

УДК 535.33

ПРИМЕНЕНИЕ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ РЕГИСТРАЦИИ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ ГОРНЫХ ПОРОД

Д.В. Киселёва, Ю.П. Любимцева, И.И. Неустроева, Н.П. Горбунова

Институт геологии и геохимии УрО РАН

Атомно-эмиссионный спектральный метод определения элементов в горных породах и минералах благодаря своей относительной простоте, экспрессности, высокой чувствительности и универсальности, позволяющей одновременно определять около 70 элементов Периодической системы, является одним из наиболее важных методов исследования минерального сырья.

Целью настоящей работы являлась отработка методик определения редких и рассеянных элементов и платиноидов в горных породах с использованием автоматической системы фотоэлектронной регистрации атомно-эмиссионных спектров - фотоэлектронной кассеты ФЭК-9/БМЗ, изготовленной Институтом спектроскопии РАН (г. Троицк Московской области) в содружестве с фирмой ООО «МОРС». Исследование выполнено в лаборатории физико-химических методов исследований минерального вещества института геологии и геохимии УрО РАН.

Фотоэлектронная кассета выполнена в виде компактной приставки к спектрографам взамен обычной фотокассеты. Она состоит из нескольких приборов с зарядовой связью (ПЗС). В совокупности с компьютером и соответствующим программным обеспечением ФЭК представляет собой эффективную систему регистрации, превращающую устаревший спектральный прибор в аналитический комплекс с широкими возможностями [1]. Возможности ФЭК и аналитической программы таковы, что в ряде случаев позволяют уточнить имеющиеся методики и получить новые важные спектроскопические данные. Программное обеспечение позволяет проводить качественный и количественный анализ (с использованием эталонов и по относительным концентрациям) и имеет встроенную библиотеку спектральных линий элементов, базирующуюся на существующих атласах.

Фотоэлектронная регистрация атомно-эмиссионных спектров была применена к двум методикам, используемых в лаборатории ранее в варианте фотографической

Таблица 1

Оценка воспроизводимости и правильности методики определения тугоплавких элементов в геологических объектах с фотоэлектронной регистрацией при анализе ГСО и СОП

Эл	Интервал содержания, г/т	Стандартный образец	Аттестованное содержание элемента в СО, г/т	Найденное содержание г/т	Число измерений, n	\bar{d} , %	Результат теста Кохрена (Фишера)	Воспроизводимость методики $S_{вт}$, %	Полная погрешность анализа S_{Σ} , %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ti	50-199	СОП	100	96	10	4	+	24.2	24.5
	200-999	100	430±30	374	10	13	+	15.2	20.0
	1000-5000	СГ-1А МК-4	1610±40	1514	10	6	+	11.7	13.1
Mn	50-199	СОП	100	92	10	8	+	15.4	17.4
	200-499	100	390±30	378	10	3.1	+	12.2	12.6
	500-1000	МК-4 ДВГ	620±20	610	11	1.6	+	10.2	10.3
Cr	5-19	СГ-1А	12±3	10	18	18	+	19.1	26.2
	20-99	СГД-1А	52±6	54	12	3.1	+	15.5	15.8
	100-500	СТ-1А	140±10	156	10	11.4	+	12.3	16.8
V	5-19	СГ-1А	5±1	4	10	24	+	17.1	29.5
	20-99	МК-1	90±7	84	10	7.1	+	9.4	11.8
	100-499	СГД-1А	240±20	247	10	2.9	+	11.8	12.2
Co	1-9	СГ-1А	1.4±0.3	1.3	10	10.7	+	16.1	19.3
	10-19	МК-1	13±2	12	15	7.7	+	15.4	17.2
	20-49	СГД-1А	40±5	40	12	0.8	+	12.4	12.4
	50-200	СТ-1А	46±5	45	17	1.3	+	9.3	9.4
Ni	5-19	СГ-1А	11±3	8	10	2.7	+	13.4	13.7
	20-99	СГД-1А	50±5	50	11	0.8	+	13.2	13.2
	100-499	СТ-1А	90±6	89	14	0.7	+	12.5	12.5
Y	10-19	МК-4	9.8±0.8	8.9	13	9.2	+	18.0	20.2
	20-49	СГД-1А	30±8	30	10	0.3	+	11.2	11.2
	50-99	1А	62±9	66	10	6.5	+	10.8	12.6
	00-200	СГ-1А ДВГ	120±40	113	14	5.8	+	11.7	13.1
Yb	1-9	СГД-1А	2,9±0,5	2,9	10	1,4	+	13,5	13,6
	10-19	1А	12±6	14	10	36,7	+	12,6	38,8
	20-49	СГ-1А ДВГ	20±5	22	10	9,5	+	13,1	16,2
Be	1-10	СГ-1А	11±2	12	17	10,9	+	15,7	19,1
Ce	50-99	СГ-1А	62±6	62	10	10	+	14,2	17,4
	100-199	СГД-1А	150±10	149	15	0,9	+	15,9	15,9

Таблица 1, окончание

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Zr	10-99	СОП 10 СТ-1А СГД- 1А	10	11	10	10	+	31,6	33,1
	100-199		130±10	126	10	3,1	+	19,2	19,4
	200-500		240±20	236	10	1,7	+	20,2	20,3
Nb	1-9	СГД- 1А МК-4	8±1	5	17	8,8	+	35,6	36,7
	10-20		13±2	4	14	7,7	+	17,3	18,9
Sc	1-9	СГ-1А МК-1 СГД- 1А	5±1	4	10	10	+	19,3	21,7
	10-19		13±2	12	15	4,6	+	19,5	20,0
	20-50		27±3	26	17	4,1	+	15,1	15,6

Примечание: +: гипотеза об однородности дисперсий принимается.

регистрации: методике определения тугоплавких (редких и рассеянных) элементов и методике определения платиноидов в горных породах и минералах.

Объекты исследования – государственные стандартные образцы состава горных пород (ГСО) – граниты, гранодиориты, габбро, трапп, и стандартные образцы предприятия (СОП) (таблицы 1 и 2).

Методика одновременного определения 14 элементов (Ti, Mn, Cr, V, Co, Ni, Y, Yb, La, Be, Ce, Zr, Nb, Sc) в горных породах заключалась в прямом атомно-эмиссионном анализе при испарении пробы из кратера угольного электрода и фотоэлектронной регистрации спектров.

Спектральное определение платиновых металлов (Pt, Pd, Ir, Rh, Au) проводилось в зольном концентрате, полученном после химического концентрирования, испарении его из канала угольного электрода в дуге постоянного тока и фотоэлектронной регистрации полученных спектров металлов.

В состав модернизированного эмиссионного спектрометра входят: спектрограф ДФС-13, на который установлена фотоэлектронная кассета, генератор дуги постоянного тока ДГ-2 и персональный компьютер. Девять ПЗС - линеек установлены таким образом, чтобы регистрировать без мертвых зон необходимые аналитические линии на участке спектра от 290 до 340 нм.

Методики работы с подобными приборами при анализе металлов, сплавов, горных пород и минералов имеют свои характерные черты и требуют соответствующего научного подхода и исследования. Главными этапами разработки аналитической программы

методики являются:

- Выбор аналитических линий и линий сравнения;
- Выбор оптимального времени экспозиции по кривым выгорания;
- Выбор способа регистрации сигнала и учета фона;
- Построение градуировочных характеристик;
- Определение рабочих характеристик новой спектральной установки.

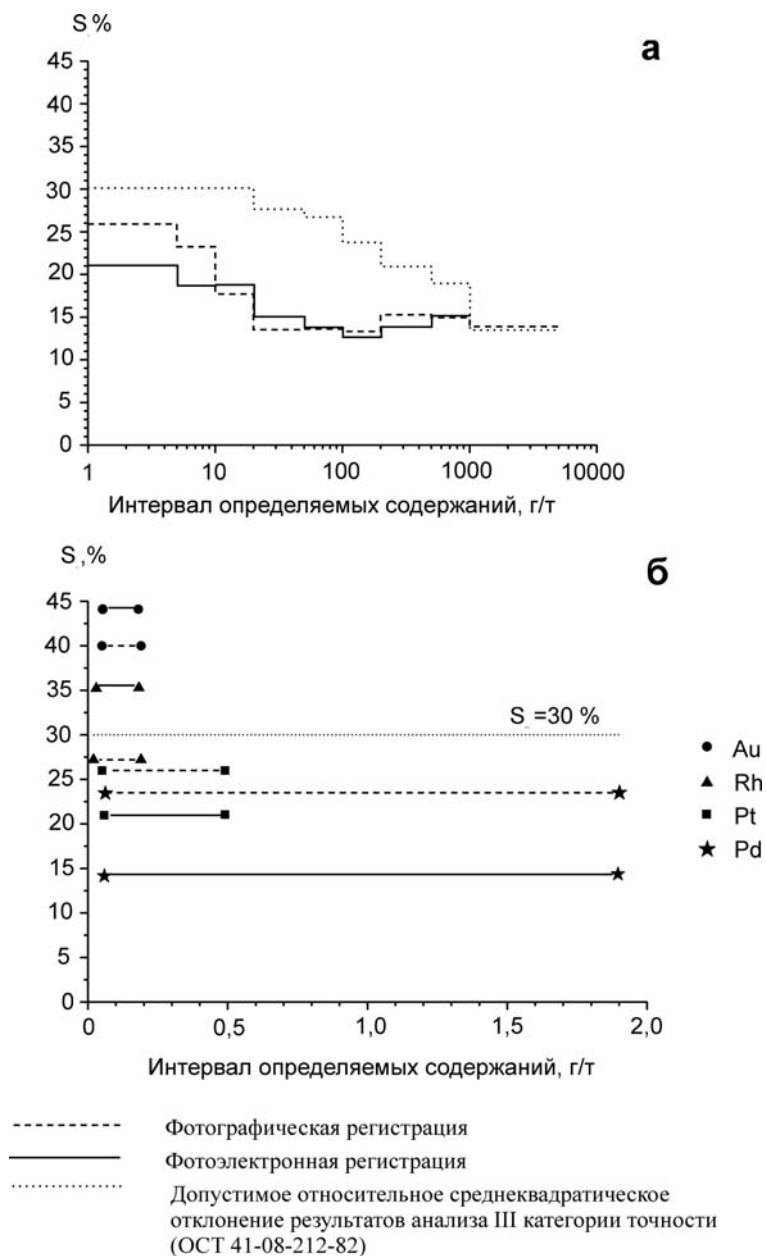


Рис. 1. Сопоставление относительных среднеквадратических отклонений результатов определения тугоплавких элементов (а) и платиноидов (б) (S_r) в ГСО, полученных с фотографической и фотоэлектронной регистрацией.

По результатам анализа ГСО горных пород и СОП проведено определение основных рабочих характеристик (метрологических и информационных) изучаемых методик, полученных при переходе на новый способ регистрации, и сопоставление их с характеристиками в варианте фотографической регистрации.

Для оценки *воспроизводимости* результатов определения тугоплавких элементов общее число результатов измерений составило не менее 30 для каждого элемента в определенном интервале содержаний. Для проверки однородности среднеквадратических отклонений (СКО) воспроизводимости использовались критерии Фишера и Кохрена.

Оценка *систематической составляющей* погрешности проведена с использованием критерия Стьюдента. Результаты оценки воспроизводимости и правильности определения тугоплавких элементов и платиноидов приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 2

Оценка правильности методики химико-спектрального определения платиноидов в геологических объектах с фотоэлектронной регистрацией при анализе государственного стандартного образца ХО-1 (хвосты обогащения)

Эл	Интервал содержаний г/т	Аттестованное содержание	Найденное содержание г/т	Число сравниваемых результатов, n	$\bar{d}_{г, \%}$	Воспроизводимость методики $S_{вт, \%}$	Полная погрешность анализа, $S_{\Sigma, \%}$
Pt	0.05-0.49	0.43±0.09	0.45	10	11.6	17.3	20.8
Pd	0.05-1.9	0.84±0.17	0.88	10	10.7	9.8	14.5
Rh	0.020-0.19	0.096±0.039	0.11	10	20.8	28.9	35.6
Au	0.05-0.19	0.07±0.02	0.04	10	14.3	41.7	44.1

Сопоставление метрологических характеристик изучаемых методик в варианте фотоэлектронной и фотографической регистрации приведено в таблицах 3 и 4.

На рис. 1 изображено графическое сопоставление относительных среднеквадратических отклонений воспроизводимости определения тугоплавких элементов и платиноидов, полученных при анализе ГСО. При переходе на фотоэлектронную регистрацию наблюдается уменьшение СКО воспроизводимости определения тугоплавких элементов в интервале 5-500 г/т в среднем на 5-10 % и элементов платиновой группы в интервале 0,05-1,9 г/т (Pt – с 26 % до 21 %, Pd – с 24 % до 15 %); по остальным определяемым элементам ухудшения воспроизводимости не замечено.

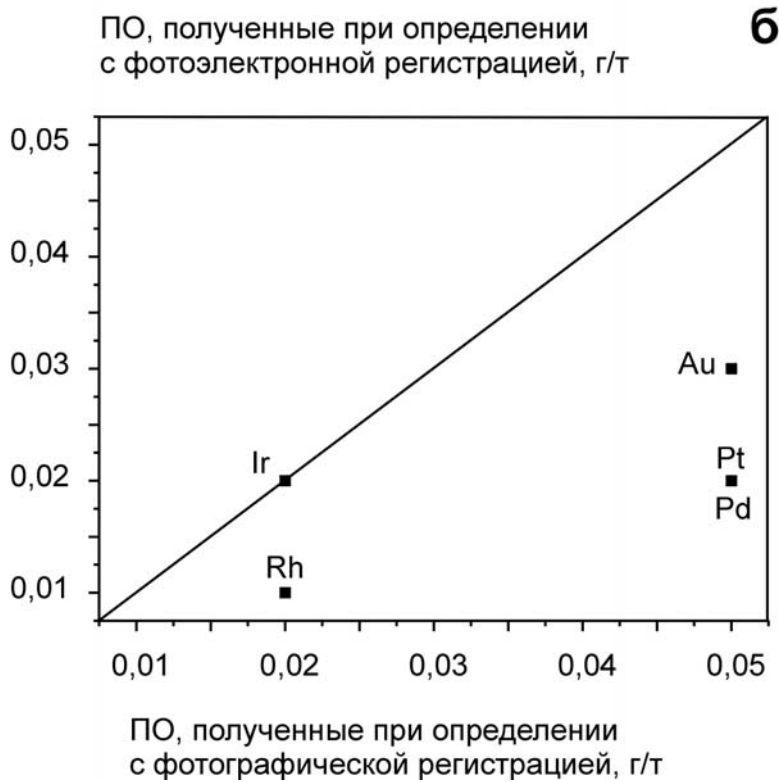
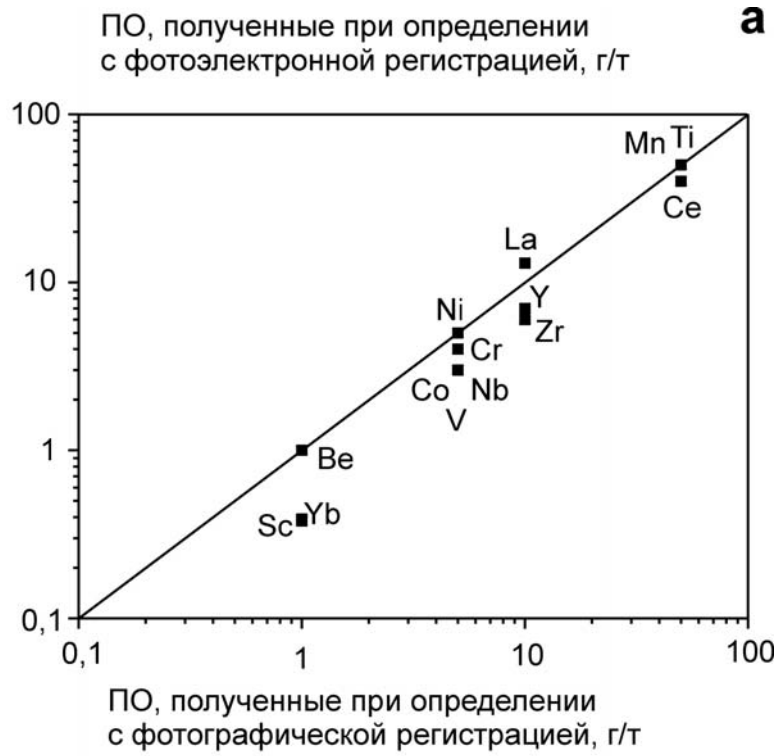


Рис. 2. Сопоставление пределов обнаружения ПО, полученных при определении тугоплавких элементов (а) и платиноидов (б) в горных породах с фотоэлектронной и фотографической регистрацией

Таблица 3

Сопоставление метрологических характеристик методик определения тугоплавких элементов в геологических объектах с фотоэлектронной (ф/эл) и фотографической (ф/г) регистрацией

Эл-т	Относительное СКО, %			Запас точности		Категория анализа	
	Допуск $S_{Dг}$, %	фактическое					
		$S_{\Sigma ф/г}$, %	$S_{\Sigma ф/эл}$, %	Ф/Г	Ф/эл	Ф/Г	Ф/эл
Ti	12.5	13.9	24.5	0.9	0.5	IV	IV
	19.5	18.1	20.0	1.1	1	III	III
	28	22.4	13.1	1.3	2.1	III	II
Mn	17	11.8	17.4	1.4	1	III	III
	21	14.8	12.6	1.4	1.7	III	III
	28	23	10.3	1.2	2.7	III	III
Cr	30	21.3	26.2	1.4	1.1	III	III
	20.5	19.1	15.8	1.1	1.3	III	III
	14	19.8	16.8	0.7	0.8	IV	IV
V	30	17.2	29.5	1.7	1	III	III
	30	10	11.8	3.0	2.5	III	III
	28	12.2	12.2	2.3	2.3	III	III
Co	30	25.2	19.3	1.2	1.6	III	III
	30	16	17.2	1.9	1.7	III	III
	30	8.8	12.4	3.4	2.4	III	III
	25	10.2	9.4	2.5	2.7	III	III
Ni	30	18.7	13.7	1.6	2.2	III	III
	27.5	13.2	13.2	2.1	2.1	III	III
	21.5	16.5	12.5	1.3	1.7	III	III
Y	30	16.6	20.2	1.8	1.5	III	III
	30	15.8	11.2	1.9	2.7	III	III
	30	13	12.6	2.3	2.4	III	III
	30	11.8	13.1	2.5	2.3	III	III
Yb	30	17.5	13.6	1.3	2.2	III	III
	30	14.4	38.8	2.0	0.8	III	IV
	30	12.5	16.2	2.4	1.9	III	III
Be	30	18.6	19.1	1.5	1.6	III	III
Ce	30	16	17.4	1.8	1.7	III	III
	30	10	15.9	3	1.9	III	III
Zr	25	13.3	33.1	1.9	0.8	III	IV
	21	12	19.4	1.8	1.1	III	III
	18	24.3	20.3	0.70	0.9	IV	IV
Nb	30	43	36.7	0.70	0.8	IV	IV
	30	20	18.9	1.5	1.6	III	III
Sc	30	24.5	21.7	1.2	1.4	III	III
	30	21.0	20.0	1.4	1.5	III	III
	30	13	15.6	2.3	1.9	III	III

Таблица 4

Сопоставление метрологических характеристик методик определения платиноидов в геологических объектах с фотоэлектронной (ф/эл) и фотографической (ф/г) регистрацией

Эл-т	Диапазон измеряемых содержаний, г/т	Относительное СКО, %			Запас точности		Категория анализа	
		Допуск $S_{Dг}$, %	Фактическое		Ф/г	Ф/эл	Ф/г	Ф/эл
			$S_{\Sigma ф/г}$, %	$S_{\Sigma ф/эл}$, %				
Pt	0.05-0.49	30	26.0	20.8	1.2	1.4	III	III
Pd	0.05-1.9	30	23.5	14.5	1.3	2.1	III	III
Rh	0.020-0.19	30	27.2	35.6	1.1	0.8	III	IV
Au	0.05-0.19	30	40.0	44.1	0.8	0.7	IV	IV

Таблица 5

Сопоставление производительности и экспрессности изучаемых методик в варианте фотографической и фотоэлектронной регистрации

Методика	Производительность, проб/час		Экспрессность, часы	
	Фотографическая регистрация		Фотоэлектронная регистрация	
Определение тугоплавких элементов	0.19	5.2	2.2	0.46
Определение платиноидов	0.27	3.74	1.8	0.57

Изучены основные информационные характеристики изучаемых методик – пределы обнаружения, экспрессность и производительность.

Для определения *пределов обнаружения* использованы холостые пробы, а также близкие к ним по содержанию результаты определения компонентов в ГСО и СОП. За сигнал предела обнаружения принимался сигнал, эквивалентный сумме поправки холостого опыта и утроенного значения стандартного отклонения холостого опыта. На рис. 2 приведено сопоставление пределов обнаружения, полученных при определении тугоплавких элементов и платиноидов. Снижение пределов обнаружения в 2-2,6 раз получено при фотоэлектронной регистрации для Yb, Sc, Pt, Pd, Rh; в 1,2-1,7 раза – для Ti, Cr, V, Co, Y, Ce, Zr, Nb, Au; по остальным определяемым элементам пределы обнаружения остались на прежнем уровне.

Экспрессность методики определяется временем, затрачиваемым на одно определение при последовательном выполнении всех операций анализа; *производительность* методики определяется числом независимых результатов анализа,

полученных одним аналитиком в единицу времени. Переход к фотоэлектронной регистрации позволяет полностью исключить самую долгую по времени операцию обработки полученных спектров, поскольку современный уровень электроники позволяет проводить измерение одного спектра за единицы микросекунд (таблица 5).

Использование автоматической системы фотоэлектронной регистрации приводит к значительному повышению экспрессности и производительности методик определения (тугоплавких элементов в 11 раз, платиноидов – в 6,5 раз) и повышает точность их определения атомно-эмиссионным методом.

Авторы выражают признательность профессору кафедры ФХМА УГТУ-УПИ, доктору химических наук Пупышеву А.А., директору фирмы «МОРС», кандидату технических наук Силькису Э.Г. и заведующему лабораторией ФХМИ, член-корреспонденту РАН Вотякову С.Л. за помощь в работе и полезное обсуждение материалов, представленных в статье.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, код проекта 04-05-64346, а также по программе ОНЗ №10 «Экспериментальные исследования физико-химических проблем геологических процессов».

Литература

1. Григорьев Л.И., Силькис Э.Г. Применение фотоэлектронных кассет (ФЭК) для анализа свинца // Аналитика и контроль, 2002. Т. 6. № 3. С. 295-297.
2. Методика одновременного спектрографического определения 14 микроэлементов в горных породах. Свердловск: ИГГ УрО РАН, 1976. 12 с.
3. Химико-спектральный метод определения платины, палладия, родия, иридия и золота в силикатных породах и минералах, в окисленных, сульфидных и хромитовых рудах. ИГГ УрО РАН. Свердловск. 257 с.
4. Отраслевой стандарт ОСТ 41-08-212-82 Управление качеством аналитической работы «Классификация методов анализа минерального сырья по точности результатов».