

УДК 543.423

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ АНАЛИЗАТОРА МАЭС ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА, ОЛОВА, СУРЬМЫ, ТАЛЛИЯ, ГАЛЛИЯ, ГЕРМАНИЯ И ИНДИЯ В РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

© Н. Г. Пелевина, Т. Н. Жарликова, Е. А. Герашенко¹*Статья поступила 14 октября 2016 г.*

Показаны преимущества методики атомно-эмиссионного определения мышьяка, олова, сурьмы, таллия, галлия, германия и индия в рудах с редкометалльной минерализацией и продуктах их переработки, валидированной применительно к фотоэлектрической регистрации спектра. Замена анализатором МАЭС системы регистрации дифракционного спектрографа ДФС-8-3 преобразует его в современный спектрометр, способный значительно повысить производительность труда в аналитической лаборатории.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; МАЭС; редкие и рассеянные элементы; руды и продукты их переработки.

До 2014 г. такие редкие и рассеянные элементы, как галлий, германий, индий, мышьяк, олово, сурьма и таллий, в лаборатории спектрального анализа определяли атомно-эмиссионным спектрографическим методом с помощью дифракционного спектрографа ДФС-8-3. Пробы и градуировочные образцы испаряли из кратеров графитовых электродов в дуге переменного тока, эмиссионный спектр фотографировали на фотопластинки.

При сравнительно простой пробоподготовке — смешивании пробы с буферной смесью и помещении ее в кратер графитового электрода — значительное время требовалось на обработку спектров. Измеряли плотность почернения спектров, строили характеристическую кривую фотопластинки, градуировочные графики в координатах логарифм концентрации — логарифм отношения интенсивностей аналита и внутреннего стандарта, которые рассчитывали по сложной программе с использованием программируемого калькулятора.

Процесс обработки одной фотопластинки, на которую помещались спектры 20 проб, занимал не менее 16 ч, т.е. двух рабочих смен. Результаты анализа выдавали на четвертый день после начала пробоподготовки.

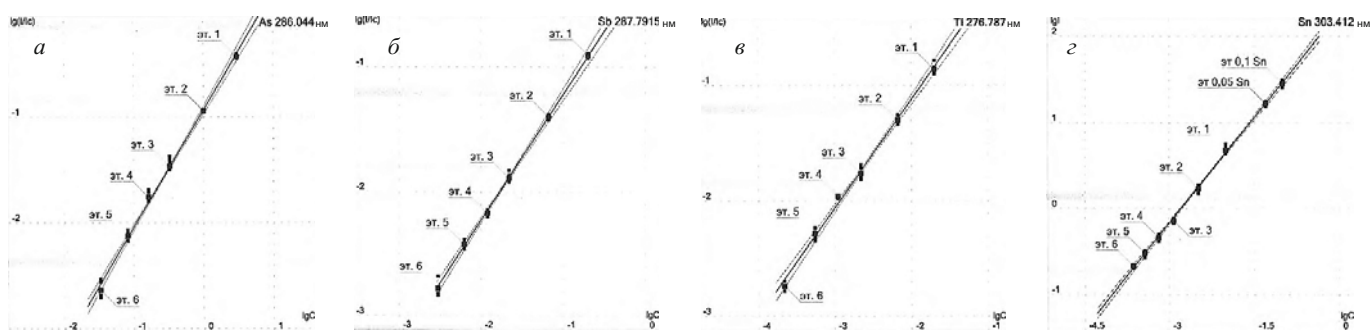
В 2013 г. спектрограф ДФС-8-3 был модернизирован анализатором МАЭС для фотоэлектрической регистрации спектра. МАЭС — многоканальный анализатор эмиссионных спектров — представляет собой твердотельный детектор на основе фотодиодных

линеек, разработанный известным российским производителем — компанией ООО «ВМК-Оптоэлектроника». МАЭС является средством измерения интенсивностей спектральных линий, которое преобразует оптические сигналы в цифровые и передает их для дальнейшей обработки в компьютер. Программа «Атом» управляет работой анализатора и проведением атомно-эмиссионного анализа, предоставляя аналитику широкий круг возможностей: визуализацию спектров и измерение интенсивностей спектральных линий, временную развертку спектров, построение градуировочных графиков и расчет концентраций, статистическую обработку результатов анализа, вывод данных в форме отчета [1 – 3].

После модернизации ДФС-8-3 методика спектрографического определения вышеперечисленных элементов была валидирована применительно к фотоэлектрической регистрации спектров. Условия анализа были опробованы применительно к МАЭС, оптимизированы, проверены с помощью стандартных образцов различных категорий. МАЭС дал возможность выбрать дополнительные аналитические линии, которые использовали для контроля спектральных наложений или расширения диапазона определяемых концентраций.

Несмотря на то что оптико-механическая система спектрографа ДФС-8-3 (1987 г. выпуска) не позволила улучшить такую характеристику, как предел определения элементов, появилась возможность значительно увеличить верхнюю границу определяемых концентраций, что позволило анализировать пробы с высоким содержанием элементов без предварительного разбавления. С применением МАЭС линейный динамический диапазон градуировочных графиков для определения галлия, германия, индия, олова и таллия

¹ Филиал республиканского государственного предприятия «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан» «Восточный научно-исследовательский горно-металлургический институт цветных металлов» (ФИЛИАЛ РГП «НЦ КПМС РК» «ВНИИ-цветмет»), г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан; e-mail: pelevina.vcm@mail.ru



Градуировочные графики для определения мышьяка (а), сурьмы (б), таллия (в) и олова (з)

расширен на порядок величины за счет увеличения верхней границы определяемых содержаний.

Для построения градуировочной характеристики использовали комплект искусственных образцов, которые готовили на основе смеси оксидов кремния, железа, алюминия, кальция, магния, свинца, цинка, меди, кадмия и карбонатов натрия и калия. Смесь (основу) готовили перетиранием в фарфоровой ступке

Таблица 1. Сравнительные характеристики спектрографической методики и усовершенствованной с применением анализатора МАЭС

Определяемый элемент	Диапазон определяемых содержаний, %		Время проведения анализа, количество проб в партии	
	Спектрографическая методика	МАЭС	Спектрографическая методика	МАЭС
Ga	0,0001 – 0,01	0,0001 – 0,1	3 дня,	1 день,
Ge	0,00022 – 0,02	0,00022 – 0,2	20 проб	50 проб
In	0,00011 – 0,01	0,00011 – 0,1		
As	0,03 – 3,0	0,03 – 3,0		
Sn	0,0001 – 0,01	0,0001 – 0,1		
Sb	0,0022 – 0,2	0,0022 – 0,2		
Tl	0,0002 – 0,02	0,0002 – 0,2		

всех составляющих в течение 3 ч, последовательно добавляя их в вышеуказанном порядке, затем прокаливали в муфельной печи при температуре 900 °С в течение 4 ч и дополнительно перемешивали еще в течение часа. «Головной» образец, содержащий галлий, германий, индий, мышьяк, олово, сурьму и таллий, готовили накопыванием растворов с известным содержанием определяемых элементов на навеску основы. Растворы металлов вводили небольшими порциями, не допуская попадания капель на дно и стенки чашки. Высушенный образец тщательно перемешивали в течение часа [4].

Градуировочные образцы готовили из «головного» последовательным разбавлением в два или три раза искусственной смесью (основой). Пробы и градуировочные образцы смешивали с буферной смесью в соотношении 1:2 и плотно набивали в кратеры графитовых электродов многократным обмакиванием кратера электрода в порошок до тех пор, пока порошок в кратере не перестанет уплотняться.

Буферную смесь готовили из метабората лития, графитового порошка и оксида висмута (висмут введен в качестве внутреннего стандарта, его линию 293,83 нм использовали также в качестве реперной). Спектр возбуждали в дуге переменного тока.

Таблица 2. Результаты проверки правильности методики определения Sn, As, In, Ge, Ga, Ti с МАЭС

Определяемый элемент	Стандартный образец (шифр)				
	1276:2006	1277:2006	1278:2006	1279:2001	—
Sn	0,0071/0,0069	0,89/0,88	0,028/0,030	0,113/0,112	—
As	1100:2004	1101:2004	1103:2004	0166 – 2000	61 – 86
	0,08/0,08	0,18/0,17	1,21/1,22	0,03/0,03	0,32/0,31
In	1100:2004	1101:2004	1102:2004	1103:2004	—
	0,0006/0,0005	0,00097/0,00100	0,00025/0,00026	0,0013/0,0012	—
Ge	0564:2003	0409:2002	0411:2002	0167 – 2000	183 – 89
	0,0003/0,0003	0,0005/0,0004	0,0022/0,0021	0,0004/0,0005	0,0037/0,0038
Sb	0166 – 2000	0167 – 2000	61 – 86	—	—
	0,013/0,013	0,0066/0,0063	0,076/0,077	—	—
Ga	187 – 89	—	—	—	—
	0,00117/0,00120	—	—	—	—
Ti	188 – 89	—	—	—	—
	0,00109/0,00104	—	—	—	—

Примечание. В числителе приведено аттестованное содержание элемента в СО, а в знаменателе — найденное (%).

На рисунке приведены градуировочные графики для определения мышьяка, сурьмы, таллия и олова. Линейный динамический диапазон градуировочной зависимости для определения последнего (см. рисунок, z) расширен на порядок величины.

В табл. 1 приведены сравнительные характеристики спектрографической методики и усовершенствованной с применением анализатора МАЭС.

Правильность валидированной методики контролировали с помощью межгосударственных и отраслевых стандартных образцов ТОО «ЦЕНТРГЕОЛАНА-ЛИТ» (г. Караганда). Результаты контроля представлены в табл. 2.

Имея равноценные метрологические характеристики, методика определения мышьяка, олова, сурьмы, таллия, галлия, германия и индия в рудах и продуктах их переработки с помощью приставки МАЭС имеет неоспоримые преимущества по сравнению с спектрографической. Метод «постоянного графика» исключает необходимость приготовления и регистрации спектров градуировочных образцов для каждой партии проб. Партия проб не ограничивается размером фотопластинки. Расширен линейный динамический диапазон градуировочных графиков в сторону увеличения концентраций, которые возможно определять без дополнительного разбавления проб. Кроме того, МАЭС дал возможность исключить операцию предварительной разбраковки проб, необходимую при проведении спектрографического анализа.

Применение анализатора МАЭС позволило автоматизировать операцию обработки спектров и в несколько раз сократить время проведения анализа. Ускорение достигнуто за счет быстродействующего интерфейса связи регистрирующего оборудования и компьютера, мощных программных пакетов для обработки спектральных данных.

Замена системы регистрации дифракционного спектрографа ДФС-8-3 на основе фотопластинок на анализатор МАЭС преобразует его в современный спектрометр, способный эффективно выполнять сложные аналитические задачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пелевина Н. Г., Василенко Л. И. Совершенствование аналитического контроля продукции предприятий цветной металлургии с помощью многоканальных анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 58 – 60.
2. Василенко Л. И., Пелевина Н. Г. Применение многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров МАЭС на предприятиях цветной металлургии Восточного Казахстана / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 203 – 207.
3. 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.
4. ГОСТ 24938–85. Концентраты цинковые. Спектрографический метод определения галлия, германия, индия, мышьяка, сурьмы, таллия. — М.: Изд-во стандартов, 1985. — 16 с.

REFERENCES

1. Pelevina N. G., Vasilenko L. I. Sovershenstvovanie analiticheskogo kontrolya produktov predpriyatii tsvetnoi metallurgii s pomoshch'yu mnogokanal'nykh analizatorov MAES [Improving analytical control of products of non-ferrous metals using MAES multichannel analyzers] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. Special issue. P. 58 – 60 [in Russian].
2. Vasilenko L. I., Pelevina N. G. Primenenie mnogokanal'nykh analizatorov atomno-émissiionnykh spektrov MAES na predpriyatiyakh tsvetnoi metallurgii Vostochnogo Kazakhstana [The Use of MAES Atomic Emission Spectra Multichannel Analyzers at the Enterprises of Nonferrous Metallurgy of East Kazakhstan] / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 2. P. 203 – 207 [in Russian].
3. Labusov V. A., Garanin 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.
4. State Standard GOST 24938–85. Kontsentraty tsinkovyye. Spektrograficheskii metod opredeleniya galliya, germaniya, indiya, mysh'yaka, sur'my, talliya [Zinc concentrates. Spectrographic determination of gallium method, germanium, indium, arsenic, antimony, thallium]. — Moscow: Izd-vo standartov, 1985. — 16 p. [in Russian].