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

УДК 543.5 : 538.2

ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ P_2O_5 В АПАТИТОВОМ КОНЦЕНТРАТЕ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

М. А. Слуцкин

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является новым методом экспрессного количественного анализа. Сущность явления ЯМР заключается в резонансном поглощении веществом электромагнитного излучения при переходах между энергетическими уровнями атомных ядер.* Если вещество, содержащее ядра, обладающие магнитными моментами, поместить в постоянное магнитное поле напряженностью H и одновременно в переменное электромагнитное поле, колеблющееся с частотой $f = \frac{\gamma}{2\pi} H$ (γ — постоянная, характеризующая данный тип ядер), то при определенных условиях будет наблюдаться поглощение энергии электромагнитного поля веществом. Изменение этой величины при изменении напряженности магнитного поля в области резонанса воспринимается и усиливается электронной аппаратурой и записывается в виде сигналов ядерного магнитного резонанса, несущих информацию об исследуемом веществе. При количественном анализе используется пропорциональность интенсивности сигналов ЯМР содержанию исследуемых в образце ядер.

Метод ЯМР применим для анализа большинства химических элементов. При этом исследуемый образец не разрушается, время анализа обычно не превышает нескольких минут. Так как с выхода датчика ЯМР поступают электрические сигналы, возможно создание систем автоматического контроля и регулирования технологического процесса.

Однако значительные трудности, обусловленные малой интенсивностью сигналов ЯМР от большинства типов ядер и недостаточной чувствительностью и стабильностью применяемой при аналитических работах аппаратуры, задерживают развитие метода. Аналитические работы, имеющие промышленное значение, проведены лишь для определения влагосодержания и измерения концентрации ядер водорода в жидких веществах.** Исследования по количественному анализу P^{31} методом ЯМР на твердых образцах не проводились.

Целью настоящей работы являлось изучение возможности применения одного из наиболее совершенных серийно выпускаемых ЯМР-спектрометров — установки JNM-3H-60 (Japan electron optics laboratory Co. Ltd.) для проведения экспрессного анализа содержания P_2O_5 в апатитовом концентрате.

Применение современных высокочувствительных ЯМР-спектрометров, выпускаемых промышленностью, на крупных горнообогатительных предприятиях несомненно перспективно, несмотря на значительную стоимость аппаратуры. Возможность проведения экспрессного контроля продуктов обогащения на различных стадиях технологического процесса позволит

* Леше А. Ядерная индукция. ИЛ, 1963.

** Шумиловский Н. Н. и др. Методы ядерного магнитного резонанса. Энергия, 1966.

значительно повысить эффективность производства. В связи с тем, что в условиях обогатительных предприятий наиболее целесообразна система централизованного экспрессного контроля с периодическим отбором продуктов обогащения в различных точках производственного потока, установка спектрометра в условиях, соответствующих требованиям его эксплуатации, не представляет существенных трудностей.

Спектрометр JNM-3H-60 состоит из мощного электромагнита, обеспечивающего в зазоре величину магнитной индукции до 1,5 *тл*, электронной измерительной стойки и блока питания. Прибор потребляет мощность порядка 8 *кв·а*. Спектрометр дополнен приставкой JNM-BH-2, позволяющей проводить наблюдения при дифференциальном прохождении области резонанса. Приставка JNM-BH-2 содержит блок низкочастотной модуляции (35 *гц*), узкополосный усилитель с фазовым детектором и блок автоматического контроля баланса моста датчика, работающий на принципе экстремального регулятора, поддерживающего нулевую расстройку моста при наблюдении сигнала поглощения. Эффективный объем образца 3 *см*^{3}.

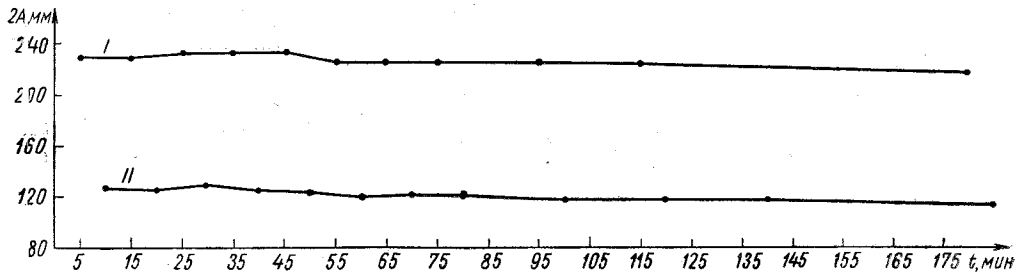


Рис. 1. Воспроизводимость записи сигналов ЯМР во времени.
I — 39,83% P_2O_5; *II* — 38,58% P_2O_5.

Для работ по количественному определению содержания P_2O_5 в апатитовом концентрате был выбран датчик, работающий на частоте 15,085 *Мгц*. Величина резонансной индукции магнитного поля для ядер P^{31} в этом датчике оказалась 0,875 *тл*. Скорость развертки магнитного поля при наблюдении сигнала равнялась $2{,}3 \cdot 10^{-14}$ *тл/мин*. Записывался сигнал, пропорциональный первой гармонике сигнала поглощения. В качестве меры содержания P_2O_5 в исследуемом образце принималась двойная амплитуда записанного сигнала, измеряемая в миллиметрах (2*A*, *мм*)*.

Согласно ГОСТ 3277—54 содержание P_2O_5 в апатитовом концентрате (в пересчете на сухое вещество) должно быть не менее 39,4%.

Оксалатный метод (ГОСТ 3277—54), которым пользуются в настоящее время для определения содержания P_2O_5 в апатитовом концентрате, характеризует погрешность единичного измерения ±0,11% (здесь и ниже принята 95% доверительная вероятность).** Принятая методика двух параллельных определений обеспечивает, следовательно, получение результата анализа с погрешностью ±0,08%. Приведенные данные касаются только ошибок воспроизводимости. Интервал времени с момента отбора пробы и до получения результата анализа 1—1,5 *ч*. Время, затрачиваемое непосредственно на анализ, не менее 20 *мин*.

Метод ядерного магнитного резонанса, как показали исследования, обладая достаточной чувствительностью, позволяет в несколько раз сократить время анализа. Стабильность работы спектрометра дает возможность проводить единичные измерения с погрешностью, не превышающей ±0,07%. Время, затрачиваемое на один анализ, порядка 4 *мин*. Из графика (рис. 1)

* Вид сигнала см. рисунок в этом же сб. в ст. М. А. Слуцкина «Получение калибровочного сигнала при аналитических работах на ЯМР-спектрометре JNM-3H-60, BH-2».

** Дисперсия генеральной совокупности определена на основании обработки результатов 520 анализов, выполненных в лаборатории фабрики АНОФ-1 комбината «Апатит».

видна высокая стабильность прибора во все время записи сигналов. Калибровка прибора для контроля за дрейфом коэффициента усиления может проводиться не чаще одного раза в 1 *ч*.

Для построения градуировочного графика были выполнены анализы эталонных образцов, характеризующих возможный интервал изменений концентрации P_2O_5. Эталоны отбирались непосредственно из производственных образцов. Содержание P_2O_5 определялось в них стандартным методом в химической лаборатории ОТК комбината «Апатит». Количество параллельных определений для каждого из эталонных образцов было увеличено для получения более точных данных о содержании P_2O_5 в эталонах. Отобранные 17 образцов характеризовали интервал 38,23—40,09%, погрешность определения содержания P_2O_5 в них составляла $\pm 0{,}04\%$.

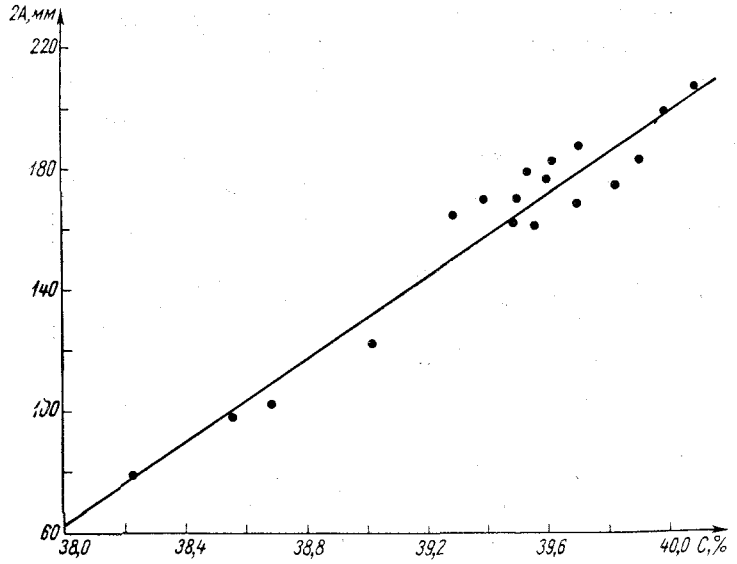


Рис. 2. Градуировочный график для определения содержания P_2O_5 в апатитовом концентрате методом ЯМР.

Эталонные образцы помещались последовательно в одну и ту же стеклянную ампулу диаметром 18 *мм*. Брались равные навески эталонов и в ампуле они уплотнялись до одинакового объема, контролируемого по риске, нанесенной на стенке ампулы. Высота заполнения при этом превышала размеры катушки индуктивности, в которую помещалась ампула. На спектрометре выполнялось трехкратное измерение каждого образца с извлечением его из датчика после каждой записи сигнала с тем, чтобы погрешность установки входила в погрешность воспроизводимости. Отсутствие дрейфа коэффициента усиления прибора контролировалось периодической записью калибровочного сигнала. Полученные данные были обработаны методами математической статистики. В результате построен градуировочный график (рис. 2). Согласно графику изменение концентрации C на 0,1% вызывает изменение двойной амплитуды записываемого сигнала $2A$ на 12 *мм*. С увеличением коэффициента усиления прибора эта величина возрастает, так как угол наклона градуировочной прямой при этом также увеличивается. Принятый при измерениях коэффициент усиления позволял записать сигнал от эталона с наибольшим содержанием P_2O_5 на диаграммной ленте шириной в 250 *мм*. Усиление можно увеличить, используя самописец с более широкой лентой или стрелочный прибор.

Каждая точка, нанесенная на график, — средний результат трех измерений. Эти точки симметрично рассеяны относительной прямой. Дисперсионный анализ показал, что средние результаты анализов содержат не только

ошибки воспроизводимости, но и случайные методические ошибки. Появление такой ошибки $\pm 0{,}3\%$ P_2O_5, очевидно, обусловлено неодинаковым заполнением ампулы (контроль равенства объема образцов по нанесенной на ампуле риске выполняется недостаточно точно) и изменением добротности контура датчика вследствие непостоянства электрических свойств исследованных образцов. При совершенствовании методики измерений ошибка может быть уменьшена. С этой целью необходимо обеспечить постоянство коэффициента заполнения, например, равные навески пробы прессовать в пресс-форме до равного объема, а также контролировать и вводить поправку на изменение добротности контура датчика при смене анилизируемых проб.

В том случае, когда нет необходимости определять истинное содержание P_2O_5 в пробе, а достаточно лишь дать заключение о кондиционности концентрата, целесообразно использовать методику сравнения анализируемой пробы и эталона с содержанием 39,4% P_2O_5.

Выводы

1. Метод ядерного магнитного резонанса может быть успешно применен для контроля содержания P_2O_5 в апатитовом концентрате.
2. По точности и экспрессности определения ЯМР занимает одно из первых мест среди методов, разработанных для количественного анализа фосфора (при значительных содержаниях его в пробе).
3. Существующая аппаратура позволяет уже в настоящее время внедрить метод на промышленных предприятиях, занятых получением и переработкой апатитового концентрата.