Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LVI, вып. 1, 1968 г.

УДК 543.426

О ПРИМЕНЕНИИ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ P_2O_5 В ФОСФОРИТНОЙ МУКЕ

В. А. Гардзиш

Контроль содержания фосфорного ангидрида P_2O_5 в фосфоритах — один из важнейших этапов технологического процесса производства фосфоритной муки. В настоящее время в производственных условиях определение содержания P_2O_5 в основном осуществляется методами химического анализа (весового, фотоколориметрического и ионитного), предполагающего переведение фосфоритной пробы в раствор и последующее определение содержания фосфора в пересчете на P_2O_5.

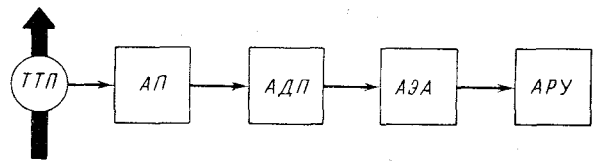


Рис. 1. Структурная схема системы автоматического контроля содержания P_2O_5.

Развитие химической промышленности по производству фосфорных удобрений ставит перед техникой контроля задачу экспрессного автоматического контроля содержания P_2O_5. Решение поставленной задачи затрудняется сложностью химического состава анализируемого вещества, быстротой анализа (3—5 *мин*) и необходимостью сравнительно высокой точности (относительная ошибка до 1%).

Возможная структурная схема системы автоматического контроля содержания P_2O_5 в точке технологического потока *ТТП* (рис. 1) состоит из автоматического пробоотборника *АП*, автоматического дозатора пробы *АДП*, аппаратуры экспрессного анализа *АЭА* и автоматического регистрирующего устройства *АРУ*, информирующего о процентном содержании P_2O_5.

Рентгеноспектральный анализ по вторичным (флуоресцентным) спектрам излучения имеет следующие преимущества по сравнению с анализами по спектрам поглощения и первичным спектрам излучения: 1) исследуемый образец располагается вне рентгеновской трубки в воздухе, либо вводится в вакуум-камеру, что облегчает исследование и позволяет изучать спектры не только твердых тел, но и жидкостей и порошков; 2) образец в ходе анализа не нагревается и не подвергается каким-либо заметным изменениям; 3) вторичные излучения не имеют сплошного спектра, благодаря чему повышается контрастность аналитических линий, а следовательно, и чувствительность определения процентного содержания элементов; 4) высокая точность результата анализа при определении больших содержаний элементов.

К числу недостатков этого метода можно отнести: 1) малую интенсивность вторичных спектров по сравнению с первичными (поэтому необходимо применять высокочувствительные счетчики рентгеновских фотонов, а не фотографическую регистрацию); 2) значительную зависимость интенсивности отдельных аналитических линий исследуемого элемента от общего химического состава пробы.

Чувствительность флуоресцентного рентгеноспектрального анализа зависит от атомного номера элемента: чем больше номер, тем выше чувствительность. В настоящее время удается определять элементы с атомным номером, большим 12 (у фосфора $z_P = 15$).

В рентгеноспектральном флуоресцентном анализе имеет особое значение теория, позволяющая учесть влияние побочных мешающих элементов, и специальные приемы, которые повышают точность результатов вне зависимости от состава пробы.

В рассматриваемом случае исследуемая проба фосфоритной муки Кингисеппского комбината «Фосфорит» представляет смесь определяемого элемента P и наполнителя H сложного состава. Интенсивность аналитической линии определяемого элемента зависит от его концентрации C_P и выражается формулой:

$$I = \frac{kC_P}{\alpha_P C_P + \alpha_H (1 - C_P)}, \qquad (1)$$

где α_P — параметр поглощения элемента P; α_H — параметр поглощения наполнителя H; k — коэффициент пропорциональности.

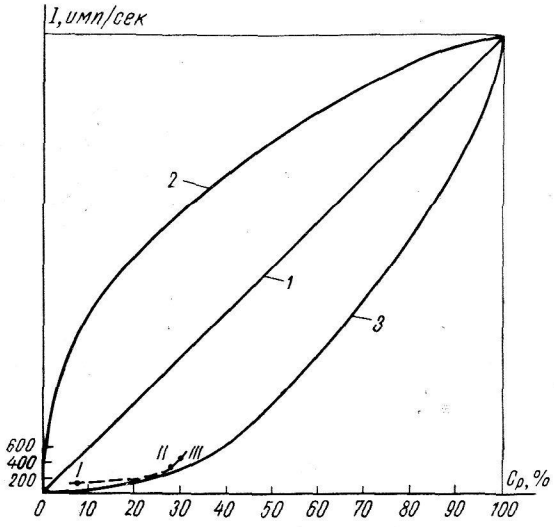


Рис. 2. Графики зависимости $I = f(C_P)$ при различных параметрах поглощения (сплошная) и для проб Кингисеппского комбината «Фосфорит» (пунктир).

Пробы I — Л-60900; II — Л-60901; III — Л-60902.

Из полученного выражения (1) видно, что между I и C_P прямая пропорциональность отсутствует.

Если наполнитель состоит из элементов, соседних по атомному номеру с определяемым элементом ($\alpha_H = \alpha_P$), то при любых концентрациях C_P будет справедливо выражение:

$$I \approx \frac{k}{\alpha_P} C_P. \qquad (2)$$

Зависимость $I = f(C_P)$ представит собой прямую *1* (рис. 2), проходящую через начало координат, если из результатов непосредственных измерений вычесть фон.

При $z_H \ll z_P$ наполнитель (и вся проба) при любой концентрации C_P поглощает меньше, чем в предыдущем случае ($\alpha_H < \alpha_P$) и кривая *2* будет проходить выше прямой *1*. При $\alpha_H > \alpha_P$, когда $z_H \gg z_P$, зависимость $I = f(C_P)$ может быть представлена кривой *3*. При $C_P = 0$ и $C_P = 100\%$ все три кривые будут проходить через одни и те же точки.

Из сравнения кривых видно, что состав наполнителя оказывает очень большое влияние на зависимость $I = f(C_P)$ даже при отсутствии мешающих элементов. Поэтому при проведении анализов желательно пользоваться единой методикой для различных содержаний P_2O_5 в пробах.

Флуоресцентный рентгеноспектральный анализ может проводиться методами внешнего или внутреннего стандартов.* Первый метод значительно сокращает продолжительность анализа. В случае однотипных проб анализ по методу внешнего стандарта можно проводить без стандарта (эталона). Для измерения времени, необходимого для подсчета числа импульсов, используется имеющийся в рентгеноспектрометре таймер.

---

* Блохин М. А. Методы рентгеноспектральных исследований. Физматгиз, 1959.

Предварительная экспериментальная проверка содержания P_2O_5 в пробах проводилась на автоматическом вакуумном флуоресцентном рентгеноспектрометре ЦЛА с программным управлением на 24 элемента. Были взяты пробы со следующим содержанием P_2O_5: из слива классификатора (проба Л-60900) 7,825%; после первичного обогащения, т. е. анионный концентрат (Л-60901) 29,1%; со шнека после сушильного барабана, т. е. фосфоритная мука (Л-60902) 30,15%.

Из перечисленных проб были изготовлены прессованием под давлением с добавлением конторского клея (связующее вещество) цилиндрические таблетки диаметром 34 *мм*, толщиной 5—6 *мм*.

Условия эксперимента при анализе проб на рентгеноспектрометре ЦЛА несколько усложнялись из-за значительной величины зазора между

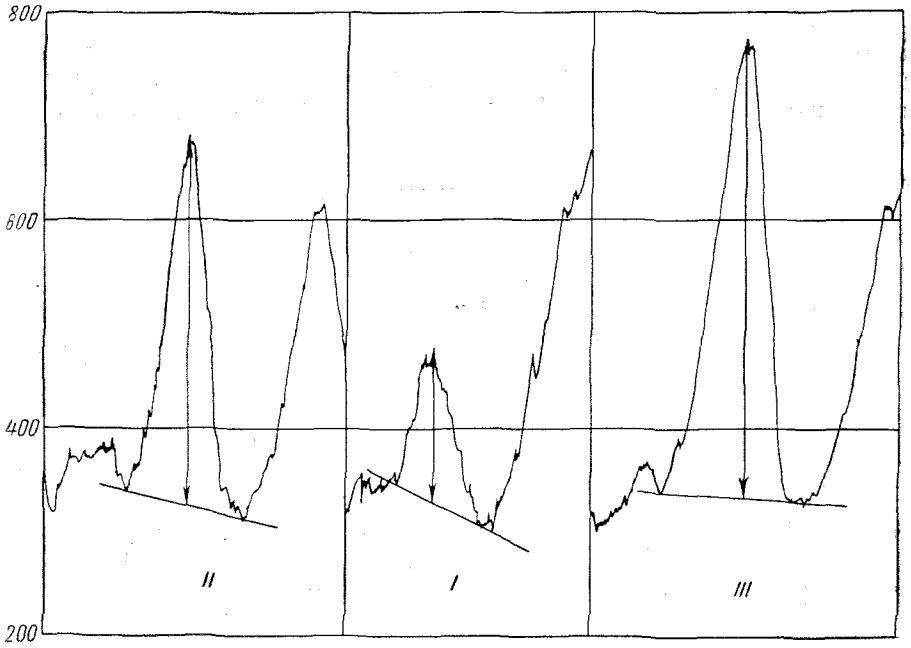


Рис. 3. Спектрограмма флуоресцентного рентгеноспектрального анализа проб на содержание P_2O_5.

поверхностями пластин коллиматора и пониженного режима работы трубки БХВ-6 48 *кв*, 30 *ма*. Очевидно, обеспечение оптимальных условий эксперимента (максимальный режим 50 *кв*, 100 *ма*) позволит поднять интенсивность флуоресцентного излучения в несколько раз.

Из спектрограммы (рис. 3) определяем (указано стрелками) I: I — 150 *имп/сек*, II — 350 *имп/сек*, III — 450 *имп/сек*.

На основании полученных данных при химическом анализе и на рентгеноспектрометре ЦЛА можно построить график зависимости $I = f(C_P)$ (рис. 2).

Известно, что зависимость интенсивности I от концентрации C_P выражается:

$$I = k' C_P, \tag{3}$$

где k' — коэффициент концентрационной чувствительности анализа.

Получаем для проб Л-60900, Л-60901 и Л-60902 значения k' соответственно 19,169; 12,027; 14,925.

Вогнутая кривая зависимости $I = f(C_P)$ (рис. 2) и разные по величине коэффициенты k' дают возможность предположить, что рассматриваемый случай аналогичен случаю, соответствующему кривой *3* (рис. 2).

Выводы

1. Для экспрессного автоматического контроля содержания P_2O_5 при производстве фосфоритной муки можно рекомендовать флуоресцентный рентгеноспектральный анализ по методу внешнего стандарта.

2. Предварительный анализ проб Кингисеппского комбината «Фосфорит» на рентгеноспектрометре ЦЛА показал, что интенсивность аналитической линии определяемого элемента существенно не зависит от состава наполнителя, т. е. мешающее влияние последнего отсутствует.

3. Из графика зависимости $I = f(C_P)$, изображенного на рис. 2, следует, что параметр поглощения наполнителя H больше параметра поглощения элемента P ($\alpha_H > \alpha_P$), т. е. выражение (2) несправедливо при разных концентрациях C_P в различных пробах.

4. Различные по величине коэффициенты концентрационной чувствительности анализа k' подтверждают отсутствие прямой пропорциональности между интенсивностью I и концентрацией C_P. Следовательно, необходимо иметь тарировочный график зависимости $I = f(C_P)$ из набора стандартов.