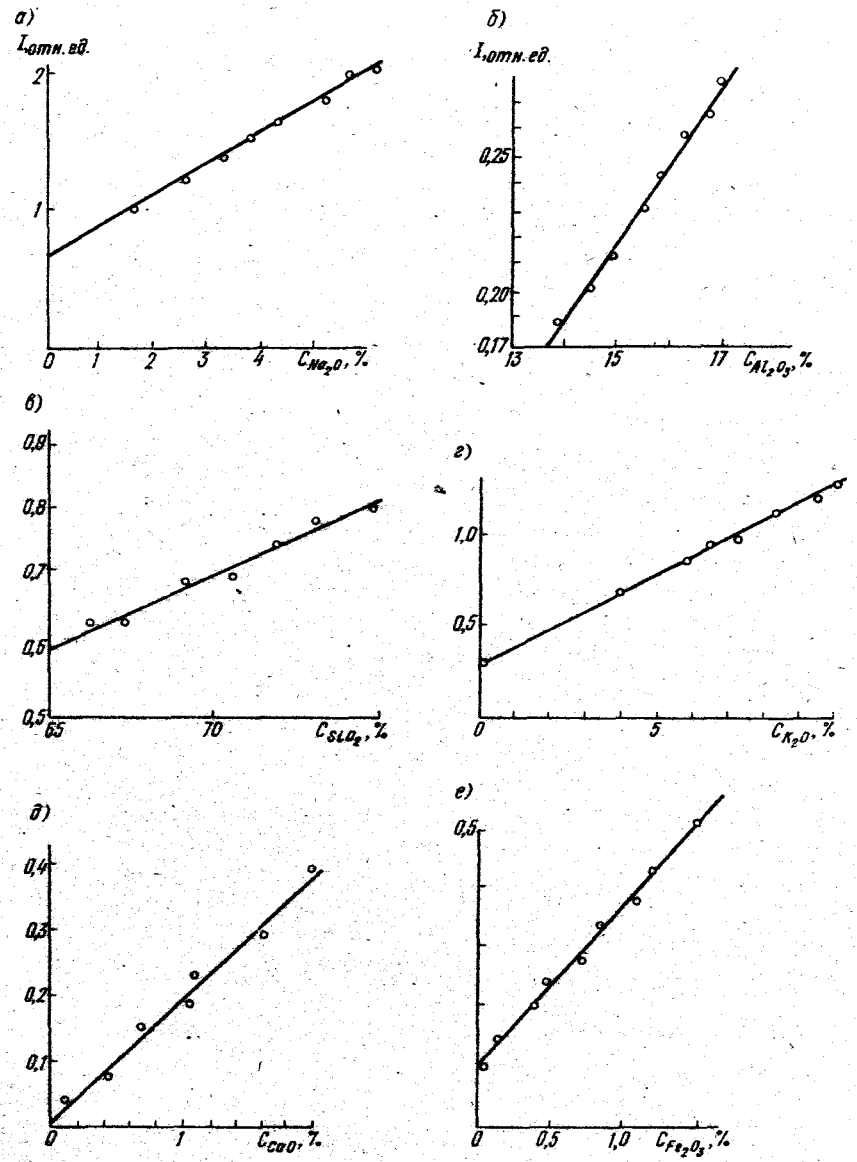


Рис.2. Графики градуирования БАРС-1

В спектрах вторичного излучения проб MgO и SiO_2 (см. рис.1, в), полученных с магниевым окном, четко выделяются две линии, соответствующие $Mg\,K_\alpha$-линии и рассеянному на пробах излучению рентгеновской трубки. Режим измерений приведен в табл.1, ширина окна анализатора 0,08 кэВ. Фон в области аналитической линии магния, полученный на пробе SiO_2, вызван характеристическим излучением $Mg\,K_\alpha$ входного окна детектора. Порог чувствительности, оцененный на искусственных бинарных смесях $MgO - SiO_2$, при экспозиции измерений 100 с составил 0,15 % MgO (табл.2). В керамических пегматитах концентрации MgO изменяются в пределах 0,1–0,6 %.

Таблица 2

Результаты рентгеноспектрального анализа

Определяемая компонента	Концентрация, %	Допустимая погрешность, %	Сходимость рентгеноспектрального анализа, %	Погрешность, %		Порог чувствительности рентгеноспектрального анализа, %
				Химический анализ	Рентгеноспектральный анализ	
Na_2O	< 3	0,20	0,11	0,17	0,16	0,40
	> 3	0,30	0,14	0,17	0,18	
MgO	< 0,2	0,05	-	-	-	0,15
	> 0,2	0,08	-	-	-	
Al_2O_3	<15	0,25	0,15	0,85	0,40	0,26
	>15	0,30	0,15	0,85	0,46	
SiO_2	<70	0,50	0,20	1,01	0,80	-
	>70	0,80	0,24	1,31	0,80	
K_2O	< 5	0,25	0,07	0,23	0,15	0,02
	> 5	0,35	0,12	0,23	0,22	
CaO	< 1	0,10	0,06	0,34	0,20	0,05
	> 1	0,15	0,08	-	0,31	
TiO_2	< 0,15	0,02	-	-	-	-
Fe_2O_3	< 0,5	0,020	0,006	0,029	0,012	0,04
	> 0,5	0,025	0,010	0,055	0,028	

Вследствие низкой чувствительности бездисперсионные рентгеноспектральные определения MgO в присутствии высоких концентраций Al_2O_3 и SiO_2 с допустимой погрешностью практически невозможны. Корреляция между интенсивностью излучения I и концентрацией MgO в керамических пробах отсутствовала.

Методика определения Al_2O_3 и SiO_2 разработана с применением полипропиленового окна счетчика и пороговых фильтров (см. табл.I).

Для определения Al_2O_3 применен фильтр из алюминиевой фольги толщиной 7 мг/см^2. Оценка влияния излучений $Mg K_\alpha$ и $Si K_\alpha$ показала, что при изменении концентраций MgO и SiO_2 в пределах 0,I–0,6 и 65–78 % соответственно дополнительная погрешность определения Al_2O_3 составит не более $\pm$0,08 %. С учетом устойчивой корреляционной связи между Al_2O_3 и SiO_2 в пегматитах эта погрешность будет вызвана излучением $Mg K_\alpha$ и составит не более $\pm$0,04 % Al_2O_3. Излучение $Na K_\alpha$ практически полностью поглощается алюминиевым фильтром.

По спектрам вторичного излучения керамических проб (см. рис.I, г) выбран энергетический участок I,I–2,2 кэВ для регистрации $Al K_\alpha$ -излучения. Аналитический график, полученный на керамических пробах с концентрацией

I3-I7 % Al_2O_3, линеен (рис.2, б). Погрешность рентгеноспектрального анализа в I,5 раза превысила допустимый предел, но в 2 раза меньше погрешности химического анализа (табл.2).

Возможности определения SiO_2 изучены в режиме, аналогичном определению Al_2O_3 (см. табл.I). Для устранения излучений MgK_α и AlK_α применен краевой кремниевый фильтр толщиной 8 мг/см^2. Характеристическое рентгеновское излучение SiK_α (см. рис.I, д) регистрировалось в интервале энергий I,I-2,2 кэВ. График градуирования БАРС-I в рабочем диапазоне концентраций SiO_2 показан на рис.2, в. Погрешность рентгеноспектрального анализа при концентрации SiO_2 менее 70 % составила 0,80 % и превышает допустимую, при концентрации более 70 % она равна допустимой. В целом погрешность рентгеноспектрального анализа меньше погрешности химического анализа (табл.2).

Методика определения K_2O, CaO, TiO_2 и Fe_2O_3 разработана с применением рентгеновской трубки 0,005 БХ-I и отпаянного пропорционального счетчика СРПО-I6 с ксенон-метановым наполнением. Характеристическое излучение KK_α (3,3I кэВ), CaK_α (3,69 кэВ), TiK_α (4,5I кэВ) возбуждали фотонным излучением железного анода трубки, а FeK_α (6,40 кэВ) - медного анода. Условия измерений представлены в табл.I. Разрешение детектора составило 25 % по линии FeK_α.

Для устранения характеристического излучения кальция при определении калия применен краевой фильтр из серебра толщиной 4 мг/см^2, который ослабил излучение KK_α и CaK_α в 5 и 420 раз соответственно. Спектры вторичного излучения керамических проб показаны на рис.I, е. Излучение KK_α измеряли в широком окне 2,5-4,2 кэВ, аналитическая зависимость линейна (рис.2, г). Погрешность определения K_2O составила 0,I5-0,22 % в диапазоне концентраций 0,7-I3,5 % (табл.2).

Определение кальция в присутствии высоких концентраций калия обычно проводят с дифференциальными фильтрами [6]. Нами применены балансированные на пробе микроклинового пегматита (C_{K_2O} = I2,5 %) серебряная фольга и CaO на связующей основе. По спектрам рис.I, ж, з выбрано энергетическое окно 2,4-4,8 кэВ. Концентрации CaO определяли по графику рис.2, д. Погрешность рентгеноспектрального анализа превысила допустимую в I,3-2 раза для интервала 0,4-2,3 % CaO, но осталась в I,7 раза ниже погрешности химического анализа.

Возможность определения TiO_2 оценена с титановым фильтром толщиной 20 мкм в энергетическом окне 3,6-5,4 кэВ. С помощью искусственных бинарных смесей TiO_2, Fe_2O_3, CaO и K_2O с SiO_2 оценен уровень помех, обусловленный характеристическим излучением калия, кальция и железа. Учитывая, что концентрации TiO_2 в пегматитах редко превышают 0,I %, а содержания соседних макроэлементов на I-2 порядка выше, проводить определения TiO_2 бездисперсионной аппаратурой нецелесообразно. Измерения проб пегматитов показали отсутствие корреляции между интенсивностью TiK_α-линии и концентрацией TiO_2.

Излучение $Fe K_\alpha$ регистрировали с железным фильтром толщиной 25 мкм в окне 4,5–8,0 кэВ (см. рис.I, и). Фильтром устранен фон рассеянного излучения медного анода трубки и снижена интегральная импульсная загрузка анализатора до нормативного предела (25 000 имп/с). Аналитическая зависимость показана на рис.2, е. Погрешность рентгеноспектрального анализа составила 0,012–0,028 % Fe_2O_3, что отвечает требованиям, предъявляемым к анализу (табл.2).

Таким образом, разработана схема бездисперсионного рентгеноспектрального анализа, позволяющая экспрессно определять концентрации Na_2O, Al_2O_3, SiO_2, K_2O, CaO и Fe_2O_3 в пегматитах с погрешностью, не уступающей химическому анализу. Достигнутые показатели достаточны для решения главной задачи – оценки качества керамического сырья на основе определения концентраций Na_2O, K_2O и Fe_2O_3 в порошковых пробах, что позволяет сократить объем химических анализов на 60–70 % и повысить экспрессность аналитических работ. Производительность измерений при обслуживании аппарата ФАРС-I двумя операторами – до 45 элементоопределений в час.

Полный силикатный анализ пегматитов рентгеноспектральным методом может быть реализован только на базе дисперсионной аппаратуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аб Э.А., Ерохин В.И., Орлова Л.Б. и др. Транспортабельный прибор для скоростного рентгеноспектрального анализа. – В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., Машиностроение, 1971. Вып. 9.

2. Аб Э.А., Глинский Е.Е. Об определении натрия на воздухе бескристалльным рентгенофлуоресцентным методом с прицельным возбуждением. – В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., Машиностроение, 1974. Вып. 14.

3. Бондаренко Н.Ф., Вандер И.З., Корнев Е.А. О возможности определения элементов с малыми атомными номерами рентгенорадиометрическим методом. – Научно-технический бюллетень по агрономической физике. Л., Агрофизический НИИ, 1973, № 17.

4. Герлинг В.Э., Крицук Г.С., Иоффе Е.М. Рентгенорадиометрический анализатор легких элементов. – Геофизическая аппаратура. Л., Недра, 1972. Вып. 50.

5. Давиденко И.В. К вопросу о составе керамических пегматитов Куру-Ваары. – Материалы по минералогии Кольского полуострова. Апатиты, изд. КФ АН СССР, 1969. Вып. 7.

6. Сатурин А.А. Ядерно-физические методы определения калия. М., Недра, 1975.

7. Топорский В.Н., Дмитриева Г.А., Болотникова В.Ф. Рентгеноспектральный флуоресцентный силикатный анализ. Л., изд. ВСЕГЕИ, 1975.