

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

на правах рукописи



ШАРАНОВ ПАВЕЛ ЮРЬЕВИЧ

**РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ С ПОЛНЫМ
ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУСПЕНЗИЙ**

02.00.02 — аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва, 2019

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель:

Алов Николай Викторович

кандидат физико-математических наук,
доцент

Официальные оппоненты:

Ревенко Анатолий Григорьевич

доктор технических наук, главный научный
сотрудник ЦКП «Геодинамика и
геохронология» ИЗК СО РАН
ФГБУН Институт земной коры СО РАН

Ферапонтов Николай Борисович

доктор химических наук, ведущий научный
сотрудник кафедры физической химии
химического факультета
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»

Груздева Александра Николаевна

кандидат химических наук, старший
научный сотрудник лаборатории
сорбционных методов ФГБУН Ордена
Ленина и Ордена Октябрьской Революции
Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН)

Защита состоится 30 октября 2019 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета МГУ.02.05 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, аудитория 446.

E-mail: dissovet02.00.02@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/229516191/>

Автореферат разослан 27 сентября 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Ананьева И.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

В современной аналитической химии предпочтение при исследовании твердых объектов отдается методам неразрушающего анализа, таким как инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА), рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), РФА с полным внешним отражением (РФА ПВО), микрозондовый РФА, атомно-эмиссионная спектроскопия с лазерной абляцией (ЛА), рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). Достоинствами неразрушающих методов анализа являются экспрессность, отсутствие или минимизация операций разложения пробы, что уменьшает вероятность искажения результатов определения. Однако указанные методы имеют и ряд недостатков. Так методы микро-РФА, РСМА и ЛА являются методами локального анализа, и получение аналитической информации об образце в целом с их помощью затруднительно. Метод ИНАА высокочувствителен, сложен в аппаратном исполнении. Метод РФА является в настоящий момент одним из наиболее удобных и распространенных для получения информации о валовом составе образца. Но его основным недостатком является наличие матричных эффектов для учета которых необходим набор не всегда доступных образцов сравнения для каждого типа анализируемых объектов. Эта проблема отсутствует в варианте РФА ПВО. Кроме того, РФА ПВО обладает рядом других преимуществ по сравнению с классическим РФА: количественный анализ осуществляется преимущественно по способу внутреннего стандарта; высокая чувствительность (до $10^{-7}\%$), что на 2-4 порядка лучше чем в классическом РФА; широкий динамический диапазон: возможно одновременное определение элементов от десятков процентов до предела обнаружения; возможность анализа малых проб.

Хотя метод РФА ПВО в последние годы получает все большее распространение, способы рутинного анализа твердотельных образцов разработаны недостаточно хорошо. Можно назвать два основных способа РФА ПВО таких образцов. Первый заключается в прямом нанесении образца на подложку-отражатель; при этом возможен полуколичественный анализ или количественный анализ с использованием внутренней нормировки. Способ подходит для случая, когда все элементы, составляющие образец, являются детектируемыми или существуют строгие стехиометрические соотношения между детектируемыми и недетектируемыми элементами. Другой способ

заключается в приготовлении суспензий мелко измельченного анализируемого образца, в которую вносится внутренний стандарт. В этом случае определенную сложность представляет получение агрегационно и седиментационно устойчивых суспензий. Этот способ мог бы стать намного более эффективным, если бы удалось найти новые приемы получения стабильных суспензий. Существенное значение имеет и оценка возможности метода по отношению к объектам разного типа.

Цель работы состоит в разработке подходов к количественному РФА ПВО твердотельных объектов без предварительного разложения образцов с использованием суспензий.

Задачи

1. Исследование факторов, влияющих на агрегативную устойчивость водных суспензий и на получение пятна оптимального размера на подложке-отражателе.
2. Выбор условий получения седиментационно стабильных неводных суспензий образцов с высокой плотностью.
3. Оценка факторов, влияющих на правильность результатов анализа твердых проб методом РФА ПВО, и разработка методов их учета или устранения.
4. Апробация найденных подходов при анализе кокса и медных руд методом РФА ПВО, разработка соответствующих способов анализа.

Научная новизна работы

1. Предложен способ получения устойчивой водной суспензии гидрофобного нефтяного кокса с целью получения пятна оптимального размера на подложке-отражателе.
2. Использование вязких органических дисперсионных сред — этиленгликоля и глицерина, для получения седиментационно стабильных суспензий образцов с высокой плотностью расширяет аналитические возможности метода РФА ПВО
3. Установлено, что состав дисперсионной среды влияет на выбор внутреннего стандарта, обеспечивающего правильность определения элементного состава методом РФА ПВО.
4. Установлено, что уровень фонового сигнала кремния от кварцевой подложки-отражателя, используемой методе в РФА-ПВО, зависит от массы анализируемого образца.

Практическая значимость работы

1. Разработан подход к получению стабильных водных и неводных суспензий различных твердых образцов для использования в РФА ПВО включающий выбор дисперсионной среды оптимальной вязкости по данным лазерного гранулометрического анализа частиц суспендированного вещества.
2. Разработан способ определения элементного состава и оценки зольности каменного угля, каменноугольного и нефтяного кокса методом РФА ПВО. Анализ осуществляется в водных суспензиях без предварительного разложения образца с использованием способа внутреннего стандарта.
3. Разработан способ определения элементного состава медных и медно-цинковых руд методом РФА ПВО. Анализ осуществляется в неводных суспензиях на основе этиленгликоля без предварительного разложения образца с использованием способа внутреннего стандарта.

Личный вклад автора. Автор планировал и проводил эксперименты: измерения спектров РФА ПВО образцов, оптимизацию условий измерения, приготовление суспензий и изучение их свойств, осуществлял обработку данных, обсуждение полученных результатов и подготовку материалов к публикациям. Исследования, описанные в диссертации, выполнены лично автором или в сотрудничестве с коллегами.

На защиту выносятся:

- подход к повышению седиментационной устойчивости суспензий для РФА ПВО с использованием неводных суспензий;
- способ экспрессного определения элементного состава каменного угля и кокса методом РФА ПВО;
- способ оценки зольности каменного угля и кокса по их элементному составу, определяемому методом РФА ПВО;
- прием определения кремния в каменном угле и коксе с использованием кварцевых подложек-отражателей путем учета фонового сигнала от подложки;
- способ экспрессного определения элементного состава медных и медно-цинковых руд методом РФА ПВО.

Апробация работы. Основные результаты исследований были доложены на российских и зарубежных конференциях: VIII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу (Иркутск, 2014), Third International Conference on Radiation and Applications in Various Fields of Research (Будва, Черногория, 2015), II Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием, (Краснодар, 2015), Пятая Республиканская конференция с международным участием "Аналитика РБ-2017" (Минск, Белоруссия, 2017), European Symposium on Atomic Spectrometry & Colloquium Analytische Atomspektroskopie (Берлин, Германия, 2018), Seventh International Conference on Radiation in Various Fields of Research (Херцег-Нови, Черногория, 2019).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 14 работ: 6 статей в научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, изданиях из перечня, рекомендованных Минобрнауки РФ, и 8 тезисов докладов.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объем составляет 126 страниц, в том числе 27 рисунков и 12 таблиц, список литературы включает 123 наименования.

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда (РНФ) «Развитие научных основ аналитической химии: поиск и исследование новых зависимостей между составом веществ и их физическими характеристиками в целях создания и совершенствования методов химического анализа», № проекта 14-23-00012, 2014-2018 г.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой обзорной главе проведен анализ литературных источников посвященных вопросам промышленного применения и химического анализа каменного угля, кокса и медных руд, а также существующие подходы к РФА ПВО твердотельных образцов.

Приведен обзор метода РФА ПВО: физические основы метода, его аналитические особенности, достоинства и недостатки. Рассмотрены подходы к пробоподготовке в РФА ПВО, особое внимание уделено вопросам анализа твердотельных образцов в виде суспензий. Отмечено, что на правильность определения влияет характер твердого остатка на подложке-отражателе (толщина, размер частиц). Высокая скорость оседания твердых частиц в

суспензиях также может стать причиной искажения результатов определения. При разработке методик анализа реальных объектов методом РФА ПВО этим факторам должно быть уделено особое внимание.

Далее приводятся общие сведения о коксе и процессе коксования, основных аналитических параметрах, определяющих качество каменного угля и кокса. Рассмотрены существующие способы анализа как лабораторные (гравиметрия, титриметрия, методы атомной оптической спектроскопии), так и экспрессные методы анализа (гамма-радиометрия, рентгенофлуоресцентный анализ, нейтронно-активационный анализ). Дана оценка достоинств и недостатков рассмотренных подходов.

Даны общие сведения о медных и медно-цинковых рудах, их классификации, способах обогащения руды и основных показателях, определяющих качество руды. Рассмотрены подходы к анализу руд в условиях лаборатории, в полевых условиях и в технологическом потоке, достоинства и недостатки данных подходов.

Во второй главе даны краткие характеристики образцов каменного угля, кокса и медных руд. Приводятся данные арбитражного анализа угольных материалов и руд, сопоставление с которыми осуществляется в последующих главах работы.

Арбитражный анализ проводили на ИСП АЭС спектрометре Agilent ICP-OES 720 ES. РФА ПВО измерения проводили на спектрометре S2 PICOFOX (Bruker Nano GmbH, Германия), управляемого с IBM совместимого персонального компьютера из программного пакета Spectra версии 7 (Bruker Nano GmbH, Германия). Образцы измеряли в виде суспензий в различных средах, а также в исходном виде на подложках из кварца и акрила. Измельчение анализируемых материалов осуществляли в планетарной мельнице Pulverisette 7 Premium (Fritsch, Германия) с шарами и чашами из агата и диоксида циркония (Fritsch, Германия).

Третья глава работы посвящена исследованию способов повышения седиментационной устойчивости суспензий. Скорость седиментации U описывается законом Стокса:

$$U = \frac{2gr^2(\rho_s - \rho_m)}{9\eta}, \quad (1)$$

где g — ускорение свободного падения, r — радиус сферической частицы, $\rho_s - \rho_m$ — разность плотностей частицы и жидкости, η — динамическая вязкость жидкости.

Исследована устойчивость суспензий, каменноугольного кокса в воде. В качестве образца для исследования выбран образец К-7, так как он, обладая наибольшим процентом зольности, имеет наибольшую плотность, а значит, его суспензии в большей степени будут подвержены седиментации. Готовую суспензию образца перемешивали на лабораторном шейкере и оставляли в покое для оседания взвешенных частиц на время от 10 с до 5 мин. Через заданное время отбирали 3 мкл суспензии с глубины 5-7 мм, переносили ее на подложку-отражатель, измеряли спектр РФА ПВО и определяли концентрации элементов по способу внутреннего стандарта (рис. 1). Установлено, что суспензия остается устойчивой в течение 30 с после перемешивания, что достаточно для отбора капли и переноса ее на подложку-отражатель.

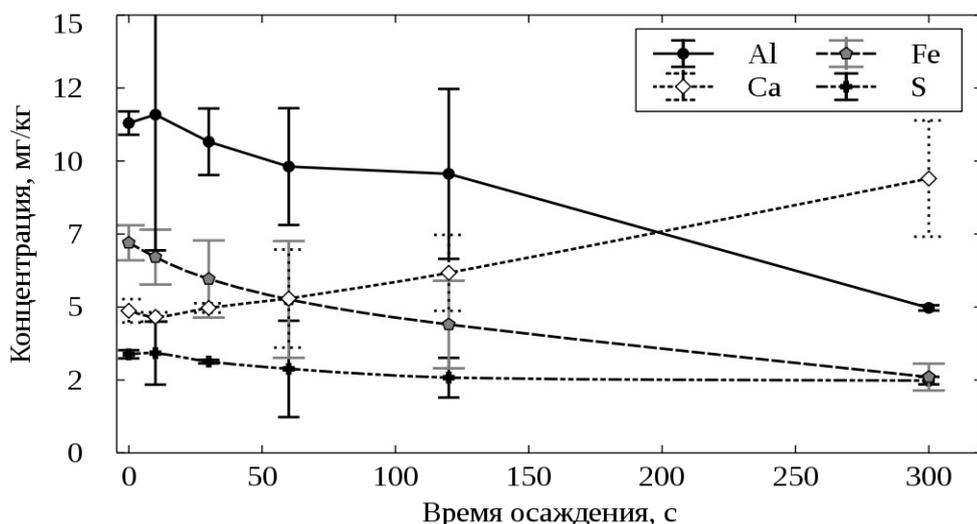


Рис. 1. Седиментационные зависимости для водной суспензии каменноугольного кокса

Подробно исследован процесс суспендирования нефтяного кокса. В отличие от образцов каменного угля и каменноугольного кокса, нефтяной кокс обладает ярко выраженными гидрофобными свойствами. В соответствии с рекомендациями литературных источников, было решено использовать ПАВ Triton-X 100 для повышения смачиваемости частиц нефтяного кокса. Однако в ходе работы нами было обнаружено, что побочным эффектом является интенсивное растекание капли (до 5-6 мм в диаметре) по поверхности прободержателя. Это приводит к повышенной неоднородности в распределении твердой (образец) и жидкой (внутренний стандарт) фаз на поверхности. Также снижается количество анализируемого материала в зоне фокуса рентгеновской трубки, ухудшая чувствительность метода. Был проведен поиск оптимальной

концентрации Triton-X 100 на основании визуальной оценки размера пятен после высыхания суспензий на прободержателе (рис. 2). Установлено, что наиболее удовлетворительные результаты дает последовательное добавление 100 мкл 0,1%-го раствора ПАВ к сухой навеске, взбалтывание до образования однородной смеси, а затем ее разбавление 900 мкл дистиллированной воды. Концентрация Triton-X 100 в конечном растворе равна 0,01%. Диаметр капли при нанесении ее на поверхность подложки-отражателя в этом случае не превышает 3–4 мм (рис. 2, в).

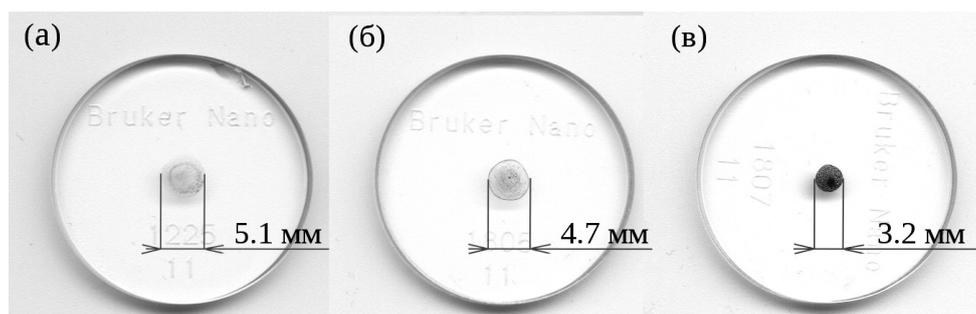


Рис. 2 Примеры пятен сухого твердого образца нефтяного кокса при концентрации Triton-X 100: (а) 1%, (б) 0,1%, (в) 0,01%.

Устойчивость водных суспензий угольных материалов достаточна для проведения их анализа, однако в случае образцов более высокой плотности седиментация может происходить быстрее, чем возможно отобрать каплю раствора для переноса ее на прободержатель.

Из уравнения закона Стокса следует, что скорость седиментации прямо пропорциональна разности в плотности частиц образца и дисперсионной среды. Плотность кокса и каменного угля находится в диапазоне 1,2-1,4 г/см³ и разность плотностей невелика. В случае же образцов руд, где плотность может достигать 4-5 г/см³, скорость седиментации окажется в 10-12 раз выше, и представительный отбор суспензии для анализа становится практически невозможным.

Добавление ПАВ к суспензиям способно повысить агрегативную устойчивость суспензий, но практически не влияет на седиментационную устойчивость. Если размер частиц превышает 1000 нм, термодинамически стабильная суспензия не может быть получена. Поэтому было решено перейти от суспензий в водной среде к суспензиям в вязких жидкостях, чтобы уменьшить скорость седиментации. При этом к веществу дисперсионной среды предъявляются требования: оно не должно содержать детектируемых элементов и должно по возможности испаряться без остатка, так как наличие органического остатка негативно влияет на уровень фонового сигнала в

спектре. В качестве таких веществ предложено использовать этиленгликоль и глицерин, которые имеют значения динамической вязкости 16,1 мПа·с и 1490 мПа·с соответственно, тогда как динамическая вязкость воды 0,98 мПа·с. Устойчивость суспензий в этиленгликоле и глицерине были изучены на примере образца каменноугольного кокса (образец К-7). Седиментационные зависимости для относительных концентраций приведены на рисунке 3.

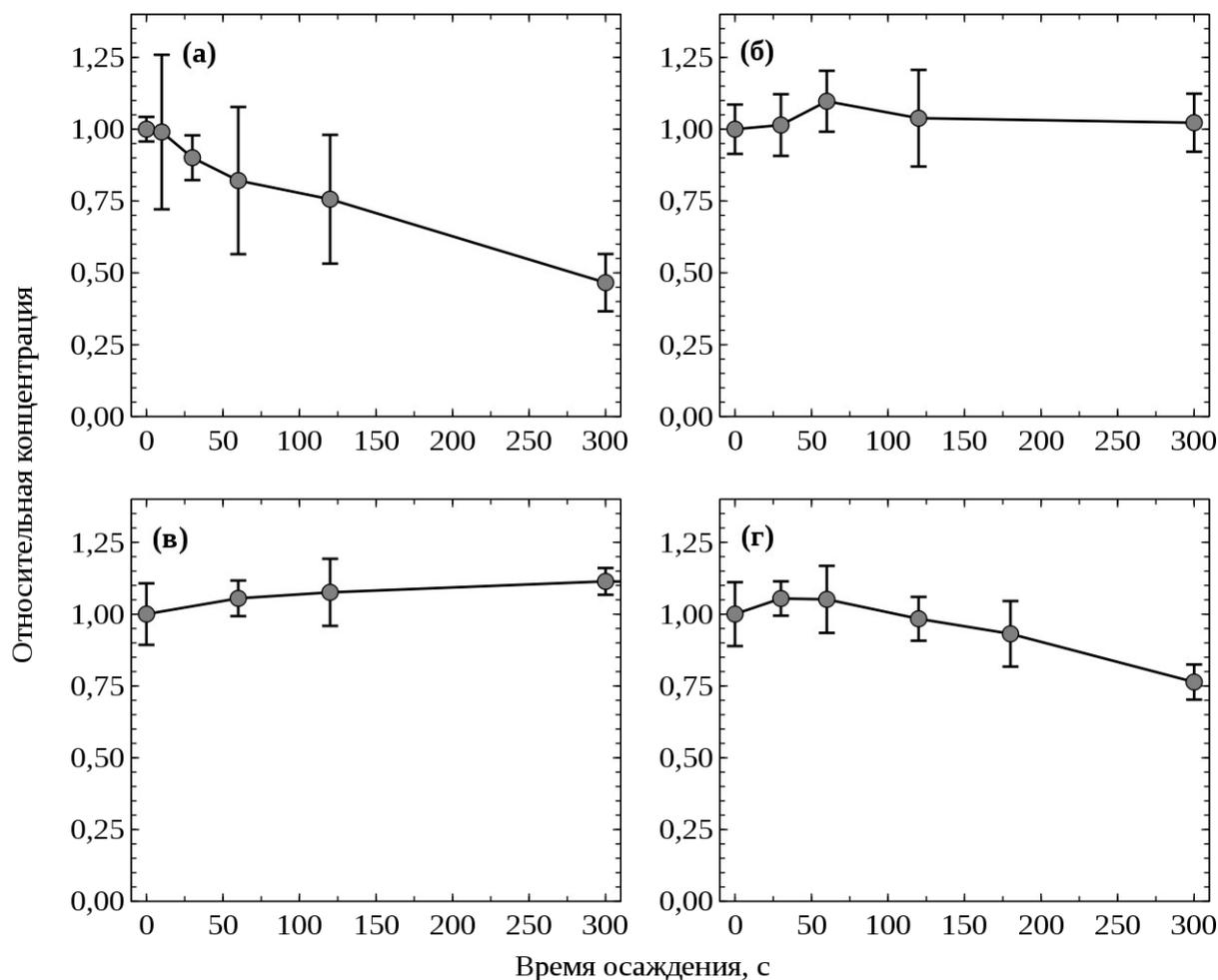


Рис. 3 Седиментационные зависимости для образца каменноугольного кокса (а) в воде, (б) в этиленгликоле, (в) в глицерине, (г) медно-цинковой руды в этиленгликоле.

Суспензии в этиленгликоле (рис. 3, б) и глицерине (рис. 3, в) демонстрируют высокую седиментационную устойчивость по сравнению с водной суспензией (рис. 3, а). Даже в течение 5 мин концентрации элементов не изменяются значительно. Для целей анализа такое время избыточно, однако вязкие среды совершенно незаменимы при приготовлении суспензий более плотных образцов, например, руд.

Установлено также, что использование суспензий в этиленгликоле или глицерине позволяет повысить повторяемость результатов анализа. Относительное стандартное отклонение параллельных измерений составляет

~5–10% в случае неводных суспензий и 10–20% в случае водных. В суспензиях в глицерине повторяемость результатов измерений хотя и выше, чем в суспензиях этиленгликоля, но работа с глицерином затруднена вследствие его высокой вязкости: перемешивание суспензии до однородного состояния представляет сложность. Для анализа образцов руд использовали суспензии в этиленгликоле.

В четвертой главе представлены исследования, посвященные разработке методики количественного элементного анализа и определения зольности каменного угля и кокса.

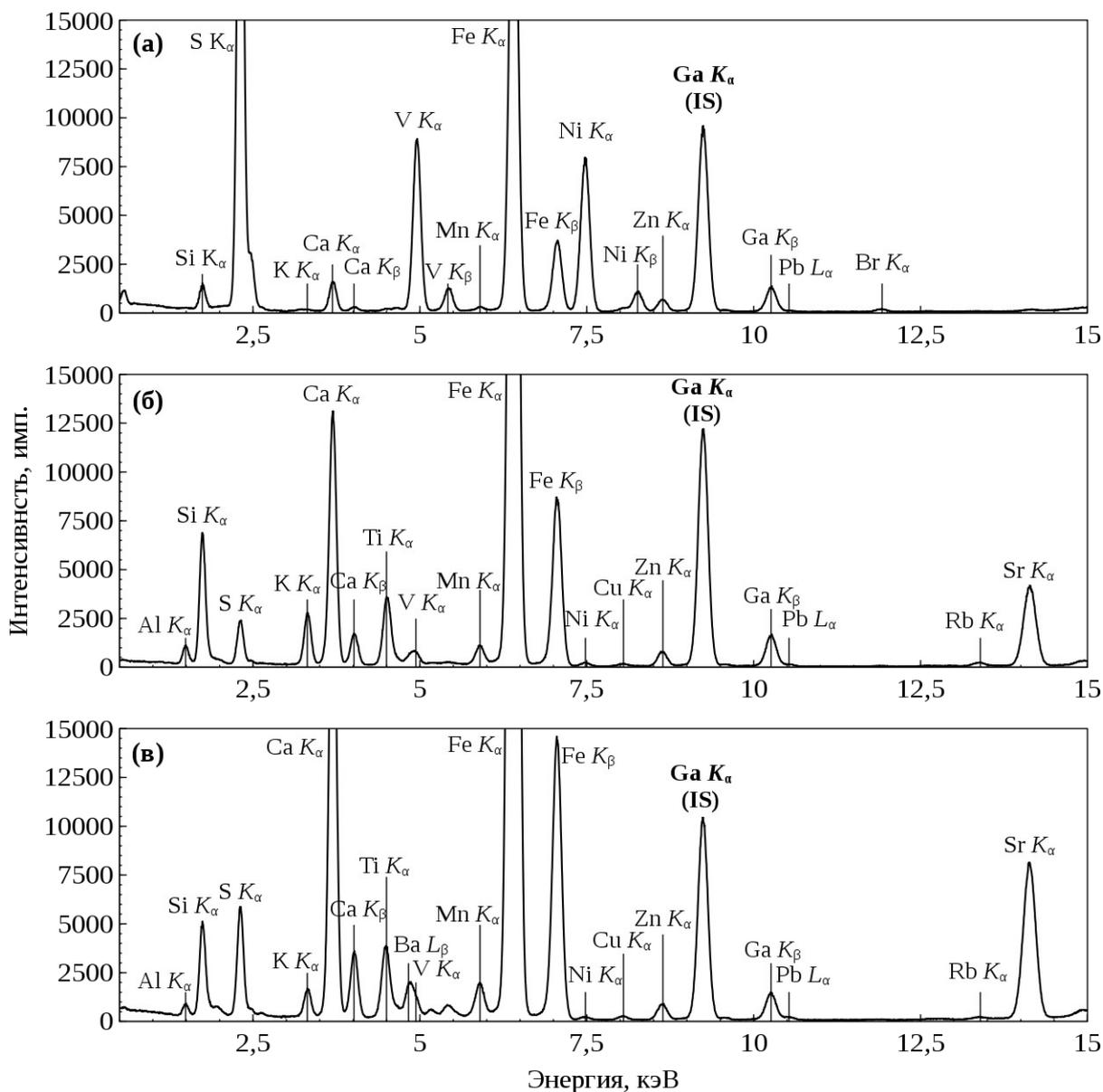


Рис. 4. Примеры спектров (а) нефтяного кокса, (б) каменноугольного кокса, (в) каменного угля

В качестве объектов анализа использовали каменный уголь, каменноугольный кокс, нефтяной кокс, которые применяют в производстве чугуна на ОАО “Магнитогорский металлургический комбинат”. Исходные образцы смешаны в различных соотношениях для моделирования угольных материалов в широком диапазоне составов и свойств. Образцы имеют названия и номера от К-1 до К-9.

На основании анализа литературных источников было решено подготавливать образец к анализу путем приготовления суспензии, так как образцы имеют сравнительно небольшую плотность и легко могут быть измельчены до частиц микронных размеров. Процесс размолла кокса исследован на примере образца К-7 (95% каменноугольного кокса, 5% каменного угля) при измельчении в агатовой ступке и планетарной мельнице Pulverisette 7 (Fritsch, Германия) в разных условиях. Распределение частиц в помолке определяли при помощи лазерного анализатора размеров частиц Analysette 22 (Fritsch, Германия). Установлено, что образец достаточно легко измельчается до частиц с максимальным размером 50 мкм (13 мкм среднеобъемное) даже в агатовой ступке. В дальнейшем для ускорения анализа использовали размол в планетарной мельнице в течение 25 минут на скорости 750 об/мин в агатовой чаше с агатовыми размольными шарами. В этих условиях максимальный размер частиц 40 мкм, средний — 9 мкм. Дальнейшее увеличение времени размолла было признано нецелесообразным, так как увеличение времени этой процедуры отрицательно сказывается на экспрессности анализа.

Измерение рентгеновских спектров образцов выполняли на спектрометре РФА ПВО S2 PICOFOX (Bruker Nano, Германия). В результате изучения обзорного рентгеновского спектра образцов в качестве внутреннего стандарта был выбран галлий, так как он имеет наименьшее число спектральных наложений с характеристическими линиями элементов в составе кокса (рисунок 4). Оценено время накопления спектра, достаточное для получения спектра с нужной статистической значимостью. Оно составило 650 с.

Анализ литературных источников показал, что метод РФА ПВО чувствителен к толщине и морфологии образца, поэтому провели поиск оптимальной массы навески образца, которая должна быть использована для приготовления суспензии. Для этого исследована зависимость относительного стандартного отклонения определения основных золообразующих элементов (Al, Si, S, K, Ca, Fe) от массы твердого вещества, в одном миллилитре суспензии. Расчет относительного стандартного отклонения осуществляли по результатам 4-х параллельных измерений. Установлено, что оптимальной

является масса навески 8-10 мг. По-видимому, в оптимальных условиях образуется наиболее однородный слой на поверхности прободержателя. При увеличении массы навески могут возникать искажения в результате самопоглощения характеристического излучения в толстом слое образца, а также нарушаться условия полного внешнего отражения. При уменьшении, предположительно, возникает менее однородный слой твердого остатка в результате слипания частиц в отдельные островки и искажается форма пятна твердого остатка.

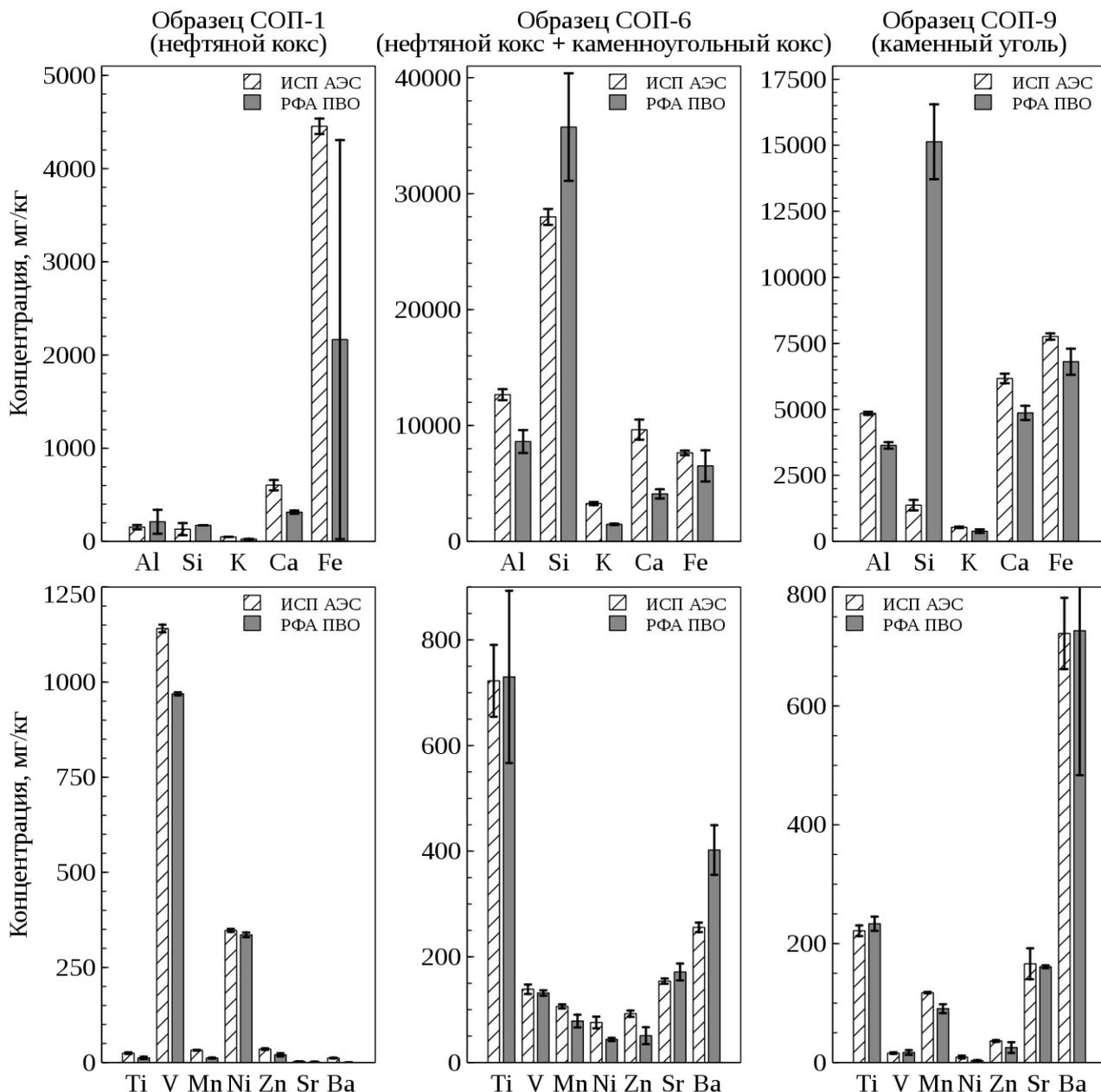


Рис. 5 Сравнение результатов определения элементного состава нефтяного, каменноугольного кокса и каменного угля методами РФА ПВО и ИСП АЭС

В качестве метода контроля правильности определения элементного состава с помощью РФА ПВО выбрана атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Сравнение осуществляли по трем образцам зол кокса различного типа под наименованиями К-1 (100% нефтяной кокс), К-6 (13% нефтяного кокса + 87% каменноугольного кокса) и К-9 (100% каменноугольный кокс). Для определения зольности использовали метод гравиметрии. Результаты арбитражных анализов представлены на рис. 5 и 6.

Обзорный анализ образца кокса, показал, что зола каменноугольного кокса и каменного угля содержит значительное количество кремния. Так как кварцевые отражатели дают интенсивный сигнал кремния, надежное определение данного элемента в образце затруднено. Поэтому было принято решение использовать акриловые прободержатели. Однако было установлено, что в этом случае наблюдается значительное расхождение результатов измерения между методами РФА ПВО и ИСП-АЭС в области легких элементов. Предположительно, это связано с высоким уровнем фонового сигнала в области низких энергий. Использование кварцевых прободержателей позволяет снизить это влияние, но создает препятствие определению кремния.

Выдвинуто предположение о возможности разделения сигнала кремния на собственный сигнал подложки и сигнал образца. Нефтяной кокс содержит малое количество кремния, которое не детектируется РФА ПВО на подложке из акрила, его использовали в качестве холостого образца. Исследована зависимость интенсивности линии кремния от массы нефтяного кокса, нанесенного на подложку. Установлено, что интенсивность линии кремния с ростом массы образца возрастает значительно. Выдвинуто предположение, что эта линия обусловлена излучением кремния от кварцевой подложки, а рост ее интенсивности обусловлен дополнительным возбуждением атомов кремния характеристическим излучением образца. Так как матричный состав образцов угля и кокса схож, зависимость интенсивности сигнала кремния от массы образца на подложке использовали для коррекции сигнала кремния других имеющихся образцов по уравнению (1):

$$N_{corr} = (k \cdot m + b) \cdot t, \quad (2)$$

где N_{corr} — величина коррекции сигнала кремния, имп; m — масса образца на подложке, мкг; t — время регистрации спектра, с; k , b — эмпирически рассчитанные коэффициенты, равные $1.1 \text{ имп} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{мкг}^{-1}$ и $70 \text{ имп} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно.

Для расчета зольности образцов угольных материалов концентрации золообразующих элементов пересчитывали на соответствующие оксиды. В случае элементов с переменной степенью окисления пересчет вели на оксиды, стабильные в условиях озоления образца при гравиметрическом определении зольности. Галогены учитывали как замещающие кислород в соответствии с балансом зарядов. Сравнение результатов определения зольности методами РФА ПВО и гравиметрии приведено на рис. 6. Показано, что погрешность определения зольности удовлетворяет критериям, предъявляемым ГОСТ 11022-95 «Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности».

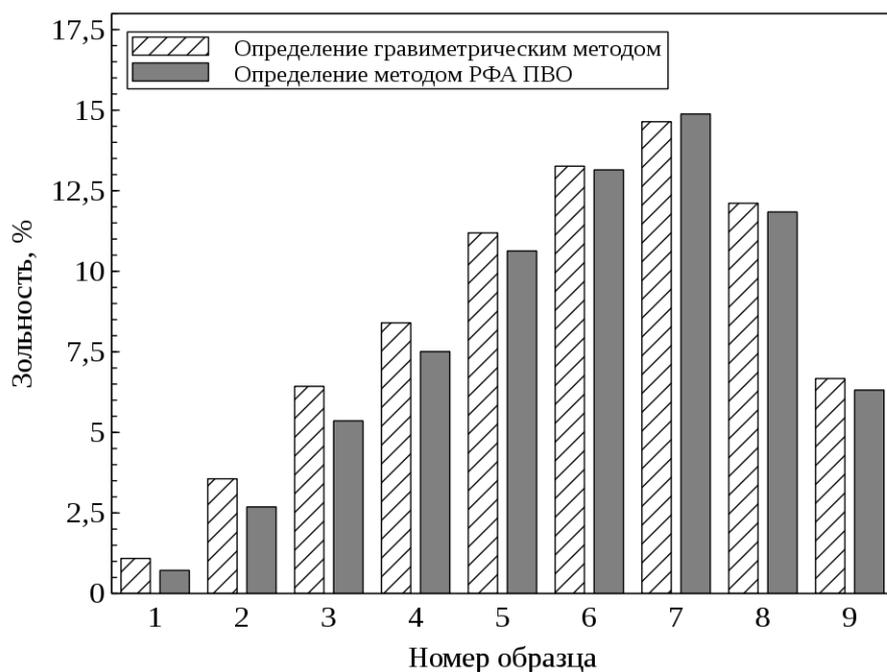


Рис. 6 Сравнение результатов определения зольности методами гравиметрии и РФА ПВО.

В пятой главе изложены результаты исследований по разработке методики определения элементного состава медных и медно-цинковых руд методом РФА ПВО. Анализировали образцы медно-цинковых руд Учалинского (Южный Урал, республика Башкортостан) и медных руд Гайского (Южный Урал, Оренбургская область) месторождений. В первом случае руду добывают в открытом карьере, а во втором — в шахте. Как показано в дальнейшем, руды Учалинского месторождения относятся к вкрапленным рудам медноколчеданного типа, Гайского — к кварцево-сульфидному типу.

Образцы руд измельчали вручную в железной ступке, затем в планетарной шаровой мельнице. С помощью лазерного анализатора показано, что максимальный размер частиц после измельчения составляет 20 мкм. Обнаружено, что распределение имеет бимодальный характер. На дифференциальных кривых (рис 7) наблюдаются два пика, соответствующих

размерам частиц 10–20 и 1–5 мкм, их соотношение отличается для руд с различной матрицей. В рудах с основой из сульфида железа преобладает пик 1–5 мкм, с основой из диоксида кремния — 10–20 мкм. Мы предполагаем, что это связано с различной твердостью матричных компонентов.

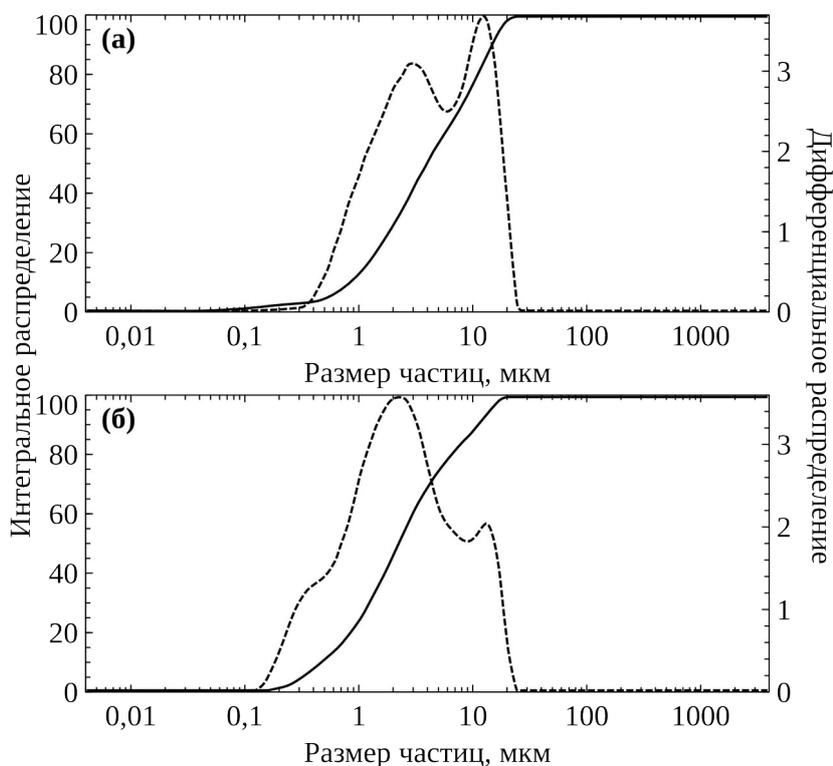


Рис. 7 Распределение частиц по размеру в образце руды (а) Гайского, (б) Учалинского месторождений.

Сплошная линия: интегральное распределение, пунктирная линия: дифференциальное распределение *

* Измерения гранулометрического состава выполнены инженером Е.Б. Кукиным

Схема подготовки измельченного образца руды к РФА ПВО отличается тем, что масса навески образца существенно ниже (до 5–7 мг), чем в случае угольных материалов, так как доля определяемых элементов в руде гораздо больше. Перенос большого количества анализируемого вещества на подложку-отражатель приводит к появлению искажений в спектре, обусловленных возникновением двойных пиков.

Был проведен поиск подходящего элемента для использования в качестве внутреннего стандарта. От использования галлия пришлось отказаться, так как при нагревании подложки с пробой и внутренним стандартом происходит потеря галлия, что искажает результаты. Применяемый во многих исследованиях селен имеет характеристическую линию Se K β (12,49 кэВ), перекрывающуюся с аналитической линией Pb L β (12,61 кэВ), которая важна для определения свинца, так как его L α -линия не разрешается с L α -линией мышьяка (10,55 и 10,54 кэВ соответственно). Хорошим кандидатом на использование в качестве внутреннего стандарта является никель, так как его характеристическая линия Ni K α близка к линиям элементов, имеющих

наибольших наибольшее значение: Cu K α и Zn K α , что способствует повышению правильности определения этих элементов (рис. 8). Анализ образцов методом ИСП-АЭС показал, что никель содержится в них на уровне 10-60 мг/кг. Концентрация никеля при добавлении внутреннего стандарта повышается в 50-200 раз, таким образом, никель, содержащийся в образце, не влияет существенным образом на результаты определения.

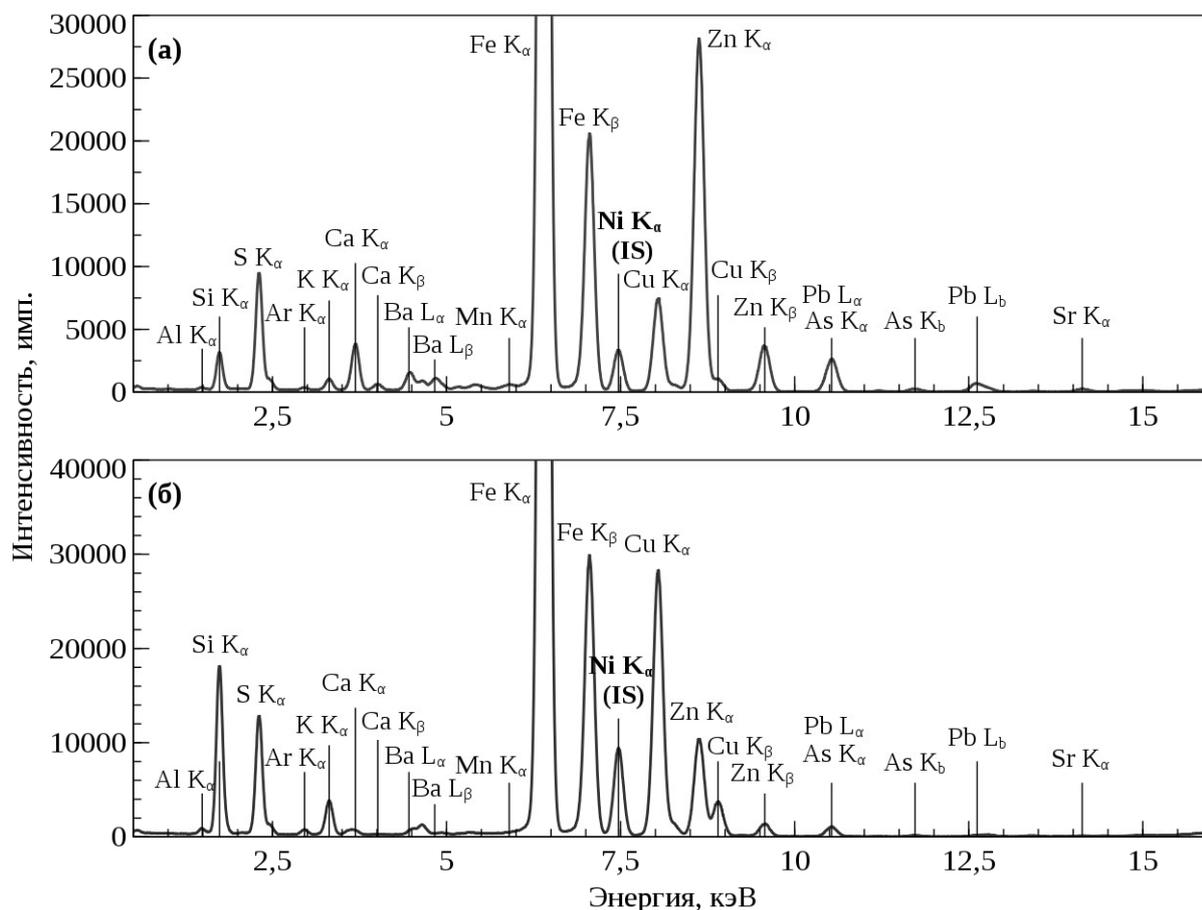


Рис. 8. Примеры спектров руд (а) Учалинского месторождения, (б) Гайского месторождения

Медные руды имеют плотность в 2-3 раза выше чем кокс и каменный уголь. Очевидно, что при прочих равных условиях скорость седиментации частиц медной руды окажется в несколько раз выше скорости седиментации частиц кокса. Поэтому сразу перешли к изучению седиментации частиц медной руды в среде с высокой вязкостью. Седиментационная зависимость представлена на рис. 3, г. Видно, что в течение 2 мин после гомогенизации концентрации основных компонентов меняются незначительно, это изменение укладывается в погрешность определения концентрации. Таким образом, устойчивость суспензий руд в этиленгликоле, достаточна для использования в РФА ПВО.

Примеры спектров образцов медно-цинковых и медных руд изображены на рис. 8. Образцы содержат также Al, Si, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, As, Rb, Sr, Ba, Pb.

Относительное стандартное отклонение результатов определения большинства элементов не превышает 10%. Руды Учалинского месторождения подвержены малым колебаниям матричного состава: так содержание железа в семи имеющихся образцах варьируется всего лишь в пределах 20-25%, а серы — 12-20%. Такие руды относятся к медноколчеданному вкрапленному типу (матрица образована пиритом, содержание серы менее 35%). Качество варьируется от бедных (<1% меди) до весьма богатых (>3% меди), при этом содержание цинка стабильно высокое (1,7-3%), что однозначно характеризует руды как медноцинковые (>1% цинка). Образцы руд Гайского месторождения имеют большую вариативность матричного состава: среди исследованных образцов встречаются руды, матрица которых образована диоксидом кремния, наряду с которыми встречаются образцы с весьма высоким содержанием серы (35%) и железа (около 40%). Такая вариативность состава позволяет отнести месторождение к кварцево-сульфидному жильному типу. В литературе Гайское месторождение принято относить к медноколчеданному типу, однако в настоящее время основная часть месторождения выбрана, а оставшаяся порода, очевидно, имеет отличный от основного месторождения тип. По качеству руды Гайского месторождения в основном представлены рядовыми (1-2% меди), отдельные образцы варьируется от богатых (2-3% меди) до весьма бедных (<0,7% меди). Добыча и обогащение последних не является рентабельным, и оперативная идентификация забоев и горизонтов, содержащих такие руды является важной задачей. Содержание цинка в рудах Гайского месторождения также стабильно ниже чем в рудах Учалинского. В большинстве образцов оно находится в диапазоне 0,1-0,6% и лишь в отдельных достигает 1,5%. Поэтому руды Гайского месторождения корректно отнести к медным рудам.

Результаты определения элементного состава сопоставлены с данными ИСП-АЭС (рис. 9). Для важнейших элементов, определяющих показатели качества и тип руды (Fe, Cu, Zn), результаты, полученные обоими методами, хорошо совпадают. Хорошее соответствие наблюдается для концентраций элементов K, Ca, As, несколько худшее для Sr, Mn, Pb. Предположительно, расхождения могут быть вызваны спектральными наложениями в РФА ПВО (Sr, Mn, Pb), или же погрешности могут быть внесены на этапе разложения образца для анализа методом ИСП-АЭС, например, за счет неполного перевода части элементов в раствор (Sr, Ba, Pb в присутствии серной кислоты). По причине использования серной кислоты в процессе вскрытия также невозможно определить содержание серы методом ИСП-АЭС, хотя этот элемент является важнейшим для классификации руд.

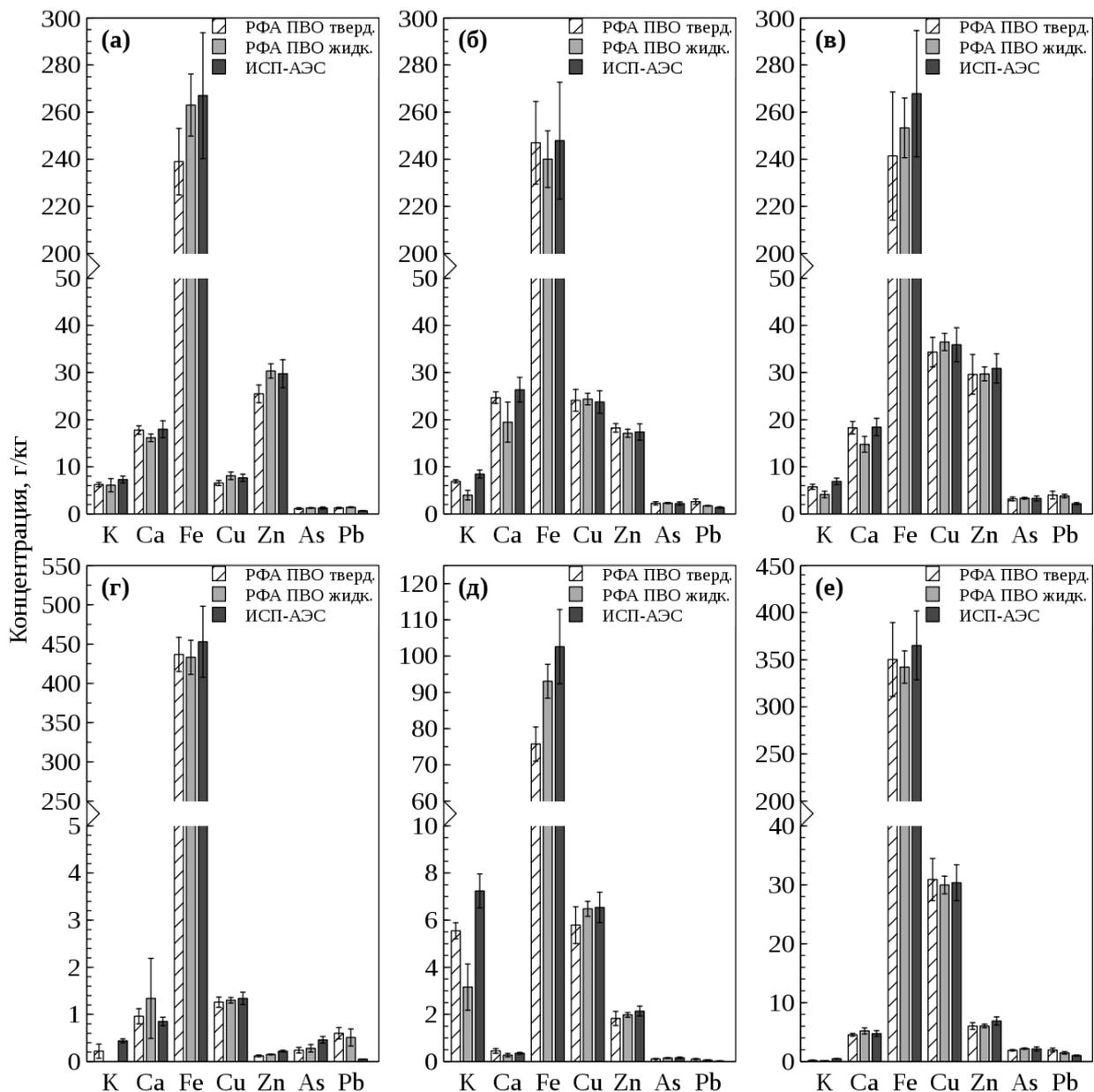


Рис. 9. Сравнение результатов определения элементного состава руд методами РФА ПВО в виде суспензий (РФА ПВО тверд.), в виде растворов после разложения (РФА ПВО жидк.) и ИСП-АЭС. (а), (б), (в): образцы Учалинского месторождения, (г), (д), (е): образцы Гайского месторождения *

* Измерения методом ИСП-АЭС выполнены к.х.н. Д.С. Волковым

Выводы

1. Предложен способ получения седиментационно устойчивых суспензий для РФА ПВО, заключающийся в использовании вязких жидкостей (этиленгликоля и глицерина) в качестве дисперсионной среды. Показано, что суспензии образцов с высокой плотностью (4-5 г/см³) в этих

жидкостях устойчивы в течение нескольких минут, что достаточно для отбора и переноса образца на подложку-отражатель. При этом возможен анализ твердых образцов с достаточно крупными частицами (единицы микрометров), что обеспечивается в условиях сухого помола.

2. Предложен способ анализа медных и медно-цинковых руд в виде суспензий в вязких неводных средах. Установлено, что оптимальной средой является этиленгликоль, а масса навески не должна превышать 5-6 мг из-за наложения импульсов (pile-up эффект) и проявления матричных эффектов. Обнаружено, что использование галлия и селена в качестве внутреннего стандарта в неводных суспензиях существенно искажает результаты анализа, вместо них использован никель.
3. Предложен способ анализа углеродсодержащих топливных материалов (каменного угля, каменноугольного и нефтяного кокса) методом РФА ПВО в виде устойчивых водных суспензий с добавлением ПАВ. Установлено, что агрегационно устойчивые водные суспензии нефтяного кокса могут быть получены в широком диапазоне концентраций ПАВ Triton-X 100, однако концентрации свыше 0,01% приводят к растеканию капли суспензии по подложке. Суспендирование предложено проводить в два этапа: приготовление суспензии в 0,1% растворе и разбавление в 10 раз.
4. Показана возможность определения кремния в каменноугольном коксе и каменном угле на кварцевой подложке-отражателе методом РФА ПВО. Установлено, что рассеянное пробой излучение вносит вклад в возбуждение характеристического излучения от кремния в составе подложки, которое может быть скорректировано по холостому образцу сходной матрицы, не содержащему кремний.
5. Показана возможность оценки зольности углеродсодержащих твердых топливных материалов по данным элементного анализа методом РФА ПВО. Оценка осуществляется путем пересчета концентраций элементов в массы соответствующих оксидов; кремний, вносящий существенный вклад в зольность, определяется с учетом корректировки интенсивности аналитической линии Si K α на величину интенсивности флуоресценции подложки при заданной массе образца. Показано, что рассчитанное значение зольности согласуется с данными гравиметрического анализа для образцов каменного угля и каменноугольного кокса при зольности 6-15%.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень Минобрнауки РФ, а также индексируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science, Scopus.

1. Алов Н. В., **Шаранов П. Ю.** Новые способы пробоподготовки угольных материалов для рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*. 2015. Т. 56, № 2. С. 59–64. IF: 0,735
2. Алов Н. В., **Шаранов П. Ю.** Совместное определение элементного состава и зольности угольных материалов методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением // *Журнал аналитической химии*. 2015. Т. 70, № 12. С. 1288–1296. IF: 0,894
3. **Шаранов П. Ю.**, Алов Н. В., Золотов Ю. А. Неводные суспензии в твердотельном рентгенофлуоресцентном анализе с полным внешним отражением // *Доклады Академии наук. Химия*. 2016. Т. 467, № 3. С. 308–310. IF: 1,058
4. Alov N. V., **Sharanov P. Y.** Elemental analysis of copper-zinc ores by total reflection x-ray fluorescence using nonaqueous suspensions // *Analytical Letters*. 2018. V. 51, N 11. P. 1789–1795. IF: 1,248
5. **Шаранов П. Ю.**, Алов Н. В. Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением твердотельных объектов металлургической промышленности // *Журнал аналитической химии*. 2018. Т. 73, № 11. С. 868–876. IF: 0,894
6. **Sharanov P. Y.**, Volkov D. S., Alov N. V. Quantification of elements in copper-zinc ores at micro- and macro-levels by total reflection x-ray fluorescence and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Analytical Methods*. 2019. N. 11. P. 3750–3756. IF: 2,378

Иные публикации

7. Алов Н. В., **Шаранов П. Ю.** Определение элементного состава кокса и каменного угля методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением // VIII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу (Иркутск, 22-26 сентября 2014 г.): Тезисы докладов. Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2014. С. 4.
8. Алов Н. В., **Шаранов П. Ю.** Оптимизация условий определения элементного состава угольных материалов методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением // VIII

- Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу (Иркутск, 22-26 сентября 2014 г.): Тезисы докладов. Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2014. С. 5.
9. *Alov N., Sharanov P.* Using totally-reflected x-ray radiation for coke and coal chemical analysis // Third International Conference on Radiation and Applications in Various Fields of Research (Budva, Montenegro, June 8-12, 2015): Book of abstracts. Serbia, Niš: RAD Association, 2015. P. 519.
 10. *Алов Н. В., Шаранов П. Ю.* Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением кокса и каменного угля // II Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием (Туапсе, 27 сентября-3 октября 2015 г.): Материалы конференции. Краснодар: Кубанский государственный университет, 2015. С. 139.
 11. *Алов Н. В., Шаранов П. Ю.* Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением медно-цинковых руд с использованием суспензий в неводных средах // Пятая Республиканская конференция по аналитической химии с международным участием Аналитика РБ-2017 (Минск, Белоруссия, 19-20 мая 2017 г.). Сборник тезисов докладов. Белоруссия, Минск: Издательский центр БГУ, 2017. С. 123.
 12. *Sharanov P. Y., Alov N. V.* Nonaqueous suspensions in sample preparation for total reflection x-ray fluorescence analysis // European Symposium on Atomic Spectrometry & Colloquium Analytische Atomspektroskopie (ESAS & CANAS 2018) (Berlin, Germany, March 20-23, 2018), Book of Abstracts. Germany, Berlin: Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), 2018. P. 111.
 13. *Sharanov P. Y., Alov N. V.* Determination of elemental composition of copper-zinc ores on micro- and macro-level by total reflection x-ray fluorescence analysis // European Symposium on Atomic Spectrometry & Colloquium Analytische Atomspektroskopie (ESAS & CANAS 2018) (Berlin, Germany, March 20-23, 2018), Book of Abstracts. Germany, Berlin: Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), 2018. P. 112.
 14. *Alov N., Sharanov P.* Total reflection x-ray fluorescence analysis of copper and copper-zinc ores from south Ural mountains // Seventh International Conference on Radiation in Various Fields of Research (Montenegro, Herceg-Novi, June 9-14, 2019): Book of abstracts. Serbia, Niš: RAD Association, 2019. P. 247.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю в.н.с. Химического факультета МГУ, к.ф.-м.н., доц. Н.В. Алову за помощь в постановке задачи исследования, планировании экспериментов и обсуждении результатов. Автор признателен доценту Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова к.т.н., А.И. Ушерову, с.н.с. Химического факультета МГУ, к.х.н. Д.С. Волкову, инж. ООО "Фритч Лабораторные приборы" Е.Б. Кукину за помощь в работе.