

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 425 (2017), 103 – 114

I. Yu. Silachyov

Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan
E-mail: silachyov@inp.kz

PHOSPHATE RAW MATERIAL AND ITS PROCESSING PRODUCTS ANALYSIS FOR RARE EARTHS BY COMPARATOR INAA USING REACTOR WWR-K

Abstract. Instrumental neutron activation analysis (INAA) proved itself long ago as one of the basic analytical techniques applied to analyze mineral resources and other objects for rare earth elements (REE) content. One of its up-to-date modifications based on comparator INAA uses the internal standard method to improve analytical precision. Element Fe often appears as the internal comparator, but precision of its measuring by an independent method, such as X-ray fluorescence, as a rule, is insufficient to analyze objects with artificial matrixes for REE contents with relative uncertainty lower than the admissible one. Such objects include phosphorous production wastes, which are a valuable REE source, as well as wastes processing products, and REE concentrates.

In the present work, based on samples irradiation conditions and measuring conditions optimization as a result of investigations, potential of INAA relative standardization method to analyze Fe comparator with required precision (relative uncertainty <5%) is demonstrated. This eliminates necessity in an independent method. Using the certified reference materials of phosphate mineral resources, relative uncertainty of REE content measuring by internal standard based comparator INAA is evaluated – not more than 8%. Following the example of REE analyses in different samples of phosphorous production and its processing products, the proposed approach is shown to analyze technological samples for REE contents according to III category of precision.

Keywords: neutron activation analysis, rare earth metals, phosphate raw material.

УДК 543.621

И. Ю. Силачѐв

РГП «Институт ядерной физики», Алматы, Казахстан

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ФОСФАТНОМ СЫРЬЕ И ПРОДУКТАХ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ КОМПАРАТОРНЫМ ИНАА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКТОРА ВВР-К

Аннотация. Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) давно зарекомендовал себя в качестве одного из основных методов, применяемых для определения содержания редкоземельных металлов (РЗМов) в минеральном сырье и других объектах. Одна из современных модификаций метода, основанная на компараторном ИНАА, использует способ внутреннего стандарта для повышения точности анализа. В качестве элемента-компаратора обычно выступает Fe, однако точность его определения независимым методом, как правило – рентгенофлуоресцентным методом анализа, недостаточна для анализа РЗМов с относительной погрешностью меньше допустимой в объектах с искусственной матрицей. К таковым относятся отходы фосфорного производства, представляющие собой ценный источник РЗМов, а также продукты их переработки, включая концентраты РЗМов.

В данной работе, в результате оптимизации условий облучения и измерения образцов на основе проведенных исследований, показана возможность относительного метода стандартизации в ИНАА для определения содержания компаратора Fe с относительной погрешностью <5%, что устраняет необходимость в независимом методе анализа. С помощью стандартных образцов фосфатного сырья оценена точность

определения содержания РЗМов компараторным ИНАА с использованием внутреннего стандарта (относительная погрешность не более 8%). На примере анализа различных образцов фосфорного производства и продуктов его переработки продемонстрированы возможности предложенного подхода для анализа РЗМов в технологических образцах по III категории точности.

Ключевые слова: нейтронно-активационный анализ, редкоземельные металлы, фосфатное сырье.

Введение. В настоящее время в мире уделяется пристальное внимание комплексной переработке фосфоросодержащего сырья ввиду громадного количества накопленных отходов, в основном, в виде фосфорного шлака и фосфогипса [1-5]. Миллиарды тонн отходов складировано в отвалах фосфорных производств по всему миру [6], из них – десятки миллионов тонн только в отвалах фосфорных предприятий Южного Казахстана, перерабатывающих фосфориты Каратау [7]. Отходы фосфорного производства частично используют в сельском хозяйстве и для производства строительных материалов, однако при этом безвозвратно теряются содержащиеся в них промышленные запасы ценных тяжелых металлов и, в первую очередь, РЗМов.

Фосфогипс и другие отходы фосфорного производства считают одним из перспективных техногенных источников получения редкоземельных металлов [7-11]. Так, при переработке фосфоритовых руд до (85-90)% РЗМов переходят в фосфогипс [1, 2]. Разработанные технологии позволяют проводить практически полное извлечение суммы РЗМов из фосфогипса (до 96%) [1] и из шлака фосфорного производства (до 98%) [12].

Раздельное определение редкоземельных металлов в исходном фосфатном сырье, отходах производства, промежуточных и окончательных продуктах переработки представляет собой сложную аналитическую задачу. Различный минеральный состав образцов и широкий интервал содержаний РЗМов, достигающий 3-4 порядков величины, затрудняют получение надежных результатов, а высокие содержания (в концентратах) ужесточают требования к точности анализа. Так, допустимая относительная погрешность $\sigma_{\text{д}}$ определения массовой доли РЗМов (1-2)% не должна превышать (10-15)% [13], что накладывает серьезные ограничения на выбор методов анализа.

Эта задача может быть успешно решена с помощью инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА), применяемого для определения содержания РЗМов как в исходном сырье – фосфоритах [14, 15], так и в отходах его переработки – фосфогипсе [6, 16] и фосфорном шлаке [7]. С целью метрологического обеспечения продолжается аттестация соответствующих стандартных образцов (СО) [17].

Тем не менее, распространенный относительный метод стандартизации в ИНАА, с типичными значениями относительной погрешности анализа РЗМов (15-20)%, не обеспечивает необходимую точность их определения во всех объектах, т.к. погрешность аттестации сопоставима с $\sigma_{\text{д}}$ для большинства СО. Использование внешнего стандарта неудобно при анализе концентратов, поскольку сокращение времени активации приводит к возрастанию расхода СО, либо к снижению точности их измерений. (При альтернативном уменьшении массы образца менее 5 мг становится значимой погрешность взятия навески на аналитических весах.) Недостаточная точность относительного метода также обусловлена стандартным способом упаковки образцов (рулоном) и их случайной ориентацией в нейтронном поле с выраженным градиентом потока внутри облучательного контейнера. Последнее обстоятельство усугубилось после модернизации исследовательского реактора ВВР-К [18]. В результате уменьшения размеров активной зоны, вертикальные периферические каналы, используемые в ИНАА, вышли за ее пределы, что могло привести к увеличению в них градиента нейтронного потока.

Отмеченные недостатки, вместе с некоторыми другими [19], делают относительный метод мало приемлемым для решения поставленной задачи. Большинство недостатков этого метода устраняются в компараторном ИНАА с применением способа внутреннего стандарта [20]. Содержание элемента сравнения в каждом образце обычно находят независимым методом. Данный подход с использованием рентгенофлуоресцентного метода анализа (РФА) для определения содержания компаратора был успешно применен в ряде исследований при элементном анализе геологических образцов [21-23]. К наиболее удобным элементам сравнения в

этом случае относят железо. Относительная погрешность анализа СО указанным вариантом компараторного ИНАА составляет около 10%, что обусловлено высокой точностью определения содержания Fe в геологических образцах современными реализациями метода РФА.

Соотношение содержания Fe в горных породах, найденное методами ИНАА и РФА (рисунок 1а), показывает отсутствие систематической погрешности анализа Fe последним методом (РЛП-21Т, ТОО «АспапГЕО», Алматы) на фоне приемлемой случайной погрешности. Определение Fe методом ИНАА осуществлено способом внешнего стандарта с использованием различных СО. В общей сложности приведены результаты анализа порядка 90 образцов, выполненного в разное время.

С другой стороны, исследование промежуточных продуктов переработки фосфорного шлака показывает значимое систематическое завышение определения Fe методом РФА в сравнении с методом ИНАА (рисунок 1б). Недостаточная точность элементного анализа технологических образцов, обусловленная сложностью уплотнения тонкодисперсного материала в измерительной кювете, не позволяет использовать содержания Fe методом РФА в качестве внутреннего стандарта.

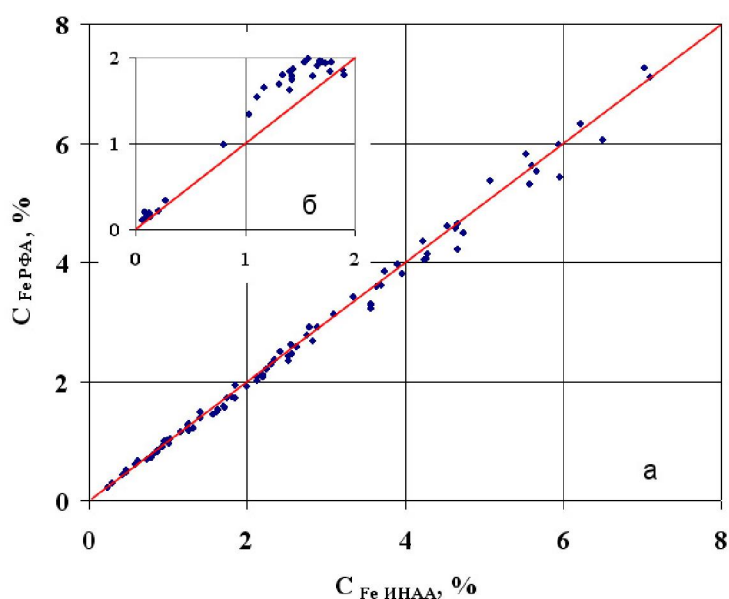


Рисунок 1 – Соотношение содержания Fe в пробах горных пород (а) и технологических пробах (б) нейтронно-активационным и рентгенофлуоресцентным методами анализа

В данной работе приведены результаты исследования повышения точности анализа Fe в любых образцах относительным ИНАА с целью использования полученных значений в качестве внутреннего стандарта. На примере определения содержания РЗМов в фосфатном сырье и продуктах его переработки показана возможность применения только метода ИНАА с использованием способа внутреннего стандарта для расчета содержаний РЗМов в технологических образцах с необходимой точностью, недостижимой для относительного метода стандартизации.

Теоретическое обоснование

Содержание любого элемента в анализируемом образце C_a (%) способом внутреннего стандарта может быть получено на основании уравнения простого компараторного метода стандартизации [24] (индекс a соответствует определяемому элементу, индекс c – компаратору):

$$C_a = C_c \frac{k_c J_a \varepsilon(E_c)(f + Q_0^c)(SDC)_c G_c F_c}{k_a J_c \varepsilon(E_a)(f + Q_0^a)(SDC)_a G_a F_a} K_{a,c}, \quad (1)$$

где C_c – содержание элемента-компаратора (%); J – скорость счета за вычетом фона в пике полного поглощения аналитических гамма-линий соответствующего изотопа, имп/с; $\varepsilon(E)$ – относительная эффективность регистрации детектором гамма-излучения измеряемой энергией, %; Q_0 – отношение резонансного интеграла I_0 (см²) к сечению активации тепловыми нейтронами σ_0 (см²); f – отношение плотностей потоков (Φ) тепловых и резонансных нейтронов; S – коэффициент насыщения, зависящий от времени облучения t_{ir} и постоянной распада λ ; D – коэффициент распада, зависящий от времени "остывания" t_d после окончания облучения; C – поправка на время измерения образца t_m ; G – коэффициент коррекции самопоглощения образцом потока тепловых и резонансных нейтронов; F – коэффициент коррекции самопоглощения образцом гамма-излучения аналитической линии; и k – коэффициент (k -фактор), образованный из произведения ядерных констант:

$$k = \sigma_0 \theta P_\gamma M^{-1}, \quad (2)$$

где θ – доля активируемого изотопа в естественной смеси изотопов; P_γ – выход аналитической гамма-линии (%), M – атомная масса элемента, Да.

Эмпирический поправочный коэффициент $K_{a,c}$ компенсирует систематическую погрешность анализа, обусловленную погрешностями определения ядерных констант, экспериментального параметра f и градуировки детектора по эффективности регистрации.

Фактор времени SDC в явном виде может быть представлен следующим образом:

$$SDC = (1 - \exp(-\lambda_{ir})) \exp(-\lambda_d) (1 - \exp(-\lambda_m)) / \lambda_m. \quad (3)$$

При проведении анализа по долгоживущим радионуклидам поправка на время измерения C всегда менее 1%, и ей можно пренебречь.

Коэффициент коррекции самопоглощения G , как правило, очень близок к 1 при массе навески образца горных пород до 200 мг. В случае анализа концентратов РЗМов, характеризующихся высокими значениями I_0 и σ_0 , путем простого уменьшения навески эффект самопоглощения можно легко свести до пренебрежимой величины <5%.

Коэффициент коррекции самопоглощения гамма-излучения F необходимо принимать во внимание только при анализе элементов по относительно "мягким" гамма-линиям в тяжелой матрице.

Величину отношения $1/f$ удобно вычислять с помощью специального монитора спектрального состава потока нейтронов в виде образца с высоким содержанием элемента Zr, характеризующегося двумя изотопами – ⁹⁶Zr и ⁹⁴Zr – с высоким (252) и низким (5.3) значениями Q_0 ($Q_{0,1} \ll Q_{0,2}$):

$$\frac{1}{f} = \frac{\sigma_{0,2} - B\sigma_{0,1}}{BI_{0,1} - I_{0,2}}, \quad B = \frac{J_2 \varepsilon(E_1) \theta_1 P_{\gamma,1}}{J_1 \varepsilon(E_2) \theta_2 P_{\gamma,2}}, \quad (4)$$

где нижние индексы 1 и 2 соответствуют двум изотопам. Такой способ расчета более удобен, чем метод Cd-го отношения, и позволяет с высокой точностью определять значения $1/f$ в случае не слишком термализованного потока нейтронов, как, например, в исследовательском реакторе ВВР-К.

Методика исследования

Для проведения исследований выбрана позиция №4 вертикального периферического канала 10-6, расположенного за пределами активной зоны исследовательского реактора ВВР-К, с плотностью потока нейтронов $3.7 \cdot 10^{13}$ см⁻²с⁻¹. С целью оценки величины $1/f$ выполнено многократное облучение мониторов спектрального состава потока нейтронов – образцов оксида Zr массой около 20 мг. Гамма-спектрометрические измерения облученных мониторов проводили

спустя 6 дней "остывания". Время набора спектров составляло порядка 20 минут, при этом выполнялась коррекция скорости счета короткоживущего изотопа ^{97}Zr ($T_{1/2} = 16.9$ ч) за время измерения.

Оценка величины и направления градиента плотности нейтронного потока в одном из периферических вертикальных каналов новой активной зоны ВВР-К проведена впервые. С этой целью была изготовлена специальная сборка – монитор градиента Φ , состоящая из 12 стальных втулок, размерами 12x18 мм, образующая правильную 6-гранную призму. Каждая из втулок была пронумерована, помечена и взвешена на аналитических весах. Расстояние между центрами противоположных втулок вдоль основания призмы – 25 мм, вдоль граней призмы – 21 мм. Втулки помещены помеченным основанием вверх в две цилиндрические коробочки из радиационно-устойчивого материала (полистирола), скрепленные между собой. Диаметр коробочек соответствовал внутреннему диаметру облучательного контейнера, причем общие размеры сборки делали возможным ее расположение внутри контейнера только вдоль оси облучательного канала. Такое положение, а также собственная симметричная конструкция сборки относительно вращения, позволяют легко восстановить направление градиента Φ по измерениям наведенной активности Fe в каждой втулке. Схематичный вид сборки и ее положение в канале показаны на рисунке 2а.

Монитор градиента потока был облучен в позиции №4 канала 10-6 в течение 2 минут. Гамма-спектрометрические измерения втулок проведены спустя 2 недели в "дальней" геометрии (90 мм от колпака детектора) с учетом их расположения при облучении.

Значения эмпирических поправочных коэффициентов $K_{a,Fe}$ для расчета содержания элементов по отношению к Fe в качестве внутреннего стандарта (1) были определены ранее [22]. Однако, поскольку в предыдущем исследовании использовали другой облучательный канал в активной зоне иной конфигурации (до модернизации исследовательского реактора ВВР-К), для лантаноидов, характеризующихся высокими отношениями Q_0 (Sm, Tb, Ho, Tm), проведена повторная оценка значений $K_{a,Fe}$. С этой целью выполнены многократные облучения различных СО горных пород (от 7 до 15) с аттестованными значениями содержаний этих РЗМов и Fe. Для расчета средних значений $K_{a,Fe}$ использовали только согласующиеся между собой оценки по разным СО в пределах жесткого расхождения $\pm 5\%$. Некоторые СО были исключены из оценки, поскольку не обеспечивали надежность результата из-за низкой скорости счета аналитических гамма-линий, либо из-за существенных спектральных интерференций.

Навески выбранных СО массой от 20 до 150 мг, в зависимости от содержания РЗМов, запечатывали в двойные полиэтиленовые пакетики и укладывали в рулон из Al фольги, образуя стандартную цилиндрическую упаковку (рисунок 2б). Расположение образцов в упаковке и ее положение в облучательном контейнере не имеют значения для оценки $K_{a,Fe}$ (а также при использовании способа внутреннего стандарта, когда содержание компаратора определено независимым методом). Однако этот порядок был изменен при разработке компараторного ИНАА технологических образцов, как показано ниже.

Масса образцов продуктов переработки фосфатного сырья составляла от 10 до 200 мг, также в зависимости от предполагаемого содержания РЗМов. В отличие от СО горных пород, низкие навески не влияют на воспроизводимость анализа ввиду высокой однородности материала.

Оценка правильности определения Fe относительным ИНАА для анализа РЗМов способом внутреннего стандарта проведена с помощью СО различных объектов – горные породы, минералы, руды, почва и т.д. с аттестованными содержаниями железа.

Гамма-спектрометрические измерения исследуемых образцов проводили дважды – спустя 7 и 30 дней после облучения. Время набора спектра составляло 20 минут и (40-60) минут, соответственно. В обоих случаях использовали гамма-спектрометрический комплекс производства Canberra, состоящий из коаксиального детектора из сверхчистого Ge с расширенным энергетическим диапазоном GX5019 (относительная эффективность регистрации 50%, энергетическое разрешение 1.86 кэВ по линии 1332 кэВ ^{60}Co) и многоканального анализатора импульсов DSA-1000. Градуировка детектора по относительной эффективности регистрации проведена с помощью образцового источника гамма-излучения изотопов европия (^{152}Eu , ^{154}Eu , ^{155}Eu) и изотопного источника ^{133}Ba , оба производства Canberra. Набор и последующую обработку спектров проводили с помощью программного обеспечения, разработанного в Институте ядерной

физики. Коэффициенты вклада продуктов деления U для определения La, Ce, Nd и Ho найдены эмпирически, путем облучения и измерения специального образца, приготовленного из стандартного раствора U производства Perkin Elmer.

Основные ядерные параметры аналитических гамма-линий радионуклидов, используемые для определения содержаний РЗМов по долгоживущим изотопам, и учитываемые интерференции приведены в Таблице 1. $U(n,f)$ означает тот же самый радионуклид, как продукт деления U. ^{133}Xe – тоже продукт деления U, но уже учитывался как спектральная интерференция. Влияние других интерференций в близких по составу матрицах незначительно и не учитывалось.

Таблица 1 – Основные ядерные параметры и интерференции радионуклидов, используемых для ИНАА РЗМов способом внутреннего стандарта

Радионуклид	Период полураспада, дней	Энергия, кэВ	Квантовый выход, %	Интерференции
^{59}Fe	44.5	1099.2	56.5	
^{46}Sc	83.8	889.3	99.9	
^{140}La	1.7	1596.2	95.4	$U(n,f)$
^{141}Ce	32.5	145.4	48.3	$U(n,f)$
^{147}Nd	11.0	91.1	28.1	$U(n,f)$
^{153}Sm	1.9	69.7	4.7	$^{187}\text{W}, ^{140}\text{La}$
^{152}Eu	4943	121.8	28.7	
^{153}Gd	240.4	103.2	21.1	$^{153}\text{Sm}, ^{233}\text{Pa}$
^{160}Tb	72.3	298.6	26.1	
^{166}Ho	1.1	80.6	6.7	^{133}Xe
^{170}Tm	128.6	84.3	2.5	^{182}Ta
^{175}Yb	4.2	396.3	13.2	
^{177}Lu	6.6	208.4	10.4	

Результаты и обсуждение

Отношение потоков резонансных и тепловых нейтронов в позиции №4 канала 10-6 оценено согласно уравнению (4) по результатам 13 независимых облучений Zr монитора и составило 0.0210 ± 0.0035 ($P = 0.95$). Как и ожидалось, это отношение оказалось несколько меньше, чем в аналогичном канале предыдущей активной зоны – 0.0280 ± 0.0040 [22, 23], за счет дополнительной термализации эпитепловых нейтронов в воде между крайними тепловыделяющими сборками и каналом 10-6.

Снижение доли резонансных нейтронов улучшает стабильность элементного анализа по радионуклидам с высокими значениями Q_0 при возможном изменении отношения $1/f$ в позиции облучения, вызванном одновременным проведением других экспериментов в остальных облучательных каналах. Рассчитанные минимальные и максимальные значения $1/f$, приводящие к систематическому завышению (занижению) на 5% результатов анализа лантаноидов с высокими отношениями Q_0 компараторным ИНАА, приведены в таблице 2. Как видно, даже существенные изменения отношения потоков резонансных и тепловых нейтронов в позиции облучения – до (19-21) % – приводят к систематической погрешности анализа Tb не более 5%¹.

В качестве сравнения в таблице 2 также представлены данные для некоторых радионуклидов с аномально высокими значениями Q_0 ; для них требования к стабильности отношения $1/f$ значительно жестче.

¹ для радионуклидов с низкими значениями Q_0 изменение отношения $1/f$ практически не влияет на результаты компараторного ИНАА.

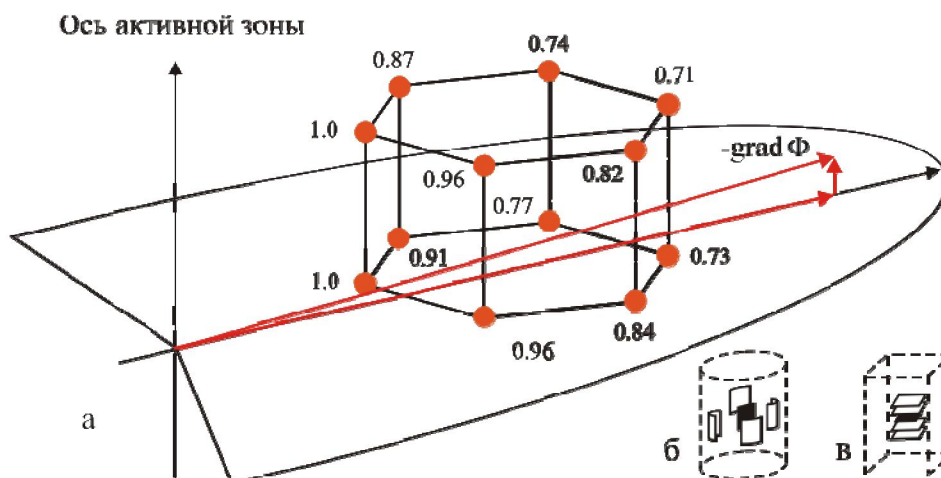
Таблица 2 – Коридор значений $1/f$, приводящих к систематической погрешности результатов компараторного ИНАА $\pm 5\%$

Радионуклид	$Q_0=I_0/\sigma_0$	Min $1/f$	Max $1/f$	Относительное отклонение от $1/f=0.0210, \%$	
^{166}Ho	10.9	0.0150	0.0276	-28.6	31.4
^{153}Sm	14.5	0.0163	0.0262	-22.4	24.8
^{170}Tm	15.5	0.0166	0.0259	-21.0	23.3
^{160}Tb	17.7	0.0171	0.0255	-18.6	21.4
^{122}Sb	33.0	0.0185	0.0238	-11.9	13.3
^{99}Mo	52.2	0.0190	0.0232	-9.5	10.5
^{239}Np	103	0.0195	0.0227	-7.1	8.1

На рисунке 2а схематично показана ориентация монитора градиента Φ в позиции облучения, восстановленная по результатам гамма-спектрометрического анализа. Величина наведенной активности Fe в узлах монитора (геометрических центрах втулок) приведена в относительных единицах, где максимальное значение 1 соответствует элементу, расположенному ближе всего к активной зоне. Как можно заключить из эксперимента, аксиальной (вертикальной) составляющей градиента Φ – не более 1.3% на 1 см – в данной позиции можно пренебречь. С другой стороны, радиальная составляющая градиента Φ достигает значимой величины – около 11% на 1 см. Следовательно, если изменить расположение образцов в упаковке и сориентировать ее определенным образом относительно Φ , можно минимизировать влияние градиента на наведенную активность.

Для проверки этого предположения подготовлены образцы 20 различных СО с аттестованными содержаниями Fe, различающимися на два порядка, и 2 образца реактива восстановленного железа массой 10 мг. Образцы СО сложены столбиком по 10 штук с образцами Fe посередине и упакованы в Al фольгу. Каждую упаковку поместили в контейнере внутри специальной втулки, позволяющей сохранять геометрию облучения, как показано на рисунке 2в. При такой ориентации влияние на образцы градиента Φ , практически, одинаковое.

После независимого облучения, определено содержание Fe в СО относительным методом с использованием образцов железа в качестве внешнего стандарта. Для повышения точности анализа, время "остывания" образцов (не менее 25 дней, чтобы распались среднеживущие радионуклиды) и геометрия измерений (90 мм до колпака детектора) выбраны таким образом, чтобы мертвое время анализатора составляло менее 5%. Этим избегалась существенная коррекция скорости счета по мертвому времени. "Дальняя" геометрия также позволяет минимизировать составляющую погрешности анализа, обусловленную положением образца относительно детектора во время измерения.

Рисунок 2 – Обратный градиент Φ и его составляющие (а) и ориентация относительно Φ цилиндрической (б) и призматической (в) упаковок с образцами

Измеренные содержание Fe в СО вместе с аттестованными значениями приведены в таблицах 3 и 4. (Значение массовой доли Fe в образце УФР, согласно паспорту СО, – ориентировочное.) Оценка погрешности измерений включала такие составляющие, как статистическая погрешность определения скорости счета линии Fe (как определяемого элемента, так и внешнего стандарта) и относительная погрешность взятия массы навесок образцов на аналитических весах. Как видно из таблиц 3 и 4, вне зависимости от содержания Fe, при изменении способа упаковки плоских образцов и ориентации их вдоль градиента плотности потока нейтронов, систематическая погрешность анализа Fe относительным методом ИНАА составляет не более 5%. Полученная оценка показывает, что данный способ определения Fe для использования полученных значений в качестве внутреннего стандарта компараторного ИНАА вполне обоснован.

Таблица 3 – Результаты определения Fe в СО относительным ИНАА, %

Стандартный образец	Тип СО	Аттестованное значение	Измеренное значение	Относительная погрешность, %
АР	Апатит	4.37 ± 0.10	4.33 ± 0.12	-0.9
07104	Горная порода	3.43 ± 0.04	3.35 ± 0.08	-2.4
СГХМ-2	Алюмосиликатные рыхлые отложения	4.43 ± 0.06	4.45 ± 0.12	0.5
07406	Почва	5.66 ± 0.09	5.46 ± 0.12	-3.6
СГД-2а	Габбро эссекитовое	7.93 ± 0.08	7.88 ± 0.18	-0.6
73301	Горная порода	1.50 ± 0.04	1.49 ± 0.04	-0.7
07159	Редкоземельная руда	0.805 ± 0.04	0.787 ± 0.04	-2.3
МСО 0405	Руда медно-порфировая	3.11 ± 0.04	2.98 ± 0.08	-4.3
МСО 0406	Руда скарновая медно-молибденовая	13.84 ± 0.13	14.11 ± 0.35	2.0
МСО 0407	Руда скарновая медно-молибденовая	15.17 ± 0.14	15.08 ± 0.34	-0.6

Таблица 4 – Результаты определения Fe в СО относительным ИНАА, %

Стандартный образец	Тип СО	Аттестованное значение	Измеренное значение	Относительная погрешность, %
УФР	Руда фосфористо-редкоземельно-урановая	15.33	16.10 ± 0.42	5.0
СИ-3	Полевошпатсодержащий доломит	2.23 ± 0.10	2.25 ± 0.06	0.9
МВ	Монцит	4.56 ± 0.06	4.44 ± 0.11	-2.7
ГСО 6318-92	Пегматит-2	0.56 ± 0.01	0.57 ± 0.02	1.8
СНК-1	Руда кобальто-никелевая	19.80 ± 0.14	19.36 ± 0.43	-2.3
МД-1	Руда железная	25.90 ± 0.22	25.26 ± 0.53	-2.5
СЧС-1	Черный сланец	3.90 ± 0.09	4.01 ± 0.13	2.8
СГХМ-1	Карбонатно-силикатные рыхлые отложения	3.23 ± 0.14	3.24 ± 0.12	0.3
РАС-6	Руда сульфидная колчедано-полиметаллическая баритсодержащая	19.29 ± 0.20	19.15 ± 0.52	-0.7
РАС-10	Руда колчедано-барит полиметаллическая	3.64 ± 0.05	3.73 ± 0.13	2.5

В таблице 5 приведены результаты анализа РЗМов компараторным ИНАА в двух СО фосфатного сырья – апатите (АР) и фосфористо-редкоземельно-урановой руде (УФР). Некоторые содержания лантаноидов в образце АР – ориентировочные. Для расчета содержаний РЗМов использованы измеренные значения массовой доли Fe из таблиц 3 и 4. Оценка погрешности определения, помимо указанных выше составляющих, включала статистическую погрешность измерения скорости счета линий для учета интерференций (таблица 1) и оцененную максимальную относительную погрешность измерения содержания Fe – 5%.

Таблица 5 – Результаты определения РЗМов в двух СО фосфатного сырья компараторным ИНАА, г/т

Элемент	АР (ГСО 2463-82)			УФР (ОСО 528-12)		
	Аттестованное значение	Измеренное значение	Относительная погрешность, %	Аттестованное значение	Измеренное значение	Относительная погрешность, %
Sc	-	4.73 ± 0.33	-	15.7 ± 1.5	16.5 ± 1.3	5.1
La	861 ± 77	914 ± 64	6.1	444.2 ± 33.1	477 ± 36	7.4
Ce	1300 ± 81	1380 ± 96	6.2	782.4 ± 69.1	795.7 ± 61	1.7
Nd	514 ± 51	533 ± 42	3.7	382.4 ± 25.2	396 ± 28	7.3
Sm	73.3 ± 6.9	74.7 ± 6.1	1.9	82.1 ± 4.0	87.0 ± 6.1	6.0
Eu	22.5 ± 4.3	21.5 ± 1.7	-4.6	21.7 ± 5.0	23.2 ± 1.8	6.9
Gd	130	133 ± 11	2.3	100.2 ± 5.9	105.7 ± 8.4	5.5
Tb	7.4	7.1 ± 0.5	-4.2	15.1 ± 0.4	15.8 ± 1.0	4.6
Ho	6.1	6.2 ± 0.5	1.6	18.5 ± 0.7	19.5 ± 1.5	5.4
Tm	5.3	-	-	6.68 ± 0.30	6.95 ± 0.51	4.0
Yb	6.4 ± 1.2	6.0 ± 0.5	-6.7	40.2 ± 0.6	42.7 ± 2.9	6.2
Lu	0.88	-	-	5.64 ± 0.23	6.02 ± 0.42	6.7

Результаты определения содержания РЗМов в СО совпадают с аттестованными (ориентировочными) значениями в пределах относительной погрешности ±8%. Систематическое завышение измеренных значений для образца УФР связано с завышением определения в нем Fe. Полученная точность анализа недостижима методом ИНАА, использующим относительную стандартизацию.

Предложенный вариант компараторного ИНАА применен для определения содержания РЗМов в различных объектах фосфорной промышленности: исходном сырье (фосфорит), отходах его переработки (фосфогипс и фосфорный шлак), в промежуточных (выщелаты азотной кислотой) и конечных (белая сажа и концентраты РЗМов) продуктах переработки фосфорного шлака. Технологические образцы для проведения исследований предоставлены Акционерным обществом «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения». В Таблице 6 приведены результаты определения 12 РЗМов по долгоживущим и среднеживущим радионуклидам. Выбраны по два типичных образца выщелатов и белой сажи из соответствующих объектов исследования, другие образцы являются уникальными. Погрешность отдельных измерений не оценивалась, т.к. считается, что она не превышает максимальной относительной погрешности ±8% (таблица 5). Содержание Fe определено относительным методом ИНАА, как описано ниже, за исключением образцов белой сажи, характеризующихся очень низкой массовой долей железа, что не позволяет использовать классический способ внутреннего стандарта. Анализ этих образцов выполнен компараторным ИНАА, непосредственно опирающимся на внешний стандарт железа. Поскольку значения поправочных коэффициентов $K_{a,Fe}$ в этом случае могут быть несколько иными, относительная погрешность измерений может превышать 8%. Дальнейшее развитие метода для анализа подобных объектов связано с внесением известного количества элемента-компаратора в каждый исследуемый образец.

Таблица 6 - Содержания РЗМов в фосфатном сырье, отходах и продуктах его переработки, г/т

Образец	Sc	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Ho	Tm	Yb	Lu
Фосфорит	7.81	45.1	128	46.8	7.8	1.9	7.5	1.3	1.7	0.74	3.4	0.49
Фосфогипс	1.9	413	453	255	43.6	9.4	36.3	4.8	5.9	1.4	6.4	0.65
Фосф. шлак	4.9	111	114	98.6	18.2	4.1	19.5	2.7	2.9	1.2	6.0	0.76
Выщелат	6.3	36.6	37.1	31.3	6.3	1.3	6.4	1.0	0.77	0.41	2.1	0.24
Выщелат	8.0	18.3	20.1	16.7	3.3	0.67	5.2	0.54	0.36	0.23	1.2	0.14
Белая сажа	0.20	3.3	3.7	2.9	0.63	0.14	<1	0.11	0.06	<0.1	0.20	0.02
Белая сажа	0.21	3.4	3.8	3.0	0.62	0.14	<1	0.11	0.07	<0.1	0.21	0.02
Концентрат 1	105	14040	15830	15480	2820	634	3180	446	545	253	1390	187
Концентрат 2	73	9360	10330	9670	1610	344	1840	244	337	152	924	124

С целью сокращения времени анализа РЗМов, определяемого продолжительностью "остывания" образцов для измерения удельной активности ^{153}Gd (порядка 30 дней, чтобы распался ^{153}Sm), возможно определение Gd по наведенной активности ^{161}Tb , образующегося из ^{161}Gd . Измерение активности "мягкой" линии ^{161}Tb (25.7 кэВ) проводят детектором планарного типа, однако низкий выход линии ^{59}Fe с энергией 192.3 кэВ (3.1%) не позволяет в большинстве случаев (кроме образца фосфорита) использовать элемент Fe в качестве внутреннего стандарта. С этой целью возможно использование Th, отличающегося достаточно высокими содержаниями, поскольку он сопутствует РЗМам в фосфатном сырье, что может стать предметом последующих исследований.

Выводы

Экспериментальная оценка величины градиента плотности нейтронного потока в одной из облучательных позиций новой активной зоны исследовательского реактора ВВР-К позволила оптимизировать способ упаковки и облучения образцов для минимизации влияния градиента на определение содержаний методом ИНАА с относительной стандартизацией. Последующие тщательные измерения стандартных образцов показали высокую точность определения Fe относительным методом, с погрешностью не более 5%. Использование результатов анализа Fe в компараторном ИНАА в качестве внутреннего стандарта позволило определить массовую долю РЗМов в стандартных образцах с относительной погрешностью не более 8%. Это делает возможным анализ РЗМов в технологических и других образцах, включая концентраты, компараторным ИНАА по III категории точности, не прибегая к независимым методам для определения содержания внутреннего стандарта. На примере анализа образцов фосфатного сырья, отходов и продуктов его переработки продемонстрированы возможности предложенного подхода и сформировано направление дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Binnemans K., Jones P.T., Blampain B., et al. Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review // *J. Cleaner Production*. – 2015. – Vol. 99. – P. 17-31.
- [2] Valkov A.V., Andreev V.A., Anufrieva A.V., et al. Phosphogypsum technology with the extraction of valuable components // *Procedia Chemistry*. – 2014. – Vol. 11. – P. 176-181.
- [3] Li G., Lin H., Ma Y., Su Y. Experimental study of purifying precipitated silica produced from yellow phosphorus slag // *Advanced Materials Research*. – 2012. – Vol. 455-456. – P. 503-506.
- [4] Каршигина З.Б., Абишева З.С., Бочевская Е.Г. и др. Извлечение редкоземельных металлов из шлаков фосфорного производства и получение силикатного раствора // *КИМС*. – 2016. – № 2. – С. 18-25.
- [5] Елизарова И.Р., Локшин Э.П., Тареева О.А. О комплексной переработке фосфогипса // *Ж. прикл. хим.* – 2013. – Т. 86, № 4. – С. 497-502.
- [6] Borges R., Favaro D., Caldas V., et al. Instrumental neutron activation analysis, gamma spectrometry and geographic information system techniques in the determination and mapping of rare earth element in phosphogypsum stacks // *Environ. Earth Sci.* – 2016. – Vol. 75:705. doi:10.1007/s12665-016-5468-x.
- [7] Karshigina Z., Abisheva Z., Bochevskaya Ye., et al. Recovery of rare earth metals and precipitated silicon dioxide from phosphorus slag // *Minerals Engineering*. – 2015 – Vol. 77 – P. 159-166.
- [8] Ihlen P.M., Schiellerup H., Gautneb H., Skar O. Characterization of apatite resources in Norway and their REE potential – review // *Ore Geol. Rev.* – 2014. – Vol. 58. – P. 126-147.
- [9] Елизарова И.Р., Локшин Э.П., Тареева О.А. Сорбция редкоземельных элементов из сернокислых растворов выщелачивания фосфогипса // *Хим. технология*. – 2014. – № 10. – С. 610-615.
- [10] Косынкин В.Д., Селивановский Т.Т., Смирнов К.М., Крылова О.К. Комплексная переработка фосфогипса с получением химически осажденного мела, гипса и концентрата редкоземельных элементов // *Цветные металлы*. – 2012. – № 3. – С.31-34.
- [11] Podbiera-Matysik K., Gorazda K., Wzorek Z. Potencial management of waste phosphogypsum with particular focus on recovery of rare earth metals // *Polish J. Chemical Technology*. – 2015. – Vol. 17. – P. 55-61.
- [12] Бочевская Е.Г., Абишева З.С., Каршигина З.Б. и др. Поведение редкоземельных элементов при азотнокислом выщелачивании шлака фосфорного производства // *КИМС*. – 2016. – №1. – С.9-16.
- [13] ОСТ 41-08-212-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. – М.: изд-во ВИМС, 2004. – 23 с.

- [14] El-Taher A., Khater E.M. Elemental characterization of Hazm El-Jalamid phosphorite by instrumental neutron activation analysis // *Appl. Radiat. Isot.* – 2016. – Vol. 114. – P. 121-127.
- [15] Sabiha-Javied, Waheed S., Siddique N. Measurement of rare earths elements in Kakul phosphorite deposits of Pakistan using instrumental neutron activation analysis // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2010. – Vol. 284. – P. 397-403.
- [16] Oliveira K., Von Sperling E., Menezes M., et al. Use of nuclear techniques in the study of the behavior of rare earth elements on the use of phosphogypsum in Cerrado agriculture // *Intern. J. Nuclear Governance Economy & Ecology.* – 2011. – Vol. 3. – P. 274-279.
- [17] Siddique N., Sabiha-Javied, Waheed S., Tufail M. Trace element content of phosphorite reference materials (BCR-RM-032, PRH and IAEA-434) // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2012. – Vol. 292. – P. 445-452.
- [18] Shaimerdenov A.A., Arinkin F.M., Chakrov P.V., et al. (2016) Physical and Power Start-up of WWR-K Research Reactor with LEU Fuel. Proceedings of 37th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Antwerp, Belgium. Источник: http://www.rertr.anl.gov/RERTR37/pdfs/S2P4_Paper_Shaimerdenov.pdf.
- [19] Kafala S. I., MacMahon T. D. Comparison of neutron activation analysis methods // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2007. – Vol. 271. – P. 507-516.
- [20] Lin X., Henkelmann R. The internal comparator method // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2004. – Vol. 379. – P. 210-217.
- [21] Князев Б.Б., Горлачев И.Д., Березовский Д.А. Использование результатов РФА в качестве внутреннего стандарта в НАА // *Известия НАН РК, сер. физ.-мат.* – 2008. – Т.2. – С.73-79.
- [22] Silachyov I. Rare earths analysis of rock samples by instrumental neutron activation analysis, internal standard method // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2016. – Vol. 310. – P. 573-582.
- [23] Силачев И.Ю. Нейтронно-активационный анализ редких металлов в геологических образцах с использованием Fe в качестве внутреннего стандарта // *Известия НАН РК, сер. хим. и техн.* – 2017. – Т.1. – С.82-90.
- [24] De Corte F. The k_0 -standardization method. A move to the optimization of neutron activation analysis: Thesis. – University Gent Belgium, 1987. – 454 p.

REFERENCES

- [1] Binnemans K., Jones P.T., Blampain B., et al. *J Cleaner Production* 99 (2015) 17-31.
- [2] Valkov A.V., Andreev V.A., Anufrieva A.V., et al. *Procedia Chemistry* 11 (2014) 176-181.
- [3] Li G., Lin H., Ma Y., Su Y. *Advanced Materials Research* 455-456 (2012) 503-506.
- [4] Karshigina Z.B., Abisheva Z.S., Bochevskaya Ye.G., et al. *KIMS* 2 (2016) 18-25 (In Russian).
- [5] Elizarova I.R., Lokshin E.P., Tareeva O.A. *J Applied Chemistry* 86 (2013) 497-502 (In Russian).
- [6] Borges R., Favaro D., Caldas V., et al. *Environ Earth Sci* 75 (2016) 75:705. doi:10.1007/s12665-016-5468-x.
- [7] Karshigina Z.B., Abisheva Z.S., Bochevskaya Ye.G., et al. *Minerals Engineering* 77 (2015) 159-166.
- [8] Ihlen P.M., Schiellerup H., Gautneb H., Skar O. *Ore Geol Rev* 58 (2014) 126-147.
- [9] Elizarova I.R., Lokshin E.P., Tareeva O.A. *Chemical Technology* 10 (2014) 610-615 (In Russian).
- [10] Kosynkin V.D., Selivanovski T.T., Smirnov K.M., Krylova O.K. *Non-ferrous metals* 3 (2012) 31-34 (In Russian).
- [11] Podbiera-Matysik K., Gorazda K., Wzorek Z. *Polish J Chemical Technology* 17 (2015) 55-61.
- [12] Bochevskaya Ye.G., Abisheva Z.S., Karshigina Z.B. *KIMS* 1 (2016) 9-16 (In Russian).
- [13] OST 41-08-212-04 Industrial Standard. Quality management of analytical work. Error guidelines for chemical analysis of mineral resources and precision classification of laboratory analytical techniques [Standart otrasli. Upravlenie kachestvom analiticheskikh rabot. Normy pogreshnosti pri opredelenii himicheskogo sostava mineralnogo syr'ya i klassifikatsiya metodik laboratornogo analiza po tochnosti rezultatov]. Moscow, Russia, 2004 (In Russian).
- [14] El-Taher A., Khater E.M. *Appl Radiat Isot* 114 (2016) 121-127.
- [15] Sabiha-Javied, Waheed S., Siddique N. *J Radioanal Nucl Chem* 284 (2010) 397-403.
- [16] Oliveira K., Von Sperling E., Menezes M., et al. *Intern J Nuclear Governance Economy & Ecology* 3 (2011) 274-279.
- [17] Siddique N., Sabiha-Javied, Waheed S., Tufail M. *J Radioanal Nucl Chem* 292 (2012) 445-452.
- [18] Shaimerdenov A.A., Arinkin F.M., Chakrov P.V., et al. (2016) Physical and Power Start-up of WWR-K Research Reactor with LEU Fuel. Proceedings of 37th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Antwerp, Belgium. Source: http://www.rertr.anl.gov/RERTR37/pdfs/S2P4_Paper_Shaimerdenov.pdf.
- [19] Kafala S. I., MacMahon T. D. *J Radioanal Nucl Chem* 271 (2007) 507-516.
- [20] Lin X., Henkelmann R. *Anal Bioanal Chem* 379 (2004) 210-217.
- [21] Knyazev B.B., Gorlahev I.D., Berzovskii D.A. *Izvestiya NAN RK, ser. fiz.-mat.* (2) (2008) 73-79 (In Russian).
- [22] Silachyov I. *J Radioanal Nucl Chem* 310 (2016) 573-582.
- [23] Silachyov I.Yu. *Izvestiya NAN RK, ser. him. & techn.* (1) (2017) 82-90 (In Russian).
- [24] De Corte F. The k_0 -standardization method. A move to the optimization of neutron activation analysis: Thesis. – University Gent Belgium, 1987. – 454 p

И.Ю. Спачёв

Ядролық физика институты, Алматы қ., Қазақстан

**ССР-Қ РЕАКТОРЫН ПАЙДАЛАНА ОТЫРЫП,
КОМПАРАТОРЛЫҚ ҚНАТ АРҚЫЛЫ ФОСФАТ ШИКІЗАТЫНДА
ЖӘНЕ ОНЫ ҚАЙТА ӨНДЕУ ӨНІМДЕРІНДЕ
СИРЕКЖЕРЛІК МЕТАЛДАР МӨЛШЕРІН АНЫҚТАУ**

Аннотация. Құралдық нейтрон-активациялық талдау (ҚНАТ) - минералдық шикізатта және басқа да объектілердегі сирекжерлік металдардың (СЖМдың) мөлшерін анықтау үшін қолданылатын негізгі әдістердің бірі ретінде танылды. Әдістің компараторлық ҚНАТ негізделген заманауи модификацияларының бірі талдау дәлдігін арттыру үшін ішкі стандарт тәсілін пайдаланады. Компаратор-элементі ретінде әдетте Fe болады, алайда оны тәуелсіз әдіспен, әдетте – рентгенфлуоресценттік талдау әдісімен анықтау дәлдігі жасанды матрицалы объектілерде салыстырмалы қателігі рауалыдан төмен болатын СЖМды талдауға жеткіліксіз. Ондайларға СЖМдың бағалы көзі болып табылатын фосфор өндірісінің қалдықтары, сондай-ақ СЖМдың концентраттарын қоса алғанда, оларды қайта өңдеу өнімдері жатады.

Аталған жұмыста, өткізілген зерттеулердің негізінде үлгілерді сәулелендіру және өлшеу жағдайларын оңтайландыру нәтижесінде, салыстырмалы қателігі 5%-дан төмен болатын Fe компараторының мөлшерін анықтау үшін ҚНАТ салыстырмалы стандарттау әдісін пайдалану мүмкіндігі көрсетілді. Бұл арқылы зерттелетін үлгілердегі компаратордың мөлшерін анықтау үшін тәуелсіз талдау әдісіне деген қажеттілік жойылады. Фосфат шикізатының стандарт үлгілерінің көмегімен ішкі стандартты пайдалана отырып, компараторлық ҚНАТ арқылы СЖМдың мөлшерін анықтаудың салыстырмалы қателігі бағаланды, ол 8%-дан аспайды. Фосфор өндірісінің және оны қайта өңдеу өнімдерінің әртүрлі үлгілерін талдау мысалында, технологиялық үлгілердегі СЖМды III дәлдік санаты бойынша талдау үшін ұсынылған тәсілдеменің мүмкіншіліктері көрсетілді.

Тірек сөздер: нейтрон-активациялық талдау, сирекжерлік металдар, фосфат шикізаты.