

С 350
В-928

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

3772/2-76



20/IX-76

14 - 9618

В.Я.Выропаев, В.Н.Никитин, Л.Е.Стеблич

О НЕКОТОРЫХ ВОЗМОЖНОСТЯХ
РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО СПЕКТРОМЕТРА
С Si(Li) -ДЕТЕКТОРОМ ПРИ АНАЛИЗЕ РУД
И ПРОДУКТОВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

1976

В.Я.Выропаев, В.Н.Никитин, Л.Е.Стеблич

**О НЕКОТОРЫХ ВОЗМОЖНОСТЯХ
РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО СПЕКТРОМЕТРА
С Si(Li) -ДЕТЕКТОРОМ ПРИ АНАЛИЗЕ РУД
И ПРОДУКТОВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ**

Направлено в журнал "Заводская лаборатория"

Среди современных ядерно-физических методов успешное развитие и практическое использование находит рентгенофлуоресцентный радионуклидный анализ, называемый также рентгенорадиометрическим ^{/1,2/}. Отличаясь сравнительно простым аппаратным оформлением, высокой экспрессностью и достаточной для решения многих аналитических задач чувствительностью, этот метод применяется в геологии, горнообогатительной промышленности, черной и цветной металлургии и других отраслях народного хозяйства ^{/3/}. В настоящее время разработаны и внедрены в производство лабораторный и полевой варианты метода, и он занял достойное место в арсенале методов аналитической химии и геофизики.

Новый качественный скачок в радионуклидном рентгенофлуоресцентном анализе произошел за последние годы благодаря развитию полупроводниковой спектрометрии ^{/4,5/}. Кремниевые детекторы в сочетании с низкошумовой электронной аппаратурой в настоящее время позволяют получать энергетическое разрешение 200-300 эВ и проводить многоэлементный анализ сложных по вещественному составу объектов.

Разработанный в Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований спектрометр рентгеновского излучения на базе Si(Li) - детектора ^{/5/} был испытан при анализе проб пыли, отфильтрованной из воздуха, искусственного гранита, ионообменных смол, а также некоторых других объектов и показал возможность количественного определения содержания групп из четырех - пяти близко расположенных по атомному номеру элементов.

Представляет интерес более детальное изучение возможностей спектрометра применительно к практическим задачам горно-металлургической промышленности и уточнение областей его рационального использования.

Аналитическая служба крупных горнообогатительных и горно-металлургических предприятий страны хорошо оснащена, располагает большим разнообразием методов и приборов и способна решать большинство традиционных и вновь возникающих задач по изучению элементного состава добываемых и перерабатываемых материалов. При постоянном совершенствовании заводских лабораторий отчетливо прослеживается тенденция к расширению и дополнению возможностей применяющихся методов новыми, более совершенными, основанными на передовых достижениях химии, физики, электроники и других фундаментальных и прикладных наук. Устанавливается разумное сочетание, или разделение сфер применения методов, определяемое четким знанием всех их возможностей и умелым решением конкретных проблем.

В качестве примера для изучения возможностей полупроводникового спектрометра рентгеновского излучения авторы избрали некоторые промышленные продукты Норильского горно-металлургического комбината, либо впервые, либо ранее анализировавшиеся, но требующие более развернутого анализа в связи с необходимостью комплексного использования сырья. При этом принимались во внимание затруднения классических методов - отсутствие разработанных для рассматриваемых случаев практических методик, неблагоприятные показатели по чувствительности, точности, экспрессности, производительности и т.п.

Изучению были подвергнуты геологические пробы с медно-молибденового рудопроявления; пыли от металлургических процессов; шламы, образующиеся при электролизе меди и никеля; шламы после обогащения. Для перечисленных продуктов определены некоторые конкретные аналитические задачи.

Анализ медно-молибденовых руд на содержание молибдена в Центральной химической лаборатории ранее не проводился. С появлением такой потребности был применен атомно-абсорбционный метод, обеспечивающий необходимую чувствительность, но требующий химической подготовки проб, снижающей экспрессность анализа. Определение же содержания других элементов требовало

привлечения ных методов. На основании всего этого рассматривалась возможность экспрессного многоэлементного анализа проб с целью предоставления геологам более полной информации об их элементном составе этих проб, что весьма важно на этапе геологоразведочных работ.

При переработке рудных концентратов в металлургических цехах Норильского горно-металлургического комбината некоторая часть промышленно-ценных элементов попадает в пыль и оказывается потерянной при дальнейшей технологической переработке. Состав пылей, как неосновных материалов, не подвергается регулярному химическому контролю. О содержании в них ряда элементов, например, таких, как селен, теллур, стронций, цирконий, свинец, рений и других систематических данных нет. Знание же этих величин может дать металлургам полезную информацию для разработки технологии полутного извлечения некоторых редких элементов. Такая же аналитическая задача возникает и для медных и никелевых шламов.

Продукты обогащения шламов и концентраты регулярно анализируют на содержание благородных металлов, меди, никеля, селена и др. Анализ трудоемок, применяются многие методы: химический, атомно-абсорбционный, рентгеноспектральный. По ряду элементов не всегда удается добиться необходимой точности. Важным моментом следует отметить требование экспрессности.

Исходя из приведенных примеров конкретных требований, предъявляемых к анализу, мы провели оценку возможностей рентгенофлуоресцентного радионуклидного метода с использованием $Si(Li)$ -детектора.

Аппаратура. Проведение анализа

В работе использован рентгеновский спектрометр с полупроводниковым $Si(Li)$ -детектором, обеспечивающим энергетическое разрешение ~ 280 эВ на линии $K_{\alpha}Fe$. Площадь детектора - 30 мм^2 , толщина - 3 мм. Выход предусилителя через усилитель-формирователь связан

с 800-канальным амплитудным анализатором "Nokia LP-4840". Для возбуждения характеристического излучения в анализируемых пробах применяли радионуклидные источники двух типов: ^{109}Cd и ^{241}Am активностью 20 мкКюри и 100 мкКюри соответственно.

Мелкодисперсный образец помещали в капсулу из оргстекла цилиндрической формы с дном из лавсановой пленки толщиной 2 мкм. Количество материала проб обеспечивало проведение анализа в насыщенных слоях. Геометрия измерений при использовании кадмиевого источника описана в работе ^{5/}; геометрия измерений с америциевым излучателем приведена на рис. 1.

Для количественной оценки содержания анализируемого элемента измеряли эталонную пробу, в качестве которой использовали либо среднюю пробу с известным содержанием элемента в данном продукте, либо геологический стандарт на основе гранита.

Время измерений в большинстве случаев составляло 5-10 мин. Средний фон рассеянного излучения в аналитической области под пиком колебался в пределах от 100 до 200 имп/мин в зависимости от состава матрицы и источника возбуждения флуоресцентного излучения. В области 7-18 кэВ/геометрия кадмиевого источника/ и в областях 7-18 и 20-50 кэВ/геометрия америциевого источника/ он сохранял приблизительно постоянные значения.

Анализ медно-молибденовых руд

Аналізу подвергали образцы медно-молибденового рудопоявления с широким диапазоном концентраций молибдена. В качестве источника возбуждения рентгеновской флуоресценции использовали радионуклид ^{109}Cd . На рис. 2 приведены спектры богатой /1/ и бедной /2/ руд. Помимо X-пиков молибдена и меди на спектрах большинства проб имеются четкие пики, соответствующие характеристическому излучению кальция, титана, железа, стронция, циркония, рубидия и, в ряде случаев, мышьяка. Пик $K_{\alpha}\text{Tl}$ обусловлен, в основном, рассеянным излучением от материала защиты.

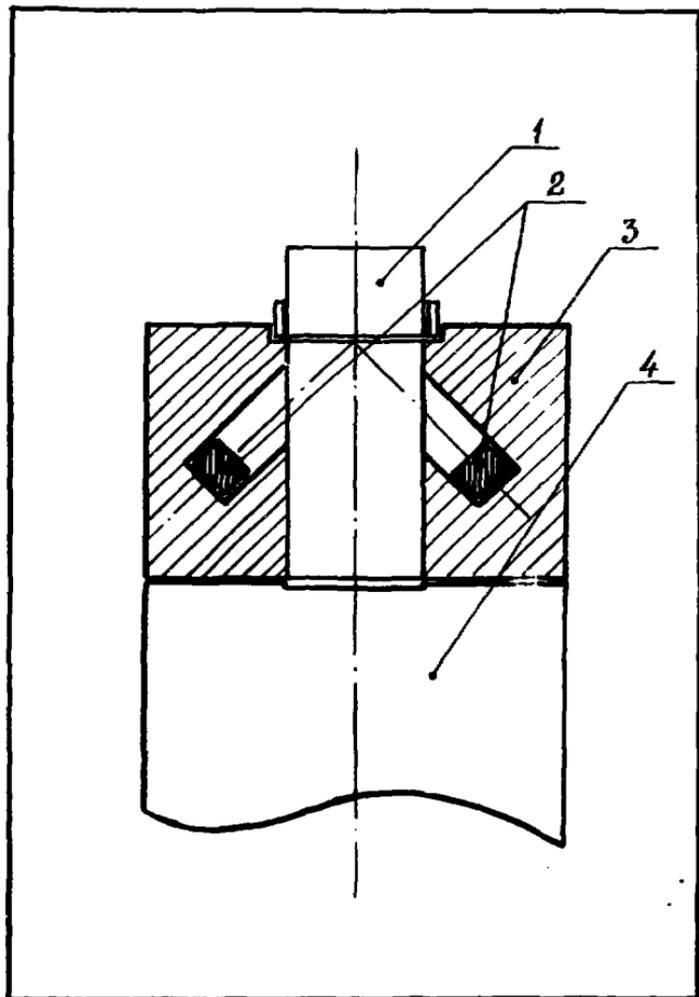


Рис. 1. Геометрия измерений с источником ²⁴¹Am. 1 - капсула с пробой, 2 - изотопный источник, 3 - молибденовое защитное устройство, 4 - ПЩ.

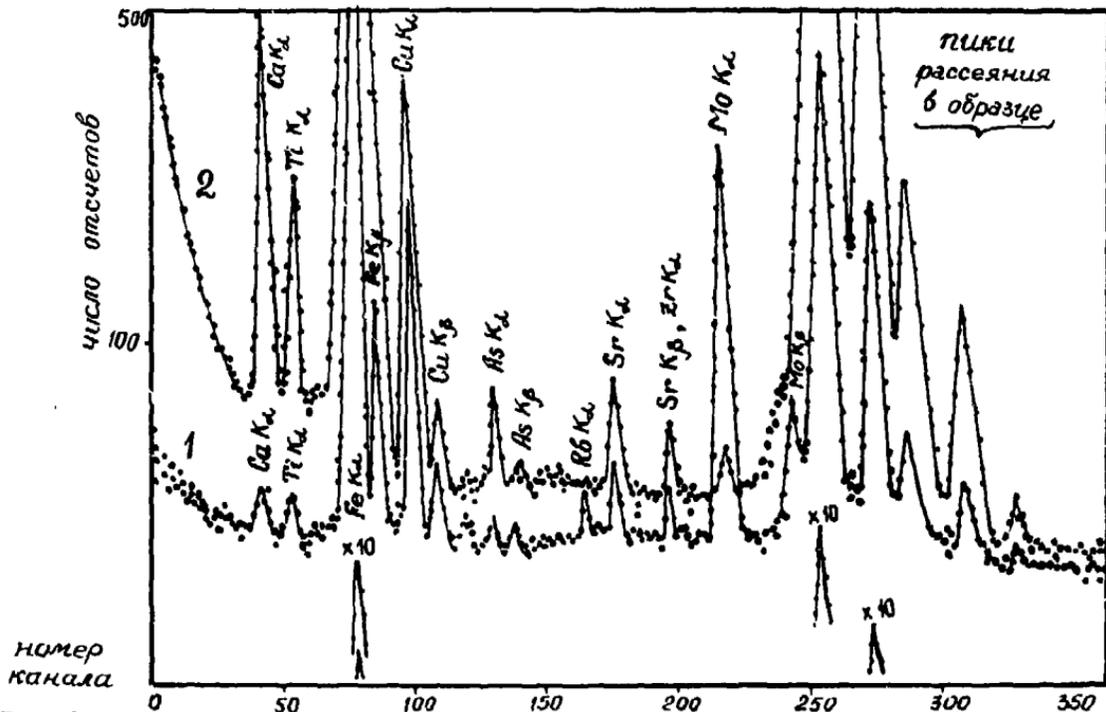


Рис. 2. Спектры характеристического излучения медно-молибденовой руды: 1 - богатая руда с содержанием молибдена 0,11%, время измерения - 5 мин; 2 - бедная руда с содержанием молибдена 0,002%, время измерения - 10 мин.

В табл. 1 приведены результаты количественной оценки содержания молибдена, циркония, стронция и меди. При определении содержания молибдена эталоном служила одна из проанализированных химическим методом проб. Оценку содержания циркония, стронция и меди производили по соответствующим эталонам на основе гранита.

Таблица 1.

Результаты определения содержания молибдена, циркония, стронция и меди в образцах медно-молибденового рудопроявления на Si (Li)-спектрометре.

| № проб | Содержание элемента, % | | | |
|--------|------------------------|----------|----------|-------|
| | молибден | цирконий | стронций | медь |
| 562 | 0,106 | 0,001 | 0,021 | 1,80 |
| 563 | 0,002 | - | - | 14,00 |
| 570 | 0,007 | 0,004 | 0,013 | 0,03 |
| 574 | 0,024 | 0,005 | 0,044 | 0,03 |
| 576 | 0,070 | 0,002 | 0,011 | 0,07 |
| 582 | 0,001 | - | 0,011 | 0,03 |
| 583 | 0,003 | - | 0,005 | 0,40 |
| 586 | 0,002 | - | 0,002 | 0,60 |
| 591 | 0,001 | 0,001 | 0,011 | 0,11 |

Величины средней скорости счета эталонных проб при наборе информации, контрастности линий и пороги обнаружения элементов при 5-минутном измерении приведены в табл. 2.

Порог чувствительности был оценен по критерию 3σ . Учет матричного эффекта при разработке конкретных методик может несколько изменить данные табл. 2, однако оценка аналитических возможностей спектрометра по этим предварительным результатам наглядно подтверждает их для экспрессного массового анализа на группы 5-7 элементов.

Таблица 2.

Аналитические характеристики $Si(Li)$ -спектрометра применительно к анализу проб медно-молибденового рудоприцельника (источник ^{109}Cd).

| Определяемый элемент | Скорость счета на 1%, мпц/мин | Контрастность линии | Предел обнаружения при времени измерения $\frac{5 \text{ мин}}{x10^{-3}}$ % |
|----------------------|-------------------------------|---------------------|---|
| молибден | 28550 | 190 | 0,8 |
| цирконий | 24500 | 160 | 1,0 |
| стронций | 20500 | 140 | 1,2 |
| рубидий | 18500 | 120 | 1,4 |
| мышьяк | 10000 | 67 | 3,0 |
| медь | 5000 | 33 | 6,0 |

Рентгенофлуоресцентный полупроводниковый спектрометр в комплекте с малогабаритным многоканальным анализатором является намного более простым устройством, нежели современные рентгеновские квантометры, как по конструкции, так и по эксплуатации. При массовом анализе одного-двух элементов для регистрации излучения вместо многоканального анализатора можно использовать одноканальное регистрирующее устройство, разработанное в Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований, что также намного упрощает и удешевляет анализ.

Анализ пылей и шламов медно-никелевого производства

На примере анализа пылей и шламов металлургического медно-никелевого производства выявлены некоторые дополнительные возможности $Si(Li)$ -спектрометра.

Аналізу были подвергнуты пробы пылей, отобранные на различных переделах медной и никелевой ветви производства. Регистрировали рентгеновские спектры проб, возбужденные радиоизотопными источниками ^{109}Cd и ^{241}Am . На рис. 3 /1/ приведен спектр характеристического излучения пыли одного из конечных металлургических переделов, полученный с источником ^{109}Cd за 5 мин измерений. На спектре помимо линий группы "железо-никель-медь" хорошо выделяются линии L-серии свинца, K-серии селена и мышьяка, а на спектрах других проб - линии стронция, циркония и молибдена.

При возбуждении рентгеновской флуоресценции более жестким излучением источника ^{241}Am четко проявляются линии серебра, селена, теллура и свинца. На рис. 3/2/ представлен спектр пробы той же пыли, возбужденный ^{241}Am . Интенсивные линии молибдена соответствуют излучению, возбуждаемому в материале защиты. Спектр электролизного шлама, полученный при использовании амрицевого источника, приведен на рис. 4. Помимо вышеперечисленных элементов в спектре присутствуют линии K_{α} - и K_{β} -палладия и серебра, которые достаточно хорошо разрешаются, чтобы их можно было использовать для количественного анализа.

Предел обнаружения серебра, палладия, мышьяка, селена, теллура по K-серии и свинца по L-серии составляет $n \cdot 10^{-3}\%$ при времени измерения не более 10 мин.

На рис. 5 приведен спектр обогащенного шлама, полученный при измерении излучения "тонкого" слоя с источником ^{241}Am . Четко выделяются линии K-серий серебра, палладия, мышьяка и сурьмы, которые могут служить аналитическим целям.

Из полученной информации следует несколько выводов:

- большая светосила рентгенофлуоресцентного полупроводникового спектрометра и высокое энергетическое разрешение позволяют проводить экспрессный анализ изученных продуктов на содержание 4-6 элементов /Ag, Pd, Se, Te, As, Pb/ с высокой чувствительностью / $10^{-3}\%$ / вблизи мест отбора и подготовки проб;

- анализ пылей на содержание свинца и теллура представляет большой интерес не только для технологичес-

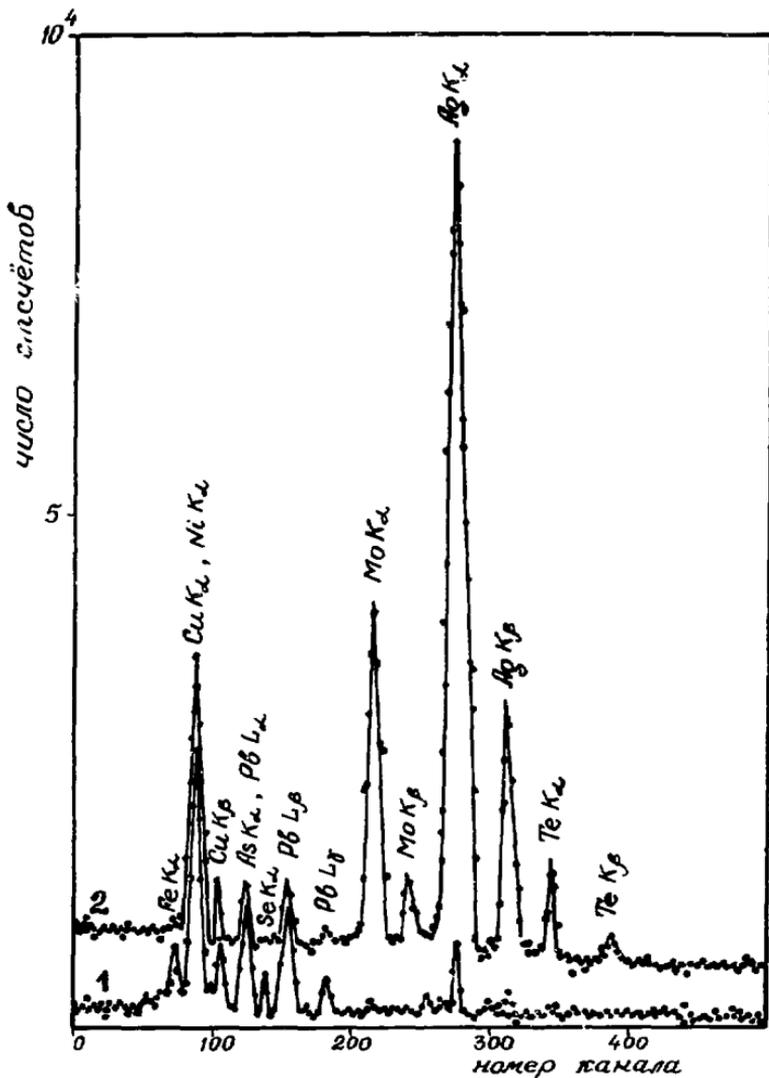


Рис. 3. Спектры характеристического излучения пыли металлургического цеха медеплавильного завода. 1 - источник возбуждения ^{109}Cd , 2 - источник возбуждения ^{241}Am .

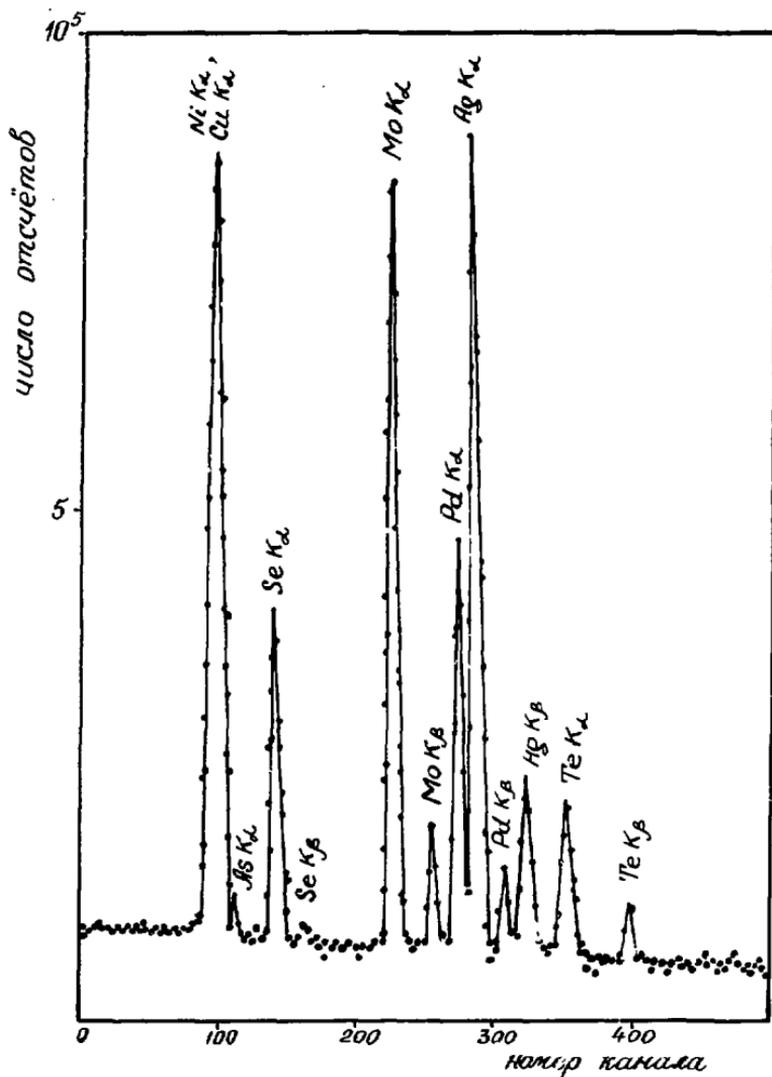


Рис. 4. Спектр характеристического излучения шлама электролизных ванн. Источник возбуждения ^{241}Am . Время измерения - 10 мин.

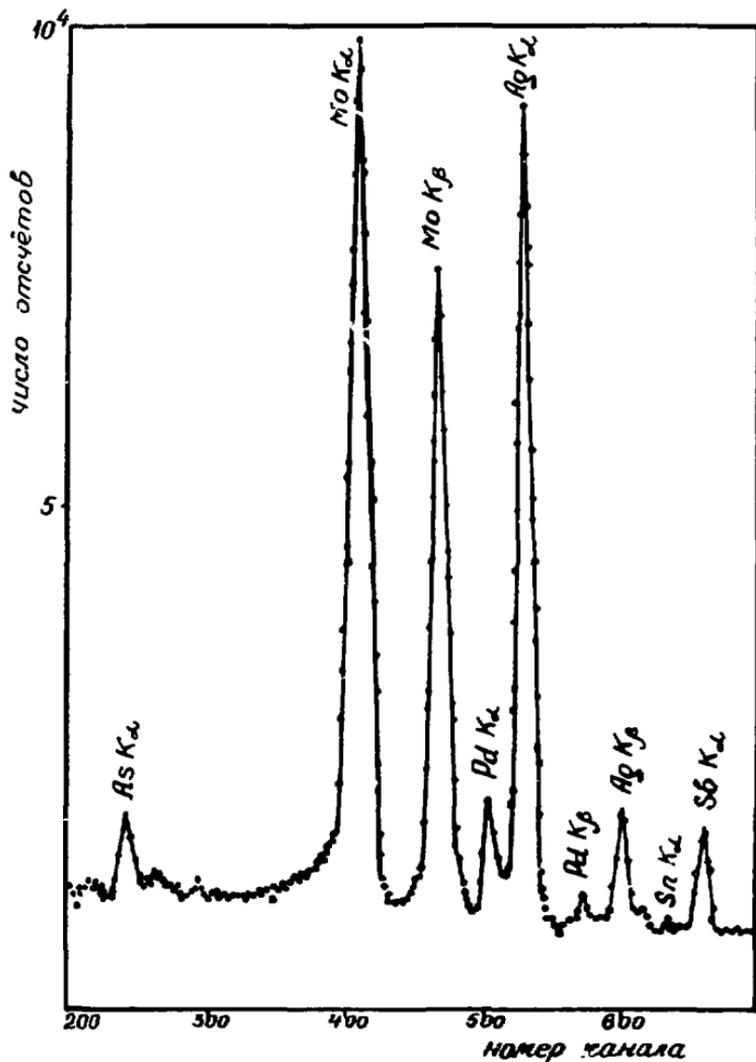


Рис. 5. Спектр характеристического излучения шлама. Источник - ^{251}Am , геометрия измерения "тонкого слоя", время измерения - 20 мин.

кого контроля, но и для экологических исследований, которые за последнее время претерпевают интенсивное развитие в районах с высокой концентрацией промышленных предприятий;

- рентгенофлуоресцентный радионуклидный анализ с полупроводниковым детектором является существенным дополнением нейтронно-активационного метода при изучении загрязнений окружающей среды, особенно при определении содержания элементов с мало благоприятными для нейтронно-активационного анализа ядерно-физическими характеристиками, как, например, Tc и Pb.

Элементный анализ руд, концентратов и продуктов первичной и вторичной металлургической переработки

Аналитические возможности спектрометра были изучены также на примере обширного класса промышленных продуктов от рудного сырья и продуктов его обогащения до продуктов металлургических плавок и электролиза - всего более 40 типов. Один из характерных спектров, полученный с источником ^{109}Cd , приведен на рис. 6. Наличие в спектре группы интенсивных линий в области железа, никеля, меди, кобальта, из которых три последних являются основными элементами конечной продукции цветной металлургии, присуще всем изученным материалам. Спектрометр с кремниевым ППД с разрешением около 300 эВ не позволяет надежно разделять линии К-серии этих элементов. В то же время сравнительно большое содержание железа, никеля, меди и кобальта позволяет анализировать ряд продуктов на содержание этих элементов с помощью рентгеновских квантометров. В этом случае рентгенофлуоресцентный радионуклидный спектрометр не может конкурировать с кристалльными рентгеноспектральными устройствами, за исключением нескольких частных задач, например, при анализе файнштейна на содержание железа, никеля и меди.

Вместе с тем рентгенофлуоресцентный радионуклидный метод открывает дополнительные возможности в

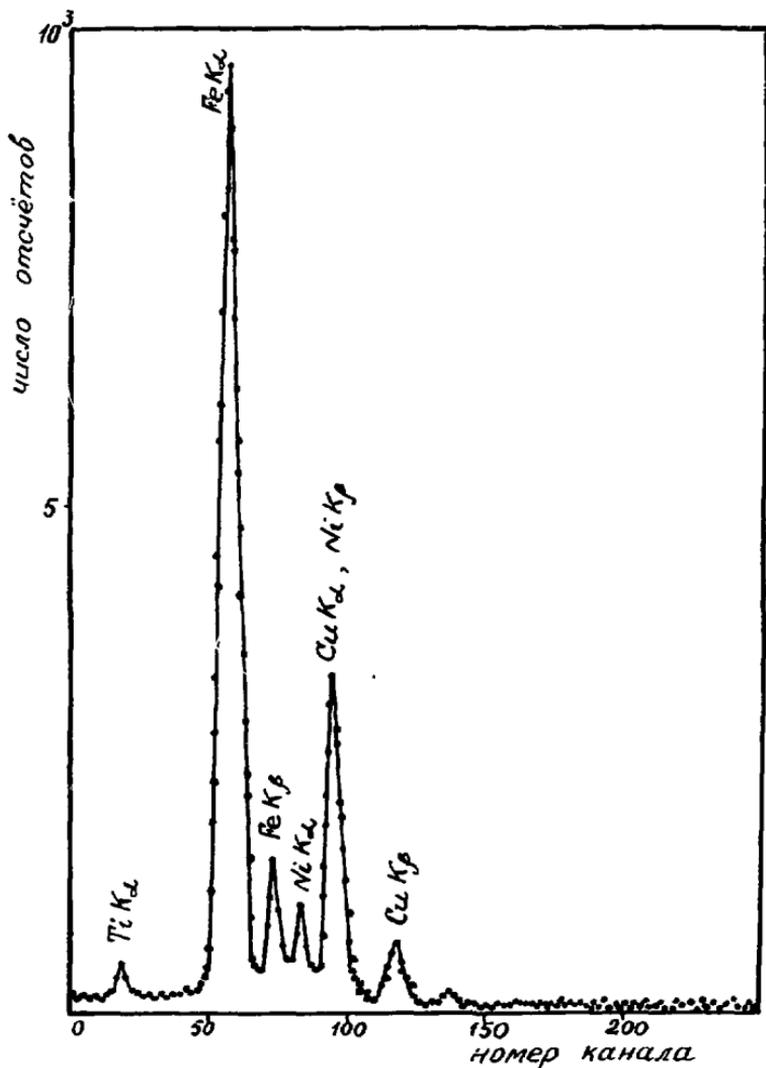


Рис. 6. Типичный спектр характеристического излучения коллективного концентрата обогащательной фабрики. Источник возбуждения - ^{109}Cd , время измерения - 5 мин.

экспрессном анализе тех же продуктов на содержание малых концентраций ряда элементов, таких как мышьяк, свинец, цирконий, стронций, селен, которые представляют определенный интерес либо с технологической точки зрения, либо с точки зрения изучения поведения неизвлекаемых пока еще при переработке промышленно-ценных элементов.

Заключение

В результате изучения аналитических возможностей рентгенофлуоресцентного радиоизотопного спектрометра с Si(Li) -детектором, разработанного в ЛЯР ОИЯИ, на примере разнообразных промышленных материалов цветной металлургии от рудного сырья до конечных продуктов, установлены наиболее перспективные области применения прибора в промышленно-аналитической практике, а также некоторые частные задачи, для решения которых его использование целесообразно, например:

анализ медно-молибденовых руд на основные компоненты; анализ пылей на редкие элементы; анализ шламов и продуктов их переработки на селен, теллур, свинец и серебро; определение содержания железа, меди и никеля в файнштейне.

Эксплуатационная и конструктивная простота позволяют применять спектрометр в условиях цеховых лабораторий, реализуя его главное преимущество - экспрессность анализа.

Рентгенофлуоресцентный анализатор с ППД - хорошее дополнение к современному арсеналу аналитических средств горно-металлургической промышленности.

Авторы выражают глубокую благодарность академику Г.Н.Флерову за постоянное внимание и энергичную поддержку данной работы.

Авторы благодарят Ю.П.Харитонова и Л.П.Челнокова за полезные обсуждения и помощь в настройке аппаратуры.

Литература

1. А.Л.Якубович, Е.И.Зайцев, С.М.Пржицалговский. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. М., Атомиздат, 1973.
2. Р.И.Плотников, Г.А.Пшеничный. Флуоресцентный рентгенорадиометрический анализ. М., Атомиздат, 1973.
3. А.Л.Якубович. Состояние и перспективы развития рентгенорадиометрического метода анализа. В кн. "Ядерно-физические методы анализа вещества". М., Атомиздат, 1971.
4. С.А.Балдин, Н.А.Варпанов, Ю.В.Ерыхайлов, Л.М.Иоаннели, В.В.Матвеев, Ю.П.Сельдяков. Прикладная спектрометрия с полупроводниковыми детекторами. М., Атомиздат, 1974.
5. В.Г.Субботин, Ю.П.Харитонов, В.Я.Выропаев, В.Ф.Кушнирук. Спектрометр рентгеновского излучения и некоторые возможности его применения. ОИЯИ, 13-7963, Дубна, 1974.

*Рукопись поступила в издательский отдел
13 мая 1976 года.*