



Рентгенофлуоресцентный анализатор «РЕАН»

Рентгенофлуоресцентный анализ руды – аналога сильвинита



Производимые калийные удобрения принято делить на две группы – хлоридные и бесхлоридные. Ассортимент калийных удобрений насчитывает около десяти наименований. В настоящее время основным калийным удобрением является хлорид калия. Сырьём для получения калийных удобрений служат различные природные минералы: сильвин (KCl), сильвинит (KCl + NaCl), карналлит (KCl * MgCl₂ * 6H₂O), каинит (KCl * MgSO₄ * 3 H₂O), шенит (K₂SO₄ * MgSO₄ * 6 H₂O), нефелиновый концентрат ((KNa)₂ * Al₂O₃ * 2SiO₂), лангбейнит (K₂SO₄ * 2 MgSO₄) и другие.

Сильвинит – осадочная горная порода, относящаяся к группе соляных пород и представляющая собой плотный агрегат кристаллов сильвина, галита, карналлита и других галогенных и сульфатных минералов. Содержание отдельных компонентов в сильвините: KCl 12-60%, NaCl 22-80%, MgCl₂ до 2,5%, CaSO₄ 0,2-12%. Присутствуют примеси K₂SO₄ (0,1-4,0%), MgSO₄ (2,5-26%) и глинистых минералов (нерастворимый осадок) до 10 % и более.

Важнейшими месторождениями калийных руд являются Старобинское, Верхнекамское и Прикарпатское. Сильвинит Верхнекамского месторождения содержит в среднем 25,5 % KCl, 68,3% NaCl и 2,3 % нерастворимых глинистых веществ, сильвинит Старобинского месторождения содержит около 22,2 % KCl, 67,8% NaCl, 6,7 % нерастворимого в воде остатка и 1,4 % MgCl₂. Менее мощные месторождения Прикарпатья имеют сложный состав и включают главным образом каинитовые и лангбейнито-каинитовые породы.

Возможно определение химического состава таких руд методом рентгенофлуоресцентного анализа. Спектрометр «РЕАН» реализует этот аналитический метод и позволяет проводить высокоточный экспрессный многоэлементный количественный анализ твердых, порошкообразных и жидких проб.

Результаты измерений

Образцы для исследования: пробы аналога сильвинитовой руды;

Пробоподготовка: образцы анализировали без дополнительной обработки, а также после дополнительного измельчения, высушивания и прессования в таблетки.

Метод количественного анализа: метод линейной регрессии и метод Лукаса-Туса.



На исследование представлены четыре пробы руды (по две параллельные). Содержание нерастворимого осадка указано в табл.1. Пробы представляют собой порошки. Следует отметить, что размеры частиц увеличивают с уменьшением номера пробы. В пробах №1 частицы достигают 1 мм в диаметре, неоднородны по размеру и составу (зерна разного цвета).

Таблица 1. Содержание нерастворимого осадка в пробах

№	Содержание нерастворимого осадка, %
1	1-2
2	3-4
3	6-7
4	9-10

Провели полный качественный анализ руды на примере образца 4-1. Основными элементами являются калий, натрий и хлор. Также присутствуют натрий, алюминий, кремний, сера, кальций, титан, марганец, железо, никель, медь, бром и стронций (рис.1).

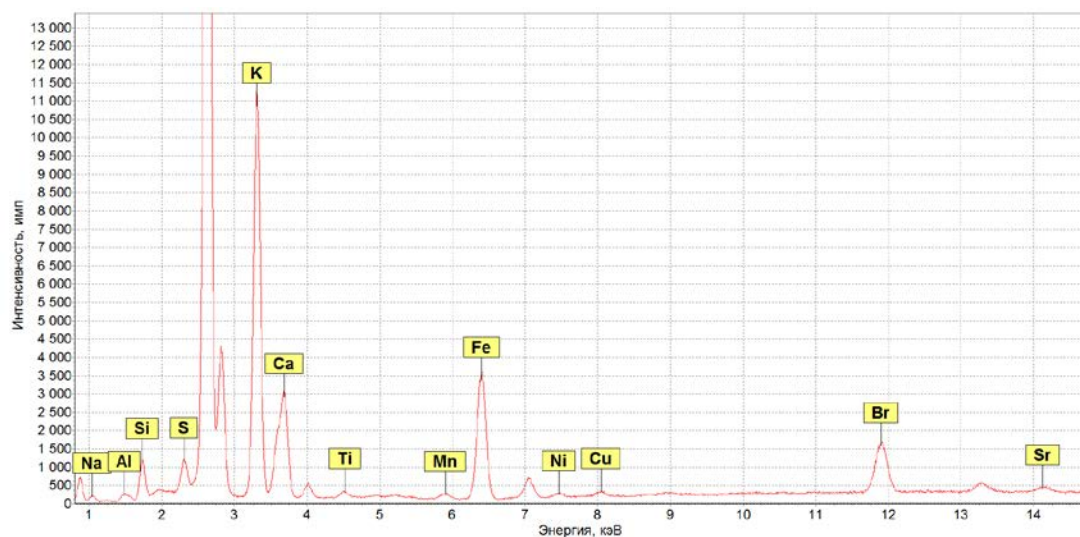


Рис.1 Спектр образца 4-1.

Образцы №4 близки по составу между собой и практически равномерны в отличие от образцов №1. Для проведения количественного анализа необходимо гомогенизировать и измельчать образцы. После измельчения спектры проб одного образца идентичны. Прессование измельченных порошков в таблетки не влияет значимо на спектр, поэтому далее проводили измерения порошков.



Для количественного определения хлорида калия и натрия изготовили модельные образцы – смеси хлорида калия и натрия в разных соотношениях (NaCl 0-100%, KCl 10-100%) перемешивали и прессовали в таблетки. Концентрации рассчитывали методом Лукаса-Туса. Градуировочные графики калия, натрия представлены на рис. 3, 4. Результаты измерения неизвестных образцов - в табл.2.

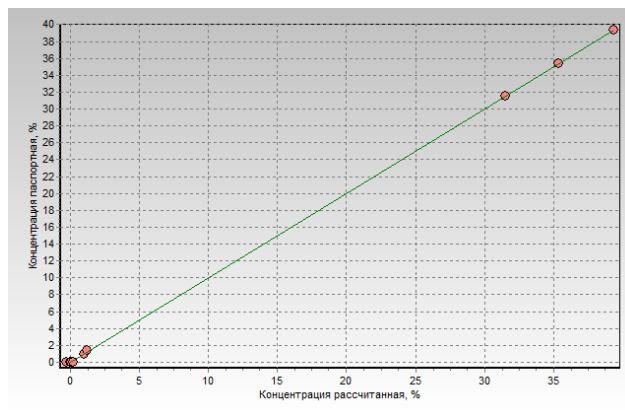
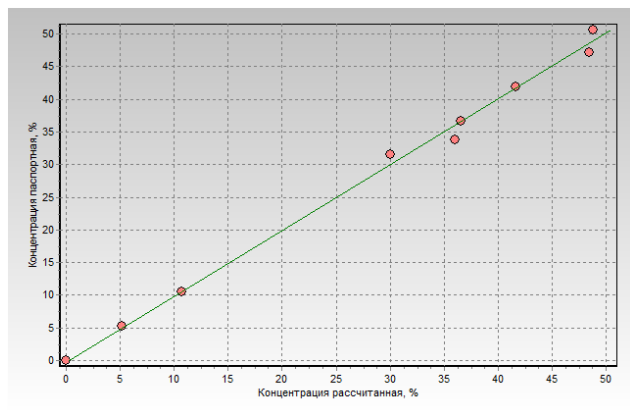


Рис. 3. Зависимость паспортных значений концентраций калия от рассчитанных для стандартных образцов.

Рис. 4. Зависимость паспортных значений концентраций натрия от рассчитанных для стандартных образцов.

Таблица 2. Результаты измерения калия, натрия и хлора в аналогах сильвинитовой руды.

№ образца	K	Na	Cl
1	6.3	28.9	64.3
2	9.2	22.4	56.4
3	7	18.7	47.3
4	6.1	21	48.2

Для проведения количественного анализа приготовили стандартные образцы, путем добавления к пробе 1-1 определенного известного количества оксидов алюминия, кремния, кальция и железа (Fe_2O_3). Для учета содержания указанных элементов в пробе 1-1 ее использовали в качестве фона. Содержание указанных элементов определяли методами Лукаса-Туса и линейной регрессии. Градуировочные графики показаны на рис. 8-11 (линейная регрессия) и рис. 12-15 (Лукас-Тус). Результаты измерений представлены в табл. 3. Следует учесть, что в результатах содержится систематическая ошибка, равная содержанию элементов в пробе №1.

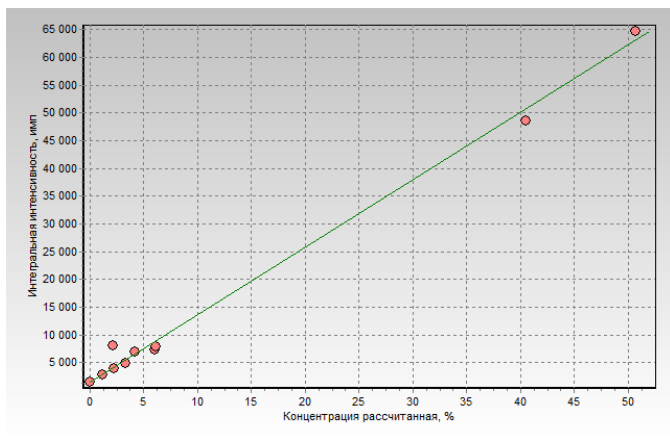


Рис. 5 Градуировочный график алюминия. Метод линейной регрессии.

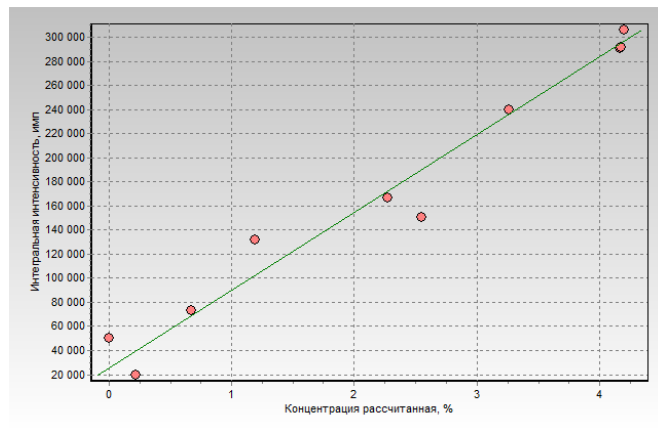


Рис. 6. Градуировочный график кальция. Метод линейной регрессии.

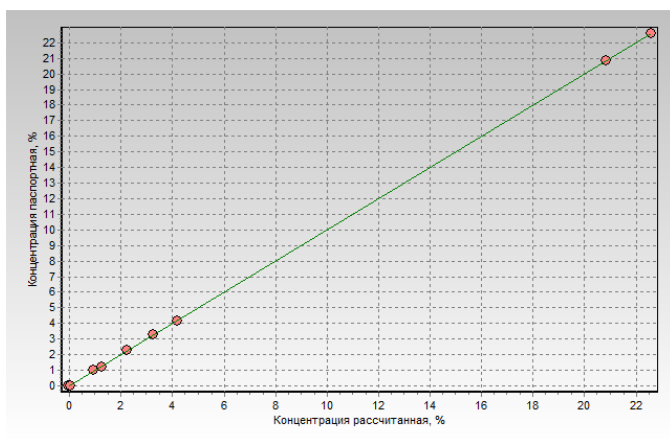


Рис. 15 Зависимость заданных значений концентраций железа от рассчитанных методом Лукаса-Туса.

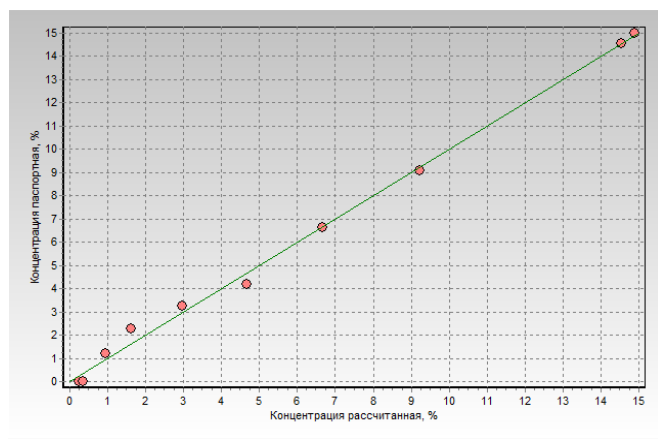


Рис. 8. Зависимость заданных значений концентраций кремния от рассчитанных методом Лукаса-Туса.

Таблица. 3 Результаты количественного анализа проб сильвинитовой руды*.

№ пробы		Al	Si	Ca	Fe	Сумма элементов
2	РЕАН	0	1,02	0,38	0,11	1,51
	Хим. анализ	0.35	1.53	0	0.14	2,01
3	РЕАН	0,79	7,38	0,61	0,65	9,34
	Хим. анализ	1.18	6.15	1.56	0.45	9,34
4	РЕАН	0,86	8,9	0,55	0,79	11,1
	Хим. анализ	1.98	8.13	2.04	0.63	12,78

*Результаты количественного анализа на спектрометре РЕАН приведены с систематической ошибкой, равной содержанию элементов в первой пробе



Выводы.

Определен качественный состав руд – аналогов сильвинита. Для количественного анализа необходимо измельчать и усреднять пробы. Измерено содержание основных элементов в руде (натрия, калия и хлора), а также нерастворимого осадка (алюминия, кремний, кальций и железо).

Результаты измерений показывают, что спектрометр «РЕАН» эффективен для качественного анализа хлоридных горных пород, для определения основных компонентов и примесей в них.

УСЛОВИЯ АНАЛИЗА

- напряжение: 20 кВ
- ток: 500 мкА
- трубка: Rh анод
- атмосфера: гелий
- время измерения: 300 сек
- мертвое время: 0%