

ФИЗИКА АТОМНОГО ЯДРА И ЧАСТИЦ

УДК 546.791: 520.62

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПЕРЕДЕЛА УРАНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОМ СПЕКТРОМЕТРЕ СРВ-1В

А.А. Веригин, В.А. Петров

ТОО «Дальтек-У-Ка»

В настоящее время загрузка производства определяется заключёнными контрактами как на готовую продукцию, так и на сырьё. Конечным продуктом ОАО «Ульбинский металлургический завод» (УМЗ) являются окислы урана, но требования на них разные, так же как на сырьё, из которого они производятся. В связи с этим встала проблема: годами отлаженные методики анализа перестают работать либо имеют очень высокую себестоимость. В августе 1999 г. на УМЗ началась реализация контракта по производству закиси-окиси урана из «желтого кека». «Жёлтый кек» – уранил нитрат – получается при выщелачивании горной породы азотной кислотой без предварительного обогащения. В получаемом сырьё в больших количествах содержатся примеси: железа до 7 % мас., кремния до 3 %, магния до 1 % и остальных примесей до 1 %, при содержании урана до 45 %.

Ни один из имеющихся аналитических методов не мог быть применен для определения всех примесей в «желтом кеке» с такими содержаниями. Приходилось определять примеси разными методами, что сильно сказывалось на оперативности контроля производства. К тому же в процессе отладки производства возникла острая необходимость определения концентрации урана в азотнокислом растворе. Существующие методы также не могли обеспечить своевременный оперативный контроль необходимого количества проб.

В свете создавшихся проблем встала задача разработать методики определения примесей большого содержания в этом сырьё, а также определить концентрации урана в азотнокислых растворах. Наряду с этим необходимо было решать аналитическую задачу определения в порошках и растворах массового содержания элементов Gd, Er, Fe, Si, P, Al, Na, K и Ca. Диапазон концентраций и погрешности определения для некоторых из них приведены в табл. 1.

Таблица 1

Форма продукт	ЭЛЕМЕНТ									
	Гадолиний		Эрбий		Уран		Кремний		Калий	
	диапаз., содерж.	Δ, отн. %	диапаз., содерж.	Δ, отн. %	диапаз., содерж.	Δ, отн. %	диапаз., содерж.	Δ, отн. %	диапаз. содерж.	Δ, отн. %
Порошок, %	0,0008-1 1-60	30 5	0,0008-1 1-60	30 5	0,005-0,05 0,05-1 1-90	16 5 2,5	0,015-0,05 0,05-5 5-10	30 15 5	0,012-1 1-5	20 5
Растворы, г/дм ³	0,008-10 10-600	30 5	0,008-10 10-600	30 5	0,05-0,5 0,5-10 10-400	16 5 2,5	0,15-0,5 0,5-50 50-100	30 15 5	0,12-10 10-50	20 5

Одним из методов, с помощью которого можно было решить поставленные задачи, являлся рентгеноспектральный флуоресцентный анализ.

В соответствии с техническим заданием ОАО «УМЗ», ТОО «Дальтек-У-Ка» был создан спектрометр рентгеновский, высокочувствительный СРВ-1В [1].

В табл. 2 приведены основные параметры спектрометра, на рис. 1 представлена его блок-схема.

Таблица 2

№	Наименование параметра СРВ-1В	Значение
1	Габаритные размеры, мм	900×600×1170
2	Масса установки, не более (кг) (без вакуумного поста и компьютера)	100
3	Время установления рабочего режима прибора, не более (ч)	0,5
4	Оптимальное время измерения проб (задается в зависимости от получения необходимой статистической точности для элемента с наименьшей концентрацией), не более (ч)	0,5
5	Диапазон измеряемых энергий, кэВ	1,0÷30
6	Энергетическое разрешение прибора для энергии 5.9 кэВ, эВ, не более	140
7	Аппаратурная погрешность, отн. %, не более	0,5

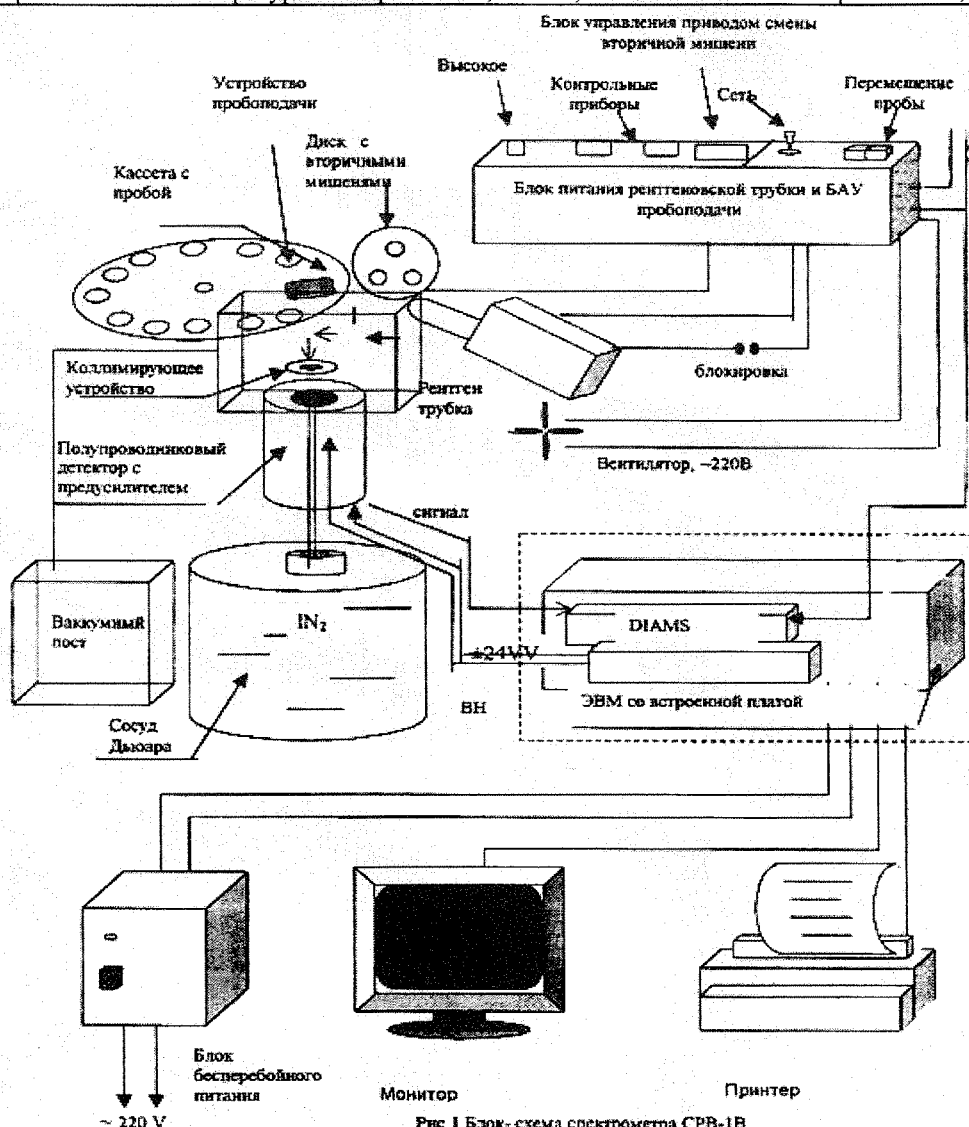


Рис 1 Блок-схема спектрометра СРВ-1В

Широкий спектр определяемых элементов и необходимость анализа низких концентраций потребовали создания универсального прибора.

Для снижения компонент фона, обусловленных рассеянным пробой излучением рентгеновской трубки, использована геометрия измерений с вторичной мишенью. Источник, вторичная мишень, проба и детектор расположены таким образом, что рассеянное излучение от пробы не попадает на детектор из-за того, что после рассеяния на мишени оно становится линейно поляризованным, а поэтому не может рассеяться на пробе под углом 90° к плоскости поляризации. На детектор попадает только характеристическое излучение (ХРИ) от пробы. Это приводит к значительному снижению фона на энергетических спектрах. Геометрия измерений, реализованная в спектрометре, изображена на рис. 2.

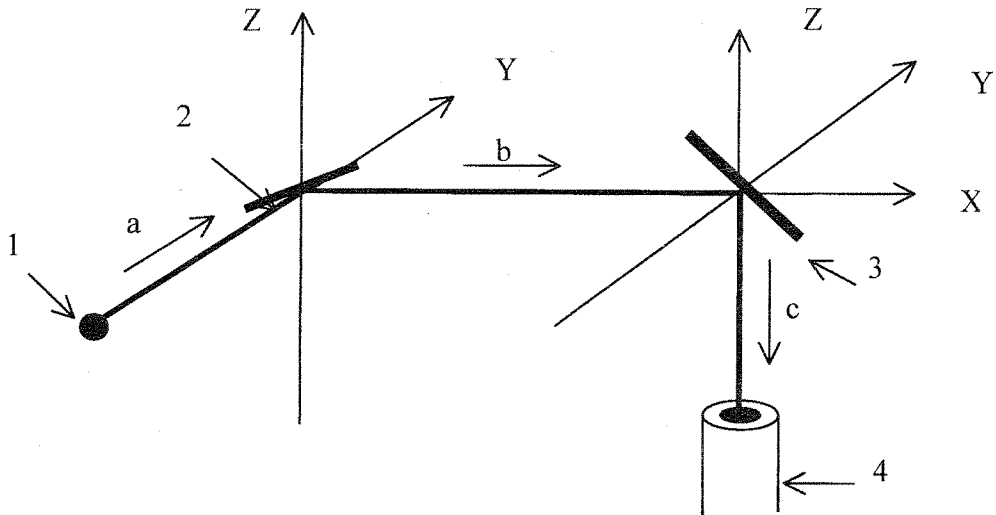


Рис. 2. Рентгено-оптическая схема измерений спектрометра СРВ-1В:
1 – окно рентгеновской трубки; 2 – рассеиватель; 3 – проба; 4 – детектор;
a – первичное неполяризованное излучение; b – поляризованное излучение;
c – ХРИ от пробы

В качестве вторичных мишеней использованы материалы: Al_2O_3 , V, Cu, Zn, Mo, Sn; Ba. Эффективность применения избирательного возбуждения иллюстрируется на рис. 3, где представлены энергетические спектры от пробы раствора урана при возбуждении излучением различных вторичных мишеней.

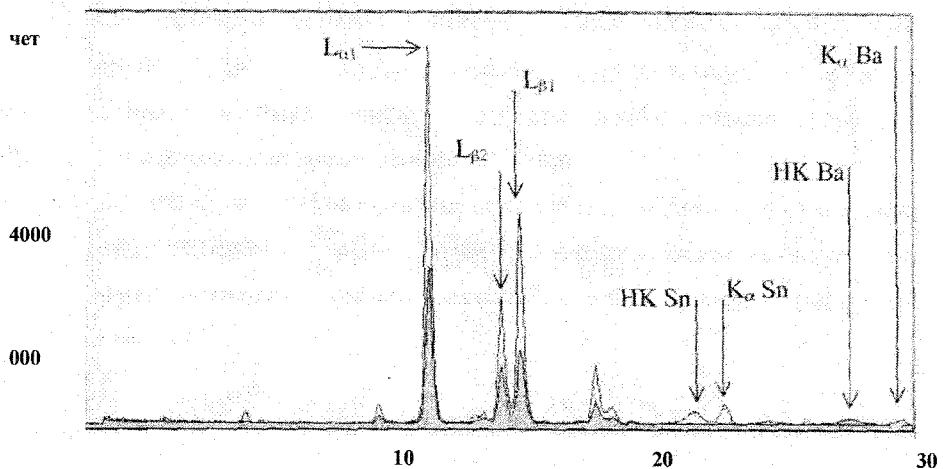


Рис. 3. Спектры от проб с ураном, полученные с вторичными мишенями из Sn (белый спектр) и Ba (серый спектр). $U=50$ кВ, $I=10$ мкА, $t=8$ мин

Для анализа легких элементов камера, в которой происходит регистрация характеристического излучения, вакуумируется. При этом проба находится в кювете из фторопласта и отделена от вакуумной камеры лавсановой пленкой толщиной 4 мкм.

Пробами, поступающими на анализ, являются азотнокислые растворы «желтого кека» с содержанием урана от 150 до 250 г/дм³, в которых присутствуют примеси железа и кремния в виде нерастворимых осадков до 5 г/дм³ (сумма остальных примесей 0.1 %), а также фильтраты этих растворов с содержанием растворимых примесей до 1 %. Пробы поставляются в герметичной стеклянной таре. Образцы сравнения готовились на основе азотнокислого уранила «ч.д.а» (UO₂(NO₃)₂ × 6H₂O) с паспортным значением содержания основного вещества 99,95 %, путём разбавления в одномолярной азотной кислоте марки «ч.д.а».

В качестве аналитической выбрана L_{α1} линия характеристического излучения урана. Для учета влияния матрицы определяемых образцов использовался метод стандарта-фона. В качестве фона регистрировали некогерентно рассеянное на пробе излучение вторичной мишени. Зависимость площади пика аналитической линии от концентрации урана в образцах сравнения представлена на рис. 4.

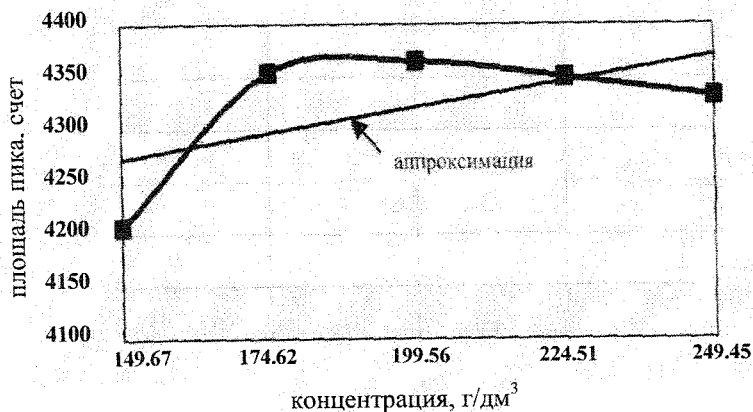


Рис. 4. График зависимости площади аналитического пика L_{α1} от концентрации урана в растворе

Как видно из рис. 4, экспериментальная кривая нелинейна, к тому же при концентрациях выше 175 г/дм³ имеет обратную зависимость, обусловленную увеличением эффекта поглощения излучения урана в пробе. Для снижения эффекта поглощения было предложено разбавлять образцы сравнения и рабочие растворы в 10 раз. Градуировочный график с поправкой по методу стандарта фона, построенный по разбавленным образцам, представлен на рис. 5.

Из рис. 5 видно, что в этом случае наблюдается прямо пропорциональная зависимость площади аналитического пика от концентрации.

Полученные в разработанной методике выполнения измерений (МВИ) метрологические характеристики представлены в табл. 3, где d_2 –сходимость, D – воспроизводимость, $\pm\Delta$ –точность анализа.

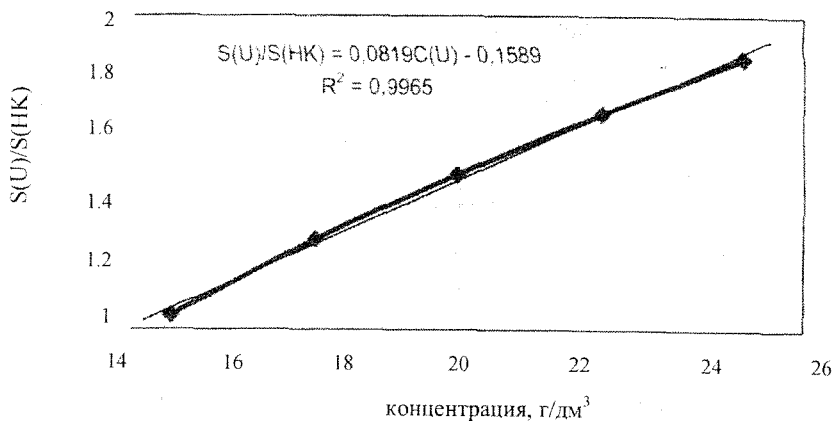


Рис. 5. Градуировочный график с учетом самопоглощения излучения в пробе по величине некогерентного рассеяния олова

Таблица 3

Определяемый компонент	Диапазон концентраций, г/дм³	Характеристика погрешности		
		d ₂	D	±Δ
Уран	150-250	4.7	5.3	3.71

Для анализа низких содержаний элементов (особый интерес для технологов представляют гадолиний и эрбий) был определен порог обнаружения для спектрометра СРВ-1В. В табл. 4 приведены данные по расчету порога обнаружения. Расчет проводился по стандартному образцу (СО) – раствору гадолиния с концентрацией C_{CO} = 0,01 г/дм³. Для определения порога обнаружения были проведены многократные измерения (n ≥ 15) СО. Проверку достоверности результатов измерений проводили по 3 Критериям σ_{ТМ}.

$$\sigma_{\phi j} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (N_{\phi ji} - \bar{N}_{\phi j})^2}{n-1}}, \quad (1)$$

где $\sum_{i=1}^n (N_{\phi ji} - \bar{N}_{\phi j})^2$ – сумма квадрата разности i-го результата измерения площади фона линии определяемого элемента и среднего арифметического значения площадей фонов линии определяемого элемента.

Расчет порога обнаружения, т.е. порогового содержания определяемых элементов C_{пj}, проводился по формуле

$$C_{пj} = 3 C_{COj} \times \frac{\sqrt{N_{\phi j}}}{N_{Aj}} \%, \quad (2)$$

где: C_{COj} – аттестованное значение содержания определяемого элемента в стандартном образце, г/дм³.

Таблица 4

Элемент	Вторичная мишень	Время измерения, с	Порог обнаружения C _n г/дм³
Gd	Zn	500	0.001

Как и в случае анализа урана, готовили образцы градуировочные (ОГ). Образцы градуировки готовили на основе закиси-оксида урана так, чтобы состав ОГ был

близок к составу рабочих проб. ОГ с содержанием гадолиния 1 г/дм³ и урана 80 г/дм³ готовят следующим способом: навеску закиси-окиси урана (U₃O₈) массой 9,4339 г, прокаленного до постоянной массы при температуре 850–9000 °С, растворяли в 40 см³ соляной кислоты и 10 см³ азотной кислоты и упаривали на плитке до влажных солей, добавляли 10 см³ раствора гадолиния с содержанием 10 г/дм³. Раствор переводили в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводили объем до метки водой. Остальные ОГ готовили аналогичным образом, изменяя содержание в них гадолиния и урана.

По измеренным энергетическим спектрам от ОГ методом множественной регрессии находили уравнение связи площади аналитического пика определяемого элемента и его концентрации в пробе. Все процедуры обработки спектров, градуировки спектрометра по концентрациям и последующего автоматического расчета содержания определяемых элементов входят в состав программного обеспечения спектрометра. Полученные метрологические характеристики определения гадолиния на спектрометре СРВ-1В представлены в табл. 5.

Таблица 5

Элемент	Диапазон определяемых содержания, г/дм ³	Неискл. сист. погрешность, Θ , отн. ед.	Показатель сходимости $\sigma_{сх}(\delta)$, отн. ед.	Суммарная погрешность δ , $n=2$, отн. ед.
Гадолиний	– 0,01 – 0,1	0,045 0,027	0,19	0,27 0,27

Таким образом, результаты данной работы убедительно показывают, что применение рентгено-флуоресцентного спектрометра с энергетической дисперсией СРВ-1В позволяет решать сложные аналитические задачи контроля технологических процессов при переработке новых видов сырья или получения новых типов продуктов.

Литература

1. Сертификат о государственной метрологической аттестации № 05/025-238 от 21.07.2000 г.
2. Веригин А.А., Петров В.А., Маджара Е.О., Змеев А.С. Спектрометры СРВ-1 как экспресс-анализаторы в технологическом процессе переработки руд на обогатительных фабриках Республики Казахстан: Материалы республиканской научно-практической конференции (29-31 марта 2000 г.) ВКТУ «Интеграция науки, образования и производства в современных условиях». – Усть-Каменогорск, 2000. С 81-84.

УДК 621.384.6

СИЛЬНОТОЧНЫЙ МИКРОСЕКУНДНЫЙ УСКОРИТЕЛЬ ЭЛЕКТРОНОВ ОМЕГА-350

И.В. Шаманин, Б.Е. Кадлубович, А.А. Колбаенков

Томский политехнический университет

В технологических процессах все большее значение имеют разнообразные ускорители заряженных частиц. При этом наиболее существенны ускорители электронов. Широкое применение ускорителей электронов в различных технологических процессах выводит на первое место их дешевизну, простоту обслуживания, надежность и долговечность.

Исторически наибольшую актуальность имели исследования по генерации импульсных потоков заряженных частиц (ИПЗЧ) с предельно возможными параметрами