

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи



Каримова Татьяна Анатольевна

**Новый подход к анализу геологических и
технических материалов методом АЭС-ИСП**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

1.4.2 – Аналитическая химия

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский федеральный университет» и Аналитическом центре Сибирского производственно-геологического объединения АО «Росгеология»

Научный руководитель:

Качин Сергей Васильевич,
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Грузнов Владимир Матвеевич

доктор технических наук, профессор, ФГБУН
Институт нефтегазовой геологии и геофизики им.
А.А. Трофимука СО РАН, г. Новосибирск,
главный научный сотрудник

Отмахов Владимир Ильич

доктор технических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»,
кафедра аналитической химии, профессор

Защита состоится 28 ноября 2024 года в 12 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.08 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43а



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан _____

Ученый секретарь ДС.ТПУ.08

Е.В. Дорожко

Е.В. Дорожко

*«Минеральное сырье – это, несомненно,
один из самых трудных объектов анализа,
но и один из самых важных!»*

Ю.А. Золотов, академик РАН

Актуальность работы. Значение химического анализа минерального сырья, горных пород, технических материалов на их основе, прежде всего, для геологии, геохимии, черной и цветной металлургии трудно переоценить. Среди многообразия решаемых задач исторически особое место принадлежит силикатному анализу – определению массовых долей оксидов порообразующих элементов SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 сумма которых может достигать 99 % массы горных пород. Вследствие, установленных нормативными документами, повышенных требований к точности измерений на уровне 0,3-0,8 % отн. в диапазоне содержаний массовых долей компонентов 20-70 %, в силикатном анализе большую долю занимают классические химические методы. Однако, несмотря на обеспечение требуемой точности измерений, эти методы имеют ряд недостатков: являются одноэлементными, трудоёмкими, требуют большого расхода, в ряде случаев, токсичных реагентов и зачастую связаны с субъективной оценкой окончания соответствующих процедур. Поэтому одним из основных трендов современного силикатного анализа является привлечение альтернативных инструментальных, многоэлементных методов, в частности, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Использование АЭС-ИСП позволяет в значительной степени повысить эффективность силикатного анализа, однако точность измерений (1-10 % отн.) остается проблемным вопросом. Во многом это связано с недостаточно эффективными способами пробоподготовки и градуировки. Так, в стандартизованных методиках с применением АЭС-ИСП используются процедуры, которые не выглядят идеальными - щелочное сплавление проб с

флюсом в платиновых тиглях. Значительный прогресс в повышении точности АЭС-ИСП измерений был достигнут при анализе ряда металлов с использованием способа градуировки спектрометров по отношениям концентраций. В данном случае в качестве внутреннего стандарта выступает матричный компонент пробы. При этом, погрешности определения основных компонентов могут составлять 0,1 % отн., а в отдельных случаях - 0,003 % отн.

Однако, для реализации данного способа градуировки в АЭС-ИСП анализе геологических и технических материалов потребовалось решение ряда задач, связанных с модернизацией известных и разработкой новых эффективных процедур пробоподготовки, а также выводом базовых уравнений для построения градуировочных зависимостей с учетом особенностей исследуемых объектов.

Цель исследования: разработка нового подхода к выполнению силикатного анализа геологических и технических материалов методом АЭС-ИСП, включающего оптимальное сочетание направленных способов пробоподготовки и градуировку по отношениям концентраций.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать способы пробоподготовки с улучшенными показателями эффективности и экономичности.
2. Вывести уравнения для построения градуировочных зависимостей по отношениям концентраций с учетом особенностей объектов анализа.
3. Предложить алгоритмы АЭС-ИСП измерений в рамках нового подхода.
4. Разработать АЭС-ИСП методики силикатного анализа геологических и технических материалов и провести их апробацию.

Научная новизна работы:

1. Предложен и реализован новый подход к силикатному анализу геологических и технических материалов методом АЭС-ИСП, обеспечивающий

точность измерений на уровне классических химических методов анализа.

2. Модернизированы известные и разработаны новые способы пробоподготовки с улучшенными показателями эффективности и экономичности в сравнении с существующими процедурами: кислотное растворение проб в закрытых тефлоновых пробирках и автоклавах при нагревании (геологические материалы с силикатной, карбонатной матрицами, железорудное сырье) и щелочное сплавление с гидроксидом лития в серебряных тиглях (ильменитовые, цирконовые концентраты, огнеупоры с высоким содержанием хрома).

3. Получены и обоснованы уравнения для градуировочных зависимостей по отношениям концентраций, обеспечивающие наилучшую точность АЭС-ИСП измерений при проведении силикатного анализа по сравнению с другими способами градуировки.

4. Предложен алгоритм АЭС-ИСП измерений, определяющий направленный выбор способов пробоподготовки и градуировочных зависимостей по отношениям концентраций для разработки АЭС-ИСП методик анализа.

Практическая значимость.

Разработаны методики АЭС-ИСП силикатного анализа ряда геологических и технических материалов, позволяющие единовременно определять массовые доли оксидов порообразующих элементов с метрологическими характеристиками на уровне требований нормативных документов.

АЭС-ИСП методика анализа железорудного сырья позволяет определять железо с заданной, а все остальные компоненты, как правило, с превосходящей ГОСТ 23581 точностью и в более широких диапазонах содержаний.

АЭС-ИСП методика анализа карбонатных пород успешно апробирована во время межлабораторной аттестации стандартного образца шлака Ш17 производства ЗАО «Институт стандартных образцов» (Екатеринбург).

АЭС-ИСП методика силикатного анализа геологических материалов аттестована и функционирует в Аналитическом центре АО «Сибирское ПГО» Росгеологии в ранге стандарта предприятия СТП № 04-КХА.

Получена дополнительная информация о компонентах стандартных образцов ильменитового (ГСО 8850-2006), цирконового (ГСО 4087-87) концентратов, огнеупора хромитопериклазового типа ХПЗ (ГСО 4117-87).

Личный вклад автора: состоял в обобщении, систематизации литературных данных по методам анализа геологических и технических материалов, а также в проведении необходимых АЭС-ИСП процедур, интерпретации и обработки экспериментальных результатов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Научно обоснованный подход к оценке и минимизации влияния факторов, формирующих погрешности АЭС-ИСП методик силикатного анализа.
2. Способы пробоподготовки, оптимизированные по критериям эффективности и экономичности, и уравнения для градуировочных зависимостей по отношениям концентраций с учетом особенностей объектов анализа.
3. Алгоритм АЭС-ИСП измерений, определяющий направленный выбор способов пробоподготовки и градуировочных зависимостей по отношениям концентраций для разработки АЭС-ИСП методик анализа.
4. АЭС-ИСП методики анализа силикатных горных пород, материалов с карбонатной матрицей, железорудного сырья и концентратов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждались на II International (XII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists «Current chemical problems» (Ukraine, Vinnytsia, 2019), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии «МЕНДЕЛЕЕВ-2019» (Санкт-Петербург, 2019), III Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Туапсе, 2019), XVI Международной

конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной году памяти и славы (75-летию Победы в Великой Отечественной войне 1941–1945 годов) «ПРОСПЕКТ СВОБОДНЫЙ – 2020» (Красноярск, 2020), XI Всероссийской Научной конференции и школе «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Новосибирск, 2020), XI Всероссийской Научной конференции и школе «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Новосибирск, 2021), IV Съезде аналитиков России (Москва, 2022), V Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (Екатеринбург, 2022), IV Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2023).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 15 работ: 5 статей в рецензируемых научных журналах из списка ВАК, а также 10 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем работы: Диссертационная работа состоит из введения, главы литературного обзора, восьми глав экспериментальной части, заключения, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы и приложений. Диссертационная работа изложена на 123 страницах машинописного текста, включает 31 таблицу, 16 рисунков и список литературы из 110 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, обозначены цель, задачи, научная и практическая значимость исследования.

В первой главе приведен критический анализ литературных источников по особенностям и методам анализа геологических и технических материалов. Отмечена востребованность силикатного анализа в геологии и различных областях промышленности. Дана сравнительная оценка эффективности используемых методов. Обоснована перспективность применения метода АЭС-ИСП для которого

подробно описаны известные процедуры пробоподготовки, условия измерений, методики и проблемные вопросы.

Во второй главе приводится перечень приборов, вспомогательного оборудования, реактивов, объектов исследований. Основной инструментарий был представлен: АЭС-ИСП спектрометрами iCAP 7400 Duo, iCAP PRO XP Duo (Thermo Fisher Scientific, США), Optima 2100 DV (Perkin Elmer Inc., США), системами резистивного нагрева HotBlock 200 (Environmental Express, США) и HOTBOX 300 (ООО «Сибирские Аналитические Системы», Красноярск).

АЭС-ИСП измерения проводили с двойным (аксиальный, радиальный) наблюдением плазмы и программным обеспечением iTEVA, которое включает опцию градуировки по отношениям концентраций.

Объектами анализа служили пробы горных пород, руды, концентраты, СО и аттестованные смеси.

В главах 3, 4 приведены результаты исследований по реализации стадий 1-3 предложенного алгоритма АЭС-ИСП измерений, определяющего оптимальное сочетание направленных способов (схем) пробоподготовки и градуировочных зависимостей с учетом особенностей исследуемых объектов (Рисунок 1).

Стадия 1 - формулировка аналитической задачи (в данном случае это в основном проведение силикатного анализа).

Стадия 2 - выбор направленного способа пробоподготовки.



В стандартизованных методиках анализа геологических и технических материалов в основном используются 2 способа пробоподготовки:

- кислотное (HCl , HNO_3 , HF , HClO_4) разложение проб в стеклоуглеродных или тефлоновых стаканчиках на открытых плитах;
- щелочное сплавление с LiBO_2 в платиновой посуде.

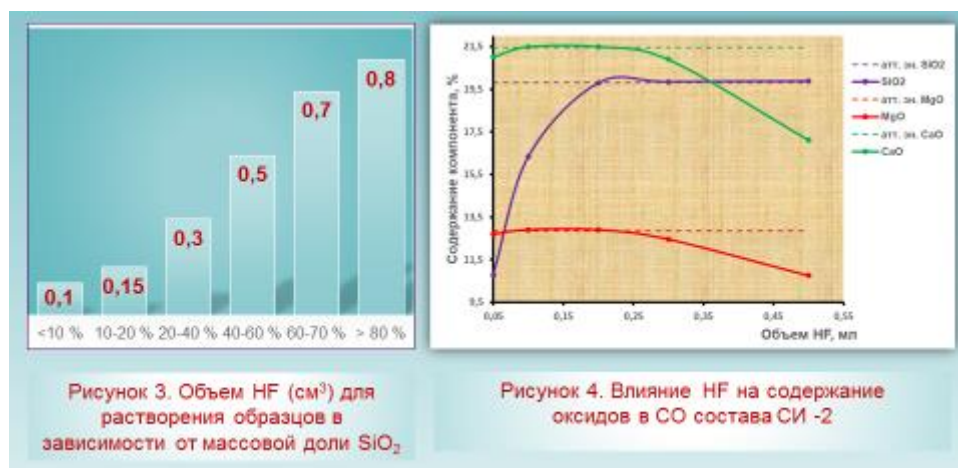
Кислотное разложение не позволяет полностью разрушить матрицу пробы и делает невозможным определение кремния. Щелочное сплавление влечет за собой сильное разбавление проб, невозможность определения одного или нескольких щелочных металлов, спектральные помехи от континуума бора в области 166-230 нм и коррозионные проблемы от лития.

С целью улучшения показателей эффективности и экономичности на примере ГСО горных пород и руд изучены два альтернативных способа пробоподготовки: кислотное растворение проб в закрытых тефлоновых пробирках и автоклавах в присутствии окислителя (Схемы 1-3) и сплавление с гидроксидом лития в серебряных тиглях (Схема 4, Рисунок 2).

В схемах 1 и 2 варьировали количество HF в реакционной смеси в зависимости от содержания SiO₂ (Рисунок 3), а также тестировали HNO₃ и H₂O₂ в качестве окислителей. Эксперименты показали, что для растворения образцов, содержащих менее 10 % SiO₂, достаточно 0,1 см³ HF, а при содержании SiO₂ больше 50 % - 0,8 см³ HF. От использования H₂O₂ (Схема 1) пришлось отказаться по причине мешающего влияния присутствующих микропримесей серы и фосфора при АЭС-ИСП измерениях.



Схема 2 обеспечивает полное растворение модельных проб, однако, в условиях анализа реальных образцов с неизвестным содержанием компонентов, в частности SiO₂, при недостатке HF получали заниженные результаты по SiO₂, а при избытке HF - по ряду других элементов в пересчете на оксиды, в частности CaO и MgO (Рисунок 4).



Для решения данной проблемы использовали борную кислоту в качестве связующего агента избытка HF (Схема 3). В дальнейшем эта схема показала свою эффективность при выполнении серийных анализов образцов, обеспечивая полный цикл растворения 54 навесок в течение 4 час. Исключение составляли материалы, содержащие Cr, Sn и Zr, которые растворялись не полностью. Для таких проб использовали сплавление с гидроксидом лития в серебряных тиглях (Схема 4). По сравнению со сплавлением с метаборатом лития в платиновых тиглях предлагаемый способ обладает следующими преимуществами: выщелачивание плава происходит существенно быстрее и проще, так как не нужно переводить в раствор большие количества борной кислоты; меньше уровень спектральных наложений от континуума бора; появляется возможность определения бора в анализируемых материалах.

Стадия 3 - выбор схемы градуировки по отношениям концентраций и условий АЭС-ИСП измерений (Рисунок 1). В основном используются два способа для построения градуировочных зависимостей:

- классическая градуировка в абсолютных интенсивностях (позволяет определять матричные компоненты с погрешностью до 10%, но при этом часто используется разбавление пробы для уменьшения матричных влияний);
 - с внутренним стандартом (повышается точность измерений до 2 - 5 %).
- Однако, при определении матричных элементов в диапазоне содержаний 50-100 %

этого приема оказывается недостаточно и тогда применяют весьма трудозатратный способ ограничивающих стандартов.

В Таблице 1 приведены полученные нами уравнения градуировки по отношениям концентраций для анализа исследуемых объектов. Определяющим фактором в данном случае является правильный выбор матричного компонента в качестве внутреннего стандарта.

Таблица 1. Уравнения для построения АЭС-ИСП градуировочных зависимостей по отношениям концентраций	
Объект анализа (схема пробоподготовки)	Уравнения для градуировочных зависимостей
Силикатные горные породы (3, 4)	$\frac{C_{Al_2O_3}}{C_{SiO_2}} + \frac{C_{Fe_2O_3}}{C_{SiO_2}} + \dots + \frac{C_{ZrO_2}}{C_{SiO_2}} = \frac{100\% - \text{п. п. п.}}{C_{SiO_2}} - 1$
Материалы с карбонатной матрицей (3)	$\frac{C_{Al_2O_3}}{C_{CaO}} + \frac{C_{Fe_2O_3}}{C_{CaO}} + \dots + \frac{C_{ZrO_2}}{C_{CaO}} = \frac{100\% - \text{п. п. п.}}{C_{CaO}} - 1$
Железорудное сырье (2)	$\frac{C_{Al_2O_3}}{C_{Fe_2O_3}} + \frac{C_{CaO}}{C_{Fe_2O_3}} + \dots + \frac{C_{ZnO}}{C_{Fe_2O_3}} = \frac{100\% - \text{п. п. п.}'}{C_{Fe_2O_3}} - 1$
Технические материалы (3, 4)	$\frac{C_{SiO_2}}{C_{ZrO_2}} + \frac{C_{HfO_2}}{C_{ZrO_2}} + \dots + \frac{C_{TiO_2}}{C_{ZrO_2}} = \frac{100\% - \text{п. п. п.}}{C_{ZrO_2}} - 1$
	$\frac{C_{Al_2O_3}}{C_{TiO_2}} + \frac{C_{CaO}}{C_{TiO_2}} + \dots + \frac{C_{ZrO_2}}{C_{TiO_2}} = \frac{100\% - \text{п. п. п.}}{C_{TiO_2}} - 1$
	$\frac{C_{Al_2O_3}}{C_{MgO}} + \frac{C_{CaO}}{C_{MgO}} + \dots + \frac{C_{ZrO_2}}{C_{MgO}} = \frac{100\% - \text{п. п. п.}}{C_{MgO}} - 1$

Для анализа силикатных горных пород основным матричным компонентом является SiO_2 , который выбран в качестве внутреннего стандарта. Полученные нами результаты определения оксидов элементов в 14 ГСО состава горных пород и руд с содержанием оксида кремния от 3 до 91 % удовлетворительно согласуются с паспортными данными при содержаниях SiO_2 более 20 %. Для анализа образцов, содержащих менее 20 % SiO_2 (материалы с карбонатной матрицей), в качестве внутреннего стандарта предложен CaO (Таблица 1).

В случае железорудного сырья основными матричными компонентами являются оксиды железа (II, III). С учетом прокаливания материала, когда все железо находится в степени окисления III, функцию внутреннего стандарта

выполняет Fe_2O_3 . В уравнении (Таблица 1) в п.п.п.' учитывается количество кислорода, необходимое для окисления Fe (II) в Fe (III):

$$\text{п.п.п.}' = \text{п.п.п.} - 0,111 \cdot C_{\text{FeO}} \quad (1)$$

Содержание оксида железа (III) в исходной пробе $C_{\text{Fe}_2\text{O}_3\text{пр}}$ рассчитывают следующим образом:

$$C_{\text{Fe}_2\text{O}_3\text{пр}} = (C_{\text{Fe}_2\text{O}_3\text{изм}} \cdot 0,6994 - C_{\text{FeO}} \cdot 0,7773) \cdot 1,4299, \quad (2)$$

где $C_{\text{Fe}_2\text{O}_3\text{изм}} \cdot 0,6994$ – содержание оксида железа (III), определенное методом АЭС-ИСП;

$C_{\text{FeO}} \cdot 0,7773$ – содержание железа (II), определенное стандартизованным методом.

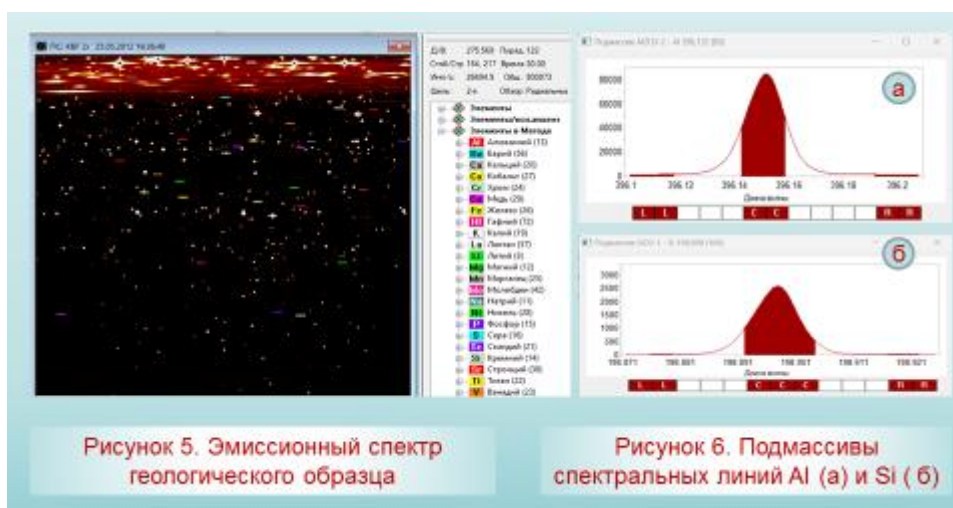
При анализе технических материалов (цирконовые, ильменитовые концентраты, огнеупоры с высоким содержанием магния) в качестве внутренних стандартов предложены соответствующие оксиды матричных компонентов.

Способ градуировки по отношениям концентраций применим во всех случаях, когда можно утверждать, что сумма содержаний основного и сопутствующих компонентов составляет 100 %. Градуировочные графики строят в координатах «относительная интенсивность» (отношение интенсивностей сигналов определяемого элемента и внутреннего стандарта) – «отношение концентраций определяемого компонента и внутреннего стандарта». Количество градуировочных графиков совпадает с количеством определяемых компонентов в пробе. Коэффициенты корреляции практически не отличаются друг от друга и имеют значения более 0,999. При наличии неопределяемых аналитов расчеты содержаний компонентов в образцах необходимо корректировать.

Сформулированы преимущества АЭС-ИСП измерений при использовании градуировки по отношениям концентраций:

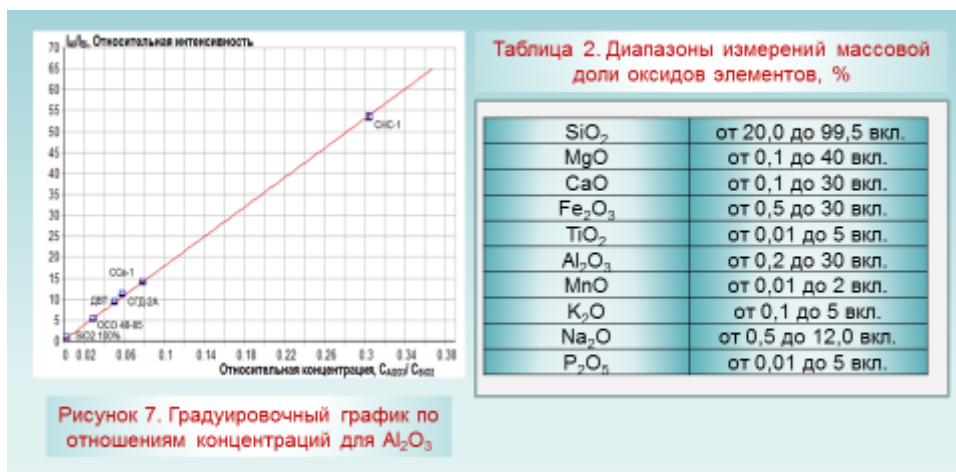
- из общей погрешности анализа исключаются погрешности операций взвешивания, добавления аликвотной части внутреннего стандарта и доведения рабочих растворов до конечного объема;
- внутренний стандарт, являющийся элементом основы, имеет максимально высокие значения интенсивностей спектральных линий, которые практически не подвержены спектральным наложениям от других элементов;
- отношения интенсивностей спектральных линий определяемых компонентов и внутреннего стандарта измеряются точнее, чем их абсолютные значения.

Для выбора аналитических линий использовали литературные данные и полные спектры в рабочем диапазоне длин волн спектрометров. На Рисунке 5, в качестве примера, приведен полный эмиссионный спектр геологического образца силикатной горной породы, а на Рисунке 6 - подмассивы спектральных линий Al и Si, которые были использованы для АЭС-ИСП определения Al_2O_3 с SiO_2 в качестве внутреннего стандарта.



В данном случае для градуировки использовали кремний чистотой 99,999% и ГСО горных пород и руд: СГД-2А и ССв-1, СО-20, СНС-1, ДВТ, ОСО 48-85. Эти стандартные образцы в достаточно полной мере отражают диапазоны содержаний

определяемых компонентов в силикатных горных породах и позволяют выполнять построение градуировочных графиков (Рисунок 7) в диапазонах содержаний, указанных в Таблице 2.



Преимущества градуировки по отношениям концентраций в сравнении с традиционными способами градуировки подтвердили тестовые эксперименты по точности АЭС-ИСП измерений при анализе геологических образцов (Таблица 3).

Таблица 3. Относительные стандартные отклонения повторяемости (% отн.) АЭС-ИСП измерений при различных способах градуировки (n=20, P=0,95)

Оксид	Массовая доля, %	Градуировочные графики		
		В абсолютных интенсивностях	С внутренним стандартом (In)	По отношениям концентраций
Al ₂ O ₃	5,0-20,0	1,4	1,7	1,3
CaO	0,25-15,00	1,2	1,6	1,1
Fe ₂ O ₃	0,50-15,00	1,4	1,6	0,5
K ₂ O	0,50 -5,00	2,8	2,2	0,7
MgO	0,10 – 15,00	1,3	2,2	0,5
MnO	0,030-0,500	1,5	2,1	1,0
Na ₂ O	0,50 -10,00	2,2	2,0	1,2
P ₂ O ₅	0,010 – 0,300	1,5	1,2	2,5
SiO ₂	40,0 – 75,0	1,1	2,1	0,4
TiO ₂	0,050 – 2,00	1,7	1,9	0,5

Исключение из положительной тенденции повышения точности измерений составил оксид фосфора. Возможными причинами ухудшения повторяемости

являются высокий потенциал возбуждения линии фосфора 213,618 нм, а также неполное разрушение связи Р-О-Si из-за высокого сродства фосфора и кремния к кислороду.

Главы 5 – 8 посвящены разработке АЭС-ИСП методик анализа исследуемых объектов. Пробы силикатных горных пород, материалов с карбонатной матрицей, железорудного сырья переводили в раствор по схемам 2-4 (Рисунок 2). Выбор внутреннего стандарта и построение градуировочных графиков проводили в соответствии с данными Таблицы 1. Условия измерений и параметры источника ИСП на спектрометрах подробно описаны в диссертации. Правильность разработанных методик подтверждалась анализом ГСО состава геологических и технических материалов и независимыми методами.

Так, для силикатных горных пород правильность АЭС-ИСП определений CaO, Al₂O₃, K₂O, Na₂O, Fe₂O₃, MgO, P₂O₅, SiO₂, MnO, TiO₂ (Глава 5) была подтверждена анализом ГСО 8671-2005, ГСО 3333-85 (Таблица 4) и сравнением результатов с аттестованной методикой НСАМ № 487-ХС (Таблица 5).

АЭС-ИСП анализ силикатных горных пород				
Таблица 4. Результаты анализов ГСО горных пород; С - массовая доля, % (n=10, P=0,95)				
Определяемый компонент	СТ-2А (ГСО 8671-2005)		СГ-3 (ГСО 3333-85)	
	Аттестовано, С _{атт} ± δ	Найдено, С ± σ	Аттестовано, С _{атт} ± δ	Найдено, С ± δ
Al ₂ O ₃	14,63 ± 0,17	14,73 ± 0,50	10,64 ± 0,07	10,79 ± 0,36
CaO	10,42 ± 0,14	10,38 ± 0,31	0,32 ± 0,03	0,28 ± 0,01
Fe ₂ O ₃	14,62 ± 0,14	14,46 ± 0,20	4,60 ± 0,07	4,70 ± 0,06
K ₂ O	0,46 ± 0,02	0,45 ± 0,01	4,64 ± 0,06	4,70 ± 0,09
MgO	7,51 ± 0,17	7,50 ± 0,10	0,10 ± 0,02	0,082 ± 0,001
MnO	0,21 ± 0,01	0,218 ± 0,006	0,120 ± 0,005	0,132 ± 0,004
Na ₂ O	2,32 ± 0,09	2,41 ± 0,07	4,24 ± 0,05	4,32 ± 0,13
P ₂ O ₅	0,17 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,024 ± 0,003	0,022 ± 0,001
SiO ₂	47,99 ± 0,19	47,52 ± 0,57	74,76 ± 0,15	74,23 ± 0,89
TiO ₂	1,59 ± 0,05	1,57 ± 0,02	0,26 ± 0,01	0,28 ± 0,01

АЭС-ИСП анализ силикатных горных пород

Таблица 5. Сравнительные результаты АЭС-ИСП и НСАМ 487-ХС анализов силикатных горных пород; массовая доля, % ($n=16$, $t_{\text{табл}} = 2,14$)

Название породы	SiO ₂		t	TiO ₂		t	Al ₂ O ₃		t
	АЭС-ИСП	НСАМ 487-ХС		АЭС-ИСП	НСАМ 487-ХС		АЭС-ИСП	НСАМ 487-ХС	
Граносиенит	63,88±0,76	63,90±0,89	1,62	0,59±0,05	0,55±0,10	0,61	16,25±0,49	16,28±1,14	1,69
Лейко-граносиенит	75,60±0,91	75,22±1,05		0,077±0,023	0,069		13,41±0,40	13,21±0,92	
Габбро-доперит	47,04±0,94	46,84±0,94		1,01±0,06	0,97±0,17		15,35±0,46	15,17±1,06	
М/базальт	50,57±0,71	50,5±0,81		1,67±0,10	1,64±0,23		13,04±0,39	12,98±0,91	
Гранит	65,60±0,79	65,78±0,92		0,53±0,05	0,50±0,11		16,54±0,50	16,24±1,14	
Сиенит	66,59±0,80	65,53±0,92		0,52±0,05	0,50±0,11		15,86±0,48	15,77±1,10	

В обоих случаях наблюдается хорошее совпадение с аттестованными характеристиками (Таблица 4), либо отсутствие статистически значимых расхождений между полученными данными (Таблица 5).

В Таблице 6 приведен фрагмент испытаний АЭС-ИСП методики анализа геологических материалов с силикатной матрицей в процессе ее метрологической аттестации. В качестве оппонирующей выступала аттестованная методика НСАМ № 487-ХС. Как видно из Таблицы 6, показатели точности АЭС-ИСП определений аналитов заметно превосходят таковые для методики НСАМ № 487-ХС. В настоящее время АЭС-ИСП методика функционирует в Аналитическом центре АО «Сибирское ПГО» Росгеологии в ранге стандарта предприятия СТП № 04-КХА.

Аттестация АЭС-ИСП методики анализа геологических материалов с силикатной матрицей

Таблица 6. Сравнительные показатели точности АЭС-ИСП и НСАМ № 487-ХС методик

Диапазон измерений массовой доли оксидов элементов, %	Показатель точности, $\pm \Delta$, %	
	АЭС-ИСП методика	НСАМ № 487-ХС
SiO₂		
от 20,0 до 30,0 вкл.	2,0	3,7
св. 30,0 до 40,0 вкл.	2,0	2,5
св. 40,0 до 50,0 вкл.	2,0	2,0
св. 50,0 до 60,0 вкл.	1,4	1,6
св. 60,0 до 70,0 вкл.	1,2	1,4
св. 70,0 до 99,5 вкл.	1,2	1,4
MgO		
от 0,1 до 0,2 вкл.	35,0	43,0
св. 0,2 до 0,5 вкл.	30,0	31,0
св. 0,5 до 1,0 вкл.	20,0	24,0
св. 1,0 до 10,0 вкл.	4,5	18,0 – 9,0
св. 10,0 до 50,0 вкл.	2,0	7,0 – 4,0
Na₂O		
от 0,5 до 1,0 вкл.	13,0	-
св. 1,0 до 2,0 вкл.	13,0	20,0
св. 2,0 до 5,0 вкл.	8,4	16,0
св. 5,0 до 10,0 вкл.	8,4	11,0
св. 10,0 до 12,0 вкл.	8,4	-

Разработана АЭС-ИСП методика анализа материалов с карбонатной матрицей (Глава 6). Правильность определения оксидов элементов в пересчете на оксиды подтверждена анализом стандартных образцов состава горных пород ГСО 8042-94 и ГСО 4390-88 (Таблица 7).

АЭС-ИСП анализ материалов с карбонатной матрицей

Таблица 7. Результаты анализов ГСО горных пород; С - массовая доля, % (n=10, P=0,95)

Аналит	ГСО 8042-94 (кимберлит)		ГСО 4390-88 (карбонатит)	
	Аттестовано, С _{атт} ± δ	Найдено, С ± δ	Аттестовано, С _{атт} ± δ	Найдено, С ± δ
Al ₂ O ₃	2,61 ± 0,06	2,80 ± 0,15	0,27 ± 0,02	0,26 ± 0,03
CaO	22,76 ± 0,30	22,86 ± 0,30	48,23 ± 0,35	48,50 ± 0,53
Fe ₂ O ₃	5,46 ± 0,13	5,46 ± 0,18	4,95 ± 0,18	4,97 ± 0,18
K ₂ O	0,51 ± 0,02	0,53 ± 0,04	0,25 ± 0,02	0,27 ± 0,03
MgO	19,37 ± 0,29	19,76 ± 0,42	3,00 ± 0,13	2,85 ± 0,12
MnO	0,076 ± 0,004	0,077 ± 0,008	0,29 ± 0,01	0,29 ± 0,02
Na ₂ O	0,050 ± 0,008	< 0,10	0,25 ± 0,02	0,21 ± 0,02
P ₂ O ₅	0,57 ± 0,02	0,55 ± 0,02	3,89 ± 0,10	3,80 ± 0,08
SiO ₂	22,41 ± 0,24	22,06 ± 0,22	3,23 ± 0,07	3,18 ± 0,04
TiO ₂	0,59 ± 0,02	0,58 ± 0,04	0,19 ± 0,02	0,19 ± 0,02

Методика была задействована во время межлабораторной аттестации стандартного образца шлака Ш17 ЗАО «Институт стандартных образцов» (ИСО), Екатеринбург (Таблица 8).

Седьмая глава посвящена анализу железорудного сырья. Разработана АЭС-ИСП методика, правильность которой подтверждалась анализом ГСО состава и сравнением с аттестованной методикой ГОСТ 23581 (Таблицы 9, 10). Наблюдается удовлетворительное совпадение найденных и аттестованных значений содержаний аналитов (Таблица 9).

Таблица 8. Результаты АЭС-ИСП анализа образца шлака металлургического Ш17; массовая доля, % (n=5, P=0,95)			
Аналит	Опорное значение*	Расширенная неопределенность* опорного значения $U_{0,95}$	Результат определения**
SiO ₂	18,9	0,1	18,16 ± 0,82
CaO	35,9	0,1	35,84 ± 0,54
MgO	17,9	0,1	17,99 ± 0,45
Al ₂ O ₃	7,15	0,04	7,17 ± 0,20
MnO	5,06	0,04	4,82 ± 0,18
Fe общее	9,43	0,05	9,43 ± 0,29
TiO ₂	1,14	0,02	1,20 ± 0,07
V ₂ O ₅	0,35	0,01	0,35 ± 0,04
Сера	0,080	0,002	0,080 ± 0,008
Фосфор	0,283	0,006	0,258 ± 0,035
* Опорное значение массовой доли компонента и расширенная неопределенность опорного значения (данные ЗАО «ИСО», Екатеринбург).			
**Результат определения содержаний компонентов в образце Ш17 по разработанной методике			

АЭС-ИСП анализ железорудного сырья

Таблица 9. Результаты анализа ГСО руды железной СО-20; С - массовая доля, % (n=10, P=0,95)

Аналит	Аттестовано, $C_{\text{атт}} \pm \delta$	Найдено, $C \pm \delta$
Fe_2O_3	-	$24,44 \pm 0,15$
Fe	$25,97 \pm 0,12$	$26,02 \pm 0,16$
Al_2O_3	$7,43 \pm 0,09$	$7,44 \pm 0,18$
CaO	$14,67 \pm 0,13$	$14,51 \pm 0,21$
Cu	$0,034 \pm 0,001$	$0,036 \pm 0,003$
K_2O	$0,61 \pm 0,02$	$0,58 \pm 0,03$
MgO	$3,31 \pm 0,07$	$3,20 \pm 0,14$
MnO	$2,00 \pm 0,02$	$2,02 \pm 0,08$
Na_2O	$0,84 \pm 0,03$	$0,84 \pm 0,07$
P_2O_5	$0,143 \pm 0,007$	$0,132 \pm 0,012$
SiO_2	$28,61 \pm 0,09$	$29,03 \pm 0,50$
TiO_2	$0,483 \pm 0,026$	$0,457 \pm 0,056$
Zn	$0,046 \pm 0,002$	$0,043 \pm 0,005$

Более того, полученные результаты анализа концентрата и окатышей (Таблица 10) показывают, что железо определяется с заданной, а все остальные компоненты, как правило, с превосходящей ГОСТ 23581 точностью.

АЭС-ИСП анализ железорудного сырья

Таблица 10. Сравнительные результаты АЭС-ИСП и ГОСТ 23581 анализов железорудного сырья; массовая доля, % (n=5, P=0,95)

Аналит	Концентрат		Окатыш	
	АЭС-ИСП	ГОСТ 23581	АЭС-ИСП	ГОСТ 23581
Fe_2O_3	$65,01 \pm 0,25$	$64,87 \pm 0,33$	$90,49 \pm 0,40$	$90,69 \pm 0,40$
Fe	$67,23 \pm 0,25$	$67,29 \pm 0,30$	$64,14 \pm 0,25$	$64,34 \pm 0,30$
Al_2O_3	$0,074 \pm 0,002$	<0,10	$0,42 \pm 0,01$	$0,41 \pm 0,04$
CaO	$0,20 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,01$	$0,18 \pm 0,02$
Cu	<0,0005	<0,005	$0,0010 \pm 0,0001$	<0,005
MnO	$0,036 \pm 0,001$	$0,031 \pm 0,007$	$0,038 \pm 0,001$	$0,030 \pm 0,007$
P_2O_5	$0,008 \pm 0,002$	$0,011 \pm 0,003$	$0,012 \pm 0,002$	$0,011 \pm 0,003$
SiO_2	$5,87 \pm 0,21$	$5,82 \pm 0,16$	$6,84 \pm 0,21$	$6,65 \pm 0,16$
TiO_2	$0,0062 \pm 0,0002$	<0,010	$0,035 \pm 0,001$	$0,035 \pm 0,011$
V_2O_5	$0,0010 \pm 0,0001$	<0,020	$0,0018 \pm 0,0003$	<0,020
Zn	<0,0005	<0,005	$0,0010 \pm 0,002$	<0,005

В главе восемь изложены результаты исследований по разработке АЭС-ИСП процедур анализа технических материалов: ильменитового, цирконового концентратов и огнеупоров. Эксперименты проводили с использованием соответствующих стандартных образцов ильменитового (ГСО 8850-2006), цирконового (ГСО 4087-87) концентратов и огнеупора хромитопериклазового типа ХПЗ (ГСО 4117-87), для которых были задействованы схема 4 пробоподготовки и соответствующие уравнения градуировки (Рисунок 2, Таблица 1).

Во всех случаях получено хорошее совпадение результатов АЭС-ИСП определений с аттестованными значениями содержаний компонентов в исследуемых образцах. Кроме того, обнаружены ранее неопределенные компоненты. В качестве примера, в Таблице 11 приведены результаты анализа ГСО 4087-87. Наряду с удовлетворительным совпадением найденных и аттестованных значений содержаний аналитов, обнаружены элементы в пересчете на оксиды CeO_2 , HfO_2 , La_2O_3 , MnO , ThO_2 и Y_2O_3 . Более того, есть основания полагать, что аттестованное значение массовой доли ZrO_2 в ГСО 4087-87 на самом деле представляет собой сумму массовых долей ZrO_2 и HfO_2 , которая была определена в соответствии с ГОСТ 13997.4-84.

АЭС-ИСП анализ технических материалов		
Таблица 11. Результаты анализа ГСО 4087-87; С - массовая доля, % (n=5, P=0,95)		
Аналит	Аттестовано, $C_{\text{атт}} \pm \Delta$	Найдено, $C \pm \sigma$
Al_2O_3	$1,16 \pm 0,02$	$1,14 \pm 0,03$
CeO_2	-	$0,020 \pm 0,003$
Fe_2O_3	$0,081 \pm 0,004$	$0,079 \pm 0,003$
HfO_2	-	$1,09 \pm 0,03$
La_2O_3	-	$0,0055 \pm 0,0010$
MnO	-	$0,0015 \pm 0,0005$
P_2O_5	$0,110 \pm 0,003$	$0,108 \pm 0,008$
SiO_2	$32,3 \pm 0,1$	$32,15 \pm 0,20$
ThO_2	-	$0,014 \pm 0,003$
TiO_2	$0,163 \pm 0,007$	$0,158 \pm 0,010$
Y_2O_3	-	$0,103 \pm 0,008$
ZrO_2	$65,9 \pm 0,2$	$65,10 \pm 0,30$

Таким образом, разработанная АЭС-ИСП процедура позволяет получить дополнительную информацию о составе стандартных образцов.

В заключении подведены основные итоги проведенных исследований.

ВЫВОДЫ

1. В решении проблемы улучшения метрологических характеристик методик АЭС-ИСП силикатного анализа геологических и технических материалов предложен и реализован новый подход, основанный на оптимальном сочетании направленных способов пробоподготовки с градуировкой по отношениям концентраций с учетом особенностей исследуемых объектов.

2. Разработаны эффективные способы пробоподготовки анализируемых объектов: кислотное растворение проб в закрытых тefлоновых пробирках и автоклавах при нагревании (геологические материалы с силикатной, карбонатной матрицами, железорудное сырье) и щелочное сплавление с гидроксидом лития в серебряных тиглях (ильменитовые, цирконовые концентраты, огнеупоры с высоким содержанием хрома).

3. Получены и обоснованы уравнения для градуировочных зависимостей по отношениям концентраций, обеспечивающие лучшие метрологические характеристики АЭС-ИСП методик силикатного анализа по сравнению с другими вариантами градуировки.

4. Разработаны методики АЭС-ИСП силикатного анализа горных пород, минерального сырья и технических материалов, позволяющие одновременно определять массовые доли оксидов порообразующих элементов с метрологическими характеристиками сопоставимыми с аттестованными в системе ГОСТ процедурами. Правильность разработанных методик подтверждена анализом соответствующих ГСО состава и независимыми методами.

5. Методики успешно апробированы на реальных образцах, в том числе при проведении межлабораторных испытаний. Разработанная АЭС-ИСП методика

силикатного анализа геологических материалов аттестована и функционирует в Аналитическом центре АО «Сибирское ПГО» Росгеологии в ранге стандарта предприятия СТП № 04-КХА.

6. На основании проведенных исследований, а также полученных результатов по апробации разработанных методик на реальных объектах можно утверждать, что в рамках предложенного подхода метод АЭС-ИСП может быть использован в полномасштабном силикатном анализе геологических и технических материалов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Каримова, Т.А. Анализ геологических материалов методом атомно-эмиссионной спектromетрии с индуктивно связанной плазмой с градуировкой в относительных концентрациях / Т.А. Каримова, Г.Л. Бухбиндер // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2019. - Т. 85. - № 6. - С. 24-29.

2. Каримова, Т.А. Силикатный анализ карбонатных пород методом атомно-эмиссионной спектromетрии с индуктивно связанной плазмой с градуировкой по отношениям концентраций / Т.А. Каримова, Г.Л. Бухбиндер, С.В. Качин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2020. - Т. - 86. - № 5. - С. 16-21.

3. Каримова, Т.А. Анализ железорудного сырья методом атомно-эмиссионной спектromетрии с индуктивно-связанной плазмой / Т.А. Каримова, Г.Л. Бухбиндер, С.Н. Романов, С.В. Качин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2021. - Т. 87. - № 6. - С. 20-24.

4. Бухбиндер, Г.Л. Аттестация стандартных образцов методом атомно-эмиссионной спектromетрии с индуктивно связанной плазмой с использованием градуировки по отношениям концентраций / Г.Л. Бухбиндер, Т.А. Каримова, С.В.

Качин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2023. - Т. 89. - № 2. - С. 43-48. Часть II.

5. Tatyana A. Karimova, George L. Buchbinder and Sergey V. Kachin. ICP-AES Silicate Analysis of Geological and Technical Materials with Concentration Ratio Calibration. Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2024. Vol. 17. No. 1. P. 18-26.

6. Каримова, Т.А. Анализ геологических материалов методом АЭС-ИСП с градуировкой в относительных концентрациях / Т.А. Каримова, Г.Л. Бухбиндер, С.В. Качин // Book of abstracts of the II International (XII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists. Vinnytsia / Vasyl' Stus Donetsk National University. Vinnytsia, 2019. - P. 11.

7. Каримова, Т.А. Barite ores analysis by ICP-AES after autoclave digestion / Т.А. Каримова, Г.Л. Бухбиндер, С.В. Качин, Л.Р. Мукина, О.В. Алексеева // XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Book 4: Abstracts. Saint Petersburg, 2019. - P. 254.

8. Каримова, Т.А. Силикатный анализ карбонатных пород методом АЭС-ИСП с градуировкой в относительных концентрациях / Т.А. Каримова, Г.Л. Бухбиндер, С.В. Качин, Л.Р. Мукина // Материалы III Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием. Краснодар, 2019. - С. 155.

9. Каримова, Т.А. Анализ лития и литиевых солей методом АЭС-ИСП / Т.А. Каримова, Г.Л. Бухбиндер, С.В. Качин // Материалы XI Всероссийской Научной конференции и школы «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2020. - С. 34-35.

10. Каримова, Т.А. Анализ геологических и рудных материалов методом АЭС-ИСП с градуировкой по отношениям концентраций / Т.А. Каримова, Г.Л. Бухбиндер, С.Н. Романов, С.В. Качин // Там же, С. 33-34.

11. Каримова, Т.А. Анализ железорудного сырья методом АЭС-ИСП с использованием градуировки по отношениям концентраций / Т.А. Каримова, Г.Л. Бухбиндер, С.Н. Романов // Материалы XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективны — 2020». Красноярск: СФУ, 2020. - С. 676-679.

12. Каримова, Т.А. Применение метода АЭС-ИСП с градуировкой по отношениям концентраций для анализа геологических и технических материалов, руд и концентратов / Т.А. Каримова, Г.Л. Бухбиндер, С.В. Качин // Материалы XI Всероссийской Научной конференции и школы «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2021. - С. 35.

13. Каримова, Т.А. Анализ геологических и технических материалов методом АЭС-ИСП после сплавления с гидроксидом лития / Т.А. Каримова, Г.Л. Бухбиндер, С.В. Качин // Тезисы докладов IV Съезда аналитиков России. Москва, ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2022. - С. 281.

14. Каримова, Т.А. Аттестация стандартных образцов методом АЭС-ИСП с градуировкой по отношениям концентраций / Г.Л. Бухбиндер, М.В. Маланчик, Т.А. Каримова, С.В. Качин // Тезисы докладов V Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях». Екатеринбург, 2022. - С. 29-30.

15. Каримова, Т.А. Преимущества градуировки по отношениям концентраций при анализе геологических и технических материалов методом АЭС-ИСП. / Т.А. Каримова, Г.Л. Бухбиндер, С.В. Качин // Материалы III Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием. Краснодар, 2023. - С. 130.