

УДК 550.4.08

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТРЕХФАЗНОЙ ДУГИ И АНАЛИЗАТОРА МАЭС ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД

© Н. П. Баландина, М. Л. Захарова¹*Статья поступила 7 октября 2016 г.*

Приведены результаты внедрения многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) с программой «Атом» для многоэлементного атомно-эмиссионного спектрального анализа горных пород методом просыпки-вдувания. Замена визуальной расшифровки высококачественной цифровой обработкой спектров позволила существенно увеличить производительность анализа, расширить диапазон определяемых содержаний и улучшить метрологические характеристики определения микро- и макрокомпонентов горных пород.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; трехфазная дуга; способ просыпки-вдувания; многоканальный анализатор эмиссионных спектров.

Среди методов исследования горных пород до сих пор широко распространен приближенно-количественный атомно-эмиссионный спектральный анализ (ПКЭСА). Применимость этого метода определяется требованиями заказчика-геолога к точности определения компонентов в горных породах. Эти требования регламентируются нормативно-техническими документами на определенные виды геологоразведочных работ. Так, при региональных геохимических исследованиях метрологические характеристики анализа должны быть достаточными для выявления главнейших геохимических особенностей исследуемого региона и для статистически значимой количественной оценки важнейших геохимических характеристик геологических объектов. При этом не менее важным являются высокая производительность, экономичность аналитического метода и его информативность, т.е. возможность одновременного определения многих химических элементов [1].

Долгое время ПКЭСА был самым востребованным методом анализа горных пород, особенно после широкого внедрения в начале 70-х годов метода просыпки-вдувания порошковых проб в дуговой разряд. В те годы это направление бурно развивалось, были разработаны разнообразные модели приборов.

В спектральной лаборатории ВСЕГЕИ использовали два метода введения пробы в дуговой разряд: классический — испарение порошковой пробы из кратера угольного электрода в дуговом разряде переменного тока и способом просыпки-вдувания.

Сравнивая эти два способа, необходимо учитывать два основных фактора: количество материала пробы, поступающего в разряд, и полноту испарения элементов. Из канала угольного электрода практи-

чески полностью испаряется относительно небольшая навеска вещества — около 40 мг. Регистрация фракционного испарения обеспечивает одинаково благоприятные условия для определения как легколетучих (свинец, олово, цинк и др.), так и труднолетучих (цирконий, ниобий, титан, бериллий и др.) элементов.

Равномерная подача порошка (обычно 150–400 мг) в дуговой разряд способом просыпки-вдувания обеспечивает стабильную температуру и, как результат, стабильную электронную плотность плазмы в течение всей экспозиции, что позволяет получать воспроизводимые результаты анализа. Характерной особенностью этого метода является значительная зависимость полноты испарения от летучести элементов: 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 предпочтителен для определения труднолетучих элементов. По сравнению с испарением из канала электрода способ просыпки-вдувания более чувствителен к изменению состава проб и степени дисперсности материала, в основном, к размеру частиц, содержащих анализируемый элемент. Это — основные факторы, влияющие на скорость испарения, а следовательно, на величину систематической погрешности при определении труднолетучих химических элементов. Компенсировать влияние валового состава горных пород можно было только при использовании аппарата УСА-6 (идея и конструкция В. Г. Теплякова), в котором в течение одной экспозиции в плазму дуги попеременно подавали анализируемую пробу и образец сравнения [2].

В спектральной лаборатории ВСЕГЕИ с 1975 г. такую установку интенсивно использовали для приближенно-количественного спектрального анализа горных пород. Регистрацию спектров осуществляли

¹ Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А. П. Карпинского (ФГБУ «ВСЕГЕИ»), г. Санкт-Петербург, Россия; e-mail: Nina_Balandina@vsegei.ru

Таблица 1. Диапазоны определяемых содержаний компонентов горных пород

Компонент	Интервал определяемых содержаний, % масс.		Компонент	Интервал определяемых содержаний, % масс.	
	3-фазная просыпка	УСА-6		3-фазная просыпка	УСА-6
P ₂ O ₅	0,02 – 20	0,08 – 1	Li	0,001 – 0,3	0,001 – 0,3
MnO	0,0001 – 10	0,001 – 3	Mo	0,00005 – 1	0,0001 – 0,03
TiO ₂	0,0001 – 10	0,001 – 3	Nb	0,0005 – 0,1	0,0008 – 0,03
As	0,0002 – 8	0,002 – 1	Ni	0,00005 – 3	0,0001 – 0,3
Ag	0,000001 – 0,1	0,000002 – 0,01	Pb	0,0001 – 8	0,0001 – 1
Bi	0,0001 – 0,03	0,0001 – 0,03	Sr	0,005 – 10	0,01 – 1
Ba	0,005 – 10	0,005 – 3	Sn	0,00005 – 0,3	0,0001 – 0,3
Be	0,00005 – 0,03	0,001 – 0,03	Sc	0,0002 – 0,01	0,001 – 0,01
Co	0,00005 – 0,2	0,0001 – 0,1	Sb	0,001 – 8	0,003 – 1
Cr	0,0001 – 3	0,0001 – 1	B	0,0005 – 1	0,001 – 0,1
Cu	0,00005 – 8	0,0001 – 1	V	0,0001 – 1	0,0001 – 0,3
Cd	0,00005 – 0,1	0,0003 – 0,1	W	0,00005 – 0,1	0,0003 – 0,1
Ce	0,005 – 0,1	0,01 – 0,1	Zr	0,002 – 0,3	0,006 – 0,3
Ga	0,0001 – 0,03	0,0001 – 0,01	Zn	0,001 – 8	0,001 – 3
Ge	0,00005 – 0,01	0,0001 – 0,01	Y	0,0001 – 0,1	0,001 – 0,03
La	0,001 – 0,1	0,003 – 0,1	Yb	0,0001 – 0,01	0,0003 – 0,03

с помощью спектрографа СТЭ-1. При внедрении аппарата УСА-6 в производственную практику лаборатории в качестве образцов сравнения применяли три аттестованные пробы, близкие по валовому составу к основным группам горных пород: гранодиорит, базальт и известняк. Так обеспечивали относительную идентичность по валовому и минералогическому составу анализируемых проб и образцов сравнения. Когда заказчики, сдавая партию проб в лабораторию, некорректно группировали их по валовому составу, приходилось по спектрам на фотопластинке группировать пробы заново и затем повторно экспонировать спектры проб с подходящим образцом сравнения. Таким образом, удавалось частично компенсировать влияние основы пробы. Сравнение почернения аналитических линий элементов исследуемой пробы и образца сравнения сочеталось со способом интерпретации по появлению-усилению линий, но он был приемлем только для элементов с многолинейчатым спектром. Визуальная интерполяция при расшифровке спектрограмм снижала объективность оценки содержания элементов в пробе. Интерпретация по степени почернения аналитических линий и учет ряда факторов, характеризующих качество спектра, в большой степени зависели от опыта работы и квалификации аналитика.

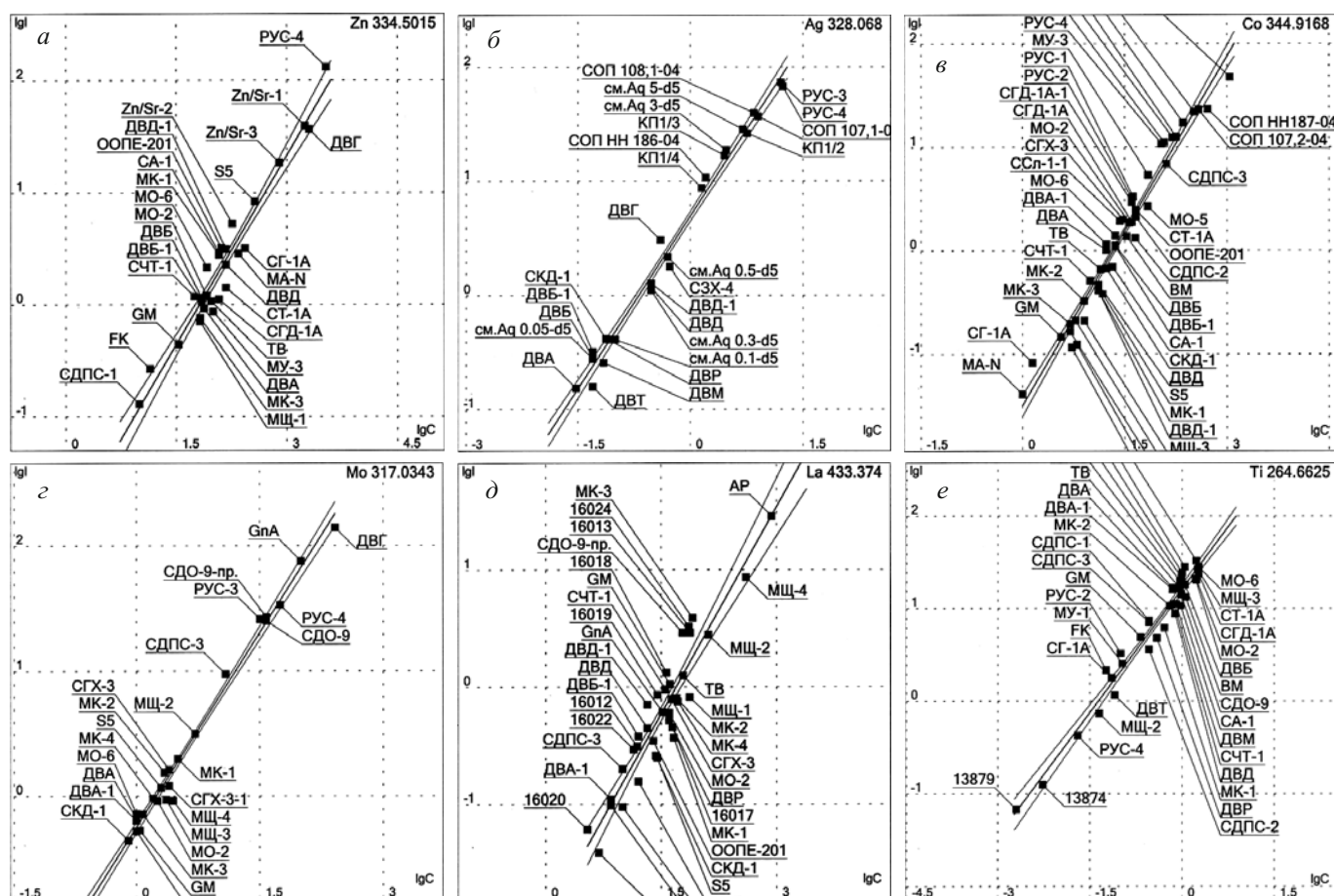
Аппарат УСА-6 обеспечивал хорошую воспроизводимость, но правильность анализа в значительной степени зависела от идентичности валового и минералогического состава анализируемых проб и образцов сравнения. В результате этот анализ характеризовался категориями точности VA и VB [3].

Когда в нашей лаборатории встал вопрос о замене изношенной, требующей частого ремонта установки, было принято решение о внедрении трехфазной просыпки, а далее — замене визуальной интерполяции спектрограмм на фотопластинке на объективное

измерение интенсивностей аналитических линий в целях улучшения метрологических характеристик анализа [2].

Комплекс трехфазной просыпки изготовлен в Бронницкой геолого-геохимической экспедиции. В лаборатории ВСЕГЕИ он укомплектован спектрографом СТЭ-1.

К настоящему времени физико-химические процессы и аналитические возможности этого метода хорошо изучены и достаточно полно изложены в литературе [4]. Отличительной особенностью этой установки является то, что в ней три угольных электрода расположены в горизонтальной плоскости под углом 120°. По сравнению с аппаратом УСА-6 (сила тока — 25 А, напряжение — 220 В, частота — 50 Гц) трехфазная дуга (30 А, 380 В, 50 Гц) обладает более высокой стабильностью горения [4]. Введение порошка в зону разряда дуги осуществляется дозатором, за основу которого взят шнековый механизм. Капсула с порошковой пробой (навеска 430 мг) закреплена в корпусе механизма, а шнековый винт равномерно в течение 26 с экспозиции высверливает материал пробы в камеру, где порошок распыляется искровым разрядом и далее слабым воздушным дутьем втягивается в дуговой промежуток. Так как в трехфазной дуге отсутствуют паузы между разрядами, в межэлектродном промежутке образуется устойчивый обращенный вниз газовый факел. Распределение температуры вдоль оси факела дуги хорошо описано в работах А. А. Гусельникова [4]. Непрерывность горения дуги способствует продолжительному пребыванию частиц порошка в высокотемпературной плазме. Благодаря этому наблюдается увеличение интенсивности линий труднолетучих элементов, таких как цирконий, барий, иттрий и др.



Градуировочные графики для определения цинка (*a*), серебра (*б*), кобальта (*в*), молибдена (*г*), лантана (*д*) и титана (*е*)

Очень эффективным и перспективным для развития метода оказалась комплектация установки анализатором МАЭС для спектрографа СТЭ-1 [7]. Этот комплекс функционирует в лаборатории уже 2 года. За это время получена статистическая информация о возможностях ПКЭСА в новой модификации. В табл. 1 приведены диапазоны определяемых содержаний для обоих типов просыпки: трехфазной с анализатором МАЭС и УСА-6 с фотографической регистрацией спектров.

Для всех химических элементов отмечается значительное расширение диапазона определяемых содержаний.

Для измерения интенсивностей выбрано более 100 аналитических линий, традиционно применяемых в спектральном анализе горных пород [5].

На рисунке приведены градуировочные графики для определения элементов, обладающих разной летучестью. Следует отметить, что графики линейны в широком диапазоне содержаний вплоть до предела определения. Для градуирования использовали государственные стандартные образцы (ГСО) разнообразного состава, их описание приведено в табл. 2 [6]. Результаты шифрованного контроля, сопровождающего каждую партию проб, показали значительное сниже-

ние систематической погрешности, возникающей за счет влияния основы пробы.

Современная высокостабильная система регистрации анализатора МАЭС позволила работать в режиме постоянного графика. Программа «Атом 3.3» очень удобна для управления всем процессом анализа от регистрации спектров до получения результатов [8]. Благодаря широким возможностям программа обрабатывает огромный объем спектральной информации. При выполнении анализа она учитывает наложения на аналитические линии, выбирает оптимальное положение точек для измерения интенсивности фона для проб горных пород разного состава. Для исключения вероятности ошибки или промаха расчет содержаний каждого элемента выполняется по нескольким аналитическим линиям.

В результате применения широких возможностей по обработке спектров для ПКЭСА этот высокопроизводительный массовый анализ классифицирован по IV категории точности [3].

Благодаря внедрению анализаторов МАЭС в практику нашей лаборатории изменился стиль работы, а действия аналитиков превратились в творческий процесс.

Таблица 2. Перечень стандартных образцов, используемых для ПК ЭСА горных пород

Наименование СО	Индекс	Номер по Госреестру
Святоносит	ССв-1	6104–91
Кварцевый диорит	СКД-1	6103–91
Ил вулканический	ООПЕ201	5369–9
Глина терригенная	ООПЕ101	5368–90
Ил карб. (ООКО 303)	СГХ-1	3131–85
Ил терриг. (ООКО 301)	СГХ-3	3132–85
Алюмосил.	СГХМ-2	3484–86
Сланец мет.	ССЛ	3191–85
Алевролит ГПОС 101	СА-1	СТ СЭВ 811–80
Глин. сланец	ТВ	СТ СЭВ 2301–80
Трахириолит	ДВТ	4323–88
Риодацит	ДВР	4321–88
Меймечит	ДВМ	4317–88
Дациит	ДВД	4320–88
Гранит	ДВГ	4322–88
Базальт	ДВБ	4318–88
Гиалоандезит	ДВА	4319–88
Трапп	СТ-1А	519–841
Гранит	СТ-1А	520–841
Габбро	СГД-1А	521–841
Базальт	ВМ	СТ СЭВ 2300–60
Горнблендит	МУ-3	2113–81
Перидотит	МУ-1	2111–81
Миаскит	МЩ-1	2121–81
Уртит	МЩ-3	2123–81
Гранит (ГДР)	ГМ	СТ СЭВ 2299–80
Песок полевошпатовый (ГДР)	ФК	СТ СЭВ 3533–82
Чернозем типичный	СЧТ-1,2,3	2507–83, 2508–83, 2509–83
Дерново-подзолистая почва	СДПС-1,2, 3	2498–83, 2499–83, 2500–83
Гранодиорит	МК-2	2126–81
Хвосты гравитации	СЗХ-4	2741–83
Медно-цинковые сульфидные руды	РУС-1,2,3,4	СТ СЭВ 2028–79, СТ СЭВ 2021–79, 793–76, 794–76
Хвосты отвальные, концентраты никелевые	СОП НН 107.1-04, СОП НН 108.1-04, СОП НН 186-04, СОП НН 187-04	

ЛИТЕРАТУРА

1. Юфа Б. Я. Метрологическое обеспечение качества аналитических работ при региональных геохимических исследованиях. Методические рекомендации. — Л.: ВСЕГЕИ, 1979. — 54 с.

2. Полуколичественный спектральный анализ при региональных геохимических исследованиях: Методические рекомендации. Сост. Гершман Д. М., Губанов В. А. — Л.: ВСЕГЕИ Мингео СССР, 1981. — 65 с.
3. ОСТ 41-08-212–04. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. — М., 2004. — 23 с.
4. Гусельников А. А. Особенности спектрального анализа руд, минералов и горных пород методом вдувания порошков в плазму дуги трехфазного тока: дис. ... канд. техн. наук. — М., ВИМС, 1970. — 103 с.
5. Арнаутков Н. В., Глухова Н. М., Яковлева Н. А. Приближенный количественный спектральный анализ природных объектов. — Новосибирск: Наука, 1987. — 103 с.
6. Арнаутков Н. В. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ. Методические рекомендации. — Новосибирск: СО АН СССР, 1990. — 204 с.
7. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
8. Анализатор многоканальный атомно-эмиссионных спектров МАЭС. Руководство пользователя ПО «Атом 3.3». — Новосибирск, 2012.

REFERENCES

1. Yufa B. Ya. Metrologicheskoe obespechenie kachestva analiticheskikh rabot pri regional'nykh geokhimicheskikh issledovaniyakh. Metodicheskie rekomendatsii [Metrological maintenance of the quality of analytical work with regional geochemical studies. Guidelines]. — Leningrad: Izd. VSEGEI, 1979. — 54 p. [in Russian].
2. Polukolichestvennyi spektral'nyi analiz pri regional'nykh geokhimicheskikh issledovaniyakh: Metodicheskie rekomendatsii [Semi-quantitative spectral analysis at the regional geochemical studies: guidelines]. — Leningrad: Izd. VSEGEI Mingeo SSSR, 1981. — 65 p. [in Russian].
3. OСТ 41-08-212–04. Upravlenie kachestvom analiticheskikh rabot. Normy pogreshnosti pri opredelenii khimicheskogo sostava mineral'nogo syr'ya i klassifikatsiya metodik laboratornogo analiza po tochnosti rezul'tatov [Quality Management analytical work. Norms of accuracy in determining the chemical composition of minerals and classification methods of laboratory analysis of the accuracy of the results]. — Moscow, 2004. — 23 p. [in Russian].
4. Gusel'nikov A. A. Osobennosti spektral'nogo analiza rud, mineralov i gornykh porod metodom vduvaniya poroshkov v plazmu dugi trekhfaznogo toka [Features of the spectral analysis of ores, minerals and rocks by injecting powder into the plasma three-phase arc]. Author's Abstract of Candidate's Thesis. — Moscow: Izd. VIMS, 1970. — 103 p. [in Russian].
5. Arnautov N. V., Glukhova N. M., Yakovleva N. A. Priblizhennyyi kolichestvennyi spektral'nyi analiz prirodnnykh ob'ektov [An approximation quantitative spectral analysis of natural objects]. — Novosibirsk: Nauka, 1987. — 103 p. [in Russian].
6. Arnautov N. V. Standartnye obrabotki khimicheskogo sostava prirodnnykh mineral'nykh veshchestv. Metodicheskie rekomendatsii [Standard samples of the chemical composition of natural minerals. Guidelines]. — Novosibirsk: Izd. SO AN SSSR, 1990. — 204 p. [in Russian].
7. Labusov V. A., Gararin V. G., Shelpakova I. R. Multichannel analyzers of atomic emission spectra: current state and analytical potentials / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 7. P. 632 – 641.
8. Analizator mnogokanal'nyi atomno-émissiionnykh spektrov МАЭС. Ru-kovodstvo pol'zovatelya PO «Atom 3.3» [Multichannel analyzer atomic emission spectra of MAES. Atom 3.3 User Guide]. — Novosibirsk, 2012 [in Russian].