

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-1-II-41-47>

## ИТОГИ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРИБЛИЖЕННО-КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД

© Нина Петровна Баландина\*, Марина Ларионовна Захарова

Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А. П. Карпинского (ВСЕГЕИ), Россия, 199106, г. Санкт-Петербург, Средний просп., д. 74; \* e-mail: Nina\_Balandina@vsegei.ru

*Статья поступила 21 октября 2021 г. Поступила после доработки 16 ноября 2021 г.  
Принята к публикации 24 ноября 2021 г.*

В Центральной лаборатории ВСЕГЕИ традиционно использовали два основных варианта метода приближенно-количественного атомно-эмиссионного спектрального анализа (ПКЭСА): испарение проб из канала угольных электродов и более производительный способ «просыпки». Сравнивая оба способа введения проб в дуговой разряд, нужно учитывать два основных фактора: количество материала, поступающего в разряд, и полноту испарения химических элементов. Из канала угольного электрода практически полностью испаряется вся навеска массой около 40 мг. Путем просыпки-вдувания достаточно большая порция порошковой пробы (400 – 500 мг) равномерно поступает в дуговой разряд. Первый способ анализа подходит для определения как легко-, так и труднолетучих элементов, а второй способ создает стабильные условия испарения и возбуждения в течение поступления пробы в разряд. По сравнению с испарением из канала электрода способ просыпки-вдувания более чувствителен к изменению валового состава проб и степени дисперсности материала. Это — основные факторы, влияющие на величину систематической погрешности при определении труднолетучих элементов. В спектральной лаборатории систематически проводят анализ ошибок, составляющих суммарную погрешность ПКЭСА. Сравнение результатов анализа одних и тех же образцов (ГСО и проб) с результатами химических методов в течение нескольких лет показало, что максимальный вклад в суммарную погрешность вносили визуальная оценка содержаний и визуальная интерполяция, а также расхождение результатов интерпретации через длительное время и др. Применение анализатора МАЭС и широкие возможности программного пакета «Атом» позволили снизить погрешность результатов анализа благодаря корректному учету фона с возможностью индивидуальных настроек, применению коэффициентов, учитывающих спектральные наложения, а также возможности проводить анализ по нескольким аналитическим линиям. Это позволило применять «постоянные» градуировочные характеристики для анализа пород разнообразного состава.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ; геохимия; анализ природных объектов; многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС; погрешность анализа.

## MODIFIED APPROXIMATE QUANTITATIVE SPECTRAL ANALYSIS OF ROCKS

© Nina P. Balandina\*, Marina L. Zakharova

A. P. Karpinsky All-Russian Research Geological Institute (VSEGEI), 74, prosp. Srednii, St. Petersburg, 199106, Russia;  
\*e-mail: Nina\_Balandina@vsegei.ru

*Received October 21, 2021. Revised November 16, 2021. Accepted November 24, 2021.*

Two main methods of approximate quantitative atomic emission spectral analysis have traditionally been developed in the Central Laboratory of the Karpinsky All-Russian Research Geological Institute (VSEGEI): evaporation from the channel of carbon electrodes and a more efficient spill method. When comparing these two methods for introducing a sample into the arc discharge, two factors should be taken into account: the amount of material entering the discharge and the completeness of evaporation of chemical elements. A sample weighing about 40 mg is almost completely evaporated from the channel of a carbon electrode. The spill-injection method provides a uniform supply of a large powder sample (400 – 500 mg) into the arc discharge. The first method of analysis is well suited for determination of volatile and nonvolatile elements, whereas the second method provides stable conditions for evaporation and excitation during all the time when the sample is supplied into the discharge. The spill-injection method is more sensitive to changes in the bulk composition of the sample and the particle size of the sample material compared to evaporation from the electrode channel. These are the main factors affecting the magnitude of the systematic error in determining the concentrations of semi-volatile elements. The errors that make

up the total error of approximate quantitative atomic emission spectral analysis are systematically analyzed in spectral laboratories. Comparison of the results of analysis of the same samples (state standard samples) with the results of chemical methods over a period of several years revealed that the maximum contribution to the total error is attributed to the visual assessment of the content and visual interpolation, as well as to a discrepancy in interpretation of results after a long time, etc. The impact of various errors has been reduced through the use of the MAES analyzer and the wide capabilities of the Atom software, which offer a correct consideration of the background with the option of individual settings, the use of coefficients accounting for the interference effect, and the possibility of analysis by several analytical lines of each chemical element thus allowing the use of constant calibration curves for a wide range of rock compositions.

**Keywords:** atomic emission spectral analysis; geochemistry; analysis of natural objects; multichannel analyzer of emission spectra MAES; error of analysis.

## Введение

Приближенно-количественный атомно-эмиссионный спектральный анализ (ПКЭСА) [1] до сих пор является одним из наиболее распространенных экспрессных методов многоэлементного анализа природных объектов различного происхождения: горных пород, руд, почв, золы углей, растений и пр. Востребованность этого метода для решения многих практических и исследовательских геолого-геохимических задач объясняется сочетанием производительности, экспрессности и экономичности [1 – 3]. Метод позволяет выполнять комплексное определение в горных породах элементов-примесей, представляющих разные геохимические группы: лиофилы — Li, Be, P, Sc, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, La, W, сидерофилы — Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, халькофилы — Cu, Zn, Ga, Ge, As, Ag, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi и др. При относительной экономичности метод ПКЭСА позволяет одновременно определять более 40 химических элементов в широком диапазоне содержаний — от кларков до десятков процентов, обеспечивая получение достоверной аналитической информации. Применимость спектрального анализа регламентируется нормативно-техническими документами на определенные виды геологоразведочных работ [1, 3], т.е. метрологические характеристики результатов анализа должны быть достаточными для выявления главнейших геохимических особенностей исследуемого региона, а также для получения статистически значимой количественной оценки важнейших геохимических характеристик геологических объектов [4].

Благодаря техническому прорыву в области модернизации приборов для классического спектрального анализа стало возможным значительно повысить надежность результатов приближенно-количественных определений. Применение высокостабильных систем — многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС [5] наряду с широкими возможностями программного обеспечения (ПО) «Атом» [6] по обработке спектров подняло традиционный спектральный анализ на совершенно иной уровень.

В Центральной лаборатории ВСЕГЕИ традиционно использовали два основных варианта ПКЭСА: испарение из канала угольных электродов и более производительный метод «просыпки». Сравнивая эти способы введения вещества в дуговой разряд, нужно отметить два основных фактора: количество материала, поступающего в разряд, и полноту испарения химических элементов. Из канала угольного электрода практически полностью испаряется вся навеска, но масса ее относительно невелика — около 40 мг [7, 8]. Однако регистрация фракционного испарения (дистилляция) обеспечивает одинаково благоприятные условия для определения как легколетучих (свинец, олово, цинк и др.), так и труднолетучих элементов (цирконий, ниобий, титан, бериллий и др.). Способ просыпки-вдувания обеспечивает равномерное поступление достаточно большой порции порошка проб (400 – 500 мг) в дуговой разряд. В течение всей экспозиции сохраняется стабильная температура и, как результат, стабильная плотность плазмы. Это приводит к хорошей воспроизводимости значений интенсивности аналитических линий, а значит, и воспроизводимости результатов анализа. Характерной особенностью этого способа является значительная зависимость от летучести элементов в плазме дугового разряда: чем выше летучесть элемента, тем полнее он испаряется. Поэтому многие легколетучие элементы чаще всего имеют более низкий предел определения, чем при способе испарения из канала угольного электрода, который более благоприятен для определения труднолетучих элементов. По сравнению с испарением из канала электрода способ просыпки-вдувания более чувствителен к изменению валового состава проб и степени дисперсности материала. Это — основные факторы, влияющие на величину систематической погрешности при определении труднолетучих элементов.

В спектральной лаборатории систематически проводят анализ ошибок, составляющих суммарную погрешность ПКЭСА. Традиционно считалось, что основной вклад в суммарную погрешность вносит экспонирование спектров, особенно

**Таблица 1.** Определяемые компоненты и диапазоны определяемых содержаний (испарение из канала угольного электрода, интегральный анализ или дистилляция, т.е. регистрация фракционного испарения)

**Table 1.** Chemical elements and their determinable concentration ranges (evaporation from the channel of the graphite electrode, integral analysis or distillation, i.e., registration of fractional evaporation)

Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, г/т	Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, г/т
SiO <sub>2</sub>	0,01 – 50*	Yt	0,5 – 100
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,001 – 30*	Be	0,5 – 300
MgO	0,001 – 40*	Li	10 – 3000
		Дистилляция	10 – 100
CaO	0,01 – 20*	W	5 – 1000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,001 – 40*	Mo	0,5 – 10000
K <sub>2</sub> O	0,08 – 10*	Sn	2 – 3000
		Дистилляция	2 – 80
Na <sub>2</sub> O	0,01 – 10*	Cu	0,5 – 80000
		Дистилляция	0,5 – 40
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05 – 20*	Pb	2 – 99000
		Дистилляция	2 – 90
Sr	0,01 – 10*	Zn	10 – 80000
		Дистилляция	10 – 500
Ba	0,001 – 10*	Cd	3 – 1000
		Дистилляция	3 – 50
TiO <sub>2</sub>	0,001 – 20*	Bi	2 – 300
		Дистилляция	2 – 30
MnO	0,001 – 10*	Ag	0,03 – 1000
		Дистилляция	0,03 – 10
V	2 – 10000	Ge	2 – 100
		Дистилляция	2 – 30
Cr	0,5 – 30000	Ga	2 – 300
		Дистилляция	2 – 40
Co	1 – 1000	As	30 – 80000
		Дистилляция	30 – 500
Ni	1 – 30000	Sb	20 – 80000
		Дистилляция	20 – 100
Zr	10 – 3000	B	5 – 10000
Nb	8 – 300	U	300 – 10000
Sc	1 – 100	Th	100 – 3000
Ce	10 – 1000	Ta	100 – 1000
La	10 – 1000	Te	30 – 3000
Y	1 – 1000		

\* Диапазон определяемых содержаний приведен в %.

**Таблица 2.** Определяемые компоненты и диапазоны определяемых содержаний (трехфазная просыпка, интегральный анализ)

**Table 2.** Chemical elements and the ranges of determinable concentrations (three-phase spill, integral analysis)

Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, г/т	Определяемый компонент	Диапазон определяемых содержаний, г/т
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02 – 20*	Li	10 – 3000
MnO	0,0001 – 10*	Mo	0,5 – 10000
TiO <sub>2</sub>	0,0001 – 10*	Nb	5 – 1000
As	2 – 80000	Ni	0,5 – 30000
Ag	0,01 – 100	Pb	1 – 80000
Bi	1 – 300	Sr	50 – 10000
Ba	5 – 10000	Sn	0,5 – 3000
Be	1 – 300	Sc	2 – 100
Co	0,5 – 20000	Sb	10 – 80000
Cr	1 – 30000	B	5 – 10000
Cu	0,5 – 80000	V	1 – 10000
Cd	0,5 – 1000	W	0,5 – 1000
Ce	30 – 1000	Zr	20 – 3000
Ga	1 – 300	Zn	10 – 80000
Ge	0,5 – 100	Y	1 – 1000
La	10 – 1000	Yb	1 – 100

\* Диапазон определяемых содержаний приведен в %.

погрешность вносила операция визуальной оценки содержаний. При условии качественной обработки фотопластинок были выявлены именно ошибки визуальной интерполяции, допускаемые аналитиком, расхождения между разными аналитиками, расхождение результатов интерпретации через длительное время и др. При этом для обоих вариантов метода ПЭКСА эти ошибки имели место постоянно, независимо от квалификации аналитика, особенно при испарении из канала электрода с применением способа появления и усиления аналитических линий. Иногда погрешность визуальной интерполяции превышала 100 % независимо от интервала определяемых содержаний элементов.

Только радикальное усовершенствование метода могло свести к минимуму погрешность определения элементов при условии сохранения экспрессности и экономических показателей, превратить традиционный спектральный анализ в источник получения достоверной информации о составе горных пород независимо от квалификации аналитика.

## Экспериментальная часть

В Центральной лаборатории ВСЕГЕИ анализаторы МАЭС были установлены на спектрографы со скрещенной дисперсией СТЭ-1 с дифрак-

при испарении вещества из канала электрода. Однако сравнение в течение нескольких лет результатов анализа одних и тех же образцов (ГСО и проб) с результатами химических методов показало, что максимальный вклад в суммарную

ционной решеткой 600 штр/мм и кварцевой призмой (рабочий спектральный диапазон — 220 – 450 нм). Модернизации подлежали методики испарения из канала угольного электрода и просыпки – вдувания [9, 10].

Методика с испарением из канала угольного электрода предназначена для одновременного экспрессного определения 45 химических элементов в горных породах, почвах, золах торфов, донных отложениях и других объектах окружа-

ющей среды [11]. Минимальная аналитическая навеска пробы — 40 мг. Для возбуждения спектров служит генератор ИВС-28. Экспонирование спектров проводят в режиме полного испарения пробы из канала электрода. Перечень анализов и диапазоны их определяемых содержаний приведены в табл. 1.

В табл. 2 приведены список анализов и диапазоны определяемых содержаний методом просыпки – вдувания. Эта методика реализована на

**Таблица 3.** Результаты статистической оценки анализа сквозных проб (испарение из канала электрода)

**Table 3.** Statistical estimates of the results of analysis of through samples (evaporation from the electrode channel)

	Год					
	2015	2016	2017	2018	2019	2020
<b>Сквозная проба В-18 (гранит)</b>						
<i>N</i>	176	128	176	136	188	110
<i>C<sub>cp</sub></i>	0,45 ± 0,03	0,44 ± 0,03	0,35 ± 0,02	0,43 ± 0,02	0,37 ± 0,03	0,37 ± 0,03
<i>Me</i>	0,44 (0,41 – 0,49)	0,45 (0,41 – 0,48)	0,35 (0,33 – 0,38)	0,43 (0,39 – 0,46)	0,37 (0,34 – 0,39)	0,36 (0,33 – 0,39)
OCKO, %	14	13	15	14	15	19
<i>Определляемый элемент Ti</i>						
<i>C<sub>cp</sub></i>	10,2 ± 1,4	10 ± 0,9	13,0 ± 1,4	12,0 ± 1,3	12,4 ± 1,3	11,4 ± 1,4
<i>Me</i>	9,5 (8,8 – 11)	9,8 (8,9 – 11)	12 (11 – 13)	12 (11 – 13)	12 (11 – 13)	11 (10 – 12)
OCKO, %	29	20	22	23	19	27
<i>Определляемый элемент Ni</i>						
<i>C<sub>cp</sub></i>	20,6 ± 1,8	20,2 ± 2,0	17,7 ± 2,8	20,0 ± 1,8	20,5 ± 2,7	20,6 ± 1,3
<i>Me</i>	20 (19 – 22)	20 (18 – 22)	16 (14 – 18)	18 (18 – 22)	19 (16 – 25)	20 (19 – 22)
OCKO, %	18	19	22	21	26	16
<i>Определляемый элемент Cu</i>						
<i>C<sub>cp</sub></i>	21,7 ± 1,8	19,3 ± 1,4	13,8 ± 1,8	21,6 ± 1,9	13,9 ± 1,3	16,2 ± 1,2
<i>Me</i>	21 (19 – 23)	19 (17 – 22)	14 (12 – 15)	22 (20 – 23)	14 (13 – 15)	16 (16 – 17)
OCKO, %	17	20	25	23	19	16
<b>Сквозная проба В-16 (полимиктовый песчаник)</b>						
<i>Определляемый элемент Ti</i>						
<i>C<sub>cp</sub></i>	0,62 ± 0,03	0,50 ± 0,06	0,54 ± 0,06	0,63 ± 0,05	0,54 ± 0,06	0,58 ± 0,06
<i>Me</i>	0,63 (0,60 – 0,65)	0,49 (0,46 – 0,63)	0,54 (0,48 – 0,58)	0,62 (0,55 – 0,68)	0,55 (0,52 – 0,60)	0,61 (0,56 – 0,66)
OCKO, %	18	23	25	18	21	22
<i>Определляемый элемент Ni</i>						
<i>C<sub>cp</sub></i>	30,7 ± 1,7	35,2 ± 1,5	28,7 ± 3,0	34,6 ± 2,5	38,0 ± 4,9	29,9 ± 3,3
<i>Me</i>	31 (28 – 33)	34 (31 – 38)	29,5 (26 – 32)	35 (30 – 38)	37 (32 – 40)	31,5 (28 – 34)
OCKO, %	22	25	23	18	27	24
<i>Определляемый элемент Cu</i>						
<i>C<sub>cp</sub></i>	104,3 ± 4,3	103,3 ± 12,4	100,1 ± 9,1	127,6 ± 10,2	108,3 ± 15,6	115,4 ± 10,3
<i>Me</i>	100 (86 – 113)	99 (88 – 118)	100 (87 – 110)	130 (109 – 142)	109 (102 – 119)	110 (103 – 122)
OCKO, %	23	24	23	16	24	19
<i>Определляемый элемент Pb (дистилляция)</i>						
<i>C<sub>cp</sub></i>	24,4 ± 0,9	17,1 ± 1,4	26,5 ± 3,4	23,9 ± 2,0	16,1 ± 3,2	21,3 ± 2,4
<i>Me</i>	24 (22 – 26)	19 (17 – 22)	26 (23 – 29)	25 (21 – 27)	16 (14 – 19)	20,5 (19 – 24)
OCKO, %	16	20	25	18	26	25

базе комплекса трехфазной дуги (30 А, 380 В, 50 Гц) [12]. Введение порошка в зону разряда дуги осуществляется дозатором в виде шнекового механизма, который высоврливает порошок из капсулы (масса навески — 430 мг). Время экспозиции составляет 26 с.

Программа «Атом» обеспечивает синхронизацию запуска генератора, начало считывания и запоминание спектров.

В каждой из этих методик для анализа используют более 100 аналитических линий. При необходимости расширения диапазона определяемых содержаний архив аналитических линий пополняется [3]. Содержания элементов рассчитывают по градуировочным графикам вида  $\lg C - \lg I$ , где  $C$  — массовая доля определяемого элемента в образце,  $I$  — интенсивность излучения на длине волны аналитической линии. Для по-

**Таблица 4.** Результаты статистической оценки анализа сквозных проб (просыпка – вдувание)

**Table 4.** Statistical estimates of the results of analysis of through samples (spill-injection)

	Год					
	2015	2016	2017	2018	2019	2020
<b>Сквозная проба 538 (гранит)</b>						
<i>N</i>	169	158	154	131	165	99
<i>Определяемый элемент Ti</i>						
$C_{\text{cp}}$	$0,55 \pm 0,04$	$0,50 \pm 0,04$	$0,56 \pm 0,06$	$0,64 \pm 0,03$	$0,66 \pm 0,03$	$0,56 \pm 0,04$
$Me$	0,53 (0,49 – 0,58)	0,49 (0,46 – 0,53)	0,57 (0,53 – 0,60)	0,65 (0,59 – 0,70)	0,66 (0,55 – 0,69)	0,57 (0,54 – 0,59)
OCKO, %	30	22	22	14	11	12
<i>Определяемый элемент Ni</i>						
$C_{\text{cp}}$	$27,4 \pm 2,6$	$25,1 \pm 2,1$	$26,4 \pm 1,8$	$30,2 \pm 1,5$	$29,5 \pm 2,1$	$27,4 \pm 2,2$
$Me$	27 (18 – 31)	25 (23 – 28)	26 (23 – 29)	30 (27,7 – 32,3)	29,5 (28 – 31)	27 (26 – 29)
OCKO, %	27	17	17	13	13	13
<i>Определяемый элемент Cu</i>						
$C_{\text{cp}}$	$11,3 \pm 1,5$	$12,8 \pm 2$	$9,64 \pm 1,4$	$15,3 \pm 1,3$	$14,7 \pm 1,3$	$12,3 \pm 1,9$
$Me$	10 (8 – 13)	12 (11 – 14)	9,3 (8,5 – 10,2)	15,4 (13,7 – 17)	14,7 (12,7 – 16,0)	12 (11 – 13)
OCKO, %	36	25	24	19	16	17
<i>Определяемый элемент Pb</i>						
$C_{\text{cp}}$	$4,4 \pm 0,8$	$3,6 \pm 0,9$	$5,1 \pm 1,1$	$4,6 \pm 0,7$	$4,4 \pm 0,8$	$4,0 \pm 0,9$
$Me$	4,5 (4,3 – 4,7)	3,6 (3,2 – 3,9)	4,9 (4,4 – 5,6)	4,5 (4,2 – 4,9)	4,5 (4,3 – 4,7)	3,9 (3,7 – 4,2)
OCKO, %	19	24	23	16	19	22
<b>Сквозная проба «Черный сланец»</b>						
<i>N</i>	169	158	154	131	165	112
<i>Определяемый элемент Ti</i>						
$C_{\text{cp}}$	$0,28 \pm 0,1$	$0,22 \pm 0,03$	$0,17 \pm 0,03$	$0,20 \pm 0,03$	$0,28 \pm 0,03$	$0,27 \pm 0,03$
$Me$	0,27 (0,23 – 0,29)	0,22 (0,19 – 0,24)	0,17 (0,15 – 0,18)	0,19 (0,17 – 0,21)	0,29 (0,26 – 0,32)	0,27 (0,26 – 0,28)
OCKO, %	32	27	27	25	22	20
<i>Определяемый элемент Ni</i>						
$C_{\text{cp}}$	$163 \pm 14$	$130 \pm 9$	$155 \pm 15$	$170 \pm 8$	$210 \pm 14$	$163 \pm 9$
$Me$	160 (150 – 170)	130 (120 – 140)	160 (140 – 170)	170 (160 – 180)	200 (190 – 220)	160 (150 – 170)
OCKO, %	17	14	19	11	14	11
<i>Определяемый элемент Cu</i>						
$C_{\text{cp}}$	$234 \pm 21$	$180 \pm 14$	$133 \pm 14$	$243 \pm 15$	$231 \pm 13$	$213 \pm 12$
$Me$	240 (210 – 250)	180 (160 – 190)	120 (100 – 150)	250 (230 – 260)	250 (230 – 260)	210 (200 – 220)
OCKO, %	18	16	21	12	11	11
<i>Определяемый элемент Pb</i>						
$C_{\text{cp}}$	$23,5 \pm 2,4$	$13,1 \pm 1,2$	$19,3 \pm 2,4$	$25,6 \pm 1,1$	$24,7 \pm 1,8$	$18,7 \pm 1,5$
$Me$	23 (22 – 25)	13 (12 – 14)	18 (15 – 21)	25 (23 – 26)	25 (23 – 26)	19 (17 – 21)
OCKO, %	20	18	25	19	15	16

строения градуировочных графиков использовали ГСО состава горных пород и руд [13]. Образцы анализировали 2 – 3 раза с интервалом 3 – 4 дня. Полученные графики сохранялись как «постоянны». За последние 5 лет графики не изменились.

Возможности ПО «Атом» позволили снизить степень влияния валового состава благодаря следующим факторам: во-первых, корректный учет фона с возможностью индивидуальных настроек; во-вторых, введение коэффициентов, учитывающих мешающее влияние для линий с наложениями; в-третьих, возможность проводить анализ по нескольким линиям для каждого химического элемента. Благодаря этому улучшились градуировочные характеристики и уменьшился размах точек. В результате мы получили возможность применить метод «постоянного графика» для анализа пород разнообразного состава: анализируемые пробы должны содержать не более 30 % оксида магния, 30 % оксида алюминия и 20 % оксида кальция. В этот диапазон попадает достаточно большое количество горных пород.

## Обсуждение результатов

В соответствии с Системой управления качеством аналитических работ ЦЛ (СУКАР ЦЛ) проводится внутрилабораторный контроль каждой партии проб в соответствии с регламентируемыми допусками по отраслевым стандартам [4]. Кроме этого, постоянно выполняется статистическая оценка результатов анализа четырех «сквозных проб», которые анализируют каждый день работы прибора. По мере накопления 30 – 40 результатов оператор-аналитик выполняет расчет по программе экспрессной статистической оценки за некоторый период. Для расчетов используют результаты определения четырех элементов: титана, никеля, меди и свинца. В табл. 3, 4 приведены результаты статистической оценки анализа «сквозных» проб с 2015 по 2020 г. ( $N$  — количество определений;  $C_{ср}$  — среднее арифметическое с доверительным интервалом;  $Me$  — медиана с доверительным интервалом; ОСКО, % — относительное среднеквадратическое отклонение).

Большое количество определений, проведенных в течение нескольких лет, дает основания полагать, что мы достаточно точно оценили реальные возможности этих двух методик ПКЭСА.

## Заключение

Таким образом, в результате комплексного подхода к усовершенствованию классического ПКЭСА получен чрезвычайно эффективный метод с двухкратным увеличением производительности по сравнению с фотографической реги-

страцией: достоверное определение содержаний заменило достаточно субъективную визуальную расшифровку спектров. 15 химических элементов — барий, титан, марганец, ванадий, хром, кобальт, никель, цирконий, бериллий, медь, свинец, цинк, серебро, галлий, бор — аттестовано по IV категории.

Внедрение анализатора МАЭС раскрыло новые возможности для дугового атомно-эмиссионного анализа, что обеспечило востребованность и успешное применение аналитического комплекса для анализа горных пород и других объектов окружающей среды [14]. В настоящее время модернизированный метод ПКЭСА рекомендован к применению для геолого-съемочных работ [15].

## ЛИТЕРАТУРА

- Гершман Д. М., Губанов В. А. Полуколичественный спектральный анализ при региональных геохимических исследованиях: методические рекомендации. — Л.: ВСЕГЕИ Мингео СССР, 1981. — 65 с.
- Юфа Б. Я. Метрологическое обеспечение качества аналитических работ при региональных геохимических исследованиях: методические рекомендации. — Л.: ВСЕГЕИ, 1979. — 54 с.
- Арнаутов Н. В., Глухова Н. М., Яковлева Н. А. Приближенный количественный спектральный анализ природных объектов. — Новосибирск: Наука, 1987. — 103 с.
- ОСТ 41-08-212-04. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификации методик лабораторного анализа по точности результатов. — М., 2004. — 23 с.
- Путынаков А. Н., Попов В. И., Лабусов В. А., Борисов А. В. Новые возможности модернизированных спектральных приборов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Спецвыпуск. С. 26 – 28.
- Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В. и др. Программное обеспечение атомного спектрального анализа «Атом» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 103 – 111.  
DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-103-111
- ОСТ 41-08-249-12. Управление качеством аналитических работ. Подготовка проб и организация выполнения исследований химического состава минерального сырья. — М., 2012.
- Баландина Н. П., Захарова М. Л. Оборудование и организация пробоподготовки в Центральной лаборатории ВСЕГЕИ / Материалы II гео-аналитической конференции «Опробование рудных месторождений: проблемы, пути решения», Москва, 15 – 17 ноября 2016 г. С. 8 – 13.
- Путынаков А. Н. Об использовании новых возможностей спектрометров с анализаторами МАЭС и некоторых ограничениях на практике / Материалы XV Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 16 – 18 августа 2016 г. С. 201 – 205. <http://www.vmk.ru/publications.html> (дата обращения 15.11.2021).
- Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов / Под ред. Г. В. Остроумова. — М.: Недра, 1979. — 400 с.
- Баландина Н. П., Захарова М. Л. Методика современного приближенно-количественного эмиссионного спектрального анализа геологических объектов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 29 – 35.
- Баландина Н. П., Захарова М. Л. Новые возможности применения трехфазной дуги и анализатора МАЭС для спектрального анализа горных пород / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 31 – 34.

13. **Арнаутов Н. В.** Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ: методические рекомендации. — Новосибирск: СО АН СССР, 1990. — 204 с.
14. **Путыма́ков А. Н.** О расширении возможностей эмиссионного спектрального анализа и существующих ограничениях / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 141 – 146.
15. Требования к организации, проведению и конечным результатам геолого-съемочных работ, завершившихся созданием Геолкарты-200 (2-е издание). — СПб.: ВСЕГЕИ, 2014.
7. OST 41-08-249-12. Quality management of analytical work. Sample preparation and organization of studies of the chemical composition of minerals. — Moscow, 2012 [in Russian].
8. **Balandina N. P., Zakharova M. L.** Equipment and organization of sample preparation in the Central Laboratory of VSEGEI / Proc. of II geo-analytical conference “Sampling of ore deposits: problems, solutions”, Moscow, November 15 – 17, 2016. P. 8 – 13 [in Russian].
9. **Putmakov A. N.** On the use of new capabilities of spectrometers with MAES analyzers and some limitations in practice / Proc. of the XV International Symposium “Application of MAES analyzers in industry”, Novosibirsk, August 16 – 18, 2016. P. 201 – 205 [in Russian]. <http://www.vmk.ru/publications.html> (accessed November 15, 2021).
10. Methodological foundations for the study of the chemical composition of rocks, ores and minerals / Ed. by G. V. Ostroumov. — Moscow: Nedra, 1979. — 400 p. [in Russian].
11. **Balandina N. P., Zakharova M. L.** Methodology of modern approximate quantitative emission spectral analysis of geological objects / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 29 – 35 [in Russian].
12. **Balandina N. P., Zakharova M. L.** New possibilities of using a three-phase arc and MAES analyzer for spectral analysis of rocks / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 31 – 34 [in Russian].  
DOI: 10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-31-34
13. **Arnautov N. V.** Reference Materials of the chemical composition of natural minerals: guidelines. — Novosibirsk: Izd. SO AN СССР, 1990. — 204 p. [in Russian].
14. **Putmakov A. N.** On expanding the capabilities of emission spectral analysis and existing limitations / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 2. P. 141 – 146 [in Russian].
15. Requirements for the organization, conduct and final results of the geological survey works, which resulted in the creation of Geolkarta-200 (2nd edition). — St. Petersburg: VSEGEI, 2014.

## REFERENCES

1. **Gershman D. M., Gubanov V. A.** Semi-quantitative spectral analysis at the regional geochemical studies: guidelines. — Leningrad: Izd. VSEGEI Mingeo СССР, 1981. — 65 p. [in Russian].
2. **Yufa B. Ya.** Metodical recommendations [Metrological maintenance of the quality of analytical work with regional geochemical studies: guidelines. — Leningrad: Izd. VSEGEI, 1979. — 54 p. [in Russian].
3. **Arnautov N. V., Glukhova N. M., Yakovleva N. A.** An approximation quantitative spectral analysis of natural objects. — Novosibirsk: Nauka, 1987. — 103 p. [in Russian].
4. OST 41-08-212-04. Analytical quality management. Norms of error in determining the chemical composition of mineral raw materials and classifying laboratory analysis techniques according to the accuracy of the results. — Moscow, 2004. — 23 p. [in Russian].
5. **Putmakov A. N., Popov V. I., Labusov V. A., Borisov A. V.** New possibilities of modernized spectral instruments / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. Special Issue. P. 26 – 28 [in Russian].
6. **Garanin V. G., Neklyudov O. A., Petrochenko D. V., et al.** “Atom” software for atomic spectral analysis / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 1. Part II. P. 103 – 111 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-103-111