

## РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ТИТАНО-ЦИРКОНиеВОГО СЫРЬЯ

ГЛУШКОВА Т. А., САВИН Е. А., ТАЛАЛАЙ А. Г.

*В настоящее время наиболее распространенным является метод рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА). Основные преимущества РСФА: нижние пределы обнаружения элементов меньше предельных (опасных) содержаний этих элементов; не требуется применения химических реактивов; РСФА является не разрушающим пробу методом аналитического контроля. Предлагаемая методика выполнения измерений содержания элементов в горных породах, рудах титана (Ti) и циркония (Zr) использует традиционные для РСФА методические приемы и способы учета фона, влияния матрицы и мешающих элементов. Качество подготовки пробы в РСФА не менее важно, чем качество измерений. Идеальная проба должна: воспроизводить состав материала; быть однородной; иметь толщину, достаточную для того, чтобы удовлетворять требованиям пробы с бесконечной для проникновения падающего излучения толщиной; иметь ровную поверхность; состоять из частиц, меньших длин волн, которые измеряются. Плотные материалы типа горных пород должны быть измельчены в дробильном устройстве. Затем раздробленный на куски материал превращают в очень мелкий порошок с помощью дисковой вибромельницы или с помощью шаровой мельницы, чтобы сделать его пригодным для анализа. Диаметр зерен должен быть меньше 50 мкм. Для рентгенофлуоресцентного анализа порошкообразных проб наиболее важным условием является однородность и мелкозернистость пробы. В то же время крайне важна воспроизводимость состава проб, так как РСФА является относительным методом анализа. Это означает, что все неизвестные пробы, измеренные с использованием калибровочного графика, должны иметь то же самое распределение по размерам зерен (ту же зернистость), что и стандартный образец, использованный для построения калибровки.*

**Ключевые слова:** рентгеноспектральный флуоресцентный анализ; метод; проба.

Ядерно-физические методы анализа достаточно широко применялись и применяются в геологии при исследовании элементного состава горных пород [1–3]. В последние годы наиболее распространенным является метод рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА) [4].

Основные преимущества РСФА перед другими заключаются в следующем:

– нижние пределы обнаружения элементов меньше предельных (опасных) содержаний этих элементов;

– не требуется применения химических реактивов, РСФА является не разрушающим пробу методом аналитического контроля;

---

**Глушкова Татьяна Анатольевна** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры геофизики. 620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30, Уральский государственный горный университет. E-mail: nedra@uralnedra.ru

**Савин Евгений Александрович** – инженер кафедры геофизики. 620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30, Уральский государственный горный университет. E-mail: myk-88@mail.ru

**Талалай Александр Григорьевич** – доктор геолого-минералогических наук, декан факультета геологии и геофизики, заведующий кафедрой геофизики. 620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30, Уральский государственный горный университет. E-mail: groupnedra@mail.ru

Краткие технические данные некоторых рентгеноспектральных установок

Тип рентгеноспектральной установки	Диапазон определяемых элементов	Интервал определяемых содержаний	Собственная аппаратурная погрешность	Потребляемая мощность	Габаритные размеры и масса	Пробозагрузочное устройство
Рентгеновский флуоресцентный квантометр КРФ-18	От Mg (12) до U (92)	$10^{-3}$ –100 %	0,3–0,5 %	12–15 кВт	$S = 25 \text{ м}^2$ $m = 1,5 \text{ т}$	Автоматическое на 12 проб
Рентгеновский флуоресцентный анализатор АРФ-4М, АРФ-6	Редкие и рассеянные элементы	$10^{-4}$ – $10^{-3}$ %	Не более 1 %	10 кВт	$S = 15\text{--}18 \text{ м}^2$ $m = 1,0 \text{ т}$	Автоматическое на 10–12 проб
Бездисперсионный аналитический рентгеновский квантометр КРАБ-2	От Ti (22) до Pb (82)	$10^{-2}$ –100 %	Не более 0,5 %	170 Вт	$m = 70 \text{ кг}$	–
Рентгеновский бескристальный анализатор БАРС-1	От Mg (12) до Ba (56) От Hf (72) до U (92)	$10^{-3}$ –100 %	2–3 %	–	$m = 280 \text{ кг}$	Ручное на 1 пробу
Рентгеновский бескристальный анализатор БАРС-1	От Mg (12) до Ba (56) От Hf (72) до U (92)	$10^{-2}$ –100 %	–	–	$m = 35 \text{ кг}$	Ручное на 1 пробу
Рентгенофлуоресцентный кристалл-дифракционный сканирующий спектрометр: «Спектроскан»	От Ca (20) до U (92)	$10^{-4}$ –100 %	0,5 %	Не более 100 Вт	$210 \times 390 \times 430$ $m = 18 \text{ кг}$	Автоматическое на 20 проб или
«Спектроскан-L»	От Al (13) до U (92)	$10^{-4}$ –100 %	0,5 %	Не более 100 Вт	$210 \times 390 \times 430$ $m = 20 \text{ кг}$	ручное на 1 пробу
«Спектроскан-V» вакуумный	От Na (13) до U (92)	$10^{-4}$ –100 %	0,5 %	850 Вт	$550 \times 450 \times 450$ $m = 45 \text{ кг}$	
«Спектроскан-S»	P (15), S (16), Cl (17)	$2 \cdot 10^{-3}$ –5 %	0,5 %	Не более 100 Вт	$210 \times 390 \times 430$ $m = 18 \text{ кг}$	Ручное на 1 пробу

– процедуры РСФА просты и идентичны для всех анализируемых элементов (таблица).

РСФА основан на возбуждении и регистрации флуоресценции химических элементов в рентгеновской области длин волн. Процесс иллюстрируется на примере рентгенооптической схемы спектрометра «Спектроскан» (рис. 1).

Поток первичного рентгеновского излучения (как правило, это излучение рентгеновской трубки) падает на образец анализируемой пробы. Вторичное излучение состоит из квантов флуоресцентного излучения (соответствует дискретным значениям длин волн – линиям флуоресценции) и рассеянных на пробе квантов первичного излучения (непрерывно изменяющийся с изменением длины волны поток квантов). Вторичное излучение регистрируется датчиком прибора. Скорость счета электрических импульсов датчика (имп./с) пропорциональна потоку квантов (квант/с) рентгеновского излучения, попадающего на датчик, и является аналитическим сигналом спектрометра.



Рис. 1. Рентгенооптическая схема спектрометра «Спектроскан» [5]

Однозначное соответствие между длиной волны линии флуоресценции и атомным номером элемента, которому эта линия принадлежит, позволяет определять перечень элементов, составляющих исследуемую пробу, т. е. проводить *качественный анализ*.

*Цель работы* – определение содержания элементов в горных породах, рудах титана (Ti) и циркония (Zr).

*Методика проведения исследований.* На спектрометрах «Спектроскан» для выполнения качественного анализа проводят измерения аналитических сигналов исследуемой пробы с небольшим шагом на некотором интервале длин волн, в пределах которого расположены линии флуоресценции определяемых элементов. Эти измерения, представляющие зависимость аналитического сигнала от длины волны, называют спектром данной пробы на выбранном интервале длин волн. Каждой линии флуоресценции на спектре соответствует узкий колоколообразный пик. Положение максимума пика на шкале длин волн соответствует длине волны линии флуоресценции. Другой компоненте вторичного излучения, рассе-

явному излучению, соответствует плавно изменяющаяся по длине волны составляющая спектра. Она служит фоном (подставкой), на котором видны пики флуоресцентных линий.

Величина амплитуды пика (имп./с), соответствующего некоторой линии флуоресценции, называется интенсивностью линии. Как правило, между интенсивностью линии и содержанием в пробе элемента, которому эта линия принадлежит, существует зависимость, близкая к пропорциональной. Для проведения анализа выбирают одну из нескольких линий флуоресценции, которую называют аналитической. Зависимость между интенсивностью  $N_i$  аналитической линии  $i$ -го элемента и содержанием  $C_i$  в пробе этого элемента позволяет определять содержание элементов в анализируемой пробе, т. е. проводить количественный анализ.

Для проведения анализа строят градуировочную характеристику (ГХ), которая представляет собой записанную в аналитическом виде зависимость  $C_i$  от  $N_i$ , а в некоторых случаях еще и от интенсивности мешающих анализу элементов. Для построения ГХ используют изменения аналитических сигналов на пробах стандартных образцов состава (СО).

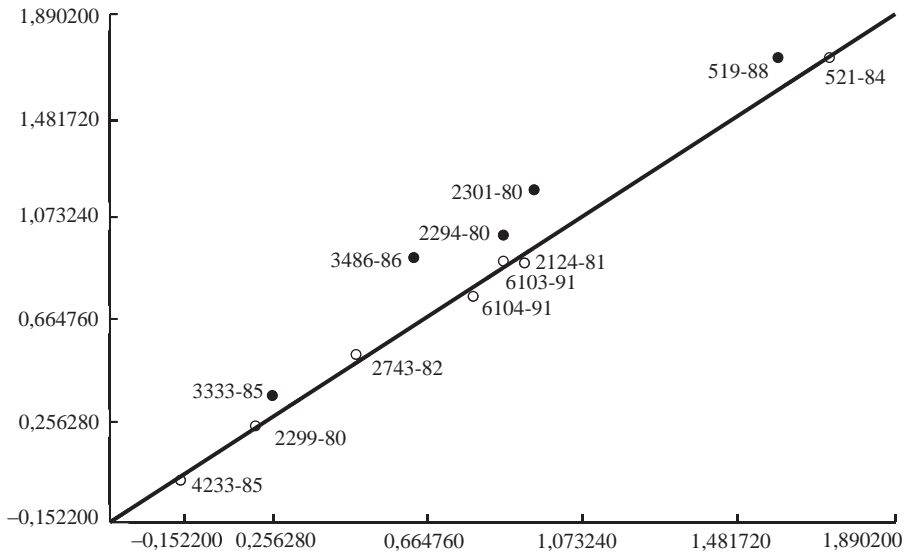


Рис. 2. Результаты обработки данных внутреннего и внешнего контроля по Ti

После построения ГХ приступают к анализу проб неизвестного состава. Для этого измеряют на этих пробах аналитические сигналы и, подставляя их в ГХ, рассчитывают содержания элементов.

Предлагаемая методика выполнения измерений содержания элементов в горных породах, рудах титана (Ti) и циркония (Zr) использует традиционные для РСФА методические приемы и способы учета фона, влияния матрицы и мешающих элементов. Методика реализована на спектрометре «Спектроскан» и предназначена для определения содержаний титана, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, мышьяка, свинца, вольфрама, рубидия, стронция, иттрия, циркония, ниобия, молибдена в порошковых пробах горных пород, руд и отходов их переработки. В качестве градуировочных образцов для построения аналитических зависимостей используют стандартные образцы горных пород и руд. Градуировочные зависимости строят методом множественной регрессии [6].

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ – это быстрый, неразрушающий и безопасный для окружающей среды метод анализа, обладающий высокой точностью и воспроизводимостью результатов. Метод позволяет качественно, полуколичественно и количественно определять все элементы от бериллия до урана, находящиеся в порошкообразных, твердых и жидких пробах. Концентрации вплоть до 100 % можно анализировать напрямую, без какого-либо разбавления пробы, с относительным стандартным отклонением меньше  $\pm 0,1$  %. Типичные нижние пределы обнаружения – от 0,1 до 10 ppm (одна часть на миллион).

Качество подготовки пробы в РСФА не менее важно, чем качество измерений. Идеальная проба должна быть соответствующим образом подготовлена, т. е. должна:

- воспроизводить состав материала;
- быть однородной;
- иметь толщину, достаточную для того, чтобы удовлетворять требованиям пробы с бесконечной для проникновения падающего излучения толщиной;
- иметь ровную поверхность.

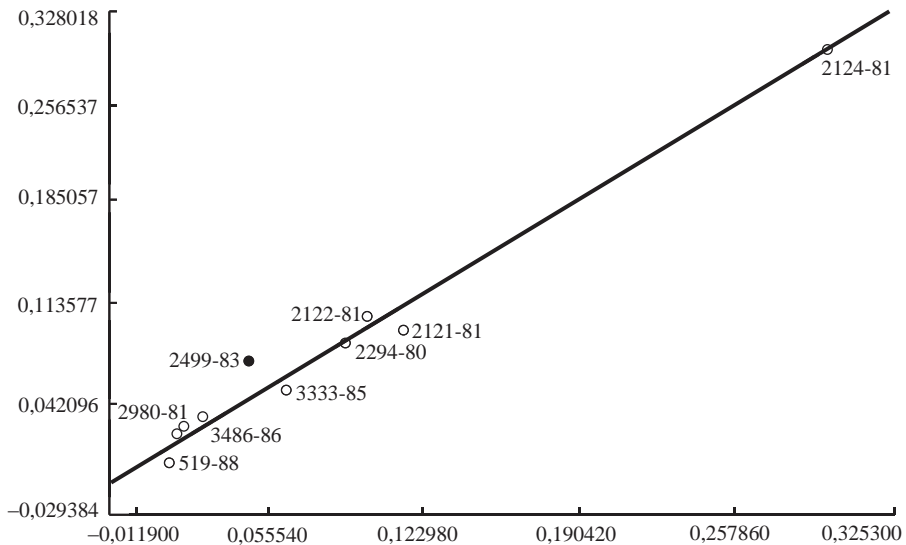


Рис. 3. Результаты обработки данных внутреннего и внешнего контроля по Zr

Плотные материалы типа горных пород должны быть измельчены в дробильном устройстве. Затем раздробленный на куски материал превращают в очень мелкий порошок с помощью дисковой вибромельницы или с помощью шаровой мельницы, чтобы сделать его пригодным для анализа. Диаметр зерен должен быть меньше 50 мкм.

Для рентгенофлуоресцентного анализа порошкообразных проб наиболее важным условием является однородность и мелкозернистость пробы. В то же время крайне важна воспроизводимость состава проб, так как РСФА является относительным методом анализа. Это означает, что все неизвестные пробы, измеренные с использованием калибровочного графика, должны иметь то же самое распределение по размерам зерен (ту же зернистость), что и стандартный образец, использованный для построения калибровки.

При изготовлении излучателей применяют прессование измельченного материала в виде двухслойной таблетки (диска). Давление при этом может варьироваться в очень широких пределах – от 200 до 7000 кг/см<sup>2</sup>. В качестве

подложки используют поликарбонатную пленку, борную кислоту, целлюлозу, пластмассу.

*Подготовка проб в виде таблеток.* На нижнюю часть матрицы пресс-формы помещают тонкое металлическое кольцо (высотой 1,0–1,5 мм), внутренний диаметр которого на 2–3 мм меньше диаметра нижней части матрицы, засыпают слой анализируемого материала (1–2 г), разравнивают поверхность стеклом и снимают с нижней части пресс-формы кольцо. При этом на нижней части пресс-формы остается слой анализируемого материала.

Устанавливают верхнюю часть матрицы пресс-формы и насыпают слой борной кислоты высотой 1,0–1,5 см. Затем в матрицу вставляют пуансон и помещают под пресс. Борная кислота под давлением уплотняется и превращается в монолит, являющийся хорошей подложкой. Полученная при этом таблетка имеет края и подложку из уплотненной борной кислоты. Иногда для исключения осыпания частиц с поверхности таблетку покрывает тонким (около 0,0025 мм) слоем коллоидного клея или лака.

В зависимости от типа пробы (например,  $TiO_2$  или другие вязкие вещества) перед прессованием поверхность пробы покрывают тонкой пленкой из Майлара (Mylar). Для этой цели можно использовать стандартную пленку толщиной 12 мкм. Использование пленки предохраняет пробу от прилипания к поршню пресса и обеспечивает ровную гладкую поверхность.

Такая проба прессуется при добавлении в качестве подложки примерно двух полных шпателей борной кислоты. При этом важно, чтобы при измерении не возникало исходящей от подложки флуоресценции. В любом случае при нанесении на борную кислоту слоя пробы его необходимо делать как можно более толстым, чтобы в итоге получить теоретически бесконечно толстую пробу. Как правило, толщина материала пробы должна быть, по меньшей мере, 1,5 мкм.

Для примера приведем результаты обработки данных внутреннего и внешнего контроля анализов проб титан-циркониевой россыпи. Измерения выполнялись на рентгеновском аппарате «Спектроскан МАКС-GV». Аппарат поверен по методике РА 1.000.000.Д22. Количество анализов внутреннего контроля составило 142 пробы; внешнего контроля – 60 проб. Результаты сопоставления данных рядов анализов с результатами контроля показывают, что ошибки внутреннего контроля качества находятся в пределах допустимых норм и внешний контроль показывает хорошую сопоставимость результатов (рис. 2, 3).

Таким образом, из приведенных примеров видно, что результаты испытаний методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа показывают высокую сходимость с данными химического анализа.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ревенко А. Г. Развитие рентгенофлуоресцентного анализа в России в 1991–2010 годах // Журнал аналитической химии. 2011. Т. 66. № 11. С. 1174–1187.
2. Иоспа А. В., Якушина О. А. Рентгеновские методы изучения титано-циркониевых россыпей // Минералогия во всем пространстве сего слова: проблемы укрепления минерально-сырьевой базы и рационального использования минерального сырья: матер. Годичного собрания Российского минералогического общества и Федоровской сессии. СПб.: ЛЕМА, 2012. С. 357–359.
3. Якубович А. Л., Рябкин В. К. Ядерно-физические методы анализа и контроля качества минерального сырья. М.: ВИМС, 2007. 206 с.
4. Козин В. З. Опробование минерального сырья: науч. монография. Екатеринбург: УГГУ, 2011. 316 с.
5. Крекнин Ю. С. Рентгеноспектральный анализ смазочных масел в эксплуатации // Газотурбинные технологии. 2001. № 3. С. 18–21.
6. Глушкова Т. А. Ядерно-физический анализ в системе рационального природопользования: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 1995. 203 с.

## X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF TITANIUM AND ZIRCONIUM RAW MATERIALS

Glushkova T. A., Savin E. A., Talalai A. G. – The Ural State Mining University, Ekaterinburg, the Russian Federation.  
E-mail: nedra@uralnedra.ru

In recent years, the method of x-ray fluorescence analysis (RFA) is the most common. The main advantages of RFA are the following: lower limits of elements detection are less than limit (hazardous) contents of these elements; there is no need of using chemicals; RFA is an analytical control method which does not break the sample. The proposed method of measuring the contents of elements in rocks, ores of titanium (Ti) and zirconium (Zr) uses traditional RFA instructional techniques and methods of accounting background, influence of matrix and interfering elements. The quality of the samples preparation in RFA is as important as the quality of measurements. Ideal sample should reproduce the composition of the material; be uniform; have a thickness sufficient to meet the requirements of the sample with endless, for the penetration of the incident radiation, thickness; have a smooth surface; composed of particles, smaller than wave lengths, which are measured. Dense materials, like rocks, should be crushed in the crushing device. Then split into pieces the material is converted into a very fine powder with a disk vibratory mill, or using a ball mill to make it suitable for analysis. The diameter of the grains must be less than 50 microns. For x-ray fluorescence analysis of the powdered samples, the most important condition is the homogeneity and fine grain samples. At the same time, sample composition reproducibility is extremely important because RFA is a relative method of analysis. This means that all unknown samples, measured with the use of calibration graph, should have same distribution over the size of grains (same granulation) as a standard sample, used for calibration construction.

**Key words:** x-ray fluorescent analysis; method; sample.

### REFERENCES

1. Revenko A. G. [Development of x-ray fluorescent analysis in Russia in 1991–2010]. *Zhurnal analiticheskoi khimii – Journal of Analytical Chemistry*, 2011, vol. 66, no. 11, pp. 1174–1187. (In Russ.)
2. Iospa A. V., Iakushina O. A. [X-ray methods of investigating titanium-zirconium placers]. *Mineralogiia vo vsem prostranstve sego slova: problemy ukrepleniia mineral'no-syr'evoi bazy i ratsional'nogo ispol'zovaniia mineral'nogo syr'ia: mater. Godichnogo sobraniia Rossiiskogo mineralogicheskogo obshchestva i Fedorovskoi sessii* [Proc. of Annual Meeting of the Russian Mineralogical Society and Fedorov Session “Mineralogy in all space of the word: problems of strengthening mineral-raw base and rational use of mineral raw material”]. St. Petersburg, LEMA Publ., 2012, pp. 357–359.
3. Iakubovich A. L., Riabkin V. K. *Iaderno-fizicheskie metody analiza i kontroliia kachestva mineral'nogo syr'ia* [Nuclear-physical methods of analyzing and controlling of mineral raw material quality]. Moscow, VIMS Publ., 2007. 206 p.
4. Kozin V. Z. *Oprobovanie mineral'nogo syr'ia: nauch. monografiia* [Scientific monograph “Mineral raw material sampling”]. Ekaterinburg, UrSMU Publ., 2011. 316 p.
5. Kreknin Iu. S. [X-ray spectroscopic analysis of lubricating oil in operation]. *Gazoturbinnnye tekhnologii – Gas Turbo Technology Magazine*, 2001, no. 3, pp. 18–21. (In Russ.)
6. Glushkova T. A. *Iaderno-fizicheskii analiz v sisteme ratsional'nogo prirodopol'zovaniia: avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk* [Nuclear-physical analysis in the system of rational environmental management. Cand. eng. sci. abs. diss.]. Ekaterinburg, 1995. 203 p.