

УДК 550.4.08

МЕТОДИКА СОВРЕМЕННОГО ПРИБЛИЖЕННО-КОЛИЧЕСТВЕННОГО ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

© Н. П. Баландина, М. Л. Захарова¹*Статья поступила 26 сентября 2014 г.*

Изложены результаты внедрения многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) с программой «Атом» для многоэлементного атомно-эмиссионного спектрального анализа горных пород. Исследованы кривые испарения в дуговом разряде переменного тока ряда химических элементов из проб горных пород различного состава. 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: многоканальный анализатор эмиссионных спектров; атомно-эмиссионный спектральный анализ; дуга переменного тока; горные породы.

Приближенно-количественный атомно-эмиссионный спектральный анализ (ПКЭСА) является одним из наиболее распространенных экспрессных методов многоэлементного анализа природных объектов различного происхождения: горных пород, руд, почв, золы углей, растений и др. Возможности этого метода и требования к нему изложены в работах и методических рекомендациях [1 – 3]. Распространенность метода для решения многих практических и исследовательских геолого-геохимических задач объясняется сочетанием производительности, экспрессности и экономичности. По данным методических рекомендаций [4] в годы расцвета геолого-геохимических работ в СССР (до 1992 г.) примерно 95 % проб анализировали методами ПКЭСА. Этот метод позволяет выполнять комплексное определение в горных породах элементов-примесей, представляющих разные геохимические группы: литофилы — 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. Главная особенность ПКЭСА — возможность определения более 40 химических элементов одновременно при относительной экономичности метода.

При анализе природных объектов аналитикам приходится учитывать большие вариации валового и минералогического состава анализируемых проб. Общее наименование пород в сопровождающей описи чаще всего не дает достаточной информации. Многообразие форм нахождения химических элементов, характерное для горных пород и других объектов окружающей среды, приводит к усложнению анализа, особенно при необходимости одновременного определения пороодообразующих элементов и элементов-примесей в широком диапазоне содержаний: от кларков до десятков процентов. При этом требуется выполнить главную задачу — обеспечить достоверность геохимической информации. Несмотря на это, ПКЭСА остается универсальным методом, востребованным благодаря простоте исполнения и большой информативности. Особенно этот метод эффективен, когда дисперсия содержаний химических элементов в природе, которая зависит от типа горных пород, масштаба проводимых работ, особенностей определяемых химических элементов и других факторов, значительно превышает дисперсию результатов анализа. В противном случае необходимо применять другие, более точные методы анализа.

В Центральной лаборатории ВСЕГЕИ традиционно развивались два основных метода ПКЭСА: испаре-

¹ Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А. П. Карпинского, г. Санкт-Петербург, Россия.

ние из канала угольных электродов и более производительный метод «просыпки». Интерпретацию спектрограмм выполняли визуальной интерполяцией по плотности почернения аналитических линий. Следует отметить, что визуальная интерполяция субъективна в любой модификации ПКЭСА: как в способе появления и усиления аналитических линий, так и с применением многоступенчатых ослабителей. Качество анализа в значительной степени зависело от квалификации и опыта работы с природными объектами. Результаты ПКЭСА представляли собой ряд дискретных значений, каждое из которых выражает середину равновеликих в логарифмическом масштабе интервалов содержаний. Число интервалов на один математический порядок обычно принималось равным восьми. Объективные ограничения визуальной расшифровки спектрограмм лимитировали улучшение метрологических параметров ПКЭСА. Очевидно, что достичь

большей информативности метода можно только при более высоком уровне анализа. Без совершенно нового технологического решения дальнейшее развитие метода становилось невозможным.

Таким решением стало внедрение многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС на основе многокристальных сборок линеек фотодиодов [5]. В Центральной лаборатории ВСЕГЕИ такой анализатор был установлен на спектрограф со скрещенной дисперсией СТЭ-1 с дифракционной решеткой 600 штр./мм и кварцевой призмой. Спектральный диапазон — 220 – 450 нм. Модернизации подлежала методика испарения из канала угольного электрода.

Методика предназначена для одновременного экспрессного определения 45 химических элементов в горных породах, почвах, золах торфов, донных отложений и в других объектах окружающей среды. Минимальная аналитическая навеска пробы — 40 мг. Перечень определяемых элементов и интервалы определяемых содержаний приведены в табл. 1.

В табл. 2 дан перечень более 100 применяемых аналитических линий. При необходимости расширения диапазона определяемых содержаний этот архив пополняется. Для удобства работы аналитика линии каждого элемента группируются по увеличению чувствительности [6].

Для возбуждения спектра используют дуговой разряд, источником которого является дуговой генератор переменного тока ИВС-28. Размеры кратера электрода: внутренний диаметр — 3 мм, глубина — 5 мм, наружный диаметр затачивают на конус, длина обточенной части — 7 – 8 мм, в такой электрод помещается около 40 мг пробы. При заполнении электродов смесь уплотняют стальным стержнем. Верхний электрод затачивают на усеченный конус. Дуговой промежуток поддерживают постоянным в течение всей экспозиции до полного испарения пробы. В течение первых 5 – 7 с сила тока составляет 7 А, затем она повышается до 13,5 – 14 А. Через одну минуту ток доводят до 16,5 А. По истечении 2,5 мин от начала экспозиции сила тока повышается до 19 А. При этом режиме экспозиция длится до полного испарения вещества. Для горных пород общая продолжительность регистрации спектра составляет от 5 до 6 мин. Программа «Атом» обеспечивает синхронизацию запуска генератора и начала считывания спектра.

Расчет содержаний химических элементов выполняют по градуировочным графикам в координатах $\lg C - \lg I$, где C — массовая доля определяемого элемента в образце, I — интенсивность излучения аналитической линии. Для построения градуировочных графиков использовали Государственные стандартные образцы состава горных пород и руд [7]. Они экспонировались 2 – 3 раза с интервалом 3 – 4 дня. Полученные графики сохраняли как «постоянные». За последние три года графики не изменялись. Для контроля стабильности всей системы каждый день в начале и

Таблица 1. Химические элементы и диапазоны определяемых содержаний

Определяемый элемент	Интервал определяемых содержаний	Определяемый элемент	Интервал определяемых содержаний, г/т
Кремний (SiO ₂)	0,01 – 50 %	Иттербий	0,5 – 100
Алюминий (Al ₂ O ₃)	0,001 – 30 %	Бериллий	0,5 – 300
Магний (MgO)	0,001 – 40 %	Литий	10 – 3000 10 – 100*
Кальций (CaO)	0,01 – 20 %	Вольфрам	5 – 1000
Железо (Fe ₂ O ₃)	0,001 – 40 %	Молибден	0,5 – 10000
Калий (K ₂ O)	0,08 – 10 %	Олово	2 – 3000 2 – 80*
Натрий (Na ₂ O)	0,01 – 10 %	Медь	0,5 – 80000 0,5 – 40*
Фосфор (P ₂ O ₅)	0,05 – 20 %	Свинец	2 – 99000 2 – 90*
Стронций (Sr)	0,01 – 10 %	Цинк	10 – 80000 10 – 500*
Барий (Ba)	0,001 – 10 %	Кадмий	3 – 1000 3 – 50*
Титан (TiO ₂)	0,001 – 20 %	Висмут	2 – 300 2 – 30*
Марганец (MnO)	0,001 – 10 %	Серебро	0,03 – 1000 0,03 – 10*
Ванадий	2 – 10000 г/т	Германий	2 – 100 2 – 30*
Хром	0,5 – 30000 г/т	Галлий	2 – 300 2 – 40*
Кобальт	1 – 1000 г/т	Мышьяк	30 – 80000 30 – 500*
Никель	1 – 30000 г/т	Сурьма	20 – 80000 20 – 100*
Цирконий	10 – 3000 г/т	Бор	5 – 10000
Ниобий	8 – 300 г/т	Уран	300 – 10000
Скандий	1 – 100 г/т	Торий	100 – 3000
Церий	10 – 1000 г/т	Тантал	100 – 1000
Лантан	10 – 1000 г/т	Теллур	30 – 3000
Иттрий	1 – 1000 г/т		

* Определение с использованием программы «Дистилляция».

Таблица 2. Аналитические линии

Элемент	Аналитическая линия, нм
Si	243,515; 243,876; 257,715
Al	306,429; 305,467; 305,007
Mg	278,141; 279,077; 291,545
Ca	315,886; 299,731; 272,164
Fe	301,618; 234,811; 301,898; 243,974
K	404,720; 404,414
Na	330,236; 330,297
P	255,326; 255,491; 253,398; 213,618
Sr	346,445; 293,183
Ba	230,424; 233,526; 234,759
Ti	334,940; 264,662; 264,109; 293,353; 255,599
Mn	293,305; 304,457; 307,026; 259,294
V	310,228; 311,837; 295,206; 293,079
Cr	425,433; 301,492; 302,434; 267,717
Co	345,351; 304,4; 228,615
Ni	341,476; 305,081; 310,155; 299,259
Zr	339,198; 327,305; 343,053; 272,261; 257,139
Hf	313,472
Nb	316,34; 319,498; 295,088
Sc	255,235; 335,372; 424,682
Ce	320,171; 306,301
La	433,374; 333,749
Y	332,787; 437,493
Yb	328,937; 289,138
U	424,166
Th	259,704; 310,829
Be	234,861; 332,134; 313,042
Li	323,264; 274,131
W	294,698; 289,645; 272,435
Mo	281,615; 319,397; 315,816; 320,883
Sn	317,503; 283,999; 303,412
Cu	327,395; 324,753; 282,437; 261,836; 303,610; 301,083
Pb	283,305; 266,315; 261,417
Zn	334,557; 334,501
Cd	326,105; 228,802
Bi	306,772; 298,903
Ag	328,068; 338,289
Ga	294,363; 294,417
Tl	276,787
As	286,044; 278,022; 234,984
Sb	259,807; 326,751
Ge	303,906; 265,117
Te	238,578
B	249,677; 249,772

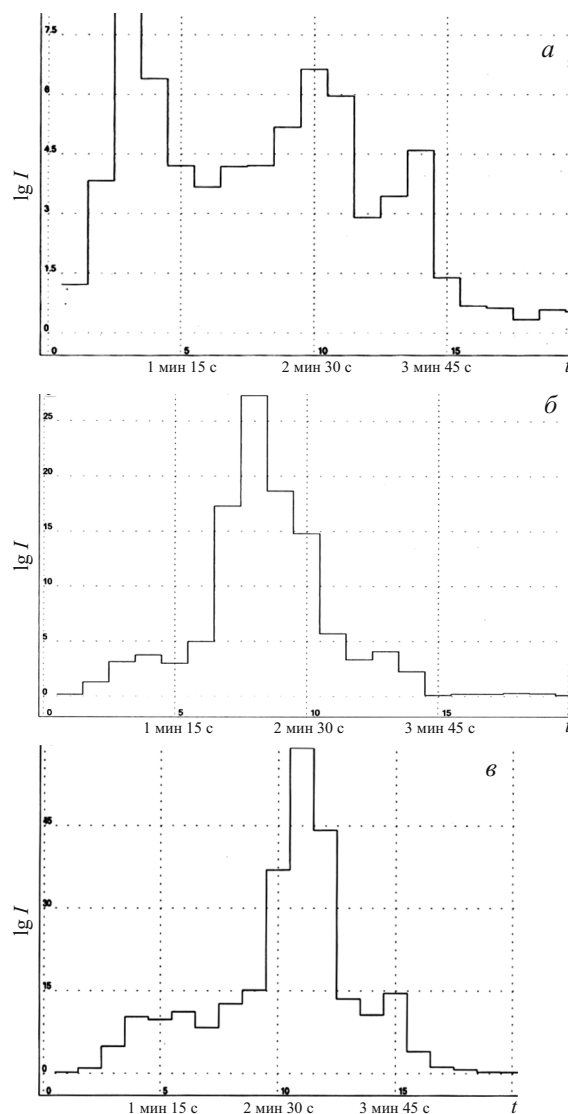


Рис. 1. Кривые испарения иттрия, иттербия, циркония, лантана, ниобия в различных пробах: а — ТДФ; б — алевролит; в — гранит

по окончании работы экспонируются две «опорные» пробы с известными содержаниями элементов и доверительными интервалами. Результаты ежедневных определений должны попадать в доверительный интервал. В случае значимого расхождения работа останавливается до выяснения причины сбоя.

Следует отметить, что программный пакет «Атом» [8], входящий в состав анализатора МАЭС, — гибкий, универсальный и удобный для работы спектроскописта. Он позволяет легко управлять аналитическим процессом, что особенно важно при анализе

сложных по составу проб. Визуализация контура аналитической линии и ее окрестностей с одновременным представлением градуировочного графика исключительно полезны, например, для уточнения точки измерения фона и анализа неучтенных наложений. Изучение кинетики испарения различных элементов при экспонировании проб горных пород различного состава позволило обеспечить объективность выбора параметров анализа для достижения максимально возможных значений чувствительности определения и воспроизводимости. На рис. 1 представлена кривая испарения таких труднолетучих элементов, как цирконий, иттрий, иттербий, лантан, ниобий в трех типах проб. Гранит и алевролит истерты в одинаковых условиях по стандартной методике на дисковом истирателе ЛДИ-65. Основная фракция с размером зерна менее 71 мкм (200 меш) составляет не менее 93 %. Тонкодисперсная фракция (ТДФ) отобрана методом воздушной классификации из рыхлых отложений на

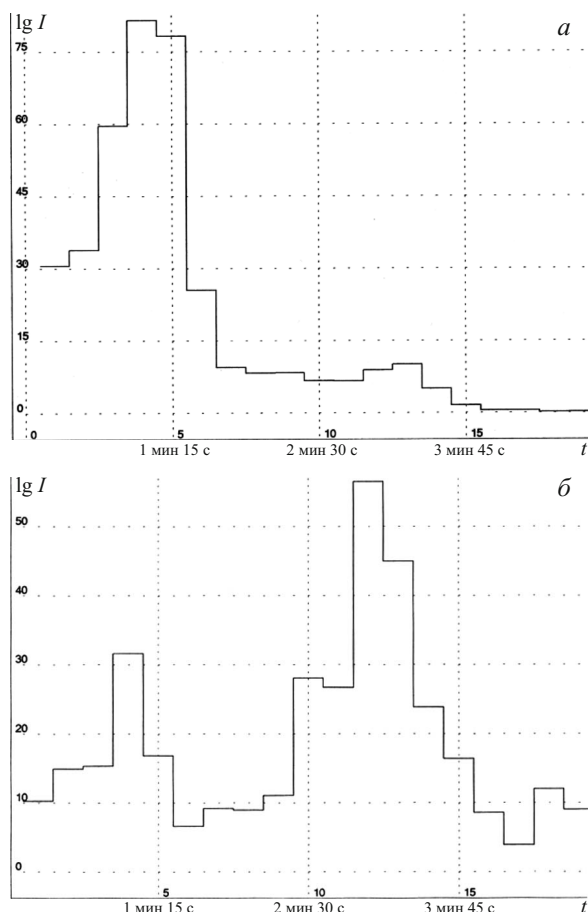


Рис. 2. Кривая испарения меди: а — в андезите; б — в сланце

классификаторе «ГОЛЬФ» (ЗАО «Центр прикладной механохимии «ГЕФЕСТ», Россия). Основная фракция (не менее 90 %) имеет размер зерен менее 10 мкм (ТДФ применяют для нового метода геохимических исследований). Гранулометрический состав определяли на лазерном гранулометре «Микросайзер-201» (ООО «ВА ИНСТАЛТ», Россия).

Гистограммы наглядно демонстрируют, что динамика испарения типичных труднолетучих элементов различна. Эта информация позволила уточнить режим тока для проб разного состава и тем самым понизить пределы определения.

Многообразие возможных сочетаний породообразующих элементов и различие в минеральных формах вхождения элементов значительно изменяют динамику испарения. На рис. 2 представлена кривая испарения меди ($\text{Cu } 327,395 \text{ нм}$) в сланце и андезите. В таком случае фракционное испарение вещества является причиной больших систематических погрешностей. Только интегральная интенсивность за время полного испарения элемента может быть аналитическим параметром. Для снижения влияния трудноконтролируемых факторов и уменьшения систематических погрешностей необходимо строго соблюдать все меры по стабилизации условий испарения (размеры кратера электрода, межэлектродный промежуток,

сила тока в определенные интервалы экспозиции, полнота испарения пробы).

При разработке методики особое внимание уделялось возможности регистрировать легколетучие элементы в начальной стадии экспонирования пробы, применяя инструмент программы «Дистилляция». Опыт показал, что рационально определять следовые содержания легколетучих элементов по графикам с дистилляцией, а повышенные содержания — по графикам, соответствующим интегральной интенсивности от начала экспозиции до полного испарения пробы, так как за время дистилляции не всегда происходит полный выход элемента из расплава. Это хорошо демонстрирует рис. 3. Следовые содержания серебра испаряются в начальной стадии экспозиции практически одинаково из проб разного валового и минералогического состава: ТДФ рыхлых отложений (см. рис. 3, б) и андезита (см. рис. 3, в). Для содержаний серебра более 10 г/т правильный результат даст только использование интегральной интенсивности (см. рис. 3, г). Аналогичную оценку диапазона применимости дистилляции проводили для всех легколетучих элементов. Применение дистилляции также помогает снизить мешающее влияние элементов, различающихся по летучести, например, разделить по времени возбуждения линии $\text{Ag } 328,068 \text{ нм}$ и $\text{Mn } 328,076 \text{ нм}$ (см. рис. 3, а). Особенно эффективно такое разделение в случае низкого содержания определяемого элемента с интенсивной помехой. Корректное определение времени дистилляции по кинетике испарения в пробах разного состава позволяет избежать грубых ошибок анализа и получить правильные и воспроизводимые результаты определения легколетучих элементов.

Влияние состава является причиной больших систематических погрешностей при выполнении прямого (без буферирования) многоэлементного анализа геохимических проб. При проведении ПКЭСА больших партий геохимических проб практически нет возможности для каждого типа пород подбирать идентичные по валовому и минералогическому составу градуировочные образцы. Однако возможности программного пакета «Атом» (корректный учет фона с индивидуальной настройкой; введение коэффициентов, учитывающих мешающее влияние, для линий с наложениями; определение каждого химического элемента по нескольким линиям) позволили снизить степень влияния состава пробы. Благодаря этому удалось улучшить градуировочные характеристики, уменьшить разброс точек, более четко определить наклон градуировочного графика. В результате мы получили возможность применить метод «постоянного графика» для широкого круга пород различного состава: анализируемые пробы должны содержать не более 30 % оксида магния, 30 % оксида алюминия и 20 % оксида кальция. В этот круг попадает достаточно большое число горных пород. На рис. 4 представлены результаты опре-

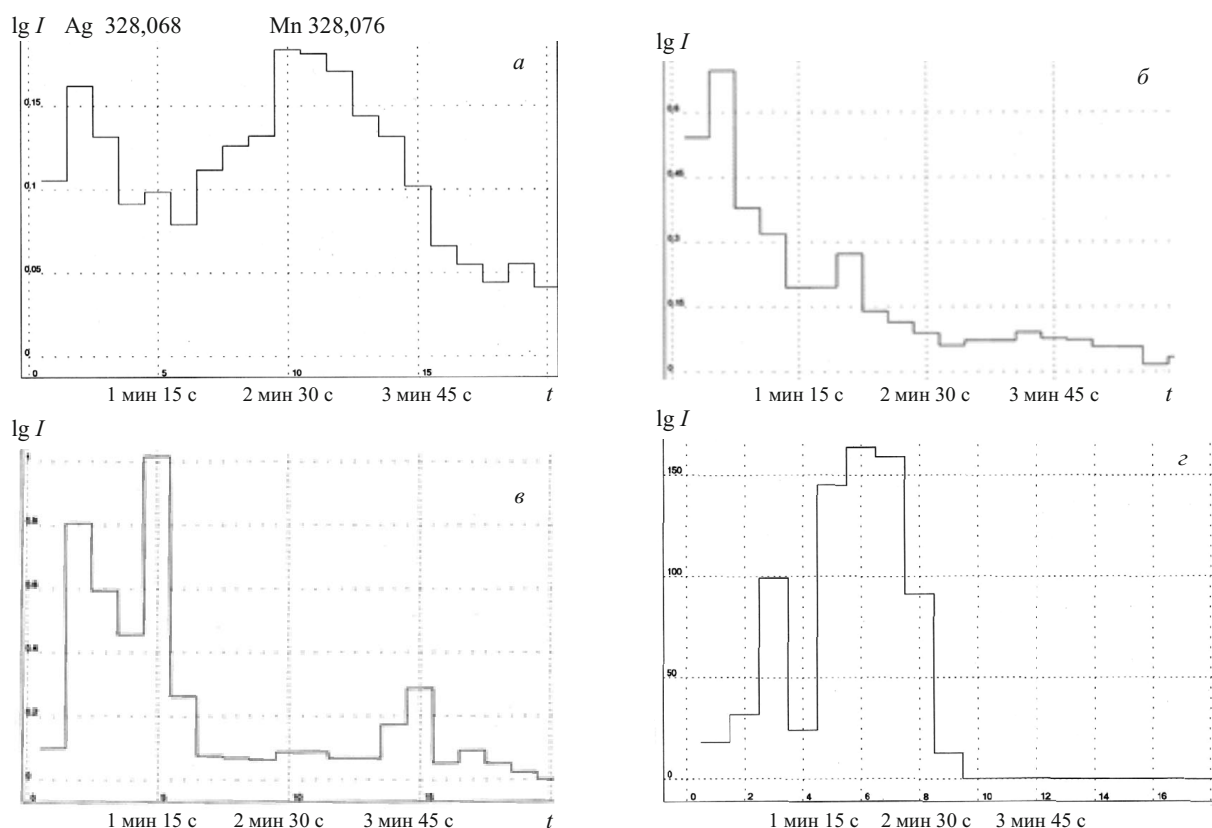


Рис. 3. Кривые испарения серебра (Ag 328,068 нм) в пробах разного состава: а, б — 0,1 г/т Ag в ТДФ донных отложений; в — 0,03 г/т Ag в гиалоандезите; г — 17 г/т Ag в руде

деления титана, ванадия, хрома, бария в ГСО различного состава в течение нескольких лет. Описание ГСО приведено в табл. 3.

Архитектура программы «Атом» позволила легко преобразовать результаты определений в формат Excel для окончательной обработки. В Центральной лаборатории ВСЕГЕИ разработана подпрограмма передачи результатов анализа в СУКАР ЦЛ (Система управления качеством аналитических работ ЦЛ).

В процессе работы установлено, что чем лучше отработана методика, тем существенней влияние качества пробоподготовки, особенно для методов, оперирующих навеской менее 50 мг. На участке пробоподготовки Центральной лаборатории ВСЕГЕИ дробление и истирание выполняют в соответствии со стандартом отрасли ОСТ 41-08-249-12 [9]. Для истирания применяют дисковые истиратели ЛДИ-65 с дисками из карбида кремния. В случае недостаточно тонкого истирания в пробе могут оставаться отдельные более крупные зерна аксессуарных минералов повышенной твердости. В основном пробы независимо от твердости истираются достаточно тонко («до пудры») — не менее 93–95 % массы пробы составляет фракция с размером зерна менее 71 мкм. По ОСТ 41-08-249-12 не менее 85 % от общей массы истертой пробы должно состоять из пудры с размером зерен менее 71 мкм. Нами установлено, что в пробах, истертых с допуском содержания крупной фракции (зерна крупнее 71 мкм)

около 15 %, присутствуют зерна различных минералов размером до 200 мкм. Наличие таких неравномерно распределенных зерен приводит к ухудшению вос-

Таблица 3. Перечень стандартных образцов

Номер образца	Наименование СО	Индекс	Номер по Госреестру
1	Святоносит	ССв-1	6104-91
2	Кварцевый диорит	СКД-1	6103-91
3	Ил вулканический	ООПЕ201	5369-9
4	Глина терригенная	ООПЕ101	5368-90
5	Ил карб. (ООКО 303)	СГХ-1	3131-85
6	Ил терриг. (ООКО 301)	СГХ-3	3132-85
7	Алюмосил.	СГХМ-2	3484-86
8	Сланец мет.	ССЛ	3191-85
9	Алеврит ГПОС 101	СА-1	СТ СЭВ 811-80
10	Глин. сланец	ТВ	СТ СЭВ 2301-80
11	Трахитоидит	ДВТ	4323-88
12	Риодацит	ДВР	4321-88
13	Меймечит	ДВМ	4317-88
14	Дациит	ДВД	4320-88
15	Гранит	ДВГ	4322-88
16	Базальт	ДВБ	4318-88
17	Гиалоандезит	ДВА	4319-88
18	Трапп	СТ-1А	519-841
19	Гранит	СГ-1А	520-841
20	Габбро	СГД-1А	521-841

производимости анализа, а иногда к промахам при определении отдельных групп элементов в зависимости от минерального состава крупной фракции. В связи с этим в лаборатории налажен гранулометрический контроль всех порошковых проб, поступающих на анализ (3 – 5 % от общего количества проб), с применением лазерного анализатора размеров частиц «Микросайзер-201».

В результате комплексного подхода к модернизации классического ПКЭСА удалось повысить эффективность метода по сравнению с фотографической регистрацией, увеличив производительность в два раза. Достоверное определение содержаний заменило достаточно субъективную визуальную расшифровку спектров. Пятнадцать химических элементов (барий, титан, марганец, ванадий, хром, кобальт, никель, цирконий, бериллий, медь, свинец, цинк, серебро, галлий, бор) аттесованы по IV категории.

Благодаря тому, что в настоящее время шаг размещения фотодиодов линеек (12,5 мкм), применяемых в анализаторах МАЭС, соизмерим с размером зерна мелкозернистой фотоэмульсии (спектрографическая тип ПФС-01), практически сохранилась разрешающая способность. Динамический диапазон (не менее четырех порядков величины интенсивности) и спектральная адаптация [10] позволили получить значительно более широкий по сравнению с фотоэмульсией рабочий диапазон для каждой аналитической линии. Это имеет особое значение для спектральной области 210 – 280 нм, где располагается много аналитических линий, свободных от наложений и спектральных помех.

Внедрение анализатора МАЭС открыло новые возможности для дугового атомно-эмиссионного анализа. Результатом стало значительное снижение погрешностей определения элементов, что обеспечило успешное применение аналитического комплекса для анализа горных пород и других объектов окружающей

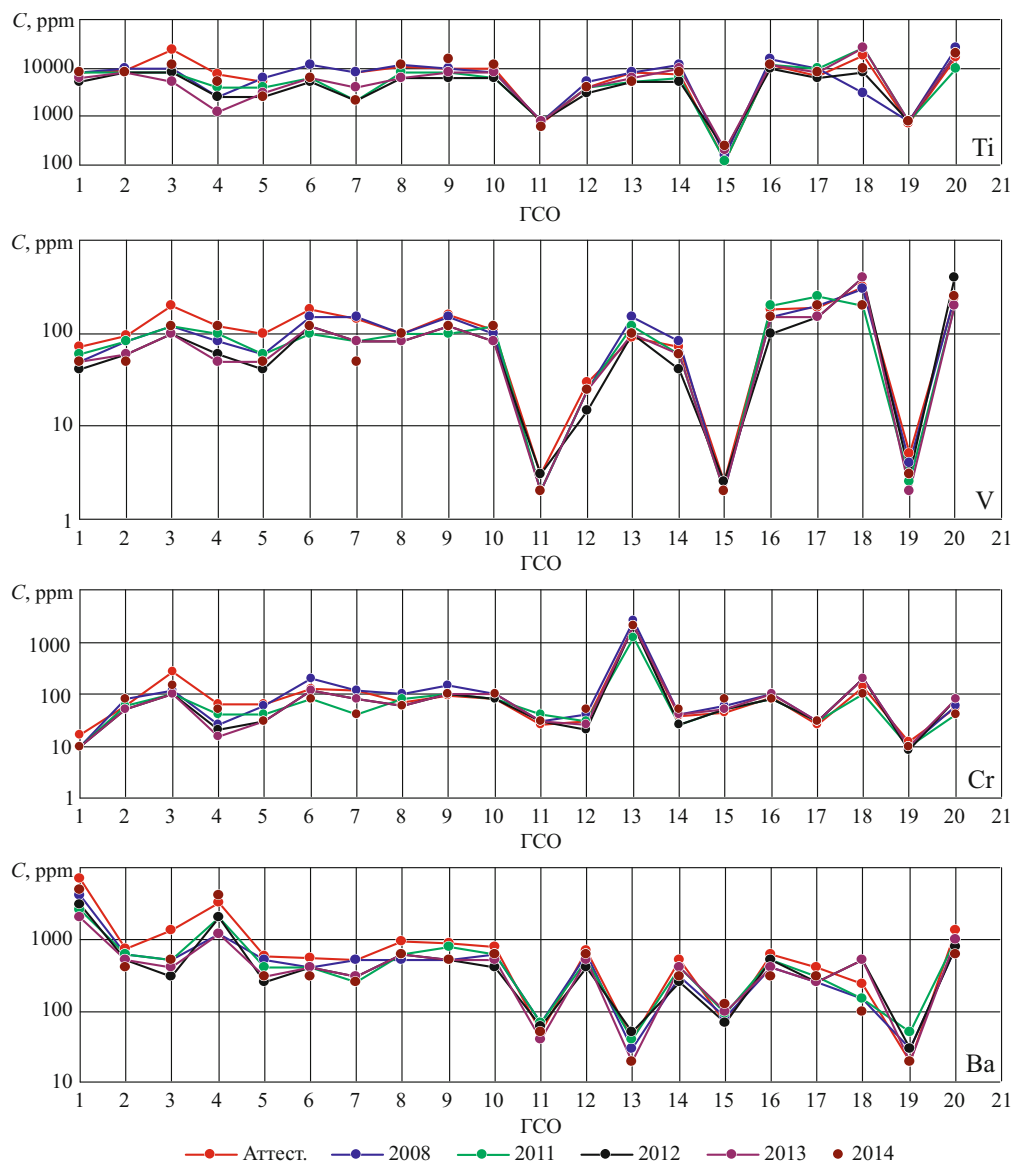


Рис. 4. Результаты определения Ti (а), V (б), Cr (в) и Ba (г) в стандартных образцах состава

среды. В настоящее время модернизированный метод ПКЭСА рекомендован к применению для геолого-съемочных работ [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Гершман Д. М., Губанов В. А. Полуколичественный спектральный анализ при региональных геохимических исследованиях: методические рекомендации. — Л.: ВСЕГЕИ Мин-гео СССР, 1981.
2. Юфа Б. Я. Метрологическое обеспечение качества аналитических работ при региональных геохимических исследованиях: методические рекомендации. — Л.: ВСЕГЕИ, 1979.
3. Лонцих С. В., Недлер В. В., Райхбаум Я. Д., Хохлов В. В. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. — Л.: Недра, 1969.
4. Полуколичественный спектральный анализ при региональных геохимических исследованиях: методические рекомендации. — Л.: ВСЕГЕИ, 1981.
5. 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.
6. Арнаутов Н. В., Глухова Н. М., Яковлева Н. А. Приближенный количественный спектральный анализ природных объектов. — Новосибирск: Наука, 1987.
7. Арнаутов Н. В. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ: методические рекомендации. — Новосибирск: АН СССР Сибирское отделение, 1990.
8. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В. и др. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа «Атом») / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 69 – 74.
9. ОСТ 41-08-249–12. Управление качеством аналитических работ. Подготовка проб и организация выполнения исследований химического состава минерального сырья. — М., 2012.
10. Лабусов В. А., Селюнин Д. О., Зарубин И. А., Галлямов Р. Г. Измерение квантовой эффективности многоэлементных фотодетекторов в спектральном диапазоне 180 – 800 нм / Автометрия. 2008. Т. 44. № 1. С. 27 – 38.
11. Требования к организации, проведению и конечным результатам геолого-съемочных работ, завершившихся созданием Геолкарты-200 (2-е издание). — СПб: ВСЕГЕИ, 2014.