

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-5-16-21>

СИЛИКАТНЫЙ АНАЛИЗ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ С ГРАДУИРОВКОЙ ПО ОТНОШЕНИЯМ КОНЦЕНТРАЦИЙ

© Татьяна Анатольевна Каримова¹, Георгий Львович Бухбиндер^{2*},
Сергей Васильевич Качин¹

¹ Сибирский федеральный университет, Россия, 660041, Красноярск, Свободный пр-т, 79; e-mail: malaeva.tatyana@bk.ru

² Представительство Intertech Trading Corporation, Россия, 660049, Красноярск, ул. Ленина, 52;

*e-mail: glb@intertech-corp.ru

*Статья поступила 30 декабря 2019 г. Поступила после доработки 10 марта 2020 г.
Принята к публикации 25 марта 2020 г.*

Способ градуировки по отношениям концентраций обеспечивает лучшие метрологические характеристики по сравнению с другими вариантами градуировки при использовании метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) для анализа геологических проб и технических материалов на их основе. Основными причинами такого улучшения являются исключение погрешностей калибровки мерной посуды и взятия навесок анализируемых материалов из суммарной погрешности анализа; высокая интенсивность линий элемента основы; более высокая точность измерения отношения интенсивностей по сравнению с измерением абсолютных интенсивностей. При анализе карбонатных горных пород, технических материалов, шлаков, содержащих менее 20 % SiO₂ и более 20 % CaO, при градуировке по отношениям концентраций в качестве основы лучше подходит оксид кальция. Предложена формула для расчета содержаний определяемых компонентов в карбонатных материалах при использовании градуировки по отношениям концентраций. Разработана методика определения CaO (в диапазоне содержаний 20 – 100 %), SiO₂ (2,0 – 35 %), Al₂O₃ (0,1 – 30 %), MgO (0,1 – 20 %), Fe₂O₃ (0,5 – 40 %), Na₂O (0,1 – 15 %), K₂O (0,1 – 5 %), P₂O₅ (0,001 – 2 %), MnO (0,01 – 2 %), TiO₂ (0,01 – 2,0 %) в различных карбонатных материалах методом АЭС-ИСП с использованием описанного способа градуировки и кислотного разложения проб в автоклавах, нагреваемых в системе HotBlock 200. Правильность разработанной методики подтверждена анализом стандартных образцов горных пород. Разработанная методика была использована во время межлабораторного анализа стандартного образца шлака Ш17 производства ЗАО «ИСО» (Екатеринбург).

Ключевые слова: карбонатные породы; шлаки; градуировка по отношениям концентраций; силикатный анализ; АЭС-ИСП.

SILICATE ANALYSIS OF CARBONATED ROCKS USING ICP-AES WITH CALIBRATION BY THE CONCENTRATION RATIO

© Tatyana A. Karimova¹, George L. Buchbinder^{2*}, Sergey V. Kachin¹

¹ Siberian Federal University, 79 Svobodny prosp., Krasnoyarsk, 660041, Russia; e-mail: malaeva.tatyana@bk.ru

² Intertech Trading Corporation in Siberia, 52 Lenina ul., Krasnoyarsk, 660049, Russia; *e-mail: glb@intertech-corp.ru

Received December 30, 2019. Revised March 10, 2020. Accepted March 25, 2020.

Calibration by the concentration ratio provides better metrological characteristics compared to other calibration modes when using the inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) for analysis of geological samples and technical materials on their base. The main reasons for the observed improvement are: i) elimination of the calibration error of measuring vessels and the error of weighing samples of the analyzed materials from the total error of the analysis; ii) high intensity of the lines of base element; and iii) higher accuracy of measuring the ratio of intensities compared to that of measuring the absolute intensities. Calcium oxide is better suited as a base when using calibration by the concentration ratio in analysis of carbonate rocks, technical materials, slags containing less than 20% SiO₂ and more than 20% CaO. An equation is derived to calculate the content of components determined in carbonate materials when using calibration by the concentration ratio. A method of ICP-AES with calibration by the concentration ratio is developed for determination of CaO (in the range of contents 20 – 100%), SiO₂

(2.0 – 35%), Al_2O_3 (0.1 – 30%), MgO (0.1 – 20%), Fe_2O_3 (0.5 – 40%), Na_2O (0.1 – 15%), K_2O (0.1 – 5%), P_2O_5 (0.001 – 2%), MnO (0.01 – 2%), TiO_2 (0.01 – 2.0%) in various carbonate materials. Acid decomposition of the samples in closed vessels heated in a HotBlock 200 system is proposed. Correctness of the procedure is confirmed in analysis of standard samples of rocks. The developed procedure was used during the interlaboratory analysis of the standard sample of slag SH17 produced by ZAO ISO (Yekaterinburg, Russia).

Keywords: carbonate rock; slags; calibration by the concentration ratio; silicate analysis; ICP-AES.

Введение

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) занимает ведущую позицию среди современных методов анализа геологических материалов [1 – 4]. Важными достоинствами этого метода являются возможность одновременного экспрессного определения почти 70 элементов в широком интервале концентраций при использовании малой массы пробы с приемлемой точностью, которая все же уступает классическим методам анализа [5 – 7].

Самым эффективным средством учета матричных влияний и улучшения точности анализа является внутренний стандарт. Как отмечали М. Томпсон и Д. Н. Уолш в одной из ранних монографий, посвященных АЭС-ИСП [1]: «Нет сомнений в том, что дальнейшие исследования будут сосредоточены на улучшении точности рутинного ИСП анализа, причем важная роль будет отведена внутреннему стандарту». Использование внутреннего стандарта на стадии пробоподготовки позволяет исключить из общей погрешности анализа погрешность доведения раствора до конечного объема, погрешность взятия аликвот и погрешность измерений спектрометра. Одновременный спектрометр измеряет отношение интенсивностей аналитов точнее, чем абсолютные значения интенсивностей [8].

Перспективным направлением повышения точности результатов анализа геологических материалов методом АЭС-ИСП является градуировка по отношениям концентраций. Это особый вариант использования внутреннего стандарта, когда в его качестве выступает основа пробы. В отличие от обычного использования внутреннего стандарта, содержание которого в анализируемых пробах и градуировочных растворах является постоянным, содержание внутреннего стандарта в способе градуировки по отношениям концентраций может меняться. При использовании данного способа градуировки метрологические характеристики результатов анализа улучшаются в силу следующих факторов:

1) из общей погрешности анализа исключаются погрешности взятия навесок и доведения анализируемых растворов до конечного объема, отсутствуют дозирование аликвотной части раствора внутреннего стандарта и связанная с этим погрешность;

2) интенсивность линий внутреннего стандарта — элемента основы — имеет высокие значения, линии не подвержены спектральным наложениям от других элементов; концентрация элемента основы ($500 - 2000 \text{ мкг/см}^3$) значительно превосходит концентрации элементов внутреннего стандарта ($1 - 25 \text{ мкг/см}^3$), которые обычно вводят в анализируемые растворы;

3) точность измерения отношения интенсивностей линий выше, чем абсолютных значений интенсивности, аналогично тому, что двухлучевые спектрометры демонстрируют более высокую точность измерений по сравнению с однолучевыми.

Для достижения максимальной точности при выполнении анализа геологических образцов с градуировкой по отношениям концентраций важно правильно выбрать элемент основы, который будет выполнять роль внутреннего стандарта. В табл. 1 представлены результаты анализа горных пород и руд, содержащих от 3,23 до 91,24 % оксида кремния, с использованием SiO_2 в качестве внутреннего стандарта. Полученные нами результаты определения основных компонентов в стандартных образцах (СО) удовлетворительно согласуются с паспортными значениями при содержаниях SiO_2 более 20 %. Для СО СИ-2 и карбонатита получены неудовлетворительные значения содержания SiO_2 и CaO .

Для анализа образцов, содержащих менее 20 % SiO_2 , в качестве основного компонента следует рассмотреть возможность использования оксида кальция. В этом случае уравнение для расчета содержаний определяемых компонентов можно представить следующим образом:

$$\frac{C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{C_{\text{CaO}}} + \frac{C_{\text{MgO}}}{C_{\text{CaO}}} + \dots + \frac{C_{\text{ZrO}_2}}{C_{\text{CaO}}} = \frac{100\% - \text{п. п. п.}}{C_{\text{CaO}}} - 1. \quad (1)$$

Цель настоящей работы — реализация способа градуировки по отношениям концентраций применительно к силикатному анализу карбонатных пород с использованием CaO в качестве основы.

Экспериментальная часть

В работе использовали спектрометр iCAP 7400 Duo производства Thermo Fisher Scientific (США) с одновременным измерением интенсив-

Таблица 1. Результаты анализа ГСО горных пород и руд при использовании SiO_2 в качестве внутреннего стандарта, % масс.
Table 1. Results of analysis of the certified reference materials of rocks and ores using ICP-AES with SiO_2 as internal standard, %wt.

Стандартные образцы	Компонент									
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	MnO	Na_2O	P_2O_5	TiO_2
СДПС-2 ($n = 5$)	91,07 ± 0,96	3,42 ± 0,41	0,29 ± 0,04	1,25 ± 0,19	1,25 ± 0,19	0,10 ± 0,03	0,008 ± 0,003	0,50 ± 0,09	0,040 ± 0,009	0,29 ± 0,05
	91,24 ± 0,23	3,36 ± 0,11	0,27 ± 0,03	0,99 ± 0,05	1,23 ± 0,03	0,13 ± 0,05	0,011 ± 0,001	0,51 ± 0,03	0,036 ± 0,006	0,29 ± 0,01
СТ-3 ($n = 11$)	74,30 ± 0,78	10,89 ± 0,56	0,30 ± 0,07	4,76 ± 0,50	4,66 ± 0,56	0,09 ± 0,03	0,13 ± 0,02	4,42 ± 0,53	0,022 ± 0,005	0,28 ± 0,05
	74,76 ± 0,15	10,64 ± 0,07	0,32 ± 0,03	4,50 ± 0,07	4,64 ± 0,06	0,10 ± 0,02	0,12 ± 0,005	4,24 ± 0,05	0,024 ± 0,003	0,26 ± 0,01
СКД-1 ($n = 9$)	60,14 ± 0,63	16,71 ± 0,86	4,99 ± 0,49	5,62 ± 0,35	2,92 ± 0,35	3,10 ± 0,30	0,092 ± 0,02	3,66 ± 0,44	0,17 ± 0,02	0,87 ± 0,12
	60,45 ± 0,25	16,56 ± 0,31	4,84 ± 0,20	5,55 ± 0,12	2,98 ± 0,11	3,05 ± 0,12	0,086 ± 0,005	3,57 ± 0,15	0,17 ± 0,01	0,86 ± 0,05
СТ-2А ($n = 15$)	47,45 ± 0,71	14,43 ± 0,75	10,48 ± 0,50	14,72 ± 0,45	0,44 ± 0,10	7,41 ± 0,50	0,22 ± 0,03	2,37 ± 0,28	0,17 ± 0,02	1,59 ± 0,17
	47,99 ± 0,19	14,63 ± 0,17	10,42 ± 0,14	14,62 ± 0,14	0,46 ± 0,02	7,51 ± 0,17	0,21 ± 0,01	2,32 ± 0,09	0,17 ± 0,01	1,59 ± 0,05
СТХ-1 ($n = 5$)	46,29 ± 0,69	9,64 ± 0,80	7,98 ± 0,59	6,02 ± 0,38	2,30 ± 0,28	6,27 ± 0,42	0,33 ± 0,04	0,47 ± 0,08	0,13 ± 0,02	0,51 ± 0,07
	47,00 ± 0,20	9,48 ± 0,14	7,76 ± 0,10	5,92 ± 0,04	2,26 ± 0,07	6,06 ± 0,11	0,30 ± 0,01	0,53 ± 0,02	0,13 ± 0,01	0,50 ± 0,02
СНС-1 ($n = 5$)	40,20 ± 0,60	28,32 ± 1,17	7,25 ± 0,53	3,31 ± 0,35	3,10 ± 0,37	1,02 ± 0,14	0,045 ± 0,014	12,30 ± 0,62	0,50 ± 0,06	0,24 ± 0,04
	40,18 ± 0,07	28,50 ± 0,10	7,13 ± 0,06	3,25 ± 0,06	—	1,01 ± 0,02	—	12,20 ± 0,20	0,51 ± 0,01	0,24 ± 0,01
ОСО 48-85 ($n = 5$)	34,14 ± 0,64	5,36 ± 0,44	31,14 ± 0,82	23,06 ± 0,47	0,13 ± 0,04	0,75 ± 0,14	0,36 ± 0,04	0,10 ± 0,2	0,13 ± 0,02	0,15 ± 0,03
	33,77 ± 0,17	5,47 ± 0,14	29,75 ± 0,40	22,74 ± 0,20	0,13 ± 0,02	0,60 ± 0,08	0,36 ± 0,02	0,10 ± 0,2	0,11 ± 0,01	0,147 ± 0,002
КДА ($n = 5$)	27,19 ± 0,75	1,98 ± 0,33	12,44 ± 0,59	7,78 ± 0,49	0,24 ± 0,06	27,59 ± 1,01	0,11 ± 0,02	≥0,10	0,29 ± 0,03	1,35 ± 0,14
	27,00 ± 0,26	1,97 ± 0,11	12,55 ± 0,25	7,94 ± 0,16	0,25 ± 0,02	27,23 ± 0,23	0,114 ± 0,01	0,042 ± 0,007	0,31 ± 0,01	1,41 ± 0,04
СТХМ-3 ($n = 6$)	25,59 ± 0,71	4,99 ± 0,60	17,82 ± 0,84	10,47 ± 0,32	1,13 ± 0,17	11,47 ± 0,58	0,49 ± 0,06	0,60 ± 0,11	1,79 ± 0,11	0,25 ± 0,04
	25,07 ± 0,29	5,03 ± 0,10	17,76 ± 0,22	10,59 ± 0,20	1,13 ± 0,04	11,70 ± 0,14	0,50 ± 0,03	0,61 ± 0,04	1,82 ± 0,05	0,27 ± 0,01
ООКО-204 ($n = 6$)	25,28 ± 0,70	5,08 ± 0,42	17,77 ± 0,84	10,62 ± 0,33	1,12 ± 0,17	11,66 ± 0,59	0,49 ± 0,06	0,61 ± 0,11	1,76 ± 0,11	0,25 ± 0,04
	25,00 ± 0,20	4,98 ± 0,09	17,83 ± 0,22	10,56 ± 0,09	1,13 ± 0,03	11,70 ± 0,10	0,48 ± 0,02	0,63 ± 0,03	1,82 ± 0,04	0,26 ± 0,01
КМБ ($n = 5$)	21,66 ± 0,60	2,83 ± 0,34	22,87 ± 0,70	5,40 ± 0,34	0,53 ± 0,10	20,28 ± 0,75	0,082 ± 0,020	< 0,10	0,55 ± 0,05	0,60 ± 0,08
	22,41 ± 0,24	2,61 ± 0,06	22,76 ± 0,30	5,46 ± 0,13	0,51 ± 0,02	19,37 ± 0,29	0,076 ± 0,004	0,050 ± 0,008	0,57 ± 0,02	0,59 ± 0,02
СИ-3 ($n = 5$)	21,07 ± 0,58	5,32 ± 0,44	21,50 ± 0,66	3,03 ± 0,32	2,78 ± 0,33	12,78 ± 0,64	0,31 ± 0,04	1,41 ± 0,21	0,065 ± 0,012	0,28 ± 0,05
	19,81 ± 0,09	5,55 ± 0,11	21,46 ± 0,27	3,19 ± 0,15	2,74 ± 0,04	12,85 ± 0,22	0,29 ± 0,01	1,39 ± 0,05	0,063 ± 0,020	0,29 ± 0,02
СИ-2 ($n = 5$)	13,97 ± 1,36	1,84 ± 0,30	37,29 ± 0,98	2,29 ± 0,24	0,50 ± 0,12	5,72 ± 0,39	0,29 ± 0,04	0,45 ± 0,08	0,022 ± 0,005	0,081 ± 0,021
	12,35 ± 0,09	1,84 ± 0,07	38,50 ± 0,40	2,48 ± 0,08	0,49 ± 0,01	6,04 ± 0,16	0,28 ± 0,02	0,48 ± 0,05	0,027 ± 0,003	0,090 ± 0,01
Карбонатит ($n = 5$)	4,80 ± 0,47	0,30 ± 0,09	47,04 ± 1,23	4,67 ± 0,49	0,27 ± 0,06	2,80 ± 0,27	0,30 ± 0,04	0,23 ± 0,04	3,69 ± 0,19	0,18 ± 0,04
	3,23 ± 0,07	0,27 ± 0,02	48,23 ± 0,35	4,95 ± 0,18	0,25 ± 0,02	3,00 ± 0,13	0,29 ± 0,01	0,25 ± 0,02	3,89 ± 0,10	0,19 ± 0,02

Таблица 2. Выбранные аналитические линии элементов**Table 2.** Analytical wavelengths of the elements

Линия внутреннего стандарта, нм, обзор плазмы	Аналитические линии элементов, нм
Ca II 184,006, аксиальный обзор	Co II 228,616, Cr II 205,560, Mo II 202,030, Ni II 231,604, P I 213,618, S I 182,034, Pb II 220,353, Zn II 206,200
Ca II 315,887, радиальный обзор	Al I 237,312, Ba II 455,403, Be II 313,107, Ca II 317,933, Si I 212,412, Fe II 271,441, Fe II 275,574, La II 333,749, Mg II 279,079, Mn II 257,610, Sr II 421,552, Ti II 337,280, V II 292,402, Y II 371,030, Zr II 339,198
Ca I 430,253, радиальный обзор	Al I 394,401, Cu I 324,754, K I 766,490, Li I 670,784, Na I 589,592, Na I 818,326, Mg I 285,213

ностей аналитических линий элементов, двойным наблюдением плазмы и программным обеспечением iTEVA, которое включает опцию градуировки по отношениям концентраций.

Условия измерений и параметры источника ИСП спектрометра в режиме двойного наблюдения плазмы приведены ниже:

Число параллельных измерений	2
Время промывки до анализа, с	30
Время интегрирования детектора, с:	
в коротковолновом диапазоне,	
1-я щель, аксиальный обзор	20
в длинноволновом диапазоне,	
2-я щель, радиальный обзор	10
Распылитель OpalMist	
Распылительный поток, л/мин	0,55
Вспомогательный поток газа, л/мин	0,5
Мощность, подводимая к плазме, Вт.	1150
Скорость вращения перистальтического насоса, мин ⁻¹	60

При выборе длин волн аналитических линий принимали во внимание характер возбуждения линий («жесткие» — атомные с длиной волны менее 270 нм и ионные/«мягкие» — атомные линии с длиной волны более 270 нм), их интенсивность и отсутствие или наличие спектральных наложений. Выбранные линии, распределение их по группам и отнесение к линиям внутреннего стандарта приведены в табл. 2.

Для большинства матричных элементов использовали по две линии и их переключение в целях расширения динамического диапазона методики (табл. 3).

Разложение образцов осуществляли в системе подготовки проб HotBlock 200 (Environmental Express, США), оснащенной тефлоновыми пробирками-автоклавами вместимостью не менее 55 см³, обеспечивающими герметичность при температурах до 200 °С.

Для градуировки использовали карбонат кальция (осч) и ГСО горных пород и руд: СГД-2А, СИ-1, СИ-2 и СИ-3 производства ГЕОХИ СО РАН (г. Иркутск); СО-20 производства ОАО «ЗСИЦ» (г. Новокузнецк); ОСО 48–85 производства ЗАО «Центргеоаналит» (г. Караганда). Эти

Таблица 3. Диапазоны определяемых содержаний макрокомпонентов в карбонатных геологических образцах**Table 3.** Concentration ranges of determined macrocomponents in carbonate geological samples

Компонент	Аналитическая линия, нм	Диапазон определяемых содержаний компонента, %
Al ₂ O ₃	394,401	0,1 – 16
	237,312	15 – 30
Fe ₂ O ₃	275,574	0,5 – 12
	271,441	10 – 40
MgO	285,213	0,1 – 3
	279,079	1 – 20
CaO	184,006	20 – 100
	315,887	
Na ₂ O	430,253	
	589,592	0,1 – 5
P ₂ O ₅	818,326	4 – 15
	213,618*	0,001 – 0,075
	213,618**	0,07 – 2
K ₂ O	766,490	0,1 – 5
MnO	257,610	0,01 – 2
TiO ₂	337,280	0,01 – 2
SiO ₂	212,412	2 – 35
S	182,034	0,05 – 2

* Аксиальный обзор плазмы. ** Радиальный обзор плазмы.

стандартные образцы в достаточно полной мере отражают диапазоны содержаний определяемых компонентов в разнообразных карбонатных материалах и позволяют построить градуировочные характеристики в диапазонах содержаний, указанных в табл. 3.

Для приготовления контрольного раствора для градуировки по отношениям концентраций навеску карбоната кальция массой 0,056 г помещали в полипропиленовую пробирку вместимостью 50 см³, добавляли 3 см³ воды, 8 см³ HCl и растворяли при комнатной температуре. Затем добавляли 0,3 см³ HNO₃, 0,3 см³ HF и 4 см³

4 %-ного раствора H_3BO_3 , доводили объем раствора до метки водой и перемешивали.

Навески ГСО для градуировки, а также рабочие пробы массой 0,1 г переводили в раствор в две стадии в автоклавах. На первой стадии использовали смесь HCl (8 см^3), HNO_3 (0,3 см^3) и HF (0,3 см^3). На второй стадии использовали 4 см^3 4 %-ного раствора H_3BO_3 . Автоклавы нагревали в системе HotBlock 200 при температуре 180 °С в течение 60 мин на первой стадии и 15 мин — на второй. Полученные растворы переносили в полипропиленовые пробирки, доводили объем растворов до 50 см^3 водой и перемешивали. Растворы были прозрачными без осадка, что свидетельствует о полном растворении проб.

Полнота вскрытия образцов, высокое качество аттестации ГСО, линейный характер зависимости относительных интенсивностей аналитических линий от отношения концентраций определяемого и матричного (CaO) компонентов подтверждаются значениями коэффициентов корреляции градуировочных графиков более 0,9997.

Обсуждение результатов

Мы разработали схему применения градуировки по отношениям концентраций для анализа геологических пород с карбонатной матрицей.

Правильность определения CaO , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , Fe_2O_3 , MgO , P_2O_5 , SiO_2 , MnO , TiO_2 была подтверждена анализом стандартных образцов горных пород ГСО 8042–94 и ГСО 4390–88.

Таблица 4. Результаты анализа ГСО горных пород, % масс.

Table 4. Results of analysis of the certified reference materials of rocks, %wt.

Компонент	ГСО 8042–94 (кимберлит)		ГСО 4390–88 (карбонатит)	
	Аттестовано, $C_{\text{атт}} \pm \delta$	Найдено, $C \pm \Delta$	Аттестовано, $C_{\text{атт}} \pm \delta$	Найдено, $C \pm \Delta$
Al_2O_3	$2,61 \pm 0,06$	$2,90 \pm 0,15$	$0,27 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,03$
CaO	$22,76 \pm 0,30$	$22,86 \pm 0,30$	$48,23 \pm 0,35$	$48,50 \pm 0,53$
Fe_2O_3	$5,46 \pm 0,13$	$5,46 \pm 0,18$	$4,95 \pm 0,18$	$4,97 \pm 0,18$
K_2O	$0,51 \pm 0,02$	$0,53 \pm 0,04$	$0,25 \pm 0,02$	$0,27 \pm 0,03$
MgO	$19,37 \pm 0,29$	$19,76 \pm 0,42$	$3,00 \pm 0,13$	$2,85 \pm 0,12$
MnO	$0,076 \pm 0,004$	$0,077 \pm 0,008$	$0,29 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,02$
Na_2O	$0,050 \pm 0,008$	$<0,10$	$0,25 \pm 0,02$	$0,21 \pm 0,02$
P_2O_5	$0,57 \pm 0,02$	$0,55 \pm 0,02$	$3,89 \pm 0,10$	$3,80 \pm 0,08$
SiO_2	$22,41 \pm 0,24$	$22,06 \pm 0,22$	$3,23 \pm 0,07$	$3,18 \pm 0,04$
TiO_2	$0,59 \pm 0,02$	$0,58 \pm 0,04$	$0,19 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,02$

Таблица 5. Результаты анализа образца металлургического шлака Ш17 во время МЛА, % масс.

Table 5. Results of the analysis of metallurgical slag Sh17 during interlaboratory round robin test, %wt.

Компонент	Опорное значение*	Расширенная неопределенность* опорного значения $U_{0,95}$	Результат определения**
Оксид кремния	18,9	0,1	$18,16 \pm 0,82$
Оксид хрома (III)	—	—	$1,42 \pm 0,07$
Оксид кальция	35,9	0,1	$35,84 \pm 0,54$
Оксид магния	17,9	0,1	$17,99 \pm 0,45$
Оксид алюминия	7,15	0,04	$7,17 \pm 0,20$
Оксид марганца (II)	5,06	0,04	$4,82 \pm 0,18$
Железо общее	9,43	0,05	$9,43 \pm 0,29$
Оксид титана (IV)	1,14	0,02	$1,20 \pm 0,07$
Оксид ванадия (V)	0,35	0,01	$0,35 \pm 0,04$
Сера	0,080	0,002	$0,080 \pm 0,008$
Фосфор	0,283	0,006	$0,258 \pm 0,035$

* Опорное значение массовой доли компонента и расширенная неопределенность опорного значения (данные ЗАО «ИСО») по состоянию на 23.09.2019 г.; метрологические характеристики, которые будут указаны в паспорте СО, могут незначительно отличаться от представленных в таблице.

** Результаты определения компонентов в образце Ш17 по разработанной методике, 12.04.2019 г.

В табл. 4 приведены значения аттестованных характеристик стандартных образцов и полученные результаты.

Разработанная схема анализа была использована во время межлабораторной аттестации стандартного образца шлака Ш17 производства ЗАО «ИСО» (г. Екатеринбург), результаты анализа приведены в табл. 5.

При анализе шлаков формула (1) оказалась неприменима в части записи железа в виде оксида (III), так как в образцах такого типа содержится значительная доля железа, восстановленного до FeO и Fe. Поэтому для шлаков использовали формулу, где все железо, независимо от формы нахождения, было записано как FeO:

$$\frac{C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{C_{\text{CaO}}} + \frac{C_{\text{FeO}}}{C_{\text{CaO}}} + \dots + \frac{C_{\text{ZrO}_2}}{C_{\text{CaO}}} = \frac{100\% - \text{п. п. п.}}{C_{\text{CaO}}} - 1. \quad (2)$$

Заключение

Таким образом, разработанная схема градуировки по отношениям концентраций в сочетании с разложением проб в системе HotBlock 200 обеспечивает высокую точность определения компонентов, сопоставимую с аттестованными методиками [5–7], отличается экспрессностью, меньшим расходом кислот, отсутствием необходимости использования платиновой посуды.

Метод опробован при анализе карбонатных горных пород, технических материалов на основе известняка и образца шлака.

ЛИТЕРАТУРА

1. Томпсон М., Уолш Д. Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. — М.: Недра, 1988. — 288 с.
2. Bings N. H., Bogaerts A., Broekart J. A. C. Atomic Spectroscopy: A Review / Anal. Chem. 2010. Vol. 82. N 12. P. 4653–4681. DOI: 10.1021/ac1010469.
3. Химический анализ в геологии и геохимии / Под ред. Г. Н. Аношина. — Новосибирск: Гео, 2016. — 622 с.
4. Аношин Г. Н., Заякина С. Б. Современный атомно-эмиссионный спектральный анализ в геологии и геохимии. — Новосибирск: НГУ, 2011. — 200 с.
5. НСАМ № 487-ХС. Определение натрия, магния, алюминия, кремния, фосфора, калия, кальция, титана, марганца и железа в горных породах, объектах окружающей среды атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой. Введ. 20.11.2002. — М.: ВИМС, 2002. — 25 с.
6. НСАМ № 522-АЭС. Определение массовой доли оксидов натрия, магния, алюминия, кремния, фосфора, калия, кальция, титана, марганца и железа в марганцевых рудах атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой. Введ. 05.06.2012. — М.: ВИМС, 2012. — 28 с.
7. НСАМ № 138-Х. Химические методы. Методика количественного химического анализа. Ускоренные методы определения породообразующих элементов в горных породах и рудах. Введ. 27.12.2010. — М.: ВИМС, 2010. — 57 с.
8. Бухбиндер Г. Л. Определение макроколичеств элементов на спектрометрах серий iCAP 6000 и iCAP 7000 с использованием градуировки в относительных концентрациях / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 12. С. 16–20.
9. Каримова Т. А., Бухбиндер Г. Л. Анализ геологических материалов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с градуировкой в относительных концентрациях / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 6. С. 24–29. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-6-24-29.

REFERENCES

1. Thompson M., Walsh J. N. A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry. — Glasgow – London: Blackie, 1983. — 268 p.
2. Bings N. H., Bogaerts A., Broekart J. A. C. Atomic Spectroscopy: A Review / Anal. Chem. 2010. Vol. 82. N 12. P. 4653–4681. DOI: 10.1021/ac1010469.
3. Chemical Analysis in Geology and Geochemistry / Anoshin G. N. (Ed.) — Novosibirsk: Geo, 2016. — 622 p. [in Russian].
4. Anoshin G. N., Zayakina S. B. Recent atomic emission spectrochemical analysis in Geology and Geochemistry. — Novosibirsk: NSU, 2011. — 200 p. [in Russian].
5. NSAM N 487-KhS. Technique of quantitative chemical analysis. ICP-AES determination of Sodium, Magnesium, Aluminum, Silicon, Phosphorus, Potassium, Calcium, Titanium, Manganese and Iron in Rocks and Environmental Samples. — Intro. 20.12.2002. — Moscow: VIMS, 2002. — 25 p. [in Russian].
6. NSAM N 522-AES. Technique of quantitative chemical analysis. ICP-AES determination of Sodium, Magnesium, Aluminum, Silicon, Phosphorus, Potassium, Calcium, Titanium, Manganese and Iron Oxides in Manganese Rocks. — Intro. 05.06.2012. — Moscow: VIMS, 2012. — 28 p. [in Russian].
7. NSAM N 138-Kh. Technique of quantitative chemical analysis. Chemical Analysis. Method of quantitative chemical analysis. Accelerated methods for determination of main elements in rocks and ores. — Intro. 27.12.2010. — Moscow: VIMS, 2010. — 57 p. [in Russian].
8. Buchbinder G. L. Determination of macroelements at iCAP 6000 series and iCAP 7000 series spectrometers using concentration ratio calibration / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2013. Vol. 79. N 12. P. 16–20 [in Russian].
9. Karimova T. A., Buchbinder G. L. Analysis of geological materials by ICP-AES with calibration in concentration ratio / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 6. P. 24–29. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-6-24-29 [in Russian].