

УДК 539.121

РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ИОНТАХ

П.М. Косьянов

e-mail: filial @ nvariantovsk.wsnet.ru

Филиал Южно–Уральского государственного университета, г. Нижневартовск, Россия

Статья поступила 1 июня 2005 г.

В гидрометаллургических технологиях широкое распространение получили абсорбционные методы, основанные на использовании ионитов. Путем ионного обмена осуществляют извлечение полезных компонентов на различных стадиях переработки сырья, очистку солей от посторонних примесей, получение технически чистых соединений.

В связи с этим в задачу аналитического контроля производства входит определение элементов в ионитах.

Иониты являются типичными представителями гетерогенных по химическому составу систем, и основная трудность определения элементов в ионитах заключалась в неоднородном распределении последних в объеме анализируемой пробы.

Иногда, влияние химической неоднородности снижают увеличением массы анализируемого вещества, уменьшением размера его частиц и т. д. [1]. В большинстве своем, эти способы малоэффективны или весьма трудоемки. Поэтому количественное определение элементов непосредственно в ионитах обычно не проводят.

В плане экспрессного определения компонентов в ионитах заслуживает внимания способ и устройство для анализа железорудных смесей рентгеноспектральным методом. (Рис. 1, а) [2].

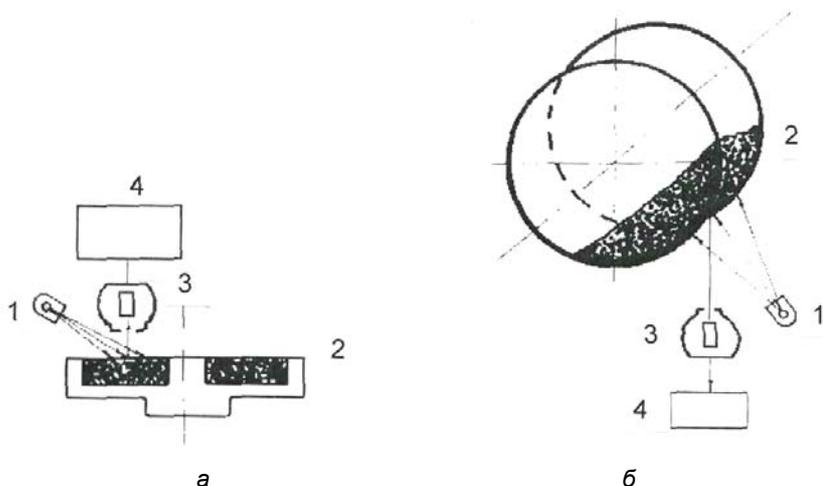


Рис. 1. Геометрия сыпучих материалов, неоднородных по химическому составу:

1 — источник излучения; 2 — кювета с анализируемой пробой; 3 — детектор излучения;
4 — спектрометрическое устройство.

Устройство содержит источник ионизирующего излучения (1), измерительную кювету (2), выполненную в виде диска с кольцевым пазом для анализируемого материала и детектор излучения (3) со счетно-аналитическим комплексом (4).

При анализе, исследуемый материал помещают в кольцевой паз диска и уплотняют. Затем в процессе вращения диска проводят регистрацию флуоресцентного излучения, возникающего при взаимодействии первичного излучения с веществом пробы.

Данный способ позволяет в определенной степени уменьшить погрешность анализа материалов, гетерогенных по химическому составу, так как получаемая информация при измерениях является усредненной по «объему» пробы, находящейся в кольцевом пазе.

Основным недостатком описанного способа является все же невысокая точность анализа. Невысокая точность обусловлена тем, что в анализе участвует в основном только поверхностный слой образца, в котором распределение элементов, вследствие химической неоднородности пробы, может быть иным, чем в остальной массе образца.

Данный способ дает достаточно объективную характеристику о химическом составе образца лишь в случае «тонки» слоев [3]. Однако, при «тонки» слоях поверхностная плотность d образца обычно $\ll 1$ г/см², поэтому масса пробы, отобранная для анализа, в этом случае будет малопредставительной. К тому же, в геометрии «тонкого» слоя, возрастает погрешность анализа, ввиду ухудшения коэффициента чувствительности рентгенорадиометрического метода [4].

Было разработано устройство для рентгенорадиометрического анализа ионитов, аналогичное рассмотренному выше, но с улучшенной правильностью измерений.

Устройство и геометрия измерения схематически показаны на рис. 1, б.

Устройство содержит источник ионизирующего излучения (1), детектор (2), амплитудный анализатор импульсов (3) и измерительную кювету (4) из тонкого оргстекла.

Измерительная кювета выполнена в виде цилиндра с осью вращения перпендикулярной к направлению силы тяжести. Внутренняя ее полость имеет перегородки для устранения возможной сегрегации ионообменных смол по фракциям крупности. Они выполнены из оргстекла толщиной 0,5 мм и снабжены отверстиями диаметром 6—8 мм, через которые анализируемые смолы хаотичным образом сбрасываются в соединение полости при вращении кюветы.

Измерительная кювета имела следующие размеры: толщина стенки 0,5—1,0 мм, диаметр 105 мм и высота 65 мм. Возбуждение и отбор флуоресцентного излучения осуществлялся непосредственно через стенки кюветы.

При измерениях анализируемых проб материал засыпают в кювету без уплотнения. Необходимая для анализа масса пробы определяется слоем «насыщения» для отраженного и возникающего в ней вторичного рентгеновского излучений (1/3 объема кюветы).

Регистрацию характеристического излучения определяемого элемента производят в процессе вращения кюветы. При этом находящийся в кювете материал непрерывно пересыпаясь перемешивается, занимая определенное положение в объеме кюветы, в котором происходит облучение пробы и отбор флуоресцентного излучения, т.е. информация об аналитическом параметре в этом способе снимается от непрерывного пересыпающегося объема пробы, который формируется в кювете в процессе ее вращения. Таким образом, за время измерения вся масса анализируемого вещества многократно проходит через зону отбора флуоресцентного излучения.

Следовательно, при анализе по разработанному способу, усреднение результатов измерений по объему происходит полнее, за счет дополнительного фактора — непрерывного перемешивания материала в процессе измерения, т. е. результаты анализа вещества, гетерогенного по химическому составу, будут более достоверными.

Оценку воспроизводимости результатов измерений разработанным способом производили на смоле типа ВП-14П, полученной разбавлением исходной смолы, содержащий — 40 % вольфрама, пустой смолой того же типа в соотношении 1:8. Это было сделано с целью получения заведомо неоднородных по химическому составу проб.

Возбуждение и регистрацию интенсивности характеристического излучения К-серии вольфрама, осуществляли гамма-излучением радионуклида кобальт-57, активностью 20 мКи и сцинтилляционным спектрометром RFT 20046, при времени набора импульсов 100 с.

Измерения проводили в двух различных режимах с переупаковкой новой порции смолы после каждого замера:

–режим «динамик»: заполнение кюветы исследуемым веществом до 1/3 объема, материал пробы при измерениях пересыпается;

–режим «статик»: заполнение кюветы до полного объема, материал пробы при измерениях не пересыпается.

Полученные данные представлены в таблице.

Воспроизводимость результатов измерений

«Динамика»				«Статика»			
импульсы 10^3							
69,5	69,9	69,9	69,7	68,2	72,9	67,8	73,2
69,8	69,7	70,1	69,5	62,7	74,7	78,1	74,8
70,5	69,4	70,0	69,7	66,1	74,2	70,8	69,0
69,1	69,2	70,0	70,2	74,2	71,2	76,4	69,2
70,0	70,0	69,8	69,8	79,9	70,3	70,9	69,0

Обработка результатов измерений в «динамик» и «статик» показала соответственно следующие значения относительного среднеквадратичного отклонения: 0,5 и 6,0 %.

Таким образом, в «статике» результаты измерений существенно зависят от характера распределения определяемого компонента в объеме пробы, в то время как в «динамик» такая неоднородность практического влияния не оказывает, что свидетельствует о хорошем усреднении измеряемого параметра по объему анализируемой пробы.

Для построения градуировочной зависимости были использованы эталонные пробы смол, которые готовили в специальных условиях с применением меченых соединений вольфрама–187 и молибдена–99. С помощью радиоактивных индикаторов осуществляли контроль сорбции вольфрама и молибдена из соответствующих растворов и рассчитывали их концентрации в эталонах, что гарантировало в дальнейшем правильность результатов рентгенорадиометрического анализа ионов.

Заключение

Разработанный рентгенорадиометрический способ определения элементов в ионитах гидрометаллургического передела, позволил значительно улучшить правильность измерений и повысить экспрессность анализа.

Погрешность определения вольфрама и молибдена в ионитах в диапазоне 1—15 % масс составила 1 % отн., а продолжительность анализа не более 10—15 минут. Методика определения вольфрама и молибдена в ионитах внедрена в производство УзКТЖМ [5].

Список литературы

1. Стахеев Ю.И., Кузнецова Ю.Н. Неоднородность химического состава вещества и точность аналитических методов // Заводская лаборатория, 1970. Т. 36, №1. С. 1—7.
2. Никольский А.П., Кочмола Н.М., Юкса Л.К. Сравнение кристаллдифрационного и бездифракционного методов рентгеноспектрального анализа железнорудных смесей // Заводская лаборатория, 1979. Т. 45, № 12. С. 1107—1109.
3. Метелев А.Ю., Зеленский Ю.В. О повышении воспроизводимости рентгенорадиометрического анализа в «тонких слоях» // Заводская лаборатория, 1982. Т. 48, № 11. С.40—41.
4. Якубович А.Л., Зайцев Е.И., Пржилговский С.М. Ядерно–физические методы анализа минерального сырья. М.: Атомиздат, 1973. С. 237—240. 271.
5. Косьянов П.М. Исследование и разработка способа учета матричного эффекта при рентгенофлуоресцентном анализе вещества в продуктах вольфрамового и молибденового производства: Автореф. дис. ...канд. техн. наук. Институт ядерной физики АН Республики Узбекистан. Ташкент, 1998.