

在线分析氯化钙的X射线吸收法

李纪民 张桂芹

中国原子能研究院

提要 本文叙述了一种在线分析氯化钙的X射线吸收法。由于X射线直接透过等厚度的成分类似的被测对象, X射线强度随着氯化钙的浓度变化而变化; 射线被充Xe气体的正比计数器接收, 用单道谱仪鉴别指示。在氯化钙浓度450—550g/L的情况下, 在线分析精度与准确度均优于 $\pm 1\%$

一、前言

X射线分析仪早就应用在水泥、石油、选矿、冶炼和核燃料生产工艺过程中的在线分析上; 它的应用范围和技术正在得到推广和提高。这个方法的主要特点是: 探头小, 不接触介质, 结构简单, 坚固耐用, 可以直接装在流程管线上, 并能将一次仪表的信号集中输入到中心控制室。

X射线在线分析仪主要有两种形式: 能量色散X射线荧光分析仪和X射线(或低能 γ 射线)吸收分析仪。

目前关于钙的在线分析主要应用在水泥方面^[1-4]。几乎全部是采用X射线荧光分析原理。起初我们也采用这种方法在线测定氯

化钙, 探测器的选择, 由于工艺测量点有较高的温度辐射, 没有选用NaI(Tl)晶体, 而选用耐高温的且分辨率较高的正比计数器, 激发源选用对氯化钙有较高激发效率的 ^{55}Fe 同位素源。

但是经过探索性的实验, 由于本溶液是在高于100℃情况下工作, 测量室需要较厚的耐高温材料, 这样窗材料对氯化钙的特征X射线吸收较大, 从而减低了钙的测量灵敏度。于是我们选用了X射线吸收法, 效果大为改善。

二、X射线吸收法原理

源所发射的X射线或 γ 射线进入物质后, 由于相互作用, 在溶液厚度不变的情况下,

它的强度将随着溶液的浓度变化而变化,测量强度变化反映出溶液浓度的变化。

当一束强度为 I_0 的平行 X 射线垂直地入射并穿过一层密度均匀的物质时, 它的强度 I 按指数规律减弱。

设物质层厚度为 x , 此时强度减为 I ,

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (1)$$

式中 μ 为线性吸收系数

$$\text{上式又可写成 } I = I_0 e^{-\mu x \rho} \quad (2)$$

式中 $\mu = \mu/\rho$

ρ 为物质密度

由于被测物质是多元素组成, 则质量吸收系数

$$\mu = \sum_i C_i \mu_i \quad (3)$$

$$\therefore I = I_0 e^{-(\sum_i C_i \mu_i) x \rho} \quad (4)$$

式中 C_i 是元素 i 的浓度或百分含量,

如果 (4) 式中 I_0 , x 不变, 则 I 就与溶液总的吸收系数发生关系, 而 μ 就与被分析元素的浓度 C_i 有关。不同元素对同一能量射线, 其 μ_i 值是定值, 这样各元素的浓度就与 I 有关。根据这个原理, 就可以测出氯化钙的浓度。

三、实验

1. 测量装置

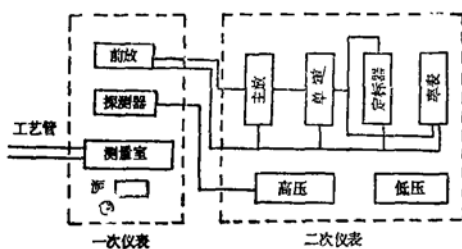


图1 氯化钙的测量装置

同位素源: ^{238}Pu , 10mCi, $T_{1/2} = 86$ 年,

探测器: 充Xe的正比计数器;

前放: 高灵敏度前置放大器 (本院制造);

二次仪表: NIM插件单道谱仪。

2. 条件试验

(1) 单道微积分法的选择

测量氯化钙可以选用单道上的功能开关微分档或积分档进行测量。究竟哪种方法对测量有利, 要通过实验去选择。

微分法: ^{238}Pu 源中主要有 UL_α , UL_β , UL_γ 三条辐射线 (能量分别为13.6, 17.2, 20.2KeV), 利用辐射丰度较高的 UL_β 线作为X射线光源, 其他辐射线通过“微分”开关, 选择适宜的阈值和道宽给予切除, 这样对不同浓度的氯化钙做一条I-C曲线。

测量条件: 高压: 1650V; 阈值: 3.6V, 道宽: 1.5V; 取样量: 20ml, 测时30秒; 测量结果见图2。

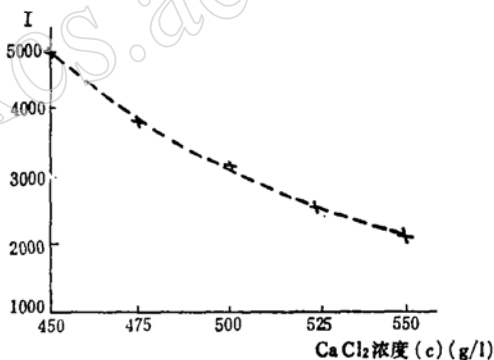


图2 微分法I-c曲线

积分法: 选择 ^{238}Pu 源中能量大于13.6 KeV的所有辐射线作为X射线光源, 利用单道的“积分”开关和适宜的阈值, 对不同浓度的氯化钙作一条I-C曲线。

测量条件: 高压: 1650V; 阈值: 1.0V, 其他测量条件同微分法。测量结果见图3。

从图2和图3中看到, 积分法I-C曲线斜率大于微分法的I-C曲线斜率, 因此在以后的测量中选用积分法。

(2) 氯化钠的影响实验

氯化钙原液中有溶态和固态两相的NaCl, 对于固态盐分在设计流线装置时, 可以避免

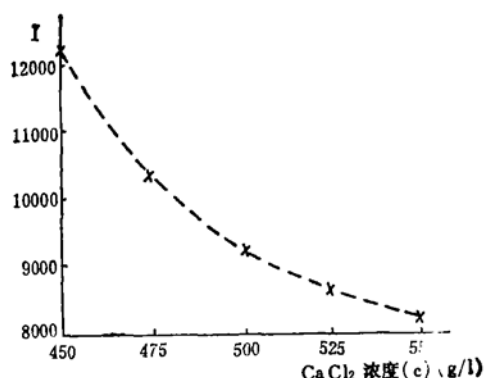


图3 积分法I—C曲线

它对测量带来影响。对溶态的盐分，通过对同一浓度的氯化钙而不同量的氯化钠测量，观察氯化钠量对氯化钙的测量影响。

测量条件：同积分法；取样量：8ml；氯化钙浓度：500g/L，测时：30秒；测量结果见表1。

从表1中看出，即使在NaCl量变化很大的情况下，对氯化钙测量影响不大。

(3) 窗材厚度影响

由于氯化钙母液温度是120°—135℃，这样测量室的窗材必需选耐135℃的材料。

表1 溶态的NaCl的影响

测定值 测定次数	NaCl (mg)	未加时	100	200	300	400	500	1000
1		109515	109112	109100	109217	109026	108757	108990
2		109673	109101	108990	109145	109006	108864	108662
3		109556	109576	109329	108869	108774	108994	108767
平均值		109581	109263	109139	109077	108935	108872	108806
吸收率(%)			0.30	0.40	0.46	0.59	0.65	0.71

聚四氟乙烯薄膜可以用来作为测量室窗材。该材料对²³⁸Pu源发射的射线吸收情况，通过对同一氯化钙浓度的不同厚度的聚四氟乙烯

薄膜测量而得知。测量结果见表2；氯化钙浓度为500g/L。

从表2中可以看出，聚四氟乙烯薄膜能

表2 不同厚度聚四氟乙烯膜对源强的吸收情况

测定值 测定次数	厚度(μm)	0	50	100	200	300	400	500
1		109875	107919	106989	103452	101321	98510	96686
2		109404	107621	106739	103795	101146	98822	96987
3		109689	107665	106604	103729	100902	98929	96624
平均值		109656	107735	106777	103657	101123	98754	96796
吸收率(%)			1.7	2.6	5.5	7.8	9.9	11.7

够选厚一些，对²³⁸Pu源强的吸收率不算太大，设计在线分析装置时，窗材如果选厚些，对工艺安全运行大有好处。从测量结果来看，如选用500μm厚的聚四氟乙烯膜，对源强仅吸收了12%左右的强度，还有净强度88%用来供氯化钙的吸收测量用。

(4) 标定方程的选择与建立

X射线吸收法对变化的溶液中某一成分的测量，其浓度与强度值并不是线性关系，而是一条曲线。在线分析的工作人员并不喜欢用一个非线性的指示表来表示要测的浓度值。因为它不直观，在两刻度线之间的值还需要

工作人员进行非线性的估算,且误差值也不一样。要克服这一缺点,必须将指针式的图表改变成数字指示方式给予实现——通过一个简易运算器。这里一个主要问题就是根据实验中得到的浓度曲线去人为地用数学方法模拟它而得到误差较小的数学方程,我们叫

它标定方程。下面就来解决此问题。

标准样品制备:分别称取氯化钙(分析纯)配制成浓度为450,475,500,525,550g/L的标准液。测量条件:高压:1650V;积分法,测时30秒,取样量8ml,测量结果见表3。

表 3 标准样品测量结果

测量值 测量次数	浓度g/L	450	475	500	525	550
1		154632	123687	108516	95909	85186
2		154830	123305	109178	95899	89179
3		154047	122967	108878	95562	88377
4		153813	123420	108489	95202	89289
5		154429	122757	109058	95331	89148
6		153784	123266	108936	95675	89097
7		153830	123369	109155	95869	88755
8		153829	122820	109274	95026	88506
9		154609	122736	108835	95352	89383
10		153921	122570	108869	95172	89394
平均值		154172 ± 407	123090 ± 367	108919 ± 264	95500 ± 328	89029 ± 359
精度(%)		0.26	0.30	0.24	0.34	0.40

标定方程的选择

(1) 对数方程:

$$C = a + b \ln I \quad (5)$$

其中 C为氯化钙浓度(g/L); a、b为系数; I为透过溶液的射线强度(计数);用最小二乘法的线性回归法将曲线拟合后: $a = 2569.2$, $b = -177.99$, $R_{\text{对}} = 0.9811$ (相关系数)。于是方程是

$$C = 2569.2 - 177.99 \ln I \quad (6)$$

(2) 双曲线方程

用上面同样的方法处理, 方程是

$$C = a + b/I \quad (7)$$

处理后 $a = 310.58$; $b = 20818041$;

$R_{\text{双}} = 0.9929$

于是方程是

$$C = 310.58 + 20818041/I \quad (8)$$

对以上两方程进行比较, 由于 $R_{\text{双}} > R_{\text{对}}$ 则双曲线方程优于对数方程。这样我们就采用双曲线方程(8)作为氯化钙的计算依据。

四、样品分析

实际样品是来自于生产氯化钙工厂的实际工艺料液, 经化学法分析, 样品的氯化钙浓度为496.73g/l。

测量条件: 和测量标准样品条件相同;

取样量: 8ml;

测量结果见表4。

从表4中看出, 利用X射线吸收法在线测定工艺溶液中氯化钙含量是可行的, 其精度和准确度均小于±1%。

表 4 样品分析结果

测量值 测量次数	比较 强度测量值 (计数)	计算浓度 (g/L)	与化学法比较 相对误差(%)	化学法测量值 (g/L)
1	111743	496.9	± 0.24	496.7
2	111217	497.8		
3	111417	497.4		
4	110876	498.3		
5	110801	498.5		
6	111339	497.6		
7	111353	497.5		
8	110980	498.2		
9	110962	498.2		
10	111728	497.2		
平均值	111222 $\pm$ 309	497.8 $\pm$ 0.5		

五、讨论

法,在其他领域中也可推广应用。

通过上面叙述,用半衰期较长的($T_{1/2} = 86$ 年) ^{238}Pu 源作光源,其强度是十分稳定的,只要电子学仪器工作正常,整个测量系统应该是可靠的。同位素源X射线吸收法用在生产氯化钙工艺流程中氯化钙含量的在线分析上是一种装置简单,成本低廉,维修方便,使用可靠的比较理想的工艺过程控制分析方

参考文献

- [1] 种村孝,《原子力工业》,16(12),33 1970。
- [2] T. Tanemura, H. Suita, Applications of Low Energy X and γ Rays, P₈₈, Edited by C. A. Ziegler, Gordon and Breach Science Publisher, 1971.
- [3] C. G. Clyton, Nuclear Technigus and mineral Resources P 293-322, Vienna, 1969.
- [4] J. R. Rhodes ORNL-11C-5, 1964.

X-Ray Absorption Method for On-line Analysis of Calcium Chloride

Li Jimin Zhang Guiqin

This paper reports an X-ray absorption method for on-line analysis of calcium chloride. The primary X-ray beam enters into the sample and a standard of the same thickness and similar composition. The transmitted intensity, which varies inversely with the concentration of calcium chloride, is measured. The X-ray is detected by a proportional counter filled with Xe gas, in conjunction with a single channel spectrometer. The accuracy and the precision of this method were less than $\pm 1\%$ for a concentration range of 450-550g/L of calcium chloride,