

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ОТ МАГНИЯ ДО СЕРЫ В ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ПРОБАХ БЕСКРИСТАЛЛЬНЫМ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫМ АНАЛИЗАТОРОМ

В.А.АРШЫБАШЕВ, Ю.О.КОЗЫНДА, Е.Е.ГЛИНСКИЙ

Рентгеноспектральное определение легких элементов, как известно, затрудняется низким выходом флуоресценции, поглощением рентгеновского излучения на пути от пробки к детектору и недостаточным разрешением обычно применяемых пропорциональных счетчиков [2]. Низкие значения пороговой чувствительности и высокая точность достигнуты при анализе цементного сырья на радиосотопном анализаторе в вакууме при альфа-возбуждении и гомогенизации проб сплавлением [4], но такой анализ отличается сложностью и низкой производительностью.

Для эксплуатационного опробования и контроля технологических процессов переработки железных руд Ковдорского месторождения [3] представляет интерес разработка экспрессного метода анализа на легкие элементы на базе сравнительно простого бескристалльного анализатора БАРС-I [1]. При проведении исследований ставилась задача выбора оптимальной схемы и условий анализа на легкие макрокомпоненты (Mg, Si, P и S) железосодержащих проб.

В анализаторе БАРС-I использовалась тонкослойная рентгеновская трубка БХ-I, работавшая при напряжении 3,8 кВ и токе 100 мкА. Детектором служил простейший пропорциональный счетчик СРПШ-22 с метан-аргоновым наполнением и тонким магниевым окном.

Изучение рентгеновских спектров легких элементов в железосодержащих пробах, измельченных до 300 меш (~ 50 мкм), выполнено в стандартной геометрии анализатора БАРС-I при ширине окна $\Delta E = 0,16$ кэВ. Рядовой анализ проб выполняли при ширине окна $\Delta E = 0,64$ кэВ. Эффективная энергия возбуждающего излучения трубки равна 3,2 кэВ.

Для улучшения энергетического разрешения детектора использованы селективные фильтры из Si, P и S толщиной 3-10 мг/см².

Нормированные аппаратурные спектры искусственных эталонов Mg, Si, P и S, измеренные при навеске в 2 г с относительной погрешностью 1-2%, показаны на рис.1. С помощью спектров выбрана схема и условия одновременного анализа на Mg, Si, P и S (табл.1).

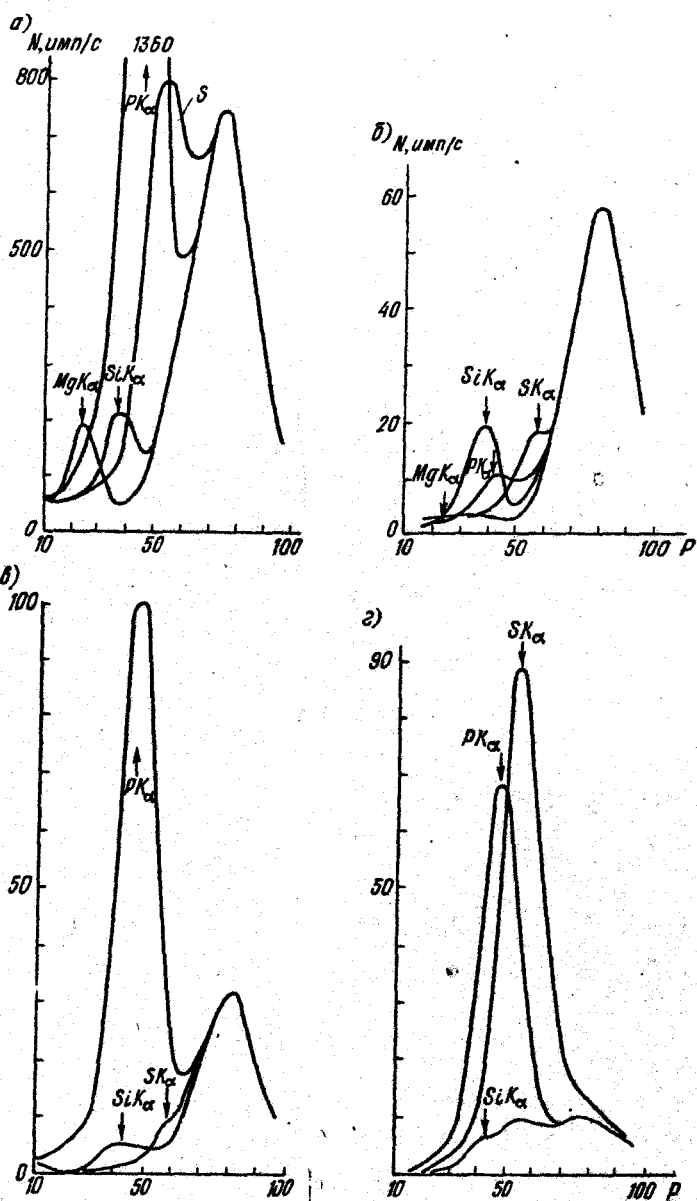


Рис.1. Аппаратурные спектры вторичного излучения двухкомпонентных проб, нормированные на 10% содержания флуоресцирующего элемента:

а - без фильтра; б - Si-фильтр; в - P-фильтр; г - S-фильтр

Для изучения аппаратурных спектров и эталонировочных зависимостей были приготовлены искусственные эталоны, представляющие собой бинарные смеси Fe_2O_3 с MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , S и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Как видно из рис.2, в изученных диапазонах концентраций аналитические графики с высокой степенью точности аппроксимируются прямыми линиями. Фон рассеянного фотонного излучения изменялся в небольших пределах: его относительные колебания для всех проб не превышали 11%.

Условия измерений на анализаторе БАРС-1

Флуоресцирующий элемент	Рентгеновское излучение, кэВ	Энергетический канал, кэВ	Нижний порог P	Ширина окна дискриминатора	Фильтр
Mg	1,25	0,9-1,54	15	20	-
Si	1,74	1,4-2,04	30	20	Si
P	2,01	1,65-2,19	35	20	P
S	2,31	1,75-2,39	40	20	S
Рассеянное излучение	3,15	2,25-3,21	55	30	-

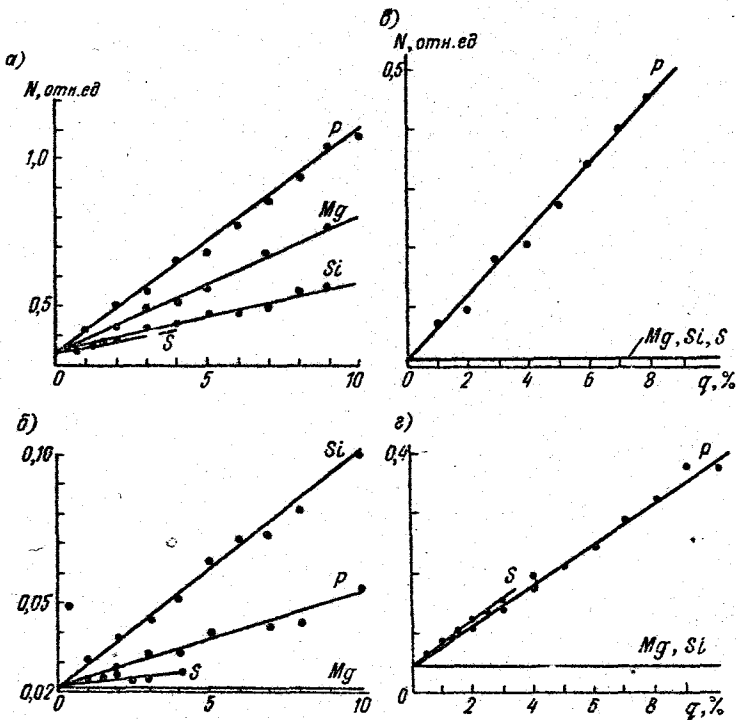


Рис.2. Аналитические графики, полученные на двухкомпонентных эталонах: а - без фильтра; б - Si-фильтр; в - P-фильтр; г - S-фильтр

Для раздельного определения элементов использована система линейных уравнений

$$N_i = \sum_{k=1}^n a_{ik} q_i, \quad (I)$$

где N_i - скорости счета в соответствующих каналах (см. табл. I), нормированные на интегральную (с порогом 0,5 кэВ) скорость счета эталона Fe_2O_3 ; q_i - содержания элементов (Mg, Si, P, S).

Алюминий в пробах не определяли из-за его низкой концентрации. На содержание серы некоторое влияние оказывал хлор.

По результатам измерения бинарных эталонных проб вычислена матрица коэффициентов уравнения (1):

$$\begin{pmatrix} 0,0434 & 0,0240 & 0,0800 & 0,0240 \\ 0 & 0,0077 & 0,0029 & 0,0017 \\ 0 & 0,0014 & 0,0532 & 0 \\ 0 & 0 & 0,0360 & 0,0322 \end{pmatrix} \quad (2)$$

Обращение матрицы (2) дает следующее решение системы уравнений (1):

$$\begin{aligned} q_{Mg} &= 23,0 N_1 - 67,0 N_2 - 22,0 N_3 - 13,6 N_4 - 5,4 I; \\ q_{Si} &= 130,0 N_2 - 2,47 N_3 - 6,85 N_4 - 2,56; \\ q_P &= -3,4 N_2 + 18,8 N_3 + 0,18 N_4 - 0,22; \\ q_S &= 30,7 N_2 - 20,9 N_3 + 3,7 N_4 - 1,00. \end{aligned} \quad (3)$$

Случайные ошибки определения отдельных элементов вычислены по многократным измерениям проб и показаны в табл.2.

Таблица 2

Среднеквадратическая погрешность анализа

Элемент	Содержание в пробе q , %	Квадратическая относительная ошибка $\delta_{отн}$, %
Mg	11,5	$\pm 2,5$
Si	13,1	$\pm 5,2$
P	2,7	$\pm 3,1$
S	0,8	$\pm 13,0$

Возможности разработанной схемы анализа предварительно оценивались на небольшой партии проб (20 шт.), представляющих руды Ковдорского месторождения и продукты их переработки. Сравнение результатов рентгеноспектрального метода (РСМ) анализа проб и средние цифры по типам продуктов (данные химического анализа) сопоставлены в табл.3.

Детальное сопоставление результатов рентгеноспектрального и химического анализов выполнено для 20 проб апатитового концентрата. Получены следующие уравнения регрессии для Mg и P :

$$\begin{aligned} q'_{Mg} &= 1,05 q_{Mg} + 0,6 I; \\ q'_P &= 2,18 q_P - 10,9. \end{aligned} \quad (4)$$

Как видно, анализ на основе искусственных эталонов содержит систематические ошибки. Поэтому применение схемы анализа для изучения реальных

Средние содержания легких элементов в рудах и продуктах их переработки, % (Ковдорское месторождение)

Тип продукта	Mg		Si		P		S+Cl	
	I ^x	II	I	II	I	II	I	II
Железная руда	7,5	8,2	5,9	4,2	2,8	3,6	0,9	1,0
Хвосты	9,1	10,5	9,5	7,0	4,3	5,6	0,9	0,8
Железный концентрат	1,5	2,0	0,5	0,4	0,1	0,1	0,3	0,8
Апатитовый концентрат	1,7	2,4	-	-	12,2	15,6	-	-

^x I и II - соответственно анализы РСМ и химический.

проб должно включать в качестве обязательного элемента сопоставление с результатами химического анализа соответствующего продукта и введение поправок в результаты рентгеноспектральных определений.

Случайные среднеквадратические расхождения результатов рентгеноспектрального и химического анализа проб апатитового концентрата составили:

$$\sigma_{\text{отн Mg}} = \pm 16\% (q_{\text{Mg}} = 15,5\%); \sigma_{\text{отн P}} = \pm 10,3\% (q_{\text{P}} = 2,4\%).$$

Производительность четырехкомпонентного анализа при времени экспозиции 100 с составляет 6 анализов в час.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аб Э.А., Ерохин В.И., Орлова Л.Б. и др. Транспортный прибор для скоростного рентгеноспектрального анализа. - В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., 1971, вып. 9.
2. Плотников Р.И. Пшеничный Г.А. Флуоресцентный рентгенорадиометрический анализ. М., Атомиздат, 1973.
3. Терновой В.И., Афанасьев Б.В., Сулимов Б.И. Геология и разведка Ковдорского вермикулито-флогопитового месторождения. М., Недра, 1969.
4. Uchida K., Tomimaga H., Imamura H. Light elements simultaneous analyses by the X-ray emission method using alpha- and X-ray sources, for cement raw mix control. - In: Radioisotope Instruments in Industry and Geophysics., v.1, 1966.