

**ЭЛЕМЕНТНЫЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ
ГОРНЫХ ПОРОД, МИНЕРАЛОВ И РУД
НА ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННЫХ СПЕКТРОМЕТРАХ EDX-800HS И -900HS
(К РАЗРАБОТКЕ ПРОПИСИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ)**

В.В. Хиллер

При разработке месторождений полезных ископаемых перед горнодобывающими и горнообогатительными предприятиями встает проблема выполнения экспрессного анализа химического состава первичного сырья и продуктов его обогащения; на многих предприятиях для этих целей существуют производственные аналитические лаборатории. Традиционно в них были широко представлены классические аналитические методы «мокрой» химии; в последние годы последние постепенно заменяются более экспрессными современными приборны-

ми методиками, из их числа наиболее широко применяется рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) [Лосев, Смагунова, 1982]. Он стал одним из наиболее распространенных и эффективных методов анализа самых разнообразных материалов. Результаты РФА исходного сырья и продуктов переработки, получаемые непрерывно в процессе производства, оказываются более ценными для управления технологическими процессами, чем результаты классических химических аналитических методов, т. к. последние появляются со значительным опоз-

МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

данием. Ранее постоянная потребность в хладагентах (жидком азоте) являлась одним из факторов, ограничивающих применение рентгенофлуоресцентных энергодисперсионных спектрометров, особенно в условиях достаточной удаленности горнодобывающих и горнообогатительных предприятий от производства сжиженных газов. В последних моделях спектрометров (в частности, в приборе EDX-900HS, фирма SHIMADZU, Япония) активно используется термоэлектронное охлаждение детектора, основанное на эффекте Пельтье, что позволяет отказаться от применения хладагентов. При этом следует отметить, что использование термоэлектронного охлаждения ведет к некоторому снижению рабочих характеристик приборов – его чувствительности и разрешающей способности. Выбор прибора и отработка методик работы на нем в связи с задачами конкретной горнодобывающей организации – актуальная научно-практическая исследовательская задача, которая в настоящее время в связи с сокращением отраслевых институтов может эффективно решаться сотрудниками институтов РАН. Разработка методик количественного экспрессного рентгенофлуоресцентного определения порообразующих элементов в первичном сырье и продуктах его обогащения (карбонатных породах, рудах, железосодержащих продуктах передела руд и др.) – достаточно сложная задача. Методические трудности связаны в первую очередь с проявлением эффектов селективного поглощения и возбуждения рентгеновского излучения, которые вызывают межэлементные влияния и сложные зависимости интенсивностей линий от содержания определяемых элементов в пробе.

Цель работы

Разработка прописи аналитической методики в связи с задачами горнодобывающей «Темирской Производственной Компании» (Кемеровская область) экспрессного анализа химического состава первичного сырья и продуктов его обогащения (содержания MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , S, K_2O , CaO, TiO_2 , MnO, Fe – в окисленных железных рудах, Mn, Fe, P, Si и K – в марганцевых рудах, Fe – в шлаках и окалинах, SiO_2 , CaO, MgO, S – в известняках, MgO, Al_2O_3 , SiO_2 , CaO, Fe_2O_3 – в доломитах) с использованием рентгенофлуоресцентных энергодисперсионных спектрометров EDX-800HS и -900HS.

Объекты исследования

Пробы пяти видов продукции «Темирской

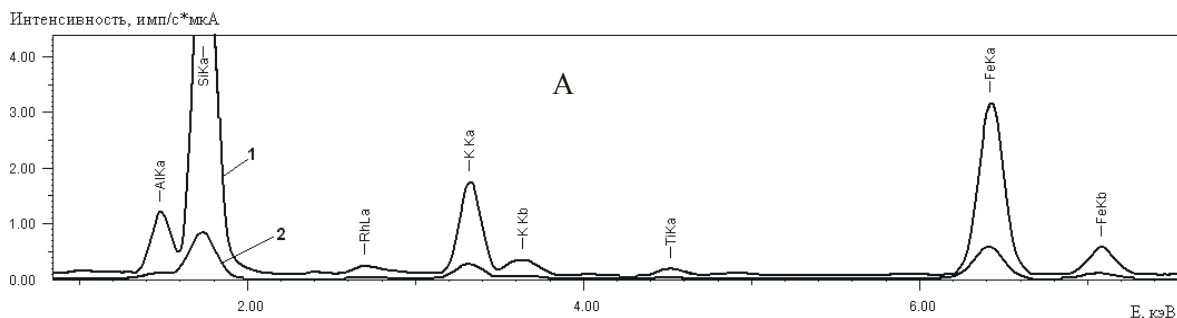
Производственной Компании»: окисленные железные руды, марганцевые руды, железосодержащие материалы («трифолин», окалины, шлаки), известняки и доломиты (всего около 100 проб). При разработке прописи аналитической методики использовались государственные стандартные образцы (ГСО) и стандартные образцы предприятия (СОП), а также серия контрольных образцов.

Пробоподготовка

Этап приготовления образца для РФА является одним из важнейших с точки зрения обеспечения требуемой правильности рентгеноспектральных определений. В настоящей работе при подготовке пробы (все виды продукции компании, ГСО и др.) прессовались в таблетки-излучатели при одинаковых условиях. Первоначально проводилось растирание навески образца в яшмовой ступке до размеров зерен 0,040-0,074 мм в присутствии 5 % раствора поливинилового спирта (1 мл раствора на 6 г порошкообразной пробы). Смесь помещалась в пресс-форму, и прессовалась двухслойная таблетка с борной кислотой под давлением 200 кг/см² в течение 8-10 с на гидравлическом прессе ДП-36 («Карл Цейсс», Германия). Таблетка имела диаметр 40 мм. При адаптации методики выполнения анализов на предприятии в Кемеровской области таблетки диаметром 20 мм прессовались на ручном гидравлическом 25-тонном прессе (фирмы Speкас, Великобритания) под усилием 20 тонн.

Энергодисперсионные спектрометры EDX-800HS, -900HS и методики проведения измерений на них

Спектрометры последнего поколения EDX-800 и -900HS являются компактными настольными приборами для экспресс-анализа разнообразных объектов; они позволяют определять элементы от углерода (модель 800HS) или от натрия (модель 900HS) до урана. Их рентгеновские трубки небольшой мощности (напряжение до 50 кВ, ток до 1000 мкА) расположены близко к анализируемому образцу; 16-позиционная турель обеспечивает быстроту точного анализа без разгерметизации камеры образцов; значительный объем рабочей камеры позволяет анализировать пробы размером до 300x150 мм; полупроводниковый Si(Li) детектор в модели 800HS охлаждается жидким азотом до $T=-196$ °С; в модели 900HS охлаждение детектора производится с использованием эффекта Пельтье до $T=-20-30$ °С. Для по-



Б

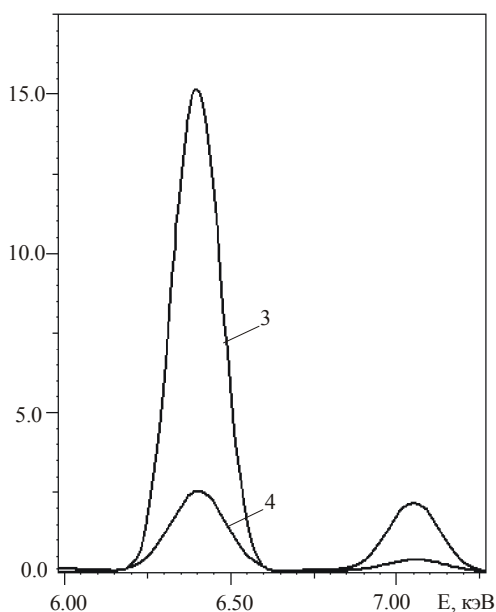


Рис. 1. Типичные рентгенофлуоресцентные спектры для ГСО аляскитового гранита СГ-2 (а) и железа в СОПе «трифолин» № 17 (б).

Условия съемки: а – вакуум, напряжение на трубке 50 кВ, сила тока 100 мкА, продолжительность анализа 60 с; б – атмосфера воздуха, 20 кВ, 100 мкА, 60 с. Здесь и на рис. 2 кривые 1, 3 получены на спектрометре EDX-800HS, а кривые 2, 4 – на EDX-900HS.

вышения чувствительности определения элементов с низким атомным весом («легких» элементов от С до Sc) спектрометры оснащены вакуумной системой, которая обеспечивает остаточное давление до 7 Па. Наряду с традиционным количественным анализом, основанном на построении градуировочных кривых, в обеих моделях приборов реализована возможность количественного анализа с использованием метода фундаментальных параметров и применением минимального числа образцов сравнения.

Выбор условий регистрации спектра

Первоначально опытным путем при использовании СО нами подобраны оптимальные условия регистрации спектра, которые обеспечивали максимальную интенсивность сигнала: выбрана линия, по которой затем проводились измерения; выбран диапазон энергий для каждого пика определяемых элементов, который в последующем выставлялся вручную; учет и коррекция фона производились в зависимости

от «легкости» элемента, диапазона его содержания, а также влияния соседних накладывающихся пиков. На рис. 1а представлены типичные рентгенофлуоресцентные спектры для ГСО аляскитового гранита СГ-2, полученные на двух моделях спектрометров с целью сопоставительного анализа их разрешающей способности и чувствительности. Видно, что линия Al K_α на спектре, полученном на модели 800HS, прописывается с существенно более высоким разрешением, чем таковая на спектре, записанном на модели 900HS (в последнем случае линия Al K_α существенно накладывается на линию Si K_α). Полученные экспериментальные данные согласуются с паспортными характеристиками приборов и свидетельствуют о более высокой разрешающей способности 800HS-модели спектрометра.

Условия возбуждения спектров

Оптимальные условия соответствуют напряжению на трубке 20 кВ, силе тока 100 мкА, времени измерения 270 с (из них 180 с

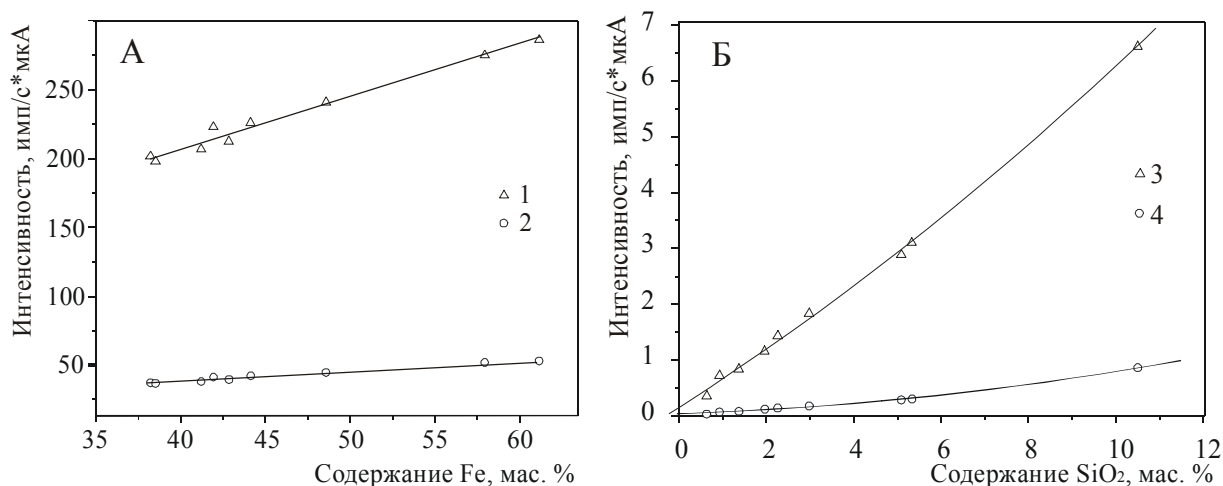


Рис. 2. Типичные калибровочные кривые по железу для серии проб шлаков и окалин (а) и по оксиду кремния для серии проб доломитов (б).

Условия съемки: а – атмосфера воздуха, напряжение на трубке 20 кВ, сила тока 100 мкА, продолжительность анализа 60 с; б – вакуум, 20 кВ, 100 мкА, 90 с.

набирается вакуум), диаметру коллиматора 10 мм. Программное обеспечение обеих моделей спектрометров предусматривает цифровую обработку профилей полученных спектров (измерение интенсивности пиков по площади и разделение контуров спектральных линий, автоматическую и ручную коррекцию фона с аппроксимацией несколькими различными функциями), режим матричной коррекции и статистическую обработку полученных результатов анализа.

Калибровочные графики – основа для сопоставления работы и чувствительности спектрометров EDX-800HS и -900HS

На рис. 2а представлены две типичные калибровочные кривые по железу для серии проб шлаков и окалин, полученные на двух моделях спектрометров при одинаковых условиях их работы. Видно, что чувствительность детектора модели 800HS на порядок превосходит таковую для детектора второй модели. Различие в способе охлаждения Si(Li) полупроводниковых детекторов сильно влияет на способность спектрометров определять не только «легкие» элементы, но и регистрировать более высокую интенсивность, а также лучше разрешать пики аналитических линий. В модели 900HS из-за невысокой температуры охлаждения детектора флуктуации (шумы) темновых токов выше, что и влияет на способность регистрировать рентгенофлуоресцентное излучение. Следует заметить при этом, что прибор EDX-900HS – более мобильный и универсальный для выполнения рутинного анализа, по-

скольку он не требует периодической заливки детектора жидким азотом; в связи с этим стоимость единичного анализа на этом приборе ниже, т. е. он более выгоден и по экономическим показателям.

Условия измерения

В таблице 1 приведены обобщенные результаты выбора оптимальных условий измерения интенсивностей спектральных линий и получения градуировочных зависимостей при анализе окисленных железных и марганцевых руд, шлаков и окалин, известняков и доломитов на спектрометрах EDX-800HS и -900HS. В каждом из пяти видов продукции компоненты определялись в виде оксида или в виде элемента в зависимости от поставленной задачи; по каждому из определяемых элементов выбирались самые интенсивные линии, свободные от наложения (K_{α} -линии, для кальция выбрана K_{β} -линия, т. к. на K_{α} -линию накладывается K_{β} -линия калия). Сглаживание спектра проводилось по методу Савицкого-Галэя с учетом интервала содержания и атомного веса определяемого элемента, например, чем больше содержание и «тяжелее» элемент, тем меньше степень сглаживания. Порядок аппроксимации калибровочных графиков выбирался, исходя из состава анализируемых проб, учитывалось межэлементное влияние и т. д. Интервалы содержания каждого компонента по градуировочным зависимостям определялись наличием СО данных продуктов анализа в этих диапазонах, например, оксид титана определяется от 0,05 до 8,50 мас. %.

**Условия измерения интенсивностей спектральных линий
и получения градуировочных зависимостей при анализе окисленных железных
и марганцевых руд, трифолинов, известняков и доломитов
на спектрометрах EDX-800HS и -900HS**

Параметр	Элемент									
	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Энергия возбуждения, кэВ	1,25	1,50	1,74	2,01	2,31	3,31	4,01	4,50	5,90	6,40
	Окисленные железные руды									
Число точек при сглаживании спектра	25	25	25	23	21	25	25	25	19	23
Порядок аппроксимации графика	2	2	1	2	2	1	2	2	1	1
Измеряемые содержания, %	0,5-11,0	0,5-9,0	4,0-17,0	0,02-2,50	0,08-0,80	0,08-0,65	0,1-3,2	0,05-8,50	0,25-2,75	55,0-87,0
	Марганцевые руды									
Число точек при сглаживании спектра	—*)	—	15	17	—	23	—	—	17	17
Порядок аппроксимации графика	—	—	1	1	—	2	—	—	2	2
Измеряемые содержания, %	—	—	10,0-36,0	0,07-0,22	—	0,27-0,9	—	—	5,0-35,0	2,0-22,0
	Известняки и шлаки									
Число точек при сглаживании спектра	25	—	25	—	21	—	15	—	—	23
Порядок аппроксимации графика	1	—	2	—	1	—	1	—	—	1
Измеряемые содержания, %	0,3-0,6	—	0,2-5,5	—	0,02-0,07	—	51,0-56,0	—	—	38,5-64,0
	Доломиты									
Число точек при сглаживании спектра	25	25	25	—	—	—	25	—	—	23
Порядок аппроксимации графика	1	2	2	—	—	—	1	—	—	2
Измеряемые содержания, %	17,5-19,5	0,5-2,5	1,0-10,5	—	—	—	26,0-33,0	—	—	0,6-1,9

Примечание: *) - элементы не определялись.

К разработке прописи методик выполнения анализов

1. Окисленные руды

Оптимальные условия измерения: анализ проб проводился в вакууме, компонента определялась в виде оксида, содержание компонента рассчитывалось по площади пика с учетом разрешения от соседних пиков; интенсивности

элементов измерялись по K α -линиям (кроме кальция – Ca K β). Установлено, что при определении оксидов магния, алюминия, кремния, фосфора, серы, кальция, титана, марганца, железа в окисленных рудах удается получить «удовлетворительные» калибровочные графики, которые аппроксимируются линейными или квадратичными зависимостями. При определе-

МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

нии оксида калия в окисленных рудах получен калибровочный график, который требует доработки вследствие того, что количество использованных СОП для калибровки недостаточно, неизвестен их полный состав, вследствие этого нам не удалось провести корректный учет влияния матричных элементов. Максимальное отклонение по содержанию MgO не превышает 0,41 мас. %, Al_2O_3 – 0,65 мас. %, SiO_2 – 1,45 мас. %, P_2O_5 не более 0,24 мас. %, S – 0,03 мас. %, CaO – 0,07 мас. %, TiO_2 – 0,26 мас. %, MnO – 0,15 мас. %, Fe_2O_3 не превышает 5,7 мас. % (для модели EDX-800HS).

2. Шлаки и окалины

Оптимальные условия измерения: анализ проб проводился в атмосфере воздуха (на рис. 1б сопоставлены спектры железа, измеренные на EDX-800HS и -900HS), продолжительность анализа составляла 60 с (в остальных случаях около 300 с); концентрация рассчитывалась относительно площади соответствующего пика. По семи пробам СО нами получены градуировочные графики железа в окалинах и шлаках (рис. 2а); максимальное отклонение по содержанию железа не превышает 0,94 мас. % (для модели EDX-900HS).

3. Марганцевые руды

Оптимальные условия измерения: анализ проб проводился в вакууме, интенсивность измерялась по K α -линиям. При определении общего марганца, общего железа, кремния, фосфора, калия в марганцевых рудах получили «удовлетворительные» калибровочные графики, которые аппроксимируются линейными или квадратичными зависимостями. Градуировочная кривая калия получена лишь по пяти точкам из-за малого количества СО, калибровки марганца и кремния – по десяти точкам. Максимальное отклонение по содержанию Si не превышает 1,58 мас. %, по фосфору – 0,007 мас. %, Mn – 1,61 мас. %, Fe – 1,1 мас. %, по калию не превышает 0,036 мас. % (для модели EDX-800HS).

4. Известняки и доломиты

Оптимальные условия измерения: анализ проб проводился в вакууме, компонента определялась в виде оксида, содержание компонента рассчитывалось по площади пика с учетом разрешения от соседних пиков; интенсивности элементов измерялись по K α -линиям (кроме кальция, для которого использовалась S α K β). В пробах известняка затруднено определение содержания оксида серы и оксида магния из-

за их низкой концентрации (содержание серы в СО находится на пределе чувствительности РФА) и межэлементного влияния кальция (более 50 мас. % CaO); калибровочные графики по оксиду серы и оксиду магния требуют дополнительных исследований. Максимальное отклонение по содержанию SiO_2 не превышает 0,16 мас. %, по CaO – не превышает 0,45 мас. % в известняках (для модели EDX-900HS). В доломитах затруднено получение удовлетворительной калибровочной зависимости для оксида магния из-за слишком узкого (от 17,5 до 20,1 мас. %) интервала вариаций его содержания в СО. Максимальное отклонение по содержанию MgO не превышает 0,51 мас. %, Al_2O_3 – 0,19 мас. %, SiO_2 – 0,15 мас. %, CaO – 0,15 мас. %, Fe_2O_3 – не более 0,08 мас. % в доломитах (для модели EDX-800HS).

При последующей доработке методики необходимо учесть влияние на анализируемый элемент матричных компонент. На рис. 2б представлены градуировочные кривые второго порядка по оксиду кремния в доломитах. При определении оксида кальция и кремния в известняках, оксидов алюминия, кремния, кальция и железа в доломитах удалось получить «удовлетворительные» калибровочные графики, которые аппроксимируются линейными или квадратичными зависимостями.

Выводы

1. С целью разработки прописи аналитической методики РФА элементного состава окисленных железных и марганцевых руд, шлаков, окалин, известняков и доломитов на энергодисперсионных спектрометрах EDX-800HS и -900HS в связи с задачами горнодобывающей «Темирской Производственной Компании» (Кемеровская область) экспериментально подобраны оптимальные условия регистрации спектров: выбраны линии, по которым проводились измерения, а также диапазоны энергий для каждого пика определяемых элементов, выполнен учет и коррекция фона. Приведены обобщенные результаты выбора оптимальных условий измерения интенсивностей спектральных линий и получения градуировочных зависимостей при анализе руд, шлаков и др. Выполнен анализ и сопоставление работы двух моделей спектрометров; показано, что чувствительность и разрешающая способность модели EDX-800HS выше.

2. Установлено, что при определении MgO, Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , S, CaO, TiO_2 , MnO, Fe

в окисленных рудах удается получить «удовлетворительные» калибровочные линейные (квадратичные) зависимости; при определении K_2O в окисленных рудах получен калибровочный график, который требует доработки из-за недостаточного количества СОП, использованных для калибровки. По СО получены градуировочные графики по железу в окалинах и шлаках; максимальное отклонение по содержанию железа не превышает 0,94 мас. % (для EDX-900HS). При определении Mn, Fe, P, Si и K в марганцевых рудах получены «удовлетворительные» калибровочные графики, которые аппроксимируются линейными (квадратичными)

зависимостями. В известняках затруднено определение содержания MgO и S из-за их низкой концентрации и межэлементного влияния кальция; требуются дополнительные исследования. В доломитах затруднено получение удовлетворительной калибровочной зависимости для MgO из-за малого (от 17,5 до 20,1 мас. %) интервала вариаций его содержания в СО.

Список литературы

Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Изд-во Химия, 1982. 208 с.