

8604



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА



8604

13 - 8604

В.Я.Выропаев, Д.Пурэвхайдав, Х.Сиражет

**РЕНТГЕНОФЛЮОРЕСЦЕНТНЫЙ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ
МЕДНО-МОЛИБДЕНОВЫХ РУД
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО
ДЕТЕКТОРА**

1975

13 - 8604

В.Я.Выропаев, Д.Пурэвхайдав, Х.Сиражет

РЕНТГЕНОФЛЮОРЕСЦЕНТНЫЙ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ
МЕДНО-МОЛИБДЕНОВЫХ РУД
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО
ДЕТЕКТОРА

Направлено в журнал "Заводская лаборатория"

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

В рентгенофлуоресцентном анализе большие перспективы имеет применение тонких полупроводниковых детекторов /ППД/, отличающихся высоким энергетическим разрешением и абсолютной эффективностью в рентгеновской области спектра. Последнее позволяет проводить идентификацию интенсивностей нескольких аналитических линий характеристического излучения исследуемых объектов и разработку общих приемов учета взаимных влияний элементов на результаты рентгенофлуоресцентного анализа. Высокие спектрометрические характеристики ППД могут быть реализованы при использовании низкошумящих электронных устройств, вносящих существенный вклад в общее разрешение спектрометра.

В настоящей работе авторами использован спектрометр рентгеновского излучения с ППД Si(Li) площадью 30 мм^2 , толщиной 3 мм, разработанный в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ^{1/4}, который обеспечивает разрешение не хуже 330 электрон-вольт на линии 6,4 кэВ. В качестве анализирующей системы использовался 800-канальный анализатор типа LP-4840.

Ниже рассматриваются возможности рентгенофлуоресцентного анализа порошковых проб медио-молибденовых руд при одновременном определении содержания меди и молибдена.

В качестве источника возбуждения рентгеновской флуоресценции был выбран стандартный источник изотопа ^{109}Cd активностью $15 \text{ мКюри} / E = 22,1 \text{ кэВ}$, $T_{1/2} = 416 \text{ дней}$ по той причине, что энергия К-уровня молибдена равна $20,002 \text{ кэВ}$ /для меди $8,98 \text{ кэВ}$ / и это обеспечивало максимальное сечение возбуждения флуоресценции для молибдена.

Геометрия измерения представлена на рис. 1. В работе использовался насыщенный слой порошков проб, которые помещались в специальной кювете с дном из лавсана толщиной 2 мкм, площадью 3 см².

Плотность слоя составляла 0,35-0,4 г/см², время набора информации - 5 минут.

Рентгеновский элементный спектр руды представлен на рис. 2.

Из спектра видно, что K_α-линии молибдена /E_{K_α}^{Mo} = 17,47 кэВ/ и меди /E_{K_α}^{Cu} = 8,03 кэВ/ выделяются существенно по сравнению с линиями соседних элементов, что исключает принятие специальных мер /использование дифференциальных фильтров, привлечение химических методов очистки и т.д./. Для сравнения приведен спектр той же руды /см. рис. 3/, полученный при нейтронно-активационном анализе на реакторе ИБР-30 при следующих условиях.

Время облучения - 48 часов в потоке 10⁹ нейт/см²·с, время охлаждения 72 часа, время измерения - 40 минут /фактически общее время на анализ составило 125 часов с учетом обработки против 5 минут при рентгенофлуоресцентном анализе/. Гамма-спектр облученных образцов снимался с помощью Ge(Li)-детектора объемом 35 см³, с разрешением 3,5 кэВ и эффективностью на уровне 662 кэВ, равной 1%. Набор информации осуществлялся на многоканальном анализаторе АП-4096.

При активации нейтронами получают изотопы ⁹⁹Mo с T_{1/2} = 66 часов /E_γ очень слабые/ и ⁶⁴Cu с T_{1/2} = 12,8 часа /E_γ = 511 кэВ, выход - 38%/.

Молибден-99 распадается до технеция-99^m, который за T_{1/2} = 6 часов /E_γ = 140 кэВ, выход 90%/ дает относительно стабильный изотоп ⁹⁹Tc /T_{1/2} = 2,15·10⁵ лет/.

Таким образом, линия 140 кэВ может быть единственной для идентификации молибдена, но она находится на столь мощном комптон-фоне, что фактически не выделяется /см. рис. 3/. Далее, определение меди по линии 511 кэВ в присутствии таких элементов, как Na, W, La, K, Fe, Sc, Zn и ряд других изотопов, имеющих E > 1000 кэВ, невозможно без специальных мер, поскольку происходящие в детекторе процессы образования пар

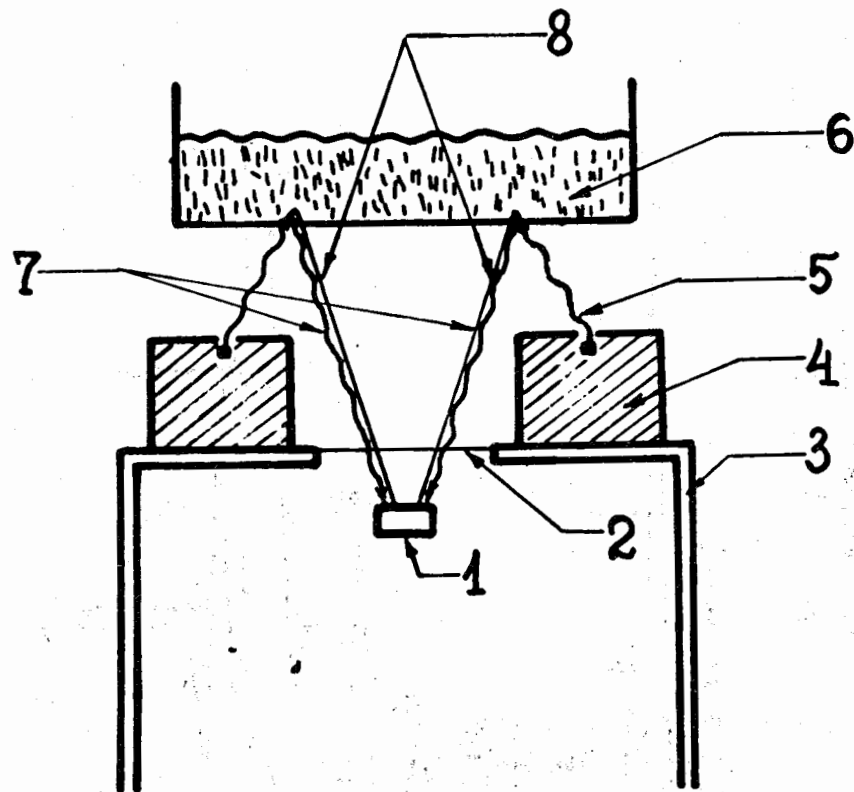


Рис. 1

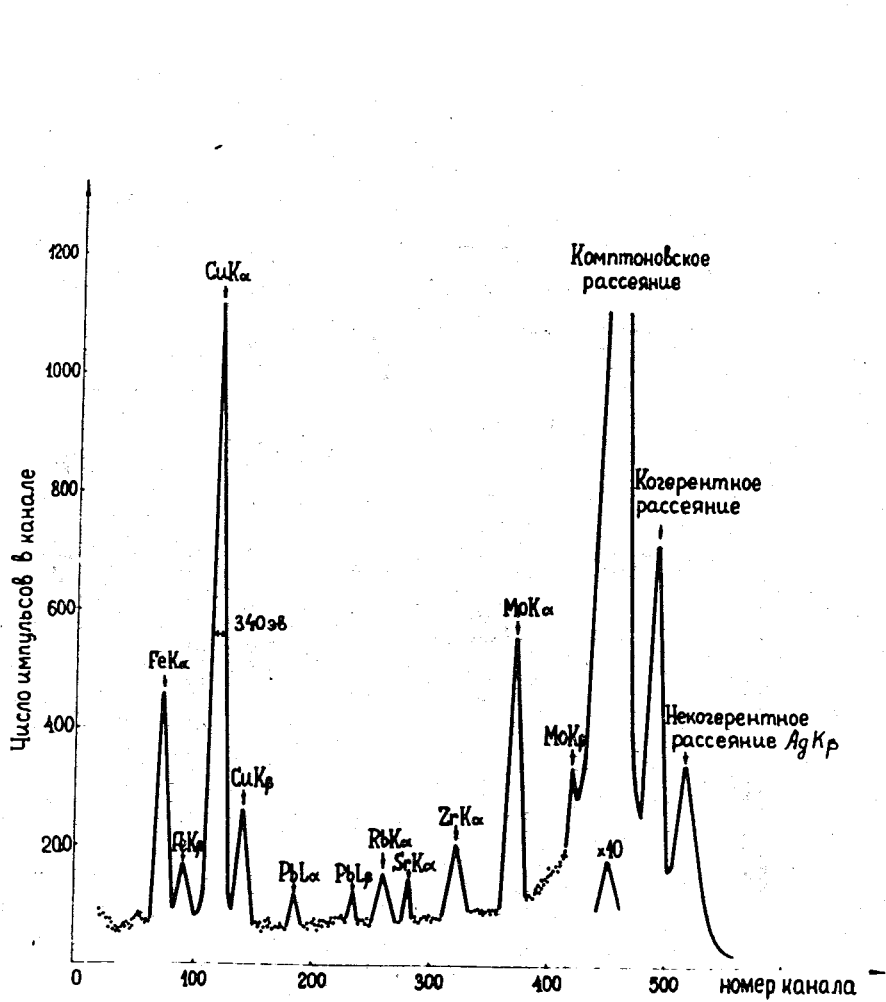


Рис. 2

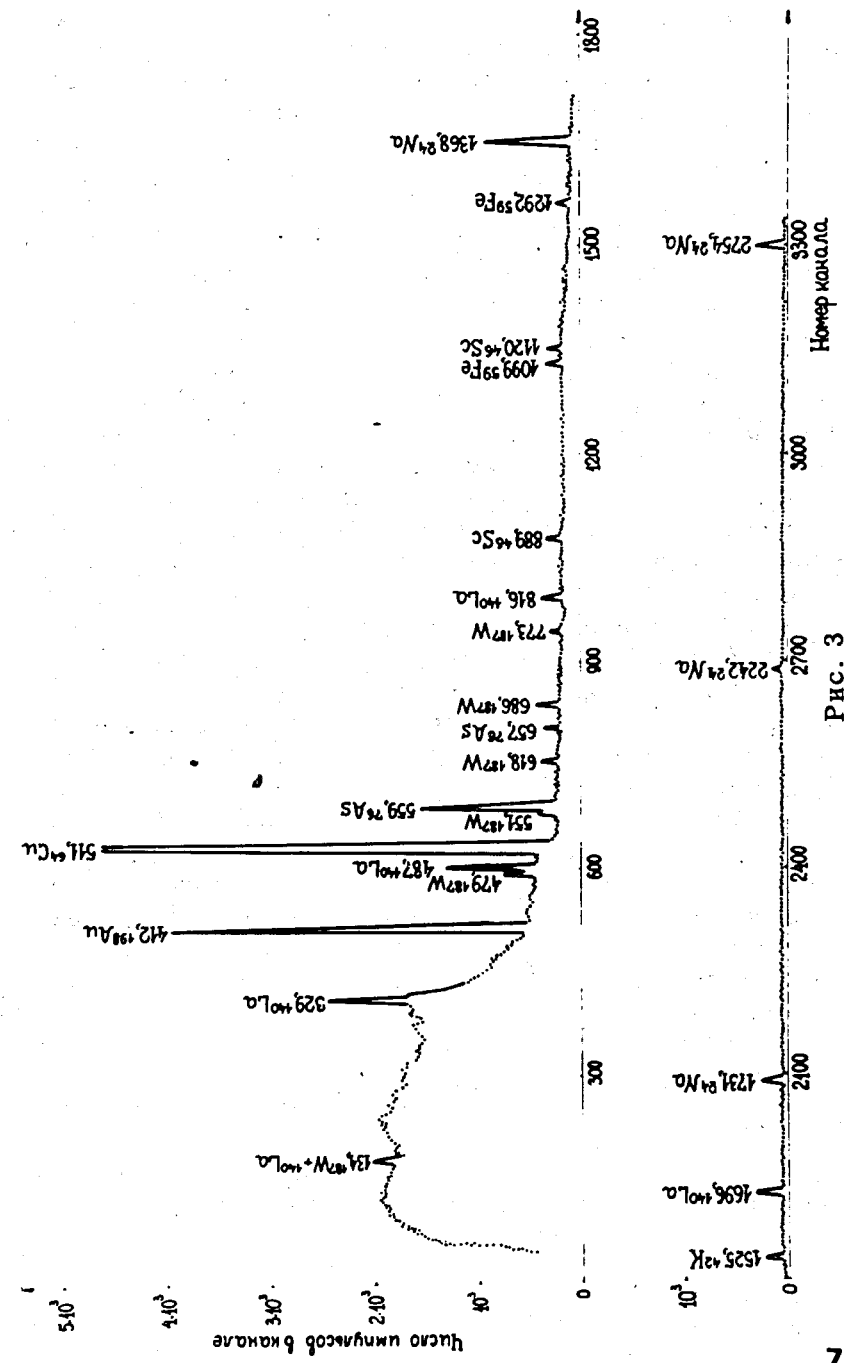


Рис. 3

имеют заметное сечение и линия 511 кэВ не может быть представительной. Таким образом, анализ медно-молибденовых руд нейтронно-активационным методом одновременно на содержание Mo и Cu невозможен.

Для количественного рентгено-флюоресцентного анализа медно-молибденовой руды использовался способ внешнего стандарта. На рис. 4 представлена градуировочная кривая для меди, построенная по способу добавок к среде, близкой по составу к исследуемой. На рис. 6 видно, что при концентрациях меди в районе 0,1% имеется некоторый разброс /до 20%/ , обусловленный эффектом изменения матрицы пробы, и это потребовало дальнейшей доработки методики. Использование при определении меди способа стандарт-фона не дает хороших результатов ввиду присутствия в рудах тяжелых элементов, содержание которых в реальных пробах значительно варьирует, так что линии меди / $K_{\alpha} = 8,03$ кэВ/ и комптоновского рассеяния от $^{109}\text{Cd} /20,1$ кэВ/ не дают одинаковых массовых коэффициентов рассеяния и поглощения при изменении содержания тяжелых элементов в рудах /8/. При использовании способа внешнего стандарта хорошее разрешение ППД обеспечивает качественное и количественное выделение линий когерентного и некогерентного рассеяния, что позволило вывести зависимость эффективного атомного номера $Z_{\text{эф}}$ среды от отношения интенсивностей некогерентного $J^{\text{НК}}$ и когерентного $J^{\text{К}}$ рассеяний и выяснить поправочный коэффициент K , учитывающий изменение состава пробы. Для вещества сложного химического состава при расчете эффективного атомного номера среды использовалась формула /7/ :

$$Z_{\text{эф}} = \sqrt[3]{\sum_{i=1}^n p_i Z_i^3},$$

где p_i - относительное весовое содержание Z элемента, n - число элементов в среде.

Для элементов, энергия K -уровней которых выше энергии γ -излучателя, Z_i каждого элемента рассчитывается по соотношению

$$Z_1 = 0,3112 \cdot Z^{1,12}.$$

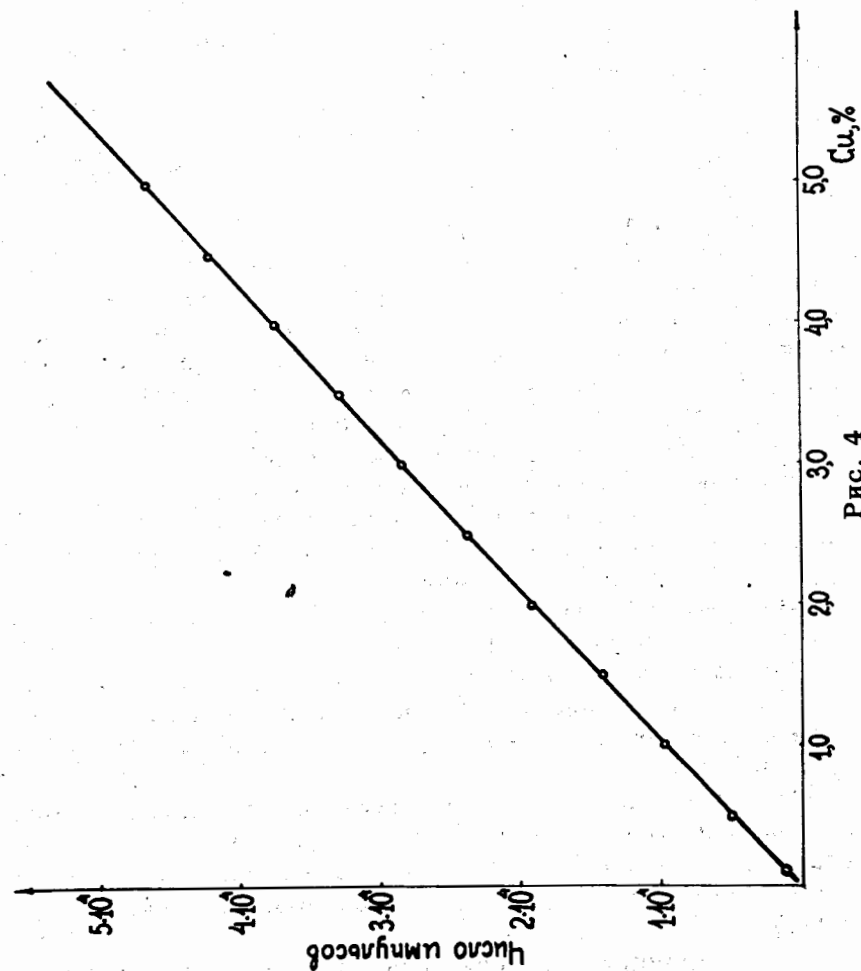


Рис. 4

При выявлении зависимости $Z_{эф}$ от $J_{НК} / J_K$ были использованы стандарты искусственных пород, приведенные в табл. 1.

На основании приведенных в табл. 1 вычисленных $Z_{эф}$ и измеренных для этих стандартов $J_{НК} / J_K$ была построена зависимость, представленная на рис. 5.

Эта зависимость позволила провести анализ реальных проб на содержание меди путем вычисления с ее помощью поправочного коэффициента, учитывающего эффект матрицы.

Этот коэффициент определяется как отношение $Z_{эф}$ какой-то одной пробы, взятой за "эталон", к $Z_{эф}$ любой другой измеряемой пробы. Для проверки методики были использованы искусственные стандарты, не содержащие меди, в которые медь была нами добавлена в количестве 0,1%. По вычисленным $Z_{эф}$ и измеренным $J_{НК} / J_K$ определялся коэффициент K , который использовался для корректировки измеренной аналитической линии меди.

Результаты проверки приведены в табл. 2.

$Z_{эф}^{ст}$ - эталонный образец. В данном случае это гранит; $Z_{эф}$ - любой другой измеряемый образец. В данном случае это габбро и пирит.

На рис. 6,7 приведены концентрационные кривые для реальных проб руды при определении меди без учета и с учетом эффективного номера среды. Средняя относительная погрешность анализа по способу внешнего стандарта с учетом поправочного коэффициента на состав пробы не превышает 5%.

Методика позволяет устранить существенные ошибки с использованием графика рис. 5. В табл. 3 в третьей графе приведены величины погрешностей, устраняемых данной методикой в диапазоне образцов, имеющих $Z_{эф} = 11,9 \div 19,8$.

Учет влияния матрицы при определении молибдена проводился по способу стандарта-фона. Аналитическая линия K_a для Mo равна 17,4 кэВ и близка к линии комптоновского рассеяния от источника ^{109}Cd на образце, равной 20,1 кэВ. Коэффициенты поглощения и

Таблица 1

Среда	Состав	$Z_{эф}$
искусственный гранит	0,7 SiO ₂ ; 0,18 Al ₂ O ₃ ; 0,02 Fe ₂ O ₃ ;	11,9
	0,02 MgCO ₃ ; 0,02 Ca CO ₃ ;	
	0,03 NaCO ₃ ; 0,03 K ₂ SO ₄	
габбро	0,4 SiO ₂ ; 0,18 Al ₂ O ₃ ; 0,1 Fe ₂ O ₃ ;	13,2
	0,12 MgCO ₃ ; 0,15 Ca CO ₃ ; 0,04 Na ₂ CO ₃ ;	
	0,01 K ₂ SO ₄ ;	
карбонат	0,7 CaCO ₃ ; 0,15 SiO ₂ ; 0,12 MgCO ₃ ;	14,3
	0,02 Al ₂ O ₃ ; 0,01 Fe ₂ O ₃ ;	
пирит	0,7 FeS ₂ ; 0,3 SiO ₂ ;	19,8

Таблица 2

Среда	Измеренное отношение J_{HK} / J_K	Вычисленное Z эф.	$K = \frac{Z_{эф}}{Z_{эт}}$	Измеренная интенсивность аналитической линии меди	Скорректированная интенсивность аналитической линии меди	Относительная средняя арифметическая ошибка, %
гранит +0,1% Cu	4,00	11,9	1,0	2198	2198	2,73
габбро +0,1% Cu	3,32	13,2	1,11	1846	2050	4,2
пирит +0,1% Cu	2,00	19,8	1,66	1706	2167	1,3

Таблица 3

Интервал J_{HK} / J_K	Интервал Z эф при $Z_{эт} = 12,5$	Устраняемая относительная погрешность, %
3,5 + 4	11,9 + 13,2	0 + 6
3 + 3,5	13,2 + 14,5	6 + 16
2,5 + 3	14,5 + 16,3	16 + 30
2,0 + 2,5	16,3 + 19,8	30 + 58

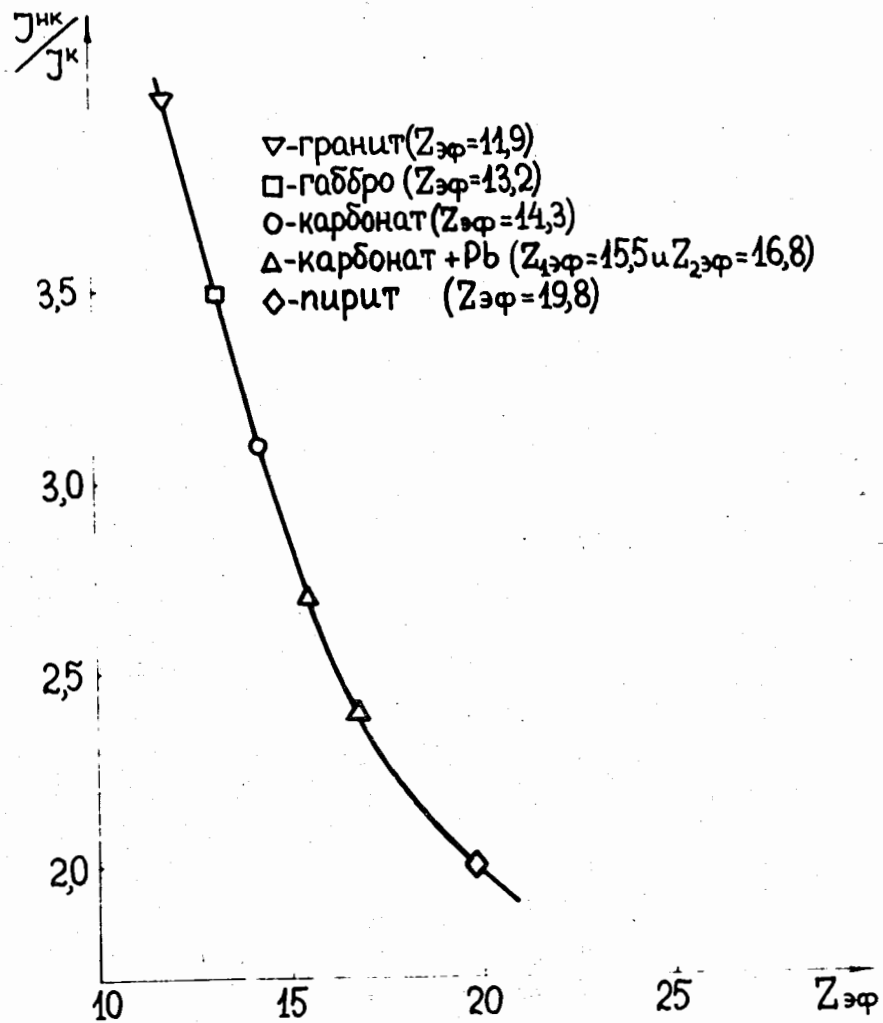


Рис. 5

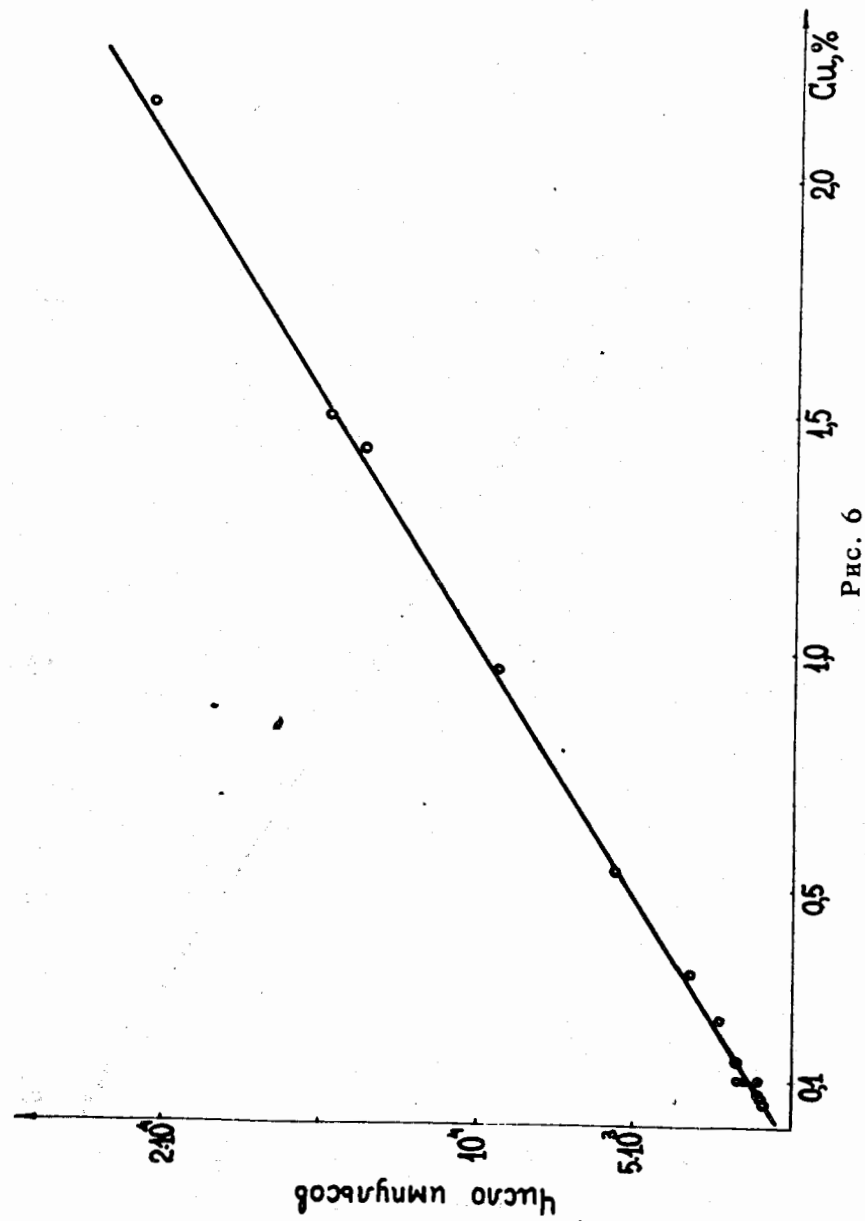
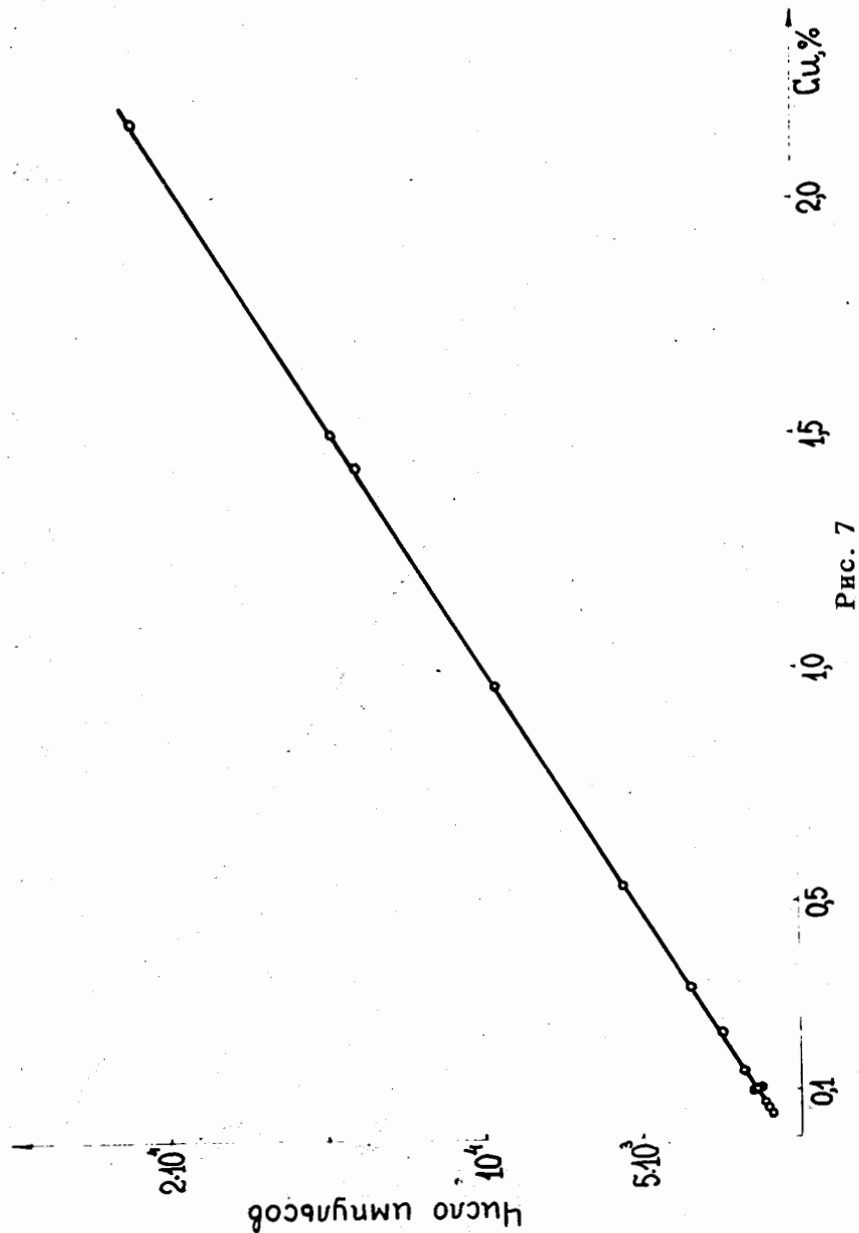


Рис. 6



рассеяния этих линий в матрице близки, и при работе по методу стандарта-фона мерой содержания анализируемого элемента Mo служит величина отношения интенсивности линии K_{α} для молибдена к интенсивности линии комптоновского рассеяния на образце ^{109}Cd .

Выводы

1. Разработана методика анализа медно-молибденовой руды методом рентгенофлуоресцентного анализа на медь и молибден с чувствительностью до $10^{-4}\%$ и относительной погрешностью не выше 5%.

2. Показано преимущество рентгенофлуоресцентного анализа данной руды на Cu и Mo по сравнению с нейтронно-активационным анализом.

3. Установлено, что производительность метода составляет 70-80 элементопределений за 6-часовой рабочий день на одного человека /65000-70000 анализов в год при 3-сменной работе/.

В заключение авторы выражают благодарность Г.Н.Флерову за постановку задачи, постоянный интерес к работе и энергичную поддержку. Мы считаем своим приятным долгом поблагодарить также Е.Л.Журавлеву, О.Д.Маслова, Л.П.Кулькину, Ю.П.Харитонову за помощь в проведении эксперимента и обсуждении результатов.

Литература

1. Р.И.Плотников, Г.А.Пшеничный. Флуоресцентный рентгенорадиометрический анализ. М., Атомиздат, 1973.
2. А.Л.Якубович и др. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. М., Атомиздат, 1973.
3. R.G. Burhalter. *Anal. Chem.*, vol. 43, №1, 1971.
4. В.Г.Субботин и др. Спектрометр рентгеновского излучения и некоторые возможности его применения. Препринт ОИЯИ, 13-7963, Дубна, 1974.
5. И.Г.Демьяников. В сб. "Аппаратура и методы рентгеновского анализа", СКБ РА, Л., вып. VIII, 1971.
6. С.С.Ленин, И.В.Сериков. В сб. "Аппаратура и методы рентгеновского анализа". СКБ РА, вып. IV, Л., 1969.

7. Е.П.Леман. Атомная энергия, т. 27, вып. 5 /1969/.
8. А.В.Бахтиаров и др. В сб. Аппаратура и методы рентгеновского анализа, СКБ РА, вып. XIII, Л., 1974.

Рукопись поступила в издательский отдел
13 февраля 1975 года.