

**Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Сибирский федеральный университет»
Аналитический центр Сибирского производственно-геологического
объединения АО «Росгеология»**

На правах рукописи

Каримова Татьяна Анатольевна

**НОВЫЙ ПОДХОД К АНАЛИЗУ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И ТЕХНИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ АЭС-ИСП**

1.4.2 – Аналитическая химия

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

**Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Качин Сергей Васильевич**

Красноярск – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. Литературный обзор.....	9
1.1 Особенности и методы анализа геологических и технических материалов.....	9
1.2 АЭС-ИСП силикатный анализ горных пород, минерального сырья и технических материалов.....	13
1.2.1 Способы пробоподготовки.....	14
1.2.2 Способы градуировки.....	24
1.2.3 Методики и их метрологические характеристики.....	28
ГЛАВА 2. Объекты исследования, оборудование, реактивы.....	33
ГЛАВА 3. Пробоподготовка образцов.....	38
3.1 Кислотное растворение	39
3.2 Сплавление с гидроксидом лития.....	42
ГЛАВА 4. Градуировка по отношениям концентраций в АЭС-ИСП измерениях	46
ГЛАВА 5. АЭС-ИСП анализ силикатных горных пород.....	56
5.1 Пробоподготовка.....	56
5.2 Градуировка и условия измерений.....	56
5.3 Результаты определений.....	64
ГЛАВА 6. АЭС-ИСП анализ материалов с карбонатной матрицей.....	76
6.1 Пробоподготовка.....	76
6.2 Градуировка и условия измерений.....	76
6.3 Результаты определений	79
ГЛАВА 7. АЭС-ИСП анализ железорудного сырья.....	83
7.1 Пробоподготовка.....	83
7.2 Градуировка и условия измерений.....	83
7.3 Результаты определений	84
ГЛАВА 8. АЭС-ИСП анализ технических материалов	87

8.1 Пробоподготовка.....	87
8.2 Градуировка и условия измерений.....	88
8.3 Результаты определений.....	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	94
ВЫВОДЫ.....	96
Список сокращений и условных обозначений.....	98
Список литературы.....	99
Приложение А Расчет среднеквадратичного отклонения повторяемости....	111
Приложение Б Метод оценки показателей качества методики анализа с применением методики с известными (оцененными) значениями показателя точности (методики сравнения).....	113
Приложение В Данные по расчету показателей качества.....	114

ВВЕДЕНИЕ

*«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 [1, 2]. 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 спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) [3-5]. 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 [6-8]. Значительный прогресс в повышении точности АЭС-ИСП измерений был достигнут при анализе ряда металлов с использованием способа градуировки спектрометров по отношениям концентраций [9-11]. 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. [12, с. 339 - 354].

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 [13-16].

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 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 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 градуировочные зависимости 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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Особенности и методы анализа геологических и технических материалов

Согласно классификации, принятой в российской аналитической химии [17, 18], к геологическим материалам относят горные породы и минеральное сырье. По геологическому происхождению горные породы делятся на три основные группы: магматические (первичные, изверженные), осадочные (вторичные) и метаморфические (видоизмененные). Магматические горные породы образовались из расплавленной магмы, которая застыла, поднявшись к поверхности земли. На их долю приходится более 90% массы земной коры. Представлены гранитами, сиенитами (Рисунок 1), диоритами, базальтами и др.



Рисунок 1 – Сиенит

По химическому составу магматические горные породы относятся к силикатным. В зависимости от процентного содержания кремнекислоты породы делятся на кислые ($>65\%$), средние ($65-52\%$), основные ($52-45\%$) и ультраосновные (менее 45%).

Осадочные горные породы образовались в результате осаждения и цементации минеральных продуктов выветривания изверженных пород или осаждения продуктов жизнедеятельности и отмирания живых организмов,

населяющих моря и океаны. Встречаются известняки, доломиты, фосфориты (Рисунок 2) и др.



Рисунок 2 – Фосфорит

По химическому составу осадочные горные породы делят на карбонатные и силикатные.

Метаморфические горные породы образовались в процессе преобразования, перерождения (метаморфизма) ранее образовавшихся магматических и осадочных пород под действием высокой температуры, давления и других процессов. Это мрамор (Рисунок 3), кварцит, сланцы и др.



Рисунок 3 – Мрамор

Метаморфические горные породы по химическому составу делят на карбонатные, силикатные и железистые [19, 20].

Геологические материалы, прошедшие процесс обогащения, относят к техническим материалам. Это различные виды концентратов – ильменитовые, цирконовые, железорудное сырье, огнеупорные материалы.

Основным химическим анализом геологических и технических материалов является силикатный анализ - определение массовых содержаний породообразующих оксидов SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , а также P_2O_5 , H_2O^+ , H_2O^- , которые составляют около 99% массы горных пород. При необходимости в этот список добавляют C , CO_2 , $S_{\text{общ}}$ и др. Часто проводят определение потерь при прокаливании (п.п.п.), которые представляют собой сумму C , CO_2 , H_2O^+ , H_2O^- . Традиционно силикатный анализ часто называют «классическим», или «гравиметрическим», но последнее определение не совсем корректно, так как при выполнении силикатного анализа применяют также титриметрические и фотометрические методы. Классическая схема анализа силикатных пород подразумевает определение общего количества каждого из двенадцати наиболее часто встречающихся компонентов - SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , K_2O , Na_2O , P_2O_5 и п.п.п. Из них щелочные металлы определяют из отдельной навески, также, как п.п.п. и закисное железо [5]. Силикатный анализ относится к числу наиболее трудоемких и составляет до 40 % от всего объема работы [21, 22].

При выполнении геологоразведочных работ силикатный анализ проводится с целью определения химического состава горных пород, их петрохимических особенностей, оценки химизма процессов породообразования и т.д. [23, 24].

Силикатный анализ востребован не только в геологии, но в самых разнообразных областях промышленности: в цветной и черной металлургии, производстве стекла, цемента, в топливной промышленности. Так, для выплавки чугуна в доменных печах весьма востребовано пылеугольное топливо [25]. Уголь измельчается и подается для сжигания через узкие фильеры. Для бесперебойной работы установок пылеугольного топлива необходимо знать силикатный состав

зола угля, чтобы не допустить использования угля с повышенным содержанием алюминия, так как его соединения будут забивать фильтры подачи топлива.

Также, повышенные содержания натрия, калия, кальция, магния могут стать причиной ускоренной коррозии оборудования. В черной металлургии необходимо знать силикатный состав железорудного сырья (ЖРС) – железорудных концентратов и окатышей [3, 26, 27], чтобы правильно подобрать состав шихты для выплавки чугуна и стали. Аналогичная ситуация - в цветной металлургии, где используется выплавка цветных металлов: меди, свинца, цинка, олова и др. из концентратов этих металлов.

Потребности геологов, обогатителей, металлургов, технологов в силикатном анализе геологических и технических материалов удовлетворяются не в полной мере. Силикатный анализ, который до сих пор выполняется классическими химическими методами, характеризуется длительностью, трудоемкостью, низкой производительностью.

Одним из серьезных недостатков классической схемы силикатного анализа является то, что ряд компонентов определяют сначала по сумме, а потом один или несколько из них - индивидуально. Любая ошибка в определении какого-либо из компонентов – например, железа, титана или фосфора – отражается соответствующей ошибкой в содержании алюминия, который всегда определяли по разности [1, 28].

Высокая стоимость платиновой посуды, необходимой для сплавления при силикатном анализе, приводит к ограничению ее количества в лабораториях. Дополнительный дискомфорт создают процедуры строгого учета платины, как драгоценного металла. Многие лаборатории из-за этого не хотят иметь платиновую посуду и, соответственно, не выполняют силикатный анализ.

Замена классического силикатного анализа, особенно в части отказа от платиновой посуды, на альтернативные многоэлементные методы анализа приведет к значительному экономическому эффекту, который можно оценить в миллиарды рублей. Один только отказ от платиновой посуды в 300 лабораториях предприятий цветной и черной металлургии, химической, топливной

промышленности, геологической отрасли, приведет к реализации, по самым скромным оценкам, 300 кг платины по цене около 1 млрд рублей.

Безусловным достоинством классического силикатного анализа являются приемлемые метрологические характеристики. Полиэлементные инструментальные методы, в частности, рентгенофлуоресцентный или атомно-эмиссионный с дуговым возбуждением спектра не удовлетворяют предъявляемым требованиям к точности измерений. Привлекательным для выполнения силикатного анализа является метод АЭС-ИСП. Основные достоинства метода - возможность одновременного, экспрессного определения почти 70 элементов в широком диапазоне их содержаний при использовании относительно небольшой массы пробы [6, 8, 29-31]. Однако, методики анализа геологических материалов с использованием АЭС-ИСП не полностью реализуют потенциал этого метода и также уступают классическим методам анализа по точности измерений.

1.2 АЭС-ИСП силикатный анализ горных пород, минерального сырья и технических материалов

С момента появления в 1974 году коммерческих приборов для реализации АЭС-ИСП [27] анализ геологических материалов стал одним из важных стимулов развития этого метода. На сегодняшний день АЭС-ИСП занимает особое место среди применяемых в геологии методов анализа [5, 32-35] и представляет уникальный комплекс достоинств:

1. Одновременное определение основных и примесных элементов.
2. Чувствительность на уровне 0,2 ppm и ниже.
3. Прекрасная повторяемость измерений (СКО сигнала около 0,1 - 0,5 отн. %).
4. Незначительные влияния матричных компонентов и аналитические диапазоны в пределах шести порядков величины концентрации.

Метод АЭС-ИСП предназначен главным образом для анализа водных растворов. Однако он может быть использован с приставками для прямого ввода твердых проб в плазму.

Аттестованные методики анализа геологических объектов можно разделить на две группы:

1. Включающие определение массовой доли кремния (оксида кремния). Такие методики предполагают разложение пробы путем щелочного сплавления с флюсом в платиновой посуде [6 - 8].

2. Не включающие определение массовой доли кремния (оксида кремния). Такие методики предполагают четырех кислотное разложение пробы в стеклоуглеродных или тефлоновых стаканчиках на открытых плитах, или микроволновое разложение с азотной, соляной и плавиковой кислотой в автоклавах [29-31].

1.2.1 Способы пробоподготовки

Перевод образцов в раствор является сложной задачей и важным этапом при использовании АЭС-ИСП для анализа геологических и технических материалов [36, 37]. В составе объектов нередко встречаются труднорастворимые алюминаты, силикаты и другие соединения проблемного характера [38-46].

Разнообразные способы разложения геологических и технических материалов можно разделить на 3 группы:

1. Растворение в смеси кислот в открытых системах при нагревании.
2. Сплавление с щелочными плавнями.
3. Растворение в автоклавах в вариантах резистивного (вся поверхность, локальный участок) и микроволнового нагрева.

Растворение проб в открытых системах при нагревании. Существует немалое количество методик [47], которые используют растворение образцов при нагревании в открытых системах в кислотах без использования HF, например, [48]. Такой способ растворения не позволяет полностью разрушить матрицу и не подходит для силикатного анализа геологических материалов. Кроме того, это может привести к заниженным результатам, даже при определении элементов, заведомо растворимых в смесях азотной и соляной кислот, таких как Ag, Au [49],

Zn [50]. Целесообразность применения растворения геологических материалов, почв в царской водке для определения элементного состава поставлена под сомнение - с 01 января 2023 года прекратил свое действие и находится в стадии пересмотра соответствующий стандарт ISO (International Organization for Standardization) [51].

При кислотном разложении геологических и, содержащих силикатную матрицу, технических материалов необходимо использовать HF в сочетании с другими кислотами: HNO_3 , HCl , HClO_4 [52-56]. Растворение проб проводят в открытых сосудах на нагревательных поверхностях [57]. Раствор упаривают до паров хлорной кислоты, преследуя 2 цели: удалить избыток HF и реализовать достаточно высокую температуру разложения на открытой плите. Температура кипения хлорной кислоты составляет 203°C [58]. К достоинствам этого метода можно отнести простоту его реализации и небольшое концентрирование определяемых элементов за счет удаления кремния. Однако это достоинство — обратная сторона главного недостатка способа растворения в открытых сосудах — невозможности определения SiO_2 . Кремний в таких растворах находится в виде фторсиликатов и кремнефтористоводородной кислоты (H_2SiF_6), которая имеет температуру кипения около 110°C [59] и будет потеряна. Другие серьезные недостатки заключаются в повышенном расходе кислот и их значительных выбросах в виде паров. Для анализа 100 образцов, без учета холостых, контрольных и повторных проб понадобится $1 \text{ дм}^3 \text{ HF}$, $2 \text{ дм}^3 \text{ HNO}_3$, $0,5 \text{ дм}^3 \text{ HClO}_4$ [31].

Сплавление. Стандартизованные методики для разложения геологических материалов нередко используют метод сплавления [6-8, 60, 61]. Навеску пробы массой 0,02 - 0,1 г сплавляют с 5-30-кратным избытком плавня в платиновой посуде, затем выщелачивают раствором соляной кислоты [62-67]. Этот вариант пробоподготовки не выглядит идеальным для АЭС-ИСП: требуется сильное разбавление проб - конечный объем раствора составляет $250\text{-}500 \text{ см}^3$, количество определяемых элементов невелико, нет возможности определения одного или нескольких важных щелочных металлов: натрия, калия, лития; необходимо использовать платиновую посуду. Высокий фон солей лития приводит к усиленной

коррозии горелки и к существенным матричным влияниям. Небольшая масса навески 0,02 г вызывает сомнения, так как большинство стандартных образцов имеют минимальную массу представительной навески не менее 0,1 г [68-71]. Метрологические характеристики результатов анализа из навески 0,02 г будут значительно хуже, чем из навески 0,1 г, особенно, для фосфора и марганца, так как для любого физико-химического метода точность результата обратно пропорциональна корню квадратному из интенсивности сигнала [72].

В [73] было выполнено сравнение результатов анализа концентратов, содержащих до 10% циркона (ZrSiO_4); 10% рутила (TiO_2); 6% титанита (CaTiSiO_3); 10% хромита (FeCrO_4) при использовании 3 разных вариантов пробоподготовки:

1. Кислотное растворение (HNO_3 , HF, HClO_4) с добавлением пероксида водорода.

2. Сплавление с пероксидом натрия Na_2O_2 и последующим кислотным растворением (HCl , HF) плавня.

3. Сплавление с метаборатом лития и последующим кислотным растворением (HNO_3 , HF) плавня.

Были определены Si, Ti, Al, Fe, Mg, Mn, Ca, Cr, P, Zr. Самые лучшие результаты были получены при сплавлении с метаборатом лития. Самые худшие – при кислотном разложении, практически по всем элементам, за исключением Fe и Ca, были получены заниженные результаты. Титанит растворился полностью, а рутил, циркон и хромит – практически не растворились.

Вариант пробоподготовки со сплавлением с метаборатом лития не выглядит идеальным для АЭС-ИСП: требуется сильное разбавление проб – в 5000 раз из-за плохой растворимости борной кислоты, которая получается в результате сплавления и выщелачивания в кислотах; определяется небольшое количество элементов, сильные спектральные наложения от бора, образующего, как и все элементы 3-ей группы молекулярный континуум в области 166-230 нм. Высокий фон солей лития приводит к усиленной коррозии горелки и к существенным матричным влияниям.

Растворение в автоклавах. Системы с автоклавами, нагреваемыми до 180-

300°C, создают хорошую техническую базу для разложения геологических и технических материалов в смесях кислот. По сравнению со сплавлением такой вариант пробоподготовки обеспечивает:

1. Меньший уровень разбавления.
2. Низкий солевой фон.
3. Использование более чистых реактивов; соответствующие кислоты при необходимости могут быть очищены перегонкой без кипения.
4. Возможность определения лития, натрия, калия.

Существуют разные варианты нагрева автоклавов.

Системы с полным резистивным нагревом автоклавов. Системы с полным резистивным нагревом автоклавов начали разрабатывать практически одновременно с внедрением атомно-абсорбционного метода анализа и появлением коммерческих спектрометров с АЭС-ИСП в середине 1970-х годов [74]. Кратко функционирование автоклавов можно представить следующим образом. В металлический цилиндр из нержавеющей стали или титана помещают вкладыш из тефлона или другого подходящего фторполимерного материала. В него вносят навеску и смесь кислот. Вкладыш закрывают тефлоновой крышкой, которая должна плотно прилегать к вкладышу. Автоклав сверху закрывают металлической крышкой, которая закрывается по резьбовому или байонетному типу. Металлический корпус автоклава полностью охватывает его тефлоновую часть и, в идеале, должен полностью предотвратить разгерметизацию. Собранный сосуд нагревают полностью в высокотемпературном термостате до 180-240°C. Это позволяет растворить даже такие труднорастворимые материалы как альфа-оксид алюминия, оксиды ниобия, тантала, титана [75, 76]. В Советском Союзе и в России значительный вклад в развитие систем с полным резистивным нагревом внесла В.А. Орлова [77, 78], которая организовала серийное производство такого оборудования – автоклавных модулей МКП-04 и МКП-05 (Рисунок 4).



Рисунок 4 - Автоклавные модули МКП-04 и МКП-05.

Однако, системы с полным резистивным нагревом автоклавов характеризуются большими размерами и отсутствием возможности создать устройства для одновременного нагрева десятков проб. Методики разложения, созданные с применением таких систем, оказались неудобными, и, в силу небольшого количества образцов, малопроизводительными [78]. К настоящему времени их производство практически прекращено.

Нагревание автоклавов в микроволновых печах.

Микроволновой вариант нагрева автоклавов стал возможен в середине 1980-х годов - после появления соответствующих коммерческих систем. Существенным отличием является способ разогрева образца [79-83].

В случае систем резистивного нагрева автоклавов передача тепла осуществляется по схеме: нагревательная поверхность – корпус автоклава – реакционный сосуд автоклава - растворитель – проба.

При микроволновом нагреве автоклавов передача тепла осуществляется в противоположном направлении: проба+растворитель – реакционный сосуд автоклава – корпус автоклава.

Микроволновые печи для химического анализа имеют следующие важные отличия от обычных бытовых:

1. Защита от обратного излучения, так как анализируемые образцы могут быть металлическими.

2. Система срабатывания на изменение давления в микроволновой камере, чтобы прервать процесс разложения в случае разгерметизации одного или нескольких автоклавов.

3. Система контроля температуры (и давления) в автоклавах.

Автоклавы изготавливают из пропускающих микроволновое излучение материалов: вкладыши и крышки автоклавов - из фторполимеров PFA или TFM, позволяющие проводить разложение проб при температурах 200°C – 300°C, кожухи автоклавов – из кевлара или других композитных материалов. Такая конструкция позволяет создать достаточно легкий и компактный автоклав, который весит около 200 г., в отличие от автоклавов с тефлоновыми кожухами - громоздкой конструкции и массой 800-1000 г. (Рисунок 5).

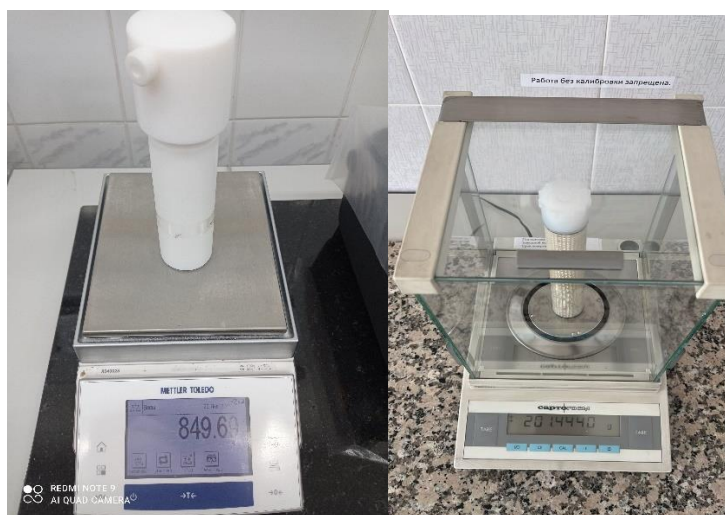


Рисунок 5 – Автоклавы в тефлоновом и кевларовом кожухах

Микроволновая печь может вместить до 40 автоклавов в кевларовых кожухах вместимостью 55 см³ и до 24 автоклавов вместимостью 110 см³. В то же время применение громоздких автоклавов с тефлоновыми кожухами резко снижает производительность печи: одновременно может быть загружено до 14 автоклавов. Вместе с тем, любая конструкция автоклавов предусматривает систему аварийного сброса давления.

В [5] сформулированы основные принципы микроволнового разложения

геологических проб:

1. Смесь для растворения должна включать фтористоводородную кислоту, без которой невозможно растворить кварц, алюмосиликаты и другие минералы, содержащие кремний, титан, цирконий.

2. Необходимо использовать соляную кислоту, которая является более эффективным средством растворения оксидов железа, марганца и других элементов, чем азотная кислота.

3. В состав смеси должна входить в небольшом количестве азотная кислота; при ее отсутствии соляная кислота обладает достаточным восстановительным потенциалом и переводит часть растворенных силикатов в кремний.

4. Количество HF в смеси для растворения зависит от типа анализируемых материалов; на каждые 100 мг SiO_2 в образцах достаточно иметь 0,7 - 0,8 см³ HF; при содержании Al_2O_3 более 10 % количество HF нужно увеличить до 1,2 см³ на каждые 100 мг SiO_2 .

5. Следует избегать добавления значительного избытка HF, которое приводит к образованию нерастворимых фторидов магния, кальция, алюминия, редкоземельных элементов (РЗЭ) и требует использования второй стадии разложения, во время которой добавляется раствор борной кислоты.

6. Температурные режимы, количества реактивов и тип используемых автоклавов подбирают так, чтобы при разложении пробы не происходило сброса давления, в противном случае неизбежны потери кремния в виде летучего SiF_4 со сбрасываемой газовой фазой.

7. Температура разложения должна быть не менее 170 °С, так как основная часть силикатов и алюмосиликатов разлагается при температурах 90 - 160 °С.

Выработка и соблюдение этих принципов позволило авторам разработать состав смеси для разложения геологических проб: 0,5 см³ воды, 8 см³ HCl , 0,3 см³ HNO_3 и переменное количество HF (от 0,1 до 2 см³ в зависимости от величины навески и типа анализируемых проб). Такой подход позволил растворить разнообразные геологические образцы, включая ГСО состава:

ГПОС-301 (СИ-1) - известняк доломитизированный — ГСО 813-89 (ГСО 813-76).

ГПОС-302 (СИ-2) - известняк доломитизированный – ГСО 3193-89П (ГСО 3193-85).

ГПОС-303 (СИ-3) - доломит полевой шпат содержащий - ГСО 3192-89П (ГСО 3192-85).

СГХМ-1 - рыхлые отложения карбонатносиликатные - ГСО 3483-86.

СГХМ-2 - рыхлые отложения алюмосиликатные - ГСО 3484-86.

СГХМ-3 - рыхлые отложения алюмосиликатные - ГСО 3485-86.

СГХМ-4 - рыхлые отложения алюмосиликатные - ГСО 3486-86.

СГД-1А - габбро эссекситовое ГСО 521-84П.

СГД-2А - габбро эссекситовое - ГСО 8670-2005.

СТ-2А - трапп - ГСО 8671-2005.

СДПС-2 - почва - ГСО 2499-83.

СКР-3 - почва - ГСО 2503-83.

СДПС-3 - почва - ГСО 2500-83.

СДУ-1 - дунит - ГСО 4233-88.

ЗУК-1 - зола бурого угля КАТЭКа - ГСО 7125-94.

СО-20 - руда железная - ГСО 8515-2004.

Р7г - руда железная - ГСО 281-89П.

ССВ-1 - сиенит - ГСО 6104-91.

Терригенный фоновый ил - ГСО 3132-85.

Нефелиновая руда - ГСО 728-75.

ДВМ - мейчемит — ГСО 4317-88.

Р126 - концентрат марганцевый - ГСО 431-84П.

При растворении некоторых типов образцов с одновременно высоким содержанием SiO_2 (более 60 %) и Al_2O_3 (более 15 %) возможно образование белых осадков фторидов кальция, магния и алюминия. В этом случае авторы [5] использовали вторую стадию растворения с добавлением 3 см³ 4%-го раствора борной кислоты для связывания плавиковой кислоты. Для перевода в раствор

фторидов магния, кальция и алюминия растворы нагревали 5-15 мин при 120 °С. По завершении процедур конечный объем раствора составлял 50 см³ [5].

Растворение в автоклавах с неполным/нижним резистивным нагревом. Для растворения геологических проб, руд, концентратов, стекла можно использовать системы резистивного нагрева типа HotBlock для разложения в закрытых пробирках. Основу такой системы составляет покрытый тефлоном, равномерно нагреваемый по всему объему графитовый блок. Максимальная температура при использовании полипропиленовых пробирок составляет 131 °С. Закрытые завинчивающимися крышками пробирки сохраняют приемлемую герметичность без потерь летучих соединений при температурах, не превышающих 105 °С. Пробирки из PFA предназначены для работы при более высоких температурах и могут выдерживать нагрев до 260 °С. Система HotBlock не позволяет реализовать такие возможности в полном объеме, поскольку имеет максимальную температуру 180 °С. Такой температуры достаточно для растворения геологических проб. Однако пробирки из PFA в закрытом состоянии не обладают достаточной герметичностью при таких высоких температурах и не позволяют выполнять полный силикатный анализ из-за возможных потерь SiF₄ [5].

Было предложено использовать автоклавы, которые аналогичны автоклавам XPress для микроволновой системы MARS, Рисунок 6.



Рисунок 6 – Сосуды для разложения в системах с нижним резистивным нагревом: автоклавы в кевларовом и металлическом кожухах, пробирка из PFA и тефлоновая пробирка (слева направо)

Растворение выполняли с теми же смесями кислот, что и при микроволновом разложении. На сегодняшний день системы разложения в автоклавах с нижним нагревом не только не уступают микроволновым системам по максимальной температуре нагрева сосудов, но и выигрывают по ряду показателей:

1. Становится возможным визуальное наблюдение за процессами растворения, что весьма важно при разработке способов разложения новых материалов.

2. Повышается степень надежности системы аварийного сброса давления, которая находится при более низких температурах, поскольку основной нагрев приходится только на нижний локальный участок, в то время как в автоклавах в микроволновых печах фактически нагревается весь сосуд, включая аварийную систему.

3. Вследствие конструкционных особенностей сокращается время, требуемое на охлаждение автоклавов, с 30 - 40 мин (микроволновый вариант, отсутствует возможность удаления автоклавов из системы до достижения комнатной температуры) до 5 мин (в варианте с нижним нагревом автоклавы непосредственно после растворения удаляются из системы и могут быть рассредоточены).

4. За счет упрощения процедуры растворения становится возможным значительно нарастить количество стадий процесса с учетом специфики образцов.

5. Увеличенной производительности: один блок может включать вместо 40 (микроволновый вариант) 54 автоклава (вариант с нижним нагревом).

6. Гибкости в работе: при наличии свободных ячеек можно добавить новые образцы для растворения, не дожидаясь окончания процедуры растворения загруженных образцов.

7. Экономической целесообразности из-за более низкой стоимости оборудования и его сервисного обслуживания.

Такие системы применяются в стандартизованных методиках при определении широкого круга компонентов, включая SiO_2 , Al_2O_3 в медных рудах [84] и медных концентратах [85] методом АЭС-ИСП.

1.2.2 Способы градуировки

Наряду с процедурами пробоподготовки, весомый вклад в суммарную погрешность анализа может вносить градуировка спектрометра [86]. В настоящее время используются следующие основные способы градуировки.

Классическая градуировка. Используется зависимость величины аналитического сигнала (I) от концентрации (C), которая обрабатывается МНК:

$$C = a + b \cdot I + c \cdot I^2 \quad (1)$$

Во многих случаях коэффициент c в уравнении (1) незначим, и градуировочный график имеет линейную зависимость:

$$C = a + b \cdot I \quad (2)$$

Данная градуировка позволяет определять макрокомпоненты с погрешностью около 10 % отн.

Градуировка с внутренним стандартом. Для повышения точности измерений используют внутренний стандарт [26, 87, 88]. Устанавливают градуировочные зависимости концентрации определяемого элемента от интенсивности сигнала, нормированной на сигнал внутреннего стандарта.

$$C = a + b \frac{I}{I_{\text{вн.ст.}}} \quad (3)$$

где $I_{\text{вн.ст.}}$ – интенсивность сигнала линии внутреннего стандарта – элемента, который, в одинаковом количестве, вводится во все растворы для градуировки и в растворы анализируемых проб.

Требования к внутреннему стандарту можно сформулировать следующим образом:

1. Он не должен быть определяемым элементом и может присутствовать в исходных пробах в незначимых количествах или отсутствовать [4, 89].

2. Он не должен создавать спектральных помех определяемым элементам [52].

3. Линии внутреннего стандарта не должны подвергаться спектральным влияниям со стороны компонентов пробы.

4. Внутренний стандарт должен иметь «мягкие» линии, с низким потенциалом возбуждения, и «жесткие» линии, с высоким потенциалом возбуждения [90]; это особенно важно при использовании аксиального обзора плазмы.

5. Не должен образовывать нерастворимых соединений в анализируемых растворах.

6. Должен быть не слишком токсичным, доступным, не слишком дорогим [89].

7. Раствор внутреннего стандарта готовят из материала высокой или особой чистоты, этот материал должен растворяться достаточно просто.

Использование внутреннего стандарта приводит к повышению точности, однако при определении матричных элементов в диапазоне содержаний 50-100 % этого приема оказывается недостаточно, и тогда применяют способ ограничивающих стандартов [10].

При использовании этого способа анализ проб осуществляют, измеряя последовательно: верхний стандарт – проба 1 – нижний стандарт – проба 2 – верхний стандарт – проба 3 – нижний стандарт. Расчет содержаний элемента выполняют после окончания измерения интенсивностей стандарта, следующего за пробой. Реализация способа ограничивающих стандартов выглядит громоздкой и неудобной. Анализ растворов сопровождается непрерывным измерением стандартов, подготовка проб может включать взвешивание аликвотных частей растворов, как это предписано в [44]. Способ ограничивающих стандартов больше подходит для точного определения элементов в растворах.

Градуировка по отношениям концентраций. Впервые в АЭС-ИСП

градуировка по отношениям концентраций была предложена в [9] при анализе катодной меди. До этой работы такой тип градуировки применялся только для эмиссионных спектрометров с искровым источником возбуждения спектра.

В случае меди, как и других цветных, черных и драгоценных металлов [10] можно утверждать, что сумма всех компонентов пробы составляет 100%:

$$C_{\text{осн}} + C_1 + C_2 + \dots + C_n = 100\%, \quad (4)$$

где $C_{\text{осн}}$ — концентрация матричного элемента, выступающего в качестве внутреннего стандарта; C_1, C_2, C_n — концентрации элементов 1, 2, n.

Если в уравнении (4) $C_{\text{осн}}$ переместить в правую часть и затем все оставшиеся члены уравнения разделить на $C_{\text{осн}}$, то получим:

$$\frac{C_1}{C_{\text{осн}}} + \frac{C_2}{C_{\text{осн}}} + \dots + \frac{C_n}{C_{\text{осн}}} = \frac{100\%}{C_{\text{осн}}} - 1 \quad (5)$$

С использованием аттестованных растворов или стандартных образцов строят градуировочные зависимости для каждого члена в левой части уравнения (5). Используются координаты: отношение интенсивности эмиссионной линии определяемого элемента к таковой элемента основы ($I_{\text{эл}}/I_{\text{осн}}$) — отношение содержания определяемого элемента к таковому элементу основы ($C_{\text{эл}}/C_{\text{осн}}$). При этом, количество градуировочных зависимостей должно соответствовать числу слагаемых в левом фрагменте уравнения (5).

Во время анализа проб расчет происходит следующим образом. Исходя из измеренных интенсивностей $I_{\text{эл}}/I_{\text{осн}}$ находят $C_{\text{эл}}/C_{\text{осн}}$, например, для элемента 1 — $C_1/C_{\text{осн}}$, для элемента n — $C_n/C_{\text{осн}}$. Полученные отношения концентраций подставляют в уравнение (5) и находят $C_{\text{осн}}$. Затем, исходя из найденных отношений концентраций и $C_{\text{осн}}$, рассчитывают содержание каждого элемента.

В случае, если в образце присутствуют элементы, не определяемые методом АЭС-ИСП, их содержание (C_r), в %, устанавливают другими подходящими методами и производят перерасчет результатов анализа по формуле:

$$C = \frac{C_{\text{изм}} \cdot (100\% - C_r)}{100\%} \quad (6)$$

где $C_{\text{изм}}$ – содержание элемента, найденное без учета C_r .

В работе [10] для реализации градуировки по отношениям концентраций сформулированы основные требования, предъявляемые к технике АЭС-ИСП измерений:

1. Одновременное измерение линий определяемых элементов, так как последовательное измерение ухудшает точность и репрезентативность анализа.
2. Двойное наблюдение плазмы (радиальный обзор для обеспечения высокой точности измерения матричных элементов по линейным графикам с высоким отношением сигнал/шум) и аксиальном обзор (более высокая чувствительность при определении примесей в анализируемых материалах).
3. Высокая чистота используемых реактивов.
4. Полный перевод элементов пробы в раствор без потерь летучих соединений.

Анализ может быть выполнен также с градуировкой по отношениям концентраций непосредственно из твердых проб с использованием приставок искрового или лазерного пробоотбора.

Описанный способ градуировки использован в методиках анализа свинцовых, медных, титановых и других сплавов [9-12].

Анализ драгоценных металлов. Вследствие высокой стоимости анализируемых материалов ко всем операциям аналитического цикла, включая градуировку, предъявляются весьма жесткие требования. Для золота чистотой не менее 99,50 % в основе АЭС-ИСП градуировки лежат следующие уравнения:

$$C_{Au} + C_{Ag} + C_{Cu} + \dots + C_{Zn} = 100\%, \quad (7)$$

$$\frac{C_{Ag}}{C_{Au}} + \frac{C_{Cu}}{C_{Au}} + \dots + \frac{C_{Zn}}{C_{Au}} = \frac{100\%}{C_{Au}} - 1, \quad (8)$$

где C_{Au} – содержание золота в пробе, %;

C_{Ag} , C_{Cu} , ... C_n , - содержания примесей, серебра, меди, других примесей, цинка, присутствующих в золоте, %.

Анализ выполняют, растворяя пробы или, при наличии соответствующих стандартных образцов состава золота, напрямую, из металла, с использованием приставки искрового пробоотбора SSEA.

Растворы для градуировки готовят растворением навесок золота и добавлением стандартных растворов серебра, меди, платины, палладия и других элементов, которые могут присутствовать в пробах. Например, градуировочный образец с содержанием 99,20 % Au, 0,50 % Ag, 0,1 % Cu, 0,1 % Pd, 0,1 % Pt (в пересчете на исходную навеску) готовят следующим образом. Навеску золота 99,999 % массой 0,19840 г, растворяют, как описано выше, вводят по 4 см³ растворов Cu (50 мкг/см³), Pd (50 мкг/см³), Pt (50 мкг/см³), 8 см³ раствора Ag (125 мкг/см³), раствор доводят до метки 50 см³ водой и перемешивают [10, 11].

1.2.3 Методики и их метрологические характеристики

Как уже упоминалось в разделе 1.1, на сегодняшний день для проведения полного силикатного анализа геологических и технических материалов применяют стандартизованные методики на базе различных методов [2, 3, 6 – 8, 57, 91- 93].

Вместе с тем, несмотря на известные недостатки, именно классические химические методы анализа обеспечивают требуемую точность измерений при определении основных компонентов на уровне 0,5 % отн. В Таблице 1, в качестве примера, приведены типичные значения пределов повторяемости и показателей точности для оксидов кремния и железа [2, 91].

Таблица 1 – Значения пределов повторяемости и показателей точности при определении оксидов кремния и железа классическими методами

Диапазоны измерений массовой доли оксидов, %	Предел повторяемости (r_m , %)	Показатель точности ($\pm\Delta$, %)
SiO ₂		
0,2 - 0,5 вкл.	0,04	0,04
> 0,5 - 1,0 вкл.	0,06	0,06
> 1,0 - 2,0 вкл.	0,09	0,09
> 2,0 - 5,0 вкл.	0,16	0,16
> 5,0 - 10,0 вкл.	0,24	0,24
> 10,0 - 20,0 вкл.	0,40	0,40
Fe ₂ O ₃		
> 10 - 20 вкл.	0,19	0,20
> 20 - 50 вкл.	0,30	0,30
> 50 - 75 вкл.	0,40	0,40

Методика НСАМ № 138-Х. Ускоренные химические методы определения порообразующих элементов в горных породах и рудах включает фотометрические и комплексонометрические процедуры определения кремния, железа общего, алюминия, титана, кальция, магния, марганца и фосфора в силикатных и карбонатных горных породах, бокситах, полиметаллических (в том числе хромовых) рудах [7]. Пробы переводят в раствор сплавлением со смесью соды и буры в платиновом тигле при 900°C, выщелачивают плав водой (оставляют на ночь), осадок растворяют в соляной кислоте. Методика характеризуется следующими пределами повторяемости (r_m) и показателями точности ($\pm\Delta$) для заданных диапазонов содержаний массовой доли оксидов элементов ($\Delta C_{\text{оксида}}$, %; Δr_m , % ; $\pm\Delta$, %): SiO₂ (0,05 – 79,9; 32,0 – 0,8; 53,0 – 1,4), MgO (0,1 – 49,9; 24,0 – 2,0; 41,0 – 3,3), CaO (0,1 – 59,9; 24,0 – 1,4; 41,0 – 2,4), Fe₂O₃ (0,05 – 69,9; 29,0 – 0,83), TiO₂

(0,02 – 19,9; 24,0 – 2,4; 41,0 – 4,0), Al_2O_3 (0,1 – 79,9; 29,0 – 1,3; 49,0 – 2,2), MnO (0,02 – 29,9; 24,0 – 1,2; 41,0 – 2,2), P_2O_5 (0,2 – 4,9; 9,0 – 3,7; 16,0 – 6,3). Данная методика не предполагает определение щелочных металлов, их определяют отдельно, используя метод пламенной фотометрии, например, НСАМ № 61-С [57]. Кроме того, недостатком методики является использование платиновой посуды.

Анализ химического состава железорудного сырья (ЖРС) предполагает использование 23 стандартизованных процедур, включающих, как правило, трудоемкую пробоподготовку [3]. Разложение навески пробы при определении железа общего проводят с помощью кислот, спеканием или сплавлением в зависимости от содержания меди, мышьяка и ванадия [2].

После появления коммерческих АЭС-ИСП спектрометров разработаны и опубликованы большое количество методик для анализа геологических и технических объектов [6, 8, 29-31, 48, 84, 85]. Однако, лишь незначительная часть этих методик доведена до уровня стандартизованных. Только 9 % из 7200 лабораторий геологического и геохимического профиля используют стандартные материалы для проверки разработанных методик и получаемых результатов анализа [58]. Большая часть методик представляет лишь определенный научный интерес из-за отсутствия информации о достигнутых метрологических показателях.

Так, известна и широко используется в силикатном анализе горных пород и объектов окружающей среды АЭС-ИСП методика (НСАМ № 487-ХС) для определения Fe, Mn, Ti, Ca, K, P, Si, Al, Mg, Na [5]. Анализируемую пробу переводят в раствор путем щелочного сплавления пробы с метаборатом лития, как и в большинстве аналогичных методик [92-97]. В качестве внутреннего стандарта используется раствор скандия 1 мг/см^3 в 0,7 М соляной кислоте. Для АЭС-ИСП измерений задействованы следующие эмиссионные линии определяемых элементов, нм: Fe (238,204; 259,939; 273,955); Mn (257,610; 260,568); Ti (337,279; 334,940); Ca (315,887; 317, 933); K (766,493); P (213,617; 214,914; 178,221); Si (212,412; 288,158; 251,611); Al (396,153; 394,401; 237,313); Mg (285,213; 279,077); Na (589,592; 330,230). Градуировочные характеристики в координатах $I_{ri} - f(C_i)$

строят по растворам соответствующих ГСО. Здесь I_{ri} - отношение интенсивности аналитической линии аналита к интенсивности таковой внутреннего стандарта; C_i - массовая доля определяемого элемента в пробе. Методика характеризуется следующими пределами повторяемости (r_m) и показателями точности ($\pm\Delta$) для заданных диапазонов содержаний массовой доли оксидов элементов ($\Delta C_{\text{оксида}}$, %; Δr_m , % ; $\pm\Delta$, %): SiO_2 (20 – 99,5; 2,6 – 1,0; 3,7 – 1,4), MgO (0,1 – 50; 30,0 – 2,4; 43,0 – 3,0), CaO (0,1 – 40,0; 30,0 – 2,0; 43,0 – 3,0), Fe_2O_3 (0,5 – 40; 18,0 – 1,5), TiO_2 (0,01 – 10,0; 39,0 – 5,0; 55,0 – 7,0), Al_2O_3 (0,2 – 60,0; 25,0 – 1,9; 35,0 – 2,7), MnO (0,01 – 0,5; 37,0 – 14,0; 53,0 – 20,0), K_2O (0,1 – 10,0; 26,0 – 7,0; 37,0 – 11,0), Na_2O (1,0 – 10,0; 14,0 – 8,0; 20,0 – 11,0), P_2O_5 (0,01 – 2,0; 26,0 – 7,0; 37,0 – 9,0). Достоинство методики – одновременное определение всех основных десяти компонентов силикатного анализа. При этом предел повторяемости несколько хуже, чем у вышеописанной методики НСАМ № 138-Х. Вероятной причиной является масса навески пробы для анализа равная 0,02 г, которую трудно считать представительной для геологических объектов. Точность определений аналитов по обеим методикам находится на одном уровне, за исключением оксида марганца, определение которого по методике НСАМ № 487-ХС характеризуется ухудшением показателя точности от 10 до 20 %.

Отдельного замечания заслуживает диапазон определяемых содержаний SiO_2 – до 99,5% масс. При погрешности анализа $\pm 1,4\%$ масс. запись $99,5 \pm 1,4\%$ теряет здравый смысл, так как допускает содержание SiO_2 - 100,9%. Соответственно, диапазон определяемых содержаний данной методики не должен превышать 98,6%. Метрологическим службам, осуществляющим аттестацию методик, нужно разработать алгоритмы установления верхних границ определяемых содержаний методик вблизи 100 % масс. также, как установлены алгоритмы установления нижних границ определяемых низких содержаний около 0 % или других единиц концентрации. К другим недостаткам следует отнести использование платиновой посуды и низкую производительность (пробоподготовка занимает сутки).

ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98 [31] предназначен для определения 41 элемента в твердых объектах: почвах, горных породах, компостах, пробах растительного

происхождения методами АЭС-ИСП и МС-ИСП. Данная методика применяется в аккредитованных лабораториях, несмотря на ее значительные недостатки:

1. Слишком широкие (за пределами здравого смысла) диапазоны определяемых содержаний, например, для фосфора – от 5 до 500000 мг/кг; форма нахождения фосфора в данных объектах - фосфаты, и верхняя граница составит 1532258 мг/кг или 153 % масс.

2. Неприемлемо плохие показатели точности для элементов с высокой стоимостью: +40 % отн. для (0,1-10% масс.) серебра; +50 % отн. для (0,1-10% масс.) скандия, иттрия, лантана, урана, тория.

Таким образом, для успешной замены одноэлементных методов на АЭС-ИСП в анализе геологических и технических материалов необходимо решить главную проблему – повышение точности измерений. Об этом пойдет речь в следующих главах работы.

ГЛАВА 2. Объекты исследования, оборудование, реактивы

Исследования проводили на спектрометрах iCAP 7400 Duo и iCAP PRO XP Duo (Thermo Fisher Scientific, США) с программным обеспечением iTEVA и Qtegra. Основные технические и аналитические характеристики спектрометров приведены в Таблице 2.

Таблица 2 - Основные технические и аналитические характеристики спектрометров iCAP 7400 Duo, iCAP PRO XP Duo

Параметр	iCAP 7400 Duo	iCAP PRO XP Duo
Спектральный диапазон, нм	166-847	167-852
Пределы обнаружения элементов (по критерию 3σ), мкг/дм ³ : • аксиальный режим • радиальный режим	Cd – 0,15; Cu – 0,3 Cd – 0,5; Cu – 2,0	Cd – 0,1; Cu – 0,3 Cd – 0,5; Cu – 2,0
Относительное СКО выходного сигнала (при концентрации, превышающей более чем в 1000 раз предел обнаружения), %	1,0	0,5

Приборы оснащены системой, рассчитанной на работу с плавиковой кислотой, в которую входят:

1. Фторопластовый распылитель OpalMist производительностью 2 мл/мин (Glass Expansion, Австралия).
2. Фторопластовая распылительная камера (Glass Expansion, Австралия).
3. Корундовый инжектор, 2 мм (Glass Expansion, Австралия).

Навески образцов взвешивали на аналитических весах типа BP 221s (Sartorius Weight Technology GmbH, Германия), I класс точности по ГОСТ 24104-2001 [98].

Аквадистиллятор ДЭ-25 («Электромедоборудование», Россия) использовали для получения дистиллированной воды.

Кислотное разложение стандартных и анализируемых образцов в закрытых тефлоновых пробирках и автоклавах вместимостью 55 и 110 см³ проводили в системах резистивного нагрева HotBlock 200 (Environmental Express, США) и HOTBOX 300 (ООО «Сибирские Аналитические Системы», Красноярск). Основные технические характеристики систем HotBlock 200 и HOTBOX 300 приведены в Таблице 3.

Таблица 3 - Основные технические характеристики систем разложения проб HotBlock 200 и HOTBOX 300

Характеристика	HotBlock 200	HOTBOX 300
Номинальный объем раствора, см ³	50	100
Максимальная температура нагрева, °C	200	300
Максимальное количество образцов, загружаемых одновременно	54	35

Для определения потерь при прокаливании, а также сплавления стандартных и анализируемых образцов использовали муфельную печь SNOL с максимальной температурой нагрева 1300°C. (AB UMEGA GROUP, Литва). Сплавление проводили в тиглях серебряных № 102-7 по ГОСТ 6563-2017 [99] – вместимостью 25 см³.

Высушивание стандартных и анализируемых образцов до постоянной массы проводили в сушильном шкафу SNOL 58/350 с максимальной температурой нагрева 350°C. (AB UMEGA GROUP, Литва).

Отбор аликвотных частей растворов осуществляли при помощи полуавтоматических дозаторов с переменным объёмом с одноразовыми наконечниками из полипропилена (Eppendorf, Германия).

После разложения образцов полученные растворы переводили в полипропиленовые пробирки с делениями до 50 или 100 см³, с закручивающимися крышками.

Для проведения сравнительных исследований в работе использовали спектрофотометр Evolution 200 (Thermo Fisher Scientific, США) и спектрометр

эмиссионный с индуктивно связанной плазмой Optima 2100 (PerkinElmer Inc., США).

В работе использовали аттестованные смеси Inorganic Ventures (США) и ООО НПП СКАТ (Новосибирск):

1. СОП 15608-2014 (МЭС-1). Многоэлементная аттестованная смесь, содержащая алюминий, кальций, кадмий, железо, калий, магний, марганец, натрий, фосфор, хром, цинк – по 50,0 мкг/см³, литий – 10 мкг/см³.

2. СОП 15615-2014 (МЭС-2). Многоэлементная аттестованная смесь, содержащая бор, ванадий, висмут, галлий, индий, кобальт, медь, никель, кремний, титан – по 50,0 мкг/см³.

3. СОП 15616-2014 (МЭС-3). Многоэлементная аттестованная смесь, содержащая мышьяк, олово, рубидий, свинец, селен, сурьму, теллур – по 50,0 мкг/см³, барий, стронций – по 20,0 мкг/см³, бериллий, золото и серебро – по 10 мкг/см³, ртуть – 5 мкг/см³.

4. СОП 15617-2014 (МЭС-4). Многоэлементная аттестованная смесь, содержащая вольфрам, гафний, молибден, ниобий, тантал, рений, цирконий - по 50,0 мкг/см³.

5. Многоэлементная смесь CCS-1, содержащая скандий, уран, иттрий, лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, торий, иттербий, лютеций – по 50,0 мкг/см³.

Для градуировки спектрометра, оценки правильности полученных результатов и аттестации методики использовали следующие СО состава почв, горных пород и руд:

1. СГД-2А - Габбро эссекситовое - ГСО 8670-2005.
2. СНС-1 - Нефелиновая руда - ГСО 728–75.
3. СО-20 - Руда железная - ГСО 8515–2004.
4. ССВ-1 - Святоносит - ГСО 6104–91.
5. ДВТ - Трахириолит биотитовый – ГСО 4323-88.
6. СТ-2А - горная порода состава «ТРАПП» - ГСО 8671-2005.
7. СГ-3 - щелочной агпаитовый гранит – ГСО 3333-85.

8. ООКО-204 - отложения рыхлые карбонатно-силикатные аномальные – ГСО 5364-90.
9. ООКО-302 - ил карбонатно-терригенный аномальный - ГСО 5366-90.
10. СКД-1 - кварцевый диорит - ГСО 6103-91.
11. КДА - кимберлит - ГСО 8041-94.
12. СДУ-1 - дунит - ГСО 4233-88.
13. СДПС-2 - почва дерново-подзолистая супесчаная - ГСО 2499-83.
14. СГХМ-3 - карбонатно-силикатные рыхлые отложения - ГСО 3485-86.
15. ДВГ - гранит грейзенизированный - ГСО 4322-88.
16. Пегматит-2 - ГСО 6318-92.
17. Карбонатит - ГСО 4390-88.
18. ГПОС-301 (СИ-1) - известняк доломитизированный - ГСО 813-89 (ГСО 813-76).
19. ГПОС-302 (СИ-2) - известняк доломитизированный - ГСО 3193-89П (ГСО 3193-85).
20. ГПОС-303 (СИ-3) - доломит полевой шпат, содержащий - ГСО 3192-89П (ГСО 3192-85).
21. СГХМ-3 - рыхлые отложения алюмосиликатные - ГСО 3485-86.
22. ОСО 48-85 - руда скарновая медная.
23. Фосфорит - ГСО 4115-87.
24. АР - апатит - ГСО 2463-82.
25. АК - апатитовый концентрат - ОСО 361-07.
26. КМБ - кимберлит - ГСО 8042-94.
27. Р3б - окатыши железованадиевые - ГСО 1132-85П.
28. Р4в - концентрат железованадиевый - ГСО 1436-88П.
29. Р5ж - агломерат железорудный Высокогорского ГОК – ГСО 10849-2016.
30. Р7а - руда железная – ГСО 281-89П.
31. Р20б - руда железная магнетитовая - ГСО 6112–91.
32. СГХ-1 - карбонатный фоновый ил - ГСО 3131-85.

33. ЗУК-2 - Зола уноса угля КАТЭКа - ГСО 9237-2008.

В работе были использованы следующие реактивы и материалы:

1. Кремний монокристаллический по ГОСТ 19658-81 [100].
2. Карбонат кальция по ТУ 6-09-5133-83, о.с.ч.
3. Железо карбонильное по ТУ 6-09-3000-78, о.с.ч.
4. Индий марки Ин-000 по ГОСТ 10297-94 [101].
5. Кислота соляная по ГОСТ 14261-77, о.с.ч. [102].
6. Кислота фтористоводородная по ТУ 2612-028-69886968-2014, о.с.ч.
7. Кислота азотная по ГОСТ 11125-84, о.с.ч. [103].
8. Гидроксид лития батарейного сорта [104] производства ПАО «ХМЗ», г.

Красноярск.

9. 4% раствор борной кислоты, который готовили растворением 40 г H_3BO_3 (по ГОСТ 9656-75, х.ч. [105]) в 960 см³ дистиллированной воды.

10. Аргон высокой чистоты по ТУ 6-21-12-94.

11. Цирконий по ТУ 95.46-97.

12. Титан по ТУ 48-4-282-86.

13. Магний по ГОСТ 804-93.

В качестве объектов анализа были использованы штучные, сколковые и керновые пробы магматических (базальт, граносиенит, долерит, габбро-долерит, амфиболитизированный габродолерит, гранит, сиенит, базальтовый туф, дунит, святоносит, кимберлит, кварцевый диорит), метаморфических (известняк доломитизированный, полевошпатсодержащий доломит, апатит) осадочных горных пород (отложения рыхлые карбонатно-силикатные, алюмосиликатные, фосфорит), руды (железные, медные, марганцевые), образцы железорудного сырья (окатыши железованадиевые, концентрат железованадиевый), ильменитовые и цирконовые концентраты, шлак металлургический. Горные породы и руды были отобраны на Южно-Енисейской, Морянихинской и Козинской площадях, Кызык-Чадрском месторождении, Алдан-Маадырском золоторудном узле, месторождении "Рогозинка" и ГСО состава [106, 107].

ГЛАВА 3. Пробоподготовка образцов

В известных 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 и микроволновое (HCl , HNO_3 , HF) разложение в автоклавах;
- щелочное сплавление с флюсом 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 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 7).

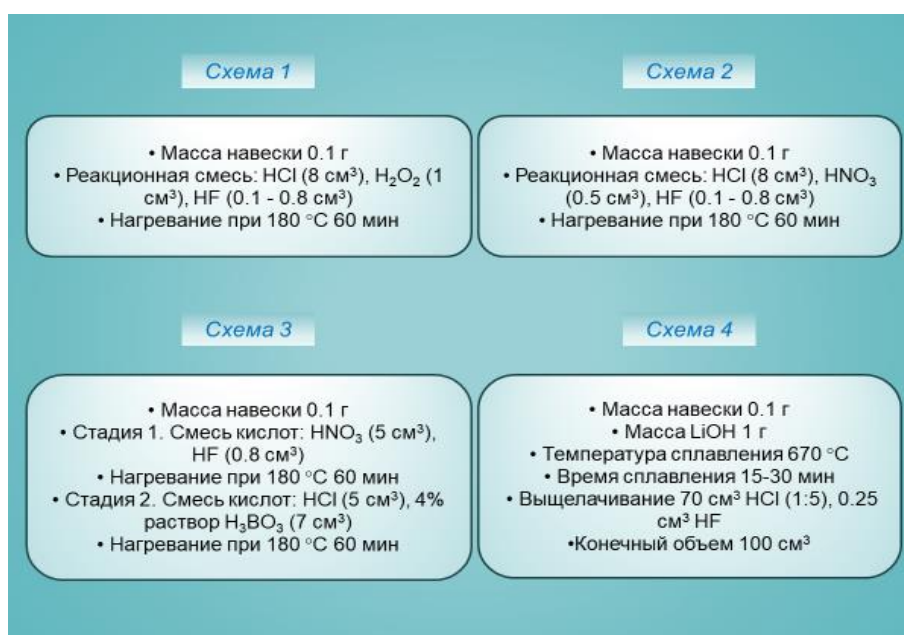


Рисунок 7 – Схемы пробоподготовки анализируемых объектов

3.1 Кислотное растворение

Растворение геологических и технических материалов проводили в автоклавах MARS Xpress, которые нагревали в системе резистивного нагрева HotBlock 200 при температуре 180°C. Исследовали несколько схем.

Схема 1. Растворение навесок образцов массой 0,1 г в смеси 8 см³ HCl, 1 см³ H₂O₂ и, в зависимости от содержания SiO₂, 0,1-0,8 см³ HF. После нагревания в течение 1 часа было достигнуто полное растворение абсолютного большинства исследованных образцов. Однако от этой схемы пришлось отказаться, так как перекись водорода содержит стабилизаторы – фосфорную и серную кислоты. Это не позволило построить градуировочные графики с приемлемой корреляцией для определения содержаний P₂O₅ и S.

Схема 2. Растворение навесок образцов массой 0,1 г в смеси 8 см³ HCl, 0,5 см³ HNO₃ и, в зависимости от содержания SiO₂, 0,1-0,8 см³ HF. После нагревания в течение 1 часа было достигнуто полное растворение большинства образцов. Если предварительно известен состав образцов, точное дозирование HF, в соответствии с Таблицей 4 (Рисунок 8) приводит к полному растворению большинства образцов.

Таблица 4 - Аликвотная часть HF для растворения образцов, в зависимости от массовой доли SiO₂

Массовая доля SiO ₂ , %	Аликвотная часть HF, см ³
<10	0,1
10-20	0,15
20-40	0,3
40-60	0,5
60-70	0,7
>70	0,8

Однако, в условиях массового анализа, когда, в основном, предварительный состав проб не известен, необходимо вводить вторую стадию растворения с добавлением раствора борной кислоты, так как в противном случае, при недостатке HF получали заниженные результаты по SiO_2 , а при избытке HF - по ряду других оксидов, в частности, CaO и MgO (Рисунок 9).

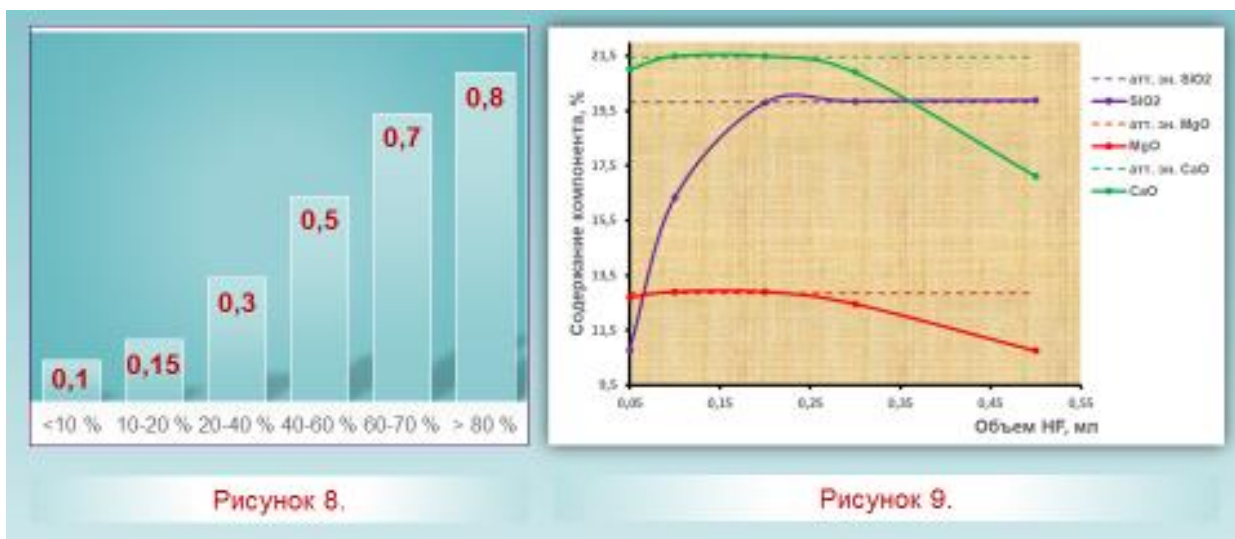


Рисунок 8 – Объем HF (см³) необходимый для растворения образцов в зависимости от массовой доли SiO_2

Рисунок 9 – Влияние объема аликвотной части HF на содержание оксидов в СО СИ-2

Поэтому на первой стадии вводили 0,8 см³ HF и проводили вторую стадию растворения при температуре 120°C с добавлением 7 см³ 4%-ного раствора H_3BO_3 в течение 20 минут.

Схема 3. Растворение навесок геологических материалов массой 0,1 г в 2 стадии. На первой стадии добавляли 5 см³ HNO_3 и 0,8 см³ HF и проводили растворение в течение 1 часа при температуре 180°C. Затем автоклавы охлаждали, вводили 5 см³ соляной кислоты и 7 см³ 4%-ного раствора H_3BO_3 и продолжали растворение в течение 1 часа при температуре 180°C. Такая схема растворения оказалась наиболее эффективной при выполнении массового анализа геологических материалов, она обеспечивает полный цикл растворения 54 навесок образцов в течение 4 часов. При этом получали заниженные результаты при

определении Cr, Sn, Zr в ряде образцов из-за неполного растворения минералов этих элементов. Очевидно, что для полного растворения минералов, содержащих Cr, Sn, Zr необходимо использовать сплавление проб или более высокие температуры в системах резистивного или микроволнового нагрева – 250 °С и выше.

Сравнительные характеристики способов пробоподготовки в автоклавах при нагревании (схема 3) и открытых системах (ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98) представлены в Таблице 5.

Таблица 5 - Сравнительные характеристики способов пробоподготовки в автоклавах при нагревании (схема 3) и открытых системах (ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98)

Параметр	Схема 3	ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98	Преимущества
Определение Si	Да	Нет	Выполнение силикатного анализа
Расход кислот, см ³			Экономичность
HCl	8	10	
HNO ₃	5	20	
HF	0,8	10	
HClO ₄	-	5	
Выброс кислот в атмосферу, см ³	0	35	Экологичность
Продолжительность анализа, ч	4	8	Экспрессность
Количество образцов за 8 ч	108	30	Производительность

Растворение образцов в автоклавах с нижним резистивным нагревом имеет очевидные преимущества по сравнению с вариантами разложения, используемыми в аттестованных методиках. Они обеспечивают полный силикатный анализ,

существенно уменьшают расход кислот, сводят к минимуму выброс веществ в атмосферу, значительно повышают производительность труда.

3.2 Сплавление с гидроксидом лития

Для полного разложения геологических проб мы исследовали сплавление с гидроксидом лития (Схема 4). Этот реактив, благодаря его использованию в литиевых батареях и благодаря бурному росту производства этих батарей, стал доступным по цене. Также значительно выросло его качество, содержание элементов находится на следующем уровне, Таблица 6 [108]:

Таблица 6 – Содержание примесей в гидроксиде лития батарейного сорта

Компонент	Содержание, не более, %
Na	0,004
K	0,001
Ca	0,005
Al	0,0003
Mg, Cd, Cr, Cu, Ni, Mn	0,0001
Fe, Zn	0,0005
SiO ₂	0,01

Сплавление с гидроксидом лития проводили при температуре 670°C в серебряных тиглях.

Сравнительные характеристики способов пробоподготовки с LiOH в серебряных тиглях (схема 4) и LiBO₂ в платиновых тиглях (НСАМ 487-ХС) представлены в Таблице 7.

Таблица 7 - Сравнительные характеристики способов пробоподготовки с LiOH в серебряных тиглях (схема 4) и LiBO₂ в платиновых тиглях (НСАМ 487-ХС)

Параметр	Схема 4	НСАМ 487-ХС	Преимущества
1	2	3	4
Навеска, г	0,1	0,02	Представительность навески лучше
Материал тигля	Серебро	Платина	Экономичность
Температура сплавления, °С	670	970	Нагрузка на муфельную печь меньше
Продолжительность пробоподготовки, ч	2	24	Производительность
Разбавление	1000	5000	Чувствительность
Наличие макроколичеств бора в анализируемых растворах	нет	есть	Отсутствие спектральных помех от континуума бора в диапазоне 166-230 нм. Возможность определения бора.

Очевидно, что разработанная нами схема 4, по сравнению с процедурой сплавления с метаборатом лития в платиновых тиглях, имеет ряд преимуществ:

1. Значительно ниже стоимость серебряных тиглей.
2. Температура сплавления на 300°С ниже – значительно увеличивается срок службы муфельных печей, сокращается потребление электроэнергии и время выхода на рабочий режим.

3. Ускоряется и упрощается выщелачивание плава, так как отпадает необходимость переводить в раствор большие количества малорастворимой борной кислоты.

4. Становится возможным определение бора в геологических и технических материалах.

5. Нет спектральных помех от континуума бора в диапазоне 166-230 нм.

6. Разбавление растворов в 5 раз меньше и позволяет определять не только основные компоненты проб, но и примеси.

Серебряный тигель с полученным плавом помещали в полипропиленовую пробирку вместимостью 110 см³, добавляли 70 см³ HCl (1:5) и 0,25 см³ HF. Добавляемый объем разбавленной HCl позволял полностью закрыть тигель раствором. HF использовали, чтобы облегчить растворение кремния и получить стабильные во времени растворы образцов. Пробирку закрывали закручивающейся крышкой и помещали в систему HOTBOX 300 или HotBox 200, заранее нагретую до установленной температуры 100°C (Рисунок 10).



Рисунок 10 – Выщелачивание плава из серебряных тиглей

В течение 20-30 минут происходит полный переход плава в раствор. Полученный раствор переносили в пластиковую колбу вместимостью 100 см³, доводили до метки раствором HCl (1:5) и перемешивали.

Данная схема пробоподготовки позволила полностью перевести в раствор ГСО горных пород, в том числе содержащих значительные количества Cr, Sn, Zr.

Аналогичная процедура была использована нами для растворения ильменитовых, цирконовых концентратов и огнеупоров на основе оксида хрома. В случае ильменитовых концентратов и огнеупоров на основе оксида хрома сплавление проводили при температуре 810°C. В противном случае, нет полного растворения хромита, который присутствует в ильменитовых концентратах в значительных количествах - на уровне 3-10 %.

ГЛАВА 4. Градуировка по отношениям концентраций в АЭС-ИСП измерениях

Наряду с предложенными в предыдущей главе способами пробоподготовки, наши ожидания повышения точности АЭС-ИСП измерений были также связаны с градуировкой по отношениям концентраций. Привходящими факторами для оправдания этих ожиданий, на наш взгляд, являются:

- из общей погрешности анализа исключаются погрешности операций взвешивания, взятия аликвоты 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 таковых от других элементов;
- отношения интенсивностей спектральных линий определяемых компонентов и внутреннего стандарта измеряются точнее, чем их абсолютные значения.

При реализации способа градуировки по отношениям концентраций в АЭС-ИСП методиках необходимо учитывать возможные разные степени окисления основных матричных элементов, а также полноту определения компонентного состава.

Силикатные горные породы.

Для анализа геологических материалов с силикатной матрицей и основным матричным компонентом SiO_2 , с учетом п.п.п., уравнение (4), можно переписать следующим образом:

$$C_{\text{SiO}_2} + C_{\text{Al}_2\text{O}_3} + C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + C_{\text{CaO}} + \dots + C_S + \dots + C_{\text{ZrO}_2} + \text{п. п. п.} = 100\% \quad (9)$$

Несмотря на то, что элементы находятся в составе разнообразных минералов, эта формула справедлива, поскольку компонентный состав большинства

минералов можно записать в виде суммы оксидов. И, поэтому, во многих свидетельствах на ГСО матричные элементы горных пород указаны в виде оксидов: TiO_2 , MnO , P_2O_5 , K_2O , Na_2O , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Al_2O_3 , SiO_2 . Кроме указанных оксидов в уравнение (5) могут быть включены и другие оксиды элементов, кроме серы, поскольку она может быть связана с другими элементами не только через кислород. Важность включения в уравнение (5) оксидов других элементов необходима для максимального приближения к сумме 100 %. В отдельных образцах такие элементы, как Ba, Sr, Zn, Zr могут присутствовать в весьма значительных количествах.

Итак, в силикатных горных породах основным матричным компонентом является SiO_2 . Переносим в уравнении (9) п.п.п. и C_{SiO_2} в правую часть, делим оставшиеся члены уравнения на C_{SiO_2} и получаем следующее уравнение:

$$\frac{C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{C_{\text{SiO}_2}} + \frac{C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{C_{\text{SiO}_2}} + \dots + \frac{C_{\text{ZrO}_2}}{C_{\text{SiO}_2}} = \frac{100\% - \text{п. п. п.}}{C_{\text{SiO}_2}} - 1 \quad (10)$$

Данное уравнение является базовым для построения градуировочных зависимостей, которые связывают отношения интенсивностей эмиссионных линий определяемых элементов к интенсивности линии кремния, с одной стороны, и отношениями концентраций элементов и кремния, с другой стороны (Рисунок 11).

В ходе анализа измеренные интенсивности эмиссионных линий элементов компьютерная система пересчитывает в относительные интенсивности и используются в расчетах массовых долей определяемых компонентов. Вместе с тем, используемое программное обеспечения не позволяет учесть потери при прокаливании. Поэтому окончательный расчет содержаний компонентов выполняется по уравнению:

$$C = C_{\text{изм}} \cdot (100 - \text{п. п. п.})/100 \quad (11)$$

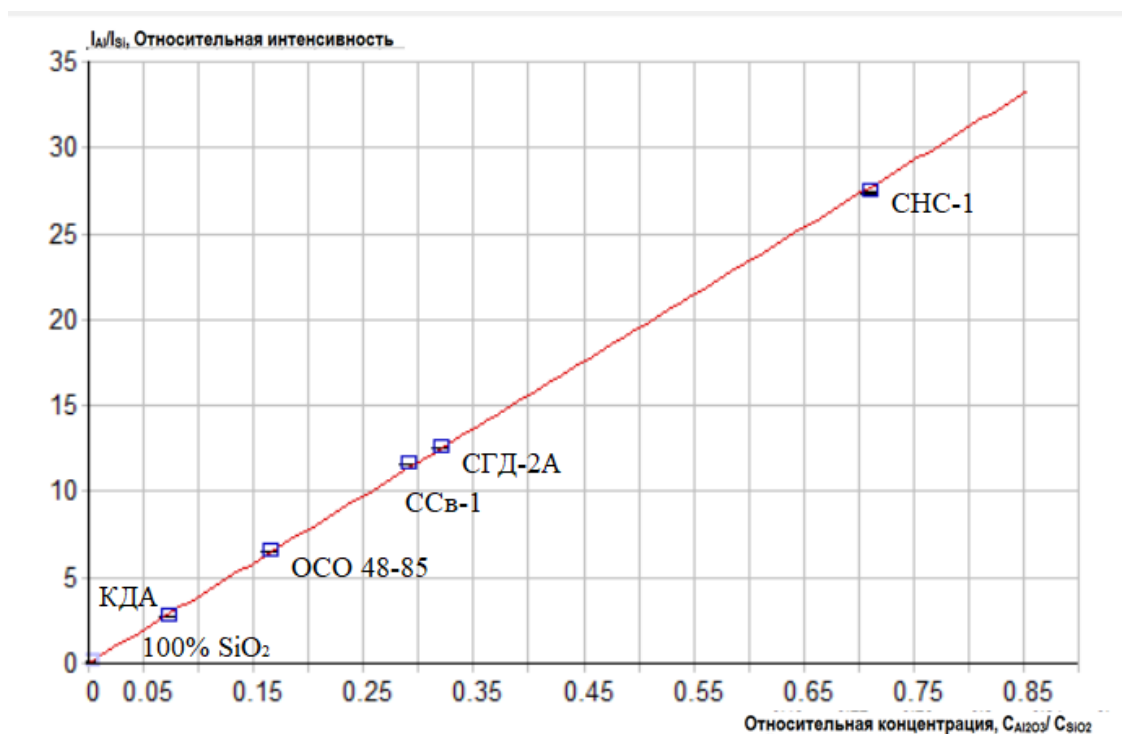


Рисунок 11 - График по отношениям концентраций для Al_2O_3
 $(y=38,97x+0,021; R=0,9999)$

При проведении анализа с градуировкой по отношениям концентраций необходимо выполнять следующие требования:

1. Обеспечить полное растворение анализируемого объекта с использованием выбранной схемы пробоподготовки.
2. Определять содержание всех компонентов, присутствующих в образце с содержанием более 0,001% масс.
3. Поскольку холостой опыт в ходе проведения анализов отсутствует, использовать реактивы высокой и особой степени чистоты.

Материалы с карбонатной матрицей.

Одним из главных критериев для достижения максимальной точности АЭС-ИСП измерений с градуировкой по отношениям концентраций является правильный выбор матричного элемента, который будет выполнять роль внутреннего стандарта. С этой целью был проведен АЭС-ИСП анализ ГСО ряда

горных пород и руд при использовании SiO_2 (массовая доля 3,23 - 91,24 %) в качестве внутреннего стандарта. Полученные результаты представлены в Таблице 8. Как видно из Таблицы 8, найденные содержания основных компонентов в ГСО в большинстве случаев удовлетворительно согласуются с паспортными данными. Однако, для СО СИ-2 и карбонатита, в которых массовая доля SiO_2 не превышает 14 %, получены значительные расхождения с паспортными данными для SiO_2 и CaO . Поэтому с учетом полученных результатов, для образцов с содержанием массовой доли SiO_2 менее 20%, рассмотрена возможность использования оксида кальция в качестве внутреннего стандарта.

Уравнение для расчета содержаний определяемых компонентов можно представить следующим образом:

$$\frac{C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{C_{\text{CaO}}} + \frac{C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{C_{\text{CaO}}} + \dots + \frac{C_{\text{ZrO}_2}}{C_{\text{CaO}}} = \frac{100\% - \text{п.п.п.}}{C_{\text{CaO}}} - 1 \quad (12)$$

Железорудное сырье.

В случае железорудного сырья основными компонентами образцов являются оксид железа (II) и оксид железа (III). С учетом этого уравнение (4) преобразуем следующим образом:

$$C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + C_{\text{FeO}} + C_{\text{Al}_2\text{O}_3} + C_{\text{CaO}} + \dots + C_S + \dots + C_{\text{ZnO}} = 100\% - \text{п. п. п.} \quad (13)$$

Решение данного уравнения не выглядит очевидным, так как оно содержит три неопределяемых методом АЭС-ИСП компонента: п.п.п., Fe_2O_3 и FeO .

Таблица 8 - Результаты анализа ГСО горных пород и руд при использовании SiO₂ в качестве внутреннего стандарта, % массовая доля (паспортные данные, найденные содержания); P = 0,95

Стандартные образцы	Определяемый компонент									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
СДПС-2 (n=5)	91,07±0,96	3,42±0,41	0,29±0,04	1,25±0,19	1,25±0,19	0,10±0,03	0,008±0,003	0,50±0,09	0,040±0,009	0,29±0,05
	91,24±0,23	3,36±0,11	0,27±0,03	0,99±0,05	1,23±0,03	0,13±0,05	0,011±0,001	0,51±0,03	0,036±0,006	0,29±0,01
СГ-3 (n=11)	74,30±0,78	10,89±0,56	0,30±0,07	4,76±0,50	4,66±0,56	0,09±0,03	0,13±0,02	4,42±0,53	0,022±0,005	0,28±0,05
	74,76±0,15	10,64±0,07	0,32±0,03	4,50±0,07	4,64±0,06	0,10±0,02	0,12±0,005	4,24±0,05	0,024±0,003	0,26±0,01
СКД-1 (n=9)	60,14±0,63	16,71±0,86	4,99±0,49	5,62±0,35	2,92±0,35	3,10±0,30	0,092±0,02	3,66±0,44	0,17±0,02	0,87±0,12
	60,45±0,25	16,56±0,31	4,84±0,20	5,55±0,12	2,98±0,11	3,05±0,12	0,086±0,005	3,57±0,15	0,17±0,01	0,86±0,05
СТ-2А (n=15)	47,45±0,71	14,43±0,75	10,48±0,50	14,72±0,45	0,44±0,10	7,41±0,50	0,22±0,03	2,37±0,28	0,17±0,02	1,59±0,17
	47,99±0,19	14,63±0,17	10,42±0,14	14,62±0,14	0,46±0,02	7,51±0,17	0,21±0,01	2,32±0,09	0,17±0,01	1,59±0,05
СГХ-1 (n=5)	46,29±0,69	9,64±0,80	7,98±0,59	6,02±0,38	2,30±0,28	6,27±0,42	0,33±0,04	0,47±0,08	0,13±0,02	0,51±0,07
	47,00±0,20	9,48±0,14	7,76±0,10	5,92±0,04	2,26±0,07	6,06±0,11	0,30±0,01	0,53±0,02	0,13±0,01	0,50±0,02
СНС-1 (n=5)	40,20±0,60	28,32±1,17	7,25±0,53	3,31±0,35	3,10±0,37	1,02±0,14	0,045±0,014	12,30±0,62	0,50±0,06	0,24±0,04
	40,18±0,07	28,50±0,10	7,13±0,06	3,25±0,06	-	1,01±0,02	-	12,20±0,20	0,51±0,01	0,24±0,01
ОСО 48-85 (n=5)	34,14±0,64	5,36±0,44	31,14±0,82	23,06±0,47	0,13±0,04	0,75±0,14	0,36±0,04	0,10±0,20	0,13±0,02	0,15±0,03
	33,77±0,17	5,47±0,14	29,75±0,40	22,74±0,20	0,13±0,02	0,60±0,08	0,36±0,02	0,10±0,02	0,11±0,01	0,147±0,002

Продолжение Таблицы 8

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
КДА	$27,19 \pm 0,75$	$1,98 \pm 0,33$	$12,44 \pm 0,59$	$7,78 \pm 0,49$	$0,24 \pm 0,06$	$27,59 \pm 1,01$	$0,11 \pm 0,02$	$< 0,10$	$0,29 \pm 0,03$	$1,35 \pm 0,14$
(n=5)	$27,00 \pm 0,26$	$1,97 \pm 0,11$	$12,55 \pm 0,25$	$7,94 \pm 0,16$	$0,25 \pm 0,02$	$27,23 \pm 0,23$	$0,114 \pm 0,010$	$0,042 \pm 0,007$	$0,31 \pm 0,01$	$1,41 \pm 0,04$
СГХМ-3	$25,59 \pm 0,71$	$4,99 \pm 0,60$	$17,82 \pm 0,84$	$10,47 \pm 0,32$	$1,13 \pm 0,17$	$11,47 \pm 0,58$	$0,49 \pm 0,06$	$0,60 \pm 0,11$	$1,79 \pm 0,11$	$0,25 \pm 0,04$
(n=6)	$25,07 \pm 0,29$	$5,03 \pm 0,10$	$17,76 \pm 0,22$	$10,59 \pm 0,20$	$1,13 \pm 0,04$	$11,70 \pm 0,14$	$0,50 \pm 0,03$	$0,61 \pm 0,04$	$1,82 \pm 0,05$	$0,27 \pm 0,01$
ООКО-204	$25,28 \pm 0,70$	$5,08 \pm 0,42$	$17,77 \pm 0,84$	$10,62 \pm 0,33$	$1,12 \pm 0,17$	$11,66 \pm 0,59$	$0,49 \pm 0,06$	$0,61 \pm 0,11$	$1,76 \pm 0,11$	$0,25 \pm 0,04$
(n=6)	$25,00 \pm 0,20$	$4,98 \pm 0,09$	$17,83 \pm 0,22$	$10,56 \pm 0,09$	$1,13 \pm 0,03$	$11,70 \pm 0,10$	$0,48 \pm 0,02$	$0,63 \pm 0,03$	$1,82 \pm 0,04$	$0,26 \pm 0,01$
КМБ	$21,66 \pm 0,60$	$2,83 \pm 0,34$	$22,87 \pm 0,70$	$5,40 \pm 0,34$	$0,53 \pm 0,10$	$20,28 \pm 0,75$	$0,082 \pm 0,020$	$< 0,10$	$0,55 \pm 0,05$	$0,60 \pm 0,08$
(n=5)	$22,41 \pm 0,24$	$2,61 \pm 0,06$	$22,76 \pm 0,30$	$5,46 \pm 0,13$	$0,51 \pm 0,02$	$19,37 \pm 0,29$	$0,076 \pm 0,004$	$0,050 \pm 0,008$	$0,57 \pm 0,02$	$0,59 \pm 0,02$
СИ-3	$21,07 \pm 0,58$	$5,32 \pm 0,44$	$21,50 \pm 0,66$	$3,03 \pm 0,32$	$2,78 \pm 0,33$	$12,78 \pm 0,64$	$0,31 \pm 0,04$	$1,41 \pm 0,21$	$0,065 \pm 0,012$	$0,28 \pm 0,05$
(n=5)	$19,81 \pm 0,09$	$5,55 \pm 0,11$	$21,46 \pm 0,27$	$3,19 \pm 0,15$	$2,74 \pm 0,04$	$12,85 \pm 0,22$	$0,29 \pm 0,01$	$1,39 \pm 0,05$	$0,063 \pm 0,020$	$0,29 \pm 0,02$
СИ-2	$13,97 \pm 1,36$	$1,84 \pm 0,30$	$37,29 \pm 0,98$	$2,29 \pm 0,24$	$0,50 \pm 0,12$	$5,72 \pm 0,39$	$0,29 \pm 0,04$	$0,45 \pm 0,08$	$0,022 \pm 0,005$	$0,081 \pm 0,021$
(n=5)	$12,35 \pm 0,09$	$1,84 \pm 0,07$	$38,50 \pm 0,40$	$2,48 \pm 0,08$	$0,49 \pm 0,01$	$6,04 \pm 0,16$	$0,28 \pm 0,02$	$0,48 \pm 0,05$	$0,027 \pm 0,003$	$0,090 \pm 0,01$
Карбонатит	$4,80 \pm 0,47$	$0,30 \pm 0,09$	$47,04 \pm 1,23$	$4,67 \pm 0,49$	$0,27 \pm 0,06$	$2,80 \pm 0,27$	$0,30 \pm 0,04$	$0,23 \pm 0,04$	$3,69 \pm 0,19$	$0,18 \pm 0,04$
(n=5)	$3,23 \pm 0,07$	$0,27 \pm 0,02$	$48,23 \pm 0,35$	$4,95 \pm 0,18$	$0,25 \pm 0,02$	$3,00 \pm 0,13$	$0,29 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,02$	$3,89 \pm 0,10$	$0,19 \pm 0,02$

Для получения корректных результатов с применением уравнения (13) представляется необходимым реализовать следующие действия (математические операции):

1. Преобразовать уравнение (13) с учетом потерь при прокаливании (п. п. п.'), дополнительно связанных с переходом оксида железа (II) в оксид железа (III).
2. Провести определения массовой доли FeO стандартизованным методом [106] и п.п.п. по ГОСТ [107].

С учетом прокаливании материала, когда все железо находится в виде оксида (III), получим:

$$C_{Fe_2O_3} + C_{Al_2O_3} + C_{CaO} + \dots + C_S + \dots + C_{ZnO} = 100\% - \text{п. п. п.}' \quad (14)$$

где п. п. п.' включает количество кислорода, затраченного на процесс окисления железа (II) в железо (III):

$$\text{п. п. п.}' = \text{п. п. п.} - 0,111 \cdot C_{FeO} \quad (15)$$

Разделив все члены уравнения (14) на $C_{Fe_2O_3}$, получим уравнение (16), которое является базовым для построения соответствующих градуировочных зависимостей.

$$\frac{C_{Al_2O_3}}{C_{Fe_2O_3}} + \frac{C_{CaO}}{C_{Fe_2O_3}} + \dots + \frac{C_{ZnO}}{C_{Fe_2O_3}} = \frac{100\% - \text{п. п. п.}'}{C_{Fe_2O_3}} - 1 \quad (16)$$

Конечное уравнение для расчета содержания оксида железа (III) в анализируемой пробе ($C_{Fe_2O_{3\text{пр}}}$) выглядит следующим образом:

$$C_{Fe_2O_{3\text{пр}}} = (C_{Fe_2O_{3\text{изм}}} \cdot 0,6994 - C_{FeO} \cdot 0,7773) \cdot 1,4299 \quad (17)$$

где $C_{Fe_2O_{3\text{изм}}} \cdot 0,6994$ – общее содержание железа в образце, найденное в результате АЭС-ИСП измерений;

$C_{FeO} \cdot 0,7773$ – содержание железа (II), определенное по [106].

Концентраты на основе геологических материалов.

При анализе концентратов уравнение (4) преобразовывали в соответствующие уравнения (18-20) с учетом вида матричного компонента – внутреннего стандарта.

Для цирконовых концентратов:

$$\frac{C_{SiO_2}}{C_{ZrO_2}} + \frac{C_{HfO_2}}{C_{ZrO_2}} + \dots + \frac{C_{TiO_2}}{C_{ZrO_2}} = \frac{100\% - \text{п. п. п.}}{C_{ZrO_2}} - 1, \quad (18)$$

Для ильменитовых концентратов:

$$\frac{C_{Al_2O_3}}{C_{TiO_2}} + \frac{C_{CaO}}{C_{TiO_2}} + \dots + \frac{C_{ZrO_2}}{C_{TiO_2}} = \frac{100\% - \text{п. п. п.}}{C_{TiO_2}} - 1, \quad (19)$$

Для огнеупоров и геологических материалов с высоким содержанием магния:

$$\frac{C_{Al_2O_3}}{C_{MgO}} + \frac{C_{CaO}}{C_{MgO}} + \dots + \frac{C_{ZrO_2}}{C_{MgO}} = \frac{100\% - \text{п. п. п.}}{C_{MgO}} - 1, \quad (20)$$

Полученные базовые уравнения для построения градуировочных зависимостей по отношениям концентраций и перечень схем пробоподготовки для АЭС-ИСП анализа исследуемых объектов сведены в Таблице 9.

Таблица 9 - Базовые уравнения для построения градуировочных зависимостей по отношениям концентраций для АЭС-ИСП анализа исследуемых объектов

Объект анализа (схема пробоподготовки)	Базовые уравнения градуировки
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)	$\frac{C_{SiO_2}}{C_{ZrO_2}} + \frac{C_{HfO_2}}{C_{ZrO_2}} + \dots + \frac{C_{TiO_2}}{C_{ZrO_2}} = \frac{100\% - \text{п. п. п.}}{C_{ZrO_2}} - 1$
	$\frac{C_{Al_2O_3}}{C_{TiO_2}} + \frac{C_{CaO}}{C_{TiO_2}} + \dots + \frac{C_{ZrO_2}}{C_{TiO_2}} = \frac{100\% - \text{п. п. п.}}{C_{TiO_2}} - 1$
	$\frac{C_{Al_2O_3}}{C_{MgO}} + \frac{C_{CaO}}{C_{MgO}} + \dots + \frac{C_{ZrO_2}}{C_{MgO}} = \frac{100\% - \text{п. п. п.}}{C_{MgO}} - 1$

* п.п.п.' - потери при прокаливании с учетом количество кислорода, затраченного на процесс окисления железа (II) в железо (III)

Алгоритм АЭС-ИСП анализа геологических и технических материалов с градуировкой по отношениям концентраций, может быть представлен следующим образом (Рисунок 12).

Первый этап - формулировка аналитической задачи (в данном случае это силикатный анализ). Второй этап - выбор направленного способа (схемы) пробоподготовки. Третий и четвертый этапы связаны с оптимизацией условий АЭС-ИСП измерений, установлением градуировочных зависимостей и собственно аналитическими процедурами. Пятый, завершающий этап – обработка и анализ полученных экспериментальных результатов.



Рисунок 12 - Алгоритм АЭС-ИСП анализа геологических и технических материалов с градуировкой по отношениям концентраций

Следует уточнить, что в настоящей работе все исследованные геологические и технические материалы имели содержания F и Cl не более 0,1% масс., которые не оказывают никакого влияния на точность результатов анализа. Применение градуировки по отношениям концентраций не распространяется на геологические и технические материалы с высокими содержаниями хлора и фтора.

ГЛАВА 5. АЭС-ИСП анализ силикатных горных пород

5.1 Пробоподготовка

Растворение образцов проводили в закрытых пробирках и автоклавах в системе подготовки проб HotBlock 200. Навески ГСО горных пород и руд переводили в раствор по Схеме 3, описанной в Главе 3.

Нулевой раствор для градуировки по отношениям концентраций готовили следующим образом: навеску кремния (0,0935 г) помещали в автоклав, добавляли 3 см³ воды, 1 см³ HNO₃ и 1,5 см³ HF. Автоклав нагревали при 180 °С в течение 30 мин в системе HotBlock 200. Полученный раствор охлаждали, переносили в пластиковую мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляли 9 см³ HNO₃, 10 см³ 4%-ного раствора H₃BO₃, доводили до метки водой и перемешивали.

5.2 Градуировка и условия измерений

Для построения градуировочных зависимостей и получения экспериментальных данных для оценки метрологических характеристик разрабатываемых методик использовали кремний (99,999%), ГСО горных пород и руд известных производителей: СГД-2А и ССв-1 - ГЕОХИ СО РАН (г. Иркутск); СО-20 - ОАО «ЗСИЦ» (г. Новокузнецк); СНС-1 и ДВТ - НИИ прикладной физики ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет»; ОСО 48-85 - АО «Центргеоаналит» (г. Караганда).

АЭС-ИСП измерения проводили, используя и аксиальный, и радиальный обзоры плазмы. Радиальный обзор плазмы позволяет достичь меньшей погрешности определения матричных элементов по линиям с высокой чувствительностью. Аксиальный обзор обеспечивает более высокую чувствительность определения примесей в анализируемых материалах.

Для выбора линий определяемых элементов использовали литературные данные и уникальную возможность спектрометров iCAP 7400 Duo и iCAP PRO XP

Дuo получать полные спектры, которые содержат весь набор линий в рабочих спектральных диапазонах (Рисунок 13).

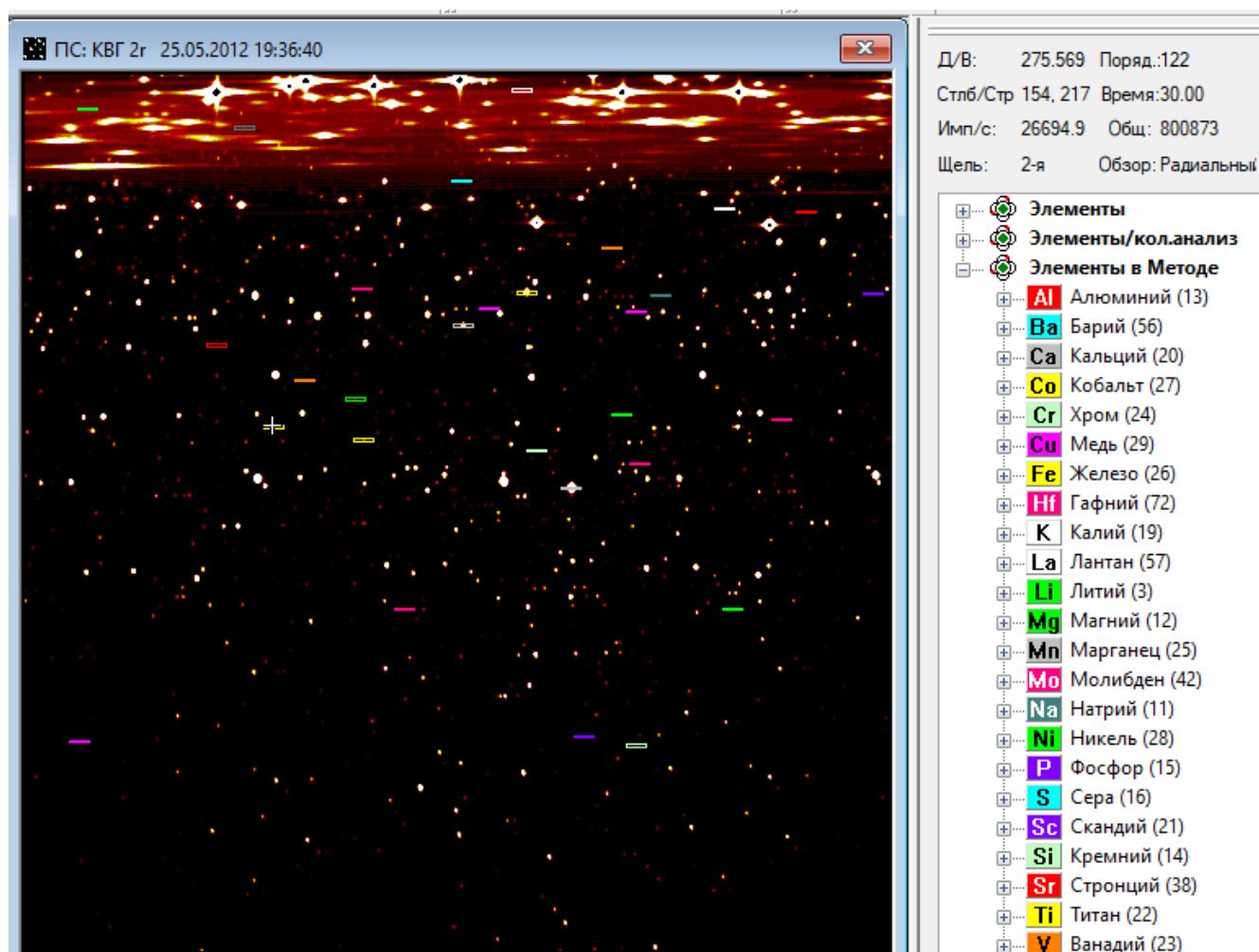


Рисунок 13 - Полный спектр геологического образца

Из полных спектров можно получить информацию о подмассиве любой аналитической линии для любого элемента (Рисунок 14).



Рисунок 14 – Подмассивы аналитических линий Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si, Ti

Подмассивы линий представляют в графическом виде информацию о спектральных линиях и фоновых сигналах рядом с ними.

Эмиссионные линии выбирали с учетом отсутствия (или минимума) спектральных наложений, максимального отношения сигнал/фон, а также предела интенсивности в 1000000 имп/с, чтобы иметь линейные градуировочные графики. Информация о выбранных аналитических линиях элементов приведена в Таблице 10.

Таблица 10 – Положение аналитических линий внутреннего стандарта (Si I), определяемых элементов (λ , нм) в эмиссионных спектрах и режимы обзора плазмы

Аналитические линии внутреннего стандарта; обзор плазмы	Аналитические линии определяемых элементов
212,412; аксиальный	Co II 228,616; Cr II 205,560; Mo II 202,030; Ni II 231,604 P I 213,618; S I 182,034; Pb II 220,353; Zn II 206,200
212,412; радиальный	Al I 237,312; Ba II 455,403; Be II 313,107; Ca II 317,933; Ca II 318,128; Fe II 271,441; Fe II 275,574; La II 333,749; Mg II 279,079; Mn II 257,610; Sr II 421,552; Ti II 337,280; V II 292,402; Y II 371,030; Zr II 339,198
390,552; радиальный	Al I 394,401; Cu I 324,754; K I 766,490; Li I 670,784; Na I 589,592; Na I 818,326; Mg I 285,213

С целью расширения диапазонов применения АЭС-ИСП методик для некоторых матричных элементов использовали по 2 аналитические линии (Таблица 11).

Таблица 11 – Аналитические линии (λ , нм) и диапазоны применения для АЭС-ИСП методик анализа геологических образцов

Компонент	Аналитические линии	Диапазоны применения, %
Al_2O_3	394,401	0,02 - 16
	237,312	15 - 30
Fe_2O_3	275,574	0,01 - 12
	271,441	10 - 40
MgO	285,213	0,01 - 3
	279,079	1 - 15
CaO	317,933	0,01 - 15
	318,128	12 - 30
Na_2O	589,592	0,05 - 5
	818,326	4 - 15
P_2O_5	213,618*	0,001 – 0,075
	213,618**	0,07 - 2

Примечание: * - аксиальный обзор плазмы; ** - радиальный обзор плазмы.

В Таблице 12, в качестве примера, приведены типичные условия измерений и параметры источника ИСП на спектрометре iCAP 7400 в режиме двойного наблюдения плазмы, установленные в ходе предварительных экспериментов.

Таблица 12 – Условия измерений и параметры источника ИСП на спектрометре iCAP 7400 в режиме двойного наблюдения плазмы

Число повторных измерений	2
Продолжительность промывки системы до анализа, с	30
Время интегрирования детектора, с:	
• вакуумный УФ диапазон, 1-я щель, аксиальный обзор	20
• УФ, видимый, ближний ИК диапазоны, 2-я щель, радиальный обзор	10

Продолжение Таблицы 12

Тип распылителя	OpalMist
Скорость распылительного (транспортирующего) потока, л/мин	0,55
Скорость вспомогательного потока газа, л/мин	0,5
Скорость охлаждающего потока газа, л/мин	12
Мощность, подводимая к источнику плазмы, Вт	1150
Скорость подачи растворов в систему, мл/мин	2

Выбранные условия измерений и параметры плазменного разряда можно назвать оптимально-компромиссными, так как в методе используются как «жесткие», так и «мягкие» линии. Согласно работе [90] «жесткость» линии пропорциональна сумме потенциалов возбуждения ($V_{\text{возб}}$) и ионизации ($V_{\text{ион}}$), а также энергии диссоциации монооксида элемента ($E_{\text{дисс}}$):

$$\ll \text{жесткость} \gg \text{ линии} \approx \sum V_{\text{возб}} + V_{\text{ион}} + E_{\text{дисс}} \quad (21)$$

Для сравнительной оценки различных способов градуировки при АЭС-ИСП измерениях в идентичных условиях были построены градуировочные графики по отношениям концентраций, в абсолютных интенсивностях и с использованием внутреннего стандарта – раствора In (10 мкг/см^3). В последнем случае эмиссионные линии Si I 212,402 нм и Si I 390,552 нм (Таблица 10), были заменены на линии In II 230,606 нм и In I 325,609 нм. Полученные данные приведены в Таблице 13. Как видно из Таблицы 13, коэффициенты корреляции во всех случаях незначительно разнятся, а их численные значения (более 0,999) подтверждают высокое качество градуировки.

Таблица 13 - Коэффициенты корреляции градуировочных графиков, построенных разными способами

Компонент	Градуировочные графики		
	В абсолютных интенсивностях	С внутренним стандартом (In)	По отношениям концентраций
Al ₂ O ₃	0,9997	0,9998	0,9999
CaO	0,9997	0,9997	0,9997
Fe ₂ O ₃	0,9998	0,9998	0,9997
K ₂ O	0,9999	0,9997	0,9998
MgO	0,9996	0,9997	0,9998
MnO	0,9998	0,9999	0,9997
Na ₂ O	0,9996	0,9996	0,9999
P ₂ O ₅	0,9996	0,9994	0,9994
SiO ₂	0,9994	0,9994	-
TiO ₂	0,9994	0,9998	0,9996

Для сравнительной оценки повторяемости и внутрилабораторной прецизионности АЭС-ИСП измерений с различными способами градуировки был выполнен анализ ряда ГСО горных пород, содержащих матричные оксиды в широких диапазонах их содержаний (Таблица 14). Из данных Таблицы 14 следует, что градуировка по отношениям концентраций обеспечивает лучшую повторяемость и внутрилабораторную прецизионность АЭС-ИСП измерений по сравнению с другими вариантами градуировки. Исключением из общей тенденции улучшения метрологических характеристик оказался фосфор. Возможными причинами «аномального поведения» фосфора являются высокий потенциал возбуждения линии 213,618 нм, а также неполный разрыв связи P-O-Si из-за высокого сродства фосфора и кремния к кислороду. Применение в качестве внутреннего стандарта In в данном случае не приводит к улучшению значений показателей повторяемости и внутрилабораторной прецизионности по сравнению

с градуировкой в абсолютных интенсивностях.

Подробные расчеты метрологических показателей приведены в Приложении А диссертации.

Таблица 14 - Относительные стандартные отклонения повторяемости (σ_r , %) и внутрилабораторной прецизионности (σ_R , %) АЭС-ИСП измерений при различных способах градуировки (n=20, P=0,95)

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

На наш взгляд, следующие факторы способствуют улучшению метрологических характеристик АЭС-ИСП измерений с использованием градуировки по отношениям концентраций.

1. Исключаются погрешности, связанные с приготовлением раствора внутреннего стандарта и рабочих проб: при взвешивании, растворении образца, доведения раствора до конечного объема, дозировании аликвотной части внутреннего стандарта в анализируемый раствор.

2. Эмиссионные линии основного матричного элемента SiO_2 , выступающего в роли внутреннего стандарта, характеризуются максимально высокими значениями интенсивности и, как правило, незначительно подвержены спектральным наложениям линий других элементов.

3. Точность измерений отношений интенсивностей линий определяемого компонента и внутреннего стандарта, по определению, выше измерений их абсолютных значений интенсивностей.

5.3 Результаты определений

В найденных оптимальных условиях проведена оценка правильности АЭС-ИСП методики анализа силикатных горных пород по стандартным образцам СТ-2А, СГ-3 (Таблица 15) и сравнением результатов с аттестованной методикой НСАМ № 487-ХС (Таблица 16). Из данных таблиц следует хорошее совпадение с аттестованными характеристиками (Таблица 15) и отсутствие статистически значимых расхождений между полученными данными (Таблица 16).

Таблица 15 - Результаты определения оксидов матричных элементов в ГСО горных пород; С - массовая доля, % (n=10, P=0,95)

Определяемый оксид	СТ-2А (ГСО 8671-2005)		СГ-3 (ГСО 3333-85)	
	Аттестовано, $C_{\text{атт}} \pm \delta$	Найдено, $C \pm \sigma$	Аттестовано, $C_{\text{атт}} \pm \delta$	Найдено, $C \pm \sigma$
1	2	3	4	5
Al_2O_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_2O_3	14,62±0,14	14,46±0,20	4,60±0,07	4,70±0,06
K_2O	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

Продолжение Таблицы 15

1	2	3	4	5
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

Оценку значимости расхождения результатов анализов (Таблица 16) проверяли по критерию Стьюдента. Эмпирические значения критерия Стьюдента находятся в диапазоне от 0,17 до 1,98 и не превышают справочное значение равное 2,14 [109].

Соответствующие расчеты приведены в приложении Б.

Аттестация АЭС-ИСП методики анализа силикатных горных пород. Согласно РМГ 61-2010 [109] образцы для оценивания (ОО) выбирали таким образом, чтобы компонентный состав и содержание определяемых компонентов соответствовали области применения и диапазону измерений методики анализа. В качестве ОО были использованы ГСО состава горных пород и почв: для K₂O и Na₂O - 5, для остальных компонентов - 6.

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

Название породы	SiO ₂		TiO ₂		Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		MnO		CaO		MgO		Na ₂ O		K ₂ O		P ₂ O ₅	
	отн. ед.	НСА М 487-ХС	отн. ед.	НСА М 487-ХС	отн. ед.	НСА М 487-ХС	отн. ед.	НСА М 487-ХС	отн. ед.	НСА М 487-ХС	отн. ед.	НСА М 487-ХС	отн. ед.	НСА М 487-ХС	отн. ед.	НСА М 487-ХС	отн. ед.	НСА М 487-ХС	отн. ед.	НСА М 487-ХС
граносиенит	63,88	63,90	0,59	0,55	16,25	16,28	4,80	4,55	0,095	0,083	3,57	3,77	1,52	1,49	4,06	3,85	4,06	3,88	0,20	0,19
граносиенит	59,43	59,49	0,87	0,81	16,96	16,72	6,46	6,20	0,12	0,11	4,78	4,81	1,94	1,93	4,11	3,93	3,88	3,85	0,37	0,36
граносиенит	72,15	71,71	0,28	0,26	13,98	13,34	2,53	2,42	0,066	0,056	1,53	1,55	0,46	0,43	3,40	3,22	4,34	4,17	0,069	0,066
лейко-граносиенит	75,60	75,22	0,077	0,069	13,41	13,21	1,15	1,10	0,033	0,028	1,42	1,20	0,11	0,10	4,15	3,83	2,88	2,72	0,024	0,019
габбро-долерит	47,04	46,84	1,01	0,97	15,35	15,17	14,38	13,82	0,22	0,20	10,37	10,09	6,31	6,52	1,84	1,83	0,051	0,051	0,107	0,092
габбро-долерит	49,14	48,79	1,05	0,95	16,24	15,75	13,86	13,46	0,19	0,19	8,98	9,14	6,12	6,10	2,72	2,68	0,063	0,055	0,094	0,093
габбро-долерит	50,30	49,77	0,88	0,89	11,94	12,27	12,83	12,66	0,22	0,21	10,75	10,83	9,02	9,53	1,03	1,09	0,046	0,045	0,082	0,073
туфы м/базальтов	52,50	52,05	1,10	1,05	13,11	12,47	11,96	11,39	0,20	0,18	7,76	7,25	6,73	6,58	4,29	4,13	0,55	0,55	0,100	0,085
м/базальт	50,57	50,5	1,67	1,64	13,04	12,98	15,09	14,54	0,20	0,20	6,79	6,78	6,03	6,38	3,92	3,98	0,80	0,84	0,15	0,14
граносиенит	49,33	49,81	1,44	1,48	11,49	10,95	11,75	11,39	0,22	0,22	10,75	10,59	9,87	9,95	2,04	1,92	1,07	0,99	0,13	0,14
граносиенит	50,00	49,15	1,43	1,42	9,12	9,02	8,22	8,18	0,17	0,17	13,38	13,83	12,11	12,57	1,36	1,31	1,41	1,33	0,21	0,21
гранит	65,60	65,78	0,53	0,50	16,54	16,24	5,11	4,85	0,13	0,13	2,56	2,61	1,24	1,2	4,37	4,09	2,71	2,50	0,14	0,16
гранит	65,71	65,67	0,50	0,46	16,27	15,64	4,12	3,80	0,064	0,062	2,67	2,7	0,98	0,92	4,01	3,65	4,52	4,16	0,16	0,18
сиенит	66,59	65,53	0,52	0,50	15,86	15,77	3,54	3,44	0,060	0,062	2,36	2,42	0,89	0,84	4,41	4,22	4,19	3,95	0,17	0,19
граносиенит	67,25	67,51	0,45	0,39	15,88	15,59	3,34	3,26	0,046	0,045	2,47	2,48	0,91	0,85	4,01	3,70	4,06	3,73	0,13	0,15
гранит	68,90	69,41	0,36	0,31	15,35	14,73	3,13	2,86	0,055	0,054	2,04	1,96	0,62	0,55	3,91	3,59	4,22	3,83	0,092	0,108

Были заданы диапазоны измерений массовых долей определяемых компонентов (Таблица 17).

Таблица 17 - Диапазоны измерений массовых долей определяемых компонентов

Компонент	Массовая доля, %
SiO_2	от 20,0 до 95,0
TiO_2	от 0,010 до 5,0
Al_2O_3	от 0,20 до 30,0
Fe_2O_3 общ.	от 0,5 до 40,0
MnO	от 0,010 до 2,0
MgO	от 0,10 до 40,0
CaO	от 0,10 до 30,0
Na_2O	от 0,50 до 12,0
K_2O	от 0,10 до 5,0
P_2O_5	от 0,010 до 5,0

В соответствии с данными Таблицы 17, в качестве ОО были выбраны следующие ГСО состава геологических пород и почв (Таблица 18).

Таблица 18 - ГСО состава геологических материалов и почв для аттестации
АЭС-ИСП методики анализа силикатных горных пород

Оксид	ОО	C _m	±Δ _{0m}	Оксид	ОО	C _m	±Δ _{0m}
SiO ₂	ООКО-204	25,00	0,20	TiO ₂	ДВГ	0,012	0,003
	СО-20	28,61	0,09		пегматит-2	0,10	0,01
	СТ-2А	47,99	0,19		СГ-3	0,26	0,01
	СКД-1	60,45	0,25		СО-20	0,48	0,03
	СГ-3	74,76	0,15		СКД-1	0,86	0,05
	СДПС-2	91,24	0,23		СТ-2А	1,59	0,05
CaO	СГ-3	0,32	0,03	Al ₂ O ₃	карбонатит	0,27	0,02
	ООКО-302	2,95	0,10		КДА	1,97	0,11
	СКД-1	4,84	0,20		ООКО-204	4,98	0,09
	СТ-2А	10,42	0,14		СО-20	7,43	0,09
	СО-20	14,67	0,13		СТ-2А	14,63	0,17
	ОСО 48-85	29,75	0,40		СНС-1	28,50	0,10
MgO	СГ-3	0,10	0,02	MnO	ДВТ	0,014	0,001
	СНС-1	1,01	0,02		СКД-1	0,086	0,005
	СО-20	3,31	0,07		СГ-3	0,12	0,01
	СТ-2А	7,51	0,17		СТ-2А	0,21	0,01
	КДА	27,23	0,23		СГХМ-3	0,50	0,03
	СДУ-1	41,86	0,28		СО-20	2,00	0,02
Fe ₂ O ₃	пегматит-2	0,80	0,02	P ₂ O ₅	СГ-3	0,024	0,003
	СГ-3	4,50	0,07		СО-20	0,14	0,01
	СГХМ-3	10,59	0,20		СТ-2А	0,17	0,01
	СТ-2А	14,62	0,14		СНС-1	0,51	0,01
	ОСО 48-85	22,74	0,29		СГХМ-3	1,82	0,05
	СО-20	37,13	0,18		карбонатит	3,89	0,10
Na ₂ O	СГХМ-3	0,61	0,04	K ₂ O	ОСО 48-85	0,13	0,02
	СО-20	0,84	0,03		СТ-2А	0,46	0,02
	СТ-2А	2,32	0,09		пегматит-2	1,33	0,06
	СГ-3	4,24	0,05		СКД-1	2,98	0,11
	СНС-1	12,20	0,20		СГ-3	4,64	0,06

Результаты анализа ГСО в условиях повторяемости и внутрилабораторной прецизионности. При проведении эксперимента в условиях внутрилабораторной прецизионности экспериментальные данные получали в одной лаборатории, варьируя время анализа, операторов, партии реактивов, наборы мерной посуды, средства измерений.

Оценка показателей повторяемости методики анализа. Рассчитывали среднее арифметическое $X_{m,l}$ и выборочную дисперсию $S^2_{m,l}$ результатов единичного анализа содержания компонента в m -м ОО, полученных в условиях повторяемости (параллельных определений):

$$X_{m,l} = \frac{\sum_{i=1}^N X_{m,l,i}}{N}, \quad (22)$$

$$S^2_{m,l} = \frac{\sum_{i=1}^N (X_{m,l,i} - X_{m,l})^2}{N - 1}. \quad (23)$$

Данные по расчету представлены в Приложении В. На основе полученных значений выборочных дисперсий $S^2_{m,l} \dots S^2_{m,L}$ в m -ом проверяли гипотезу о равенстве генеральных дисперсий, используя критерий Кохрена. Значение критерия Кохрена рассчитывали по формуле:

$$G_{m(max)} = \frac{(S^2_{m,l})_{max}}{\sum_{i=1}^L S^2_{m,l}}. \quad (24)$$

И сравнивали его с табличным значением [109] этого критерия $G_{табл.}$. Для числа степеней свободы $\nu = N - 1$, соответствующего числу суммируемых дисперсий, и принятой доверительной вероятности $P=0,95$.

Если $G_{m(max)} > G_{табл.}$, то соответствующее $S^2_{m,l}$ из дальнейших расчетов исключали и процедуру повторяли до следующего по значению $S^2_{m,l}$ пока $G_{m(max)}$ не станет меньше либо равно $G_{табл.}$

Неисключенные из расчетов $S^2_{m,l}$ считали однородными и по ним оценивали средние квадратические отклонения, характеризующие повторяемость результатов единичного анализа (параллельных определений):

$$S_{r,m} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L^*} S_{m,l}^2}{L^*}}, \quad (25)$$

где в числе слагаемых нет отброшенных значений и L^* - число не отброшенных дисперсий [109].

Показатели повторяемости методики анализа в виде СКО $\sigma_{r,m}$ для содержания, соответствующие содержанию компонента в m -ом ОО, устанавливали, принимая равным $S_{r,m}$. Показатели повторяемости методики анализа в виде предела повторяемости $r_{n,m}$ рассчитывали по формуле:

$$r_{n,m} = 2,77 \cdot \sigma_{r,m} \quad (26)$$

Оценка показателей внутрилабораторной прецизионности. Проводили проверку средних значений, полученных в условиях повторяемости $X_{m,l}$ на наличие выбросов по критерию Граббса. Для результатов анализа каждого ОО находили максимальное $X_{m,max}$ и минимальное $X_{m,min}$ значения. Рассчитывали — общее среднее значение результатов анализа, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности и их средние квадратические отклонения S_m по формулам:

$$X_m = \frac{\sum_{l=1}^L X_{m,l}}{L} \quad (27)$$

$$S_m = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (X_{m,l} - X_m)^2}{L - 1}} \quad (28)$$

Рассчитывали статистики Граббса $GR_{m,max}$ и $GR_{m,min}$ сравнивали их с критическим значением $GR_{табл}$ для числа степеней свободы $f=L$, соответствующего числу серий результатов анализа и принятой доверительной вероятности $P - 0,95$.

Если $GR_{m,max} > GR_{табл}$ и/или $GR_{m,min} > GR_{табл}$ то соответствующие результаты $X_{m,max}$ и/или $X_{m,min}$ из дальнейших расчетов исключают. Расчет продолжали до тех пор, пока не будут выполнены условия $GR_{m,max} \leq GR_{табл}$ и/или $GR_{m,min} \leq GR_{табл}$.

Рассчитывали выборочное СКО результатов анализа m -го ОО, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности, $S_{R,m}$ по формуле:

$$S_{R,m} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L'} (X_{m,l} - X'_m)^2}{L' - 1} + \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{N}\right) \cdot S_{r,m}^2} \quad (29)$$

Показатели внутрилабораторной прецизионности методики анализа в виде СКО $\sigma_{R,m}$ для содержания, соответствующего содержанию компонента в m -ом ОО, устанавливали, принимая равным $S_{R,m}$. Показатели внутрилабораторной прецизионности методики анализа в виде предела R_m рассчитывали по формуле:

$$R_m = 2,77 \cdot \sigma_{R,m} \quad (30)$$

Оценка показателей правильности и точности методики анализа. Рассчитывали значение смещения — θ_m как разность между средним значением результатов анализа X_m , и аттестованным значением m -го ОО:

$$\theta_m = X_m - C_m \quad (31)$$

Проверяли значимость вычисленных значений θ_m по критерию Стьюдента. Для этого рассчитывали значение t -критерия для m -го ОО - t_m :

$$t_m = \frac{|\theta_m|}{\sqrt{\frac{S_m^2}{L} + \frac{\Delta_{o,m}^2}{3}}} \quad (32)$$

Полученное значение t_m сравнивали с $t_{табл}$ при числе степеней свободы $f=L - 1$ для доверительной вероятности $P = 0,95$. Для всех выбранных ОО по всем определяемым компонентам $t_m < t_{табл}$, следовательно оценка смещения не значима на фоне случайного разброса, ее принимали равной нулю, и показатель правильности методики анализа рассчитывали по формуле:

$$\Delta_{c,m} = 1,96 \sqrt{\frac{S_m^2}{L} + \frac{\Delta_{o,m}^2}{3}} = 1,96\sigma_{c,m} \quad (33)$$

Показатели точности методики анализа при получении экспериментальных данных в условиях внутрилабораторной прецизионности для принятой вероятности $P = 0,95$ рассчитывали по формуле:

$$\Delta_m = 1,96 \sqrt{\sigma_{R,m}^2 + \sigma_{c,m}^2} = 1,96\sigma(\Delta_m) \quad (34)$$

Сравнение полученных метрологических характеристик с показателями качества аттестованной методики НСАМ №487-ХС. В Таблице 19 представлены показатели точности разработанной методики и НСАМ № 487-ХС. По всем компонентам наблюдается улучшение метрологических характеристик разработанной методики (СТП № 04-КХА), что согласуется с выводами, полученными в работе [12].

Таблица 19 – Сравнительные показатели точности АЭС-ИСП и НСАМ № 487-ХС методик анализа силикатных горных пород

Диапазон измерений массовой доли оксидов элементов, %	Показатели точности, $\pm\Delta$, %	
	СТП № 04-КХА	НСАМ № 487-ХС
1	2	3

Продолжение Таблицы 19

1	2	3
SiO ₂		
20,0 - 30,0 ВКЛ.	2,0	3,7
> 30,0 - 40,0 ВКЛ.	2,0	2,5
> 40,0 - 50,0 ВКЛ.	2,0	2,0
> 50,0 - 60,0 ВКЛ.	1,4	1,6
> 60,0 - 70,0 ВКЛ.	1,2	1,4
> 70,0 - 95,0 ВКЛ.	1,2	1,4
MgO		
0,1 - 0,2 ВКЛ.	35,0	43,0
> 0,2 - 0,5 ВКЛ.	30,0	31,0
> 0,5 - 1,0 ВКЛ.	20,0	24,0
> 1,0 - 2,0 ВКЛ.	4,5	18,0
> 2,0 - 5,0 ВКЛ.	4,5	13,0
> 5,0 - 10,0 ВКЛ.	4,5	9,0
> 10,0 - 20,0 ВКЛ.	2,0	7,0
> 20,0 - 30,0 ВКЛ.	2,0	5,0
> 30,0 - 40,0 ВКЛ.	2,0	4,0
> 40,0 - 50,0 ВКЛ.	-	3,0
CaO		
0,1 - 0,2 ВКЛ.	16,6	43,0
> 0,2 - 0,5 ВКЛ.	16,6	31,0
> 0,5 - 1,0 ВКЛ.	9,8	24,0
> 1,0 - 2,0 ВКЛ.	9,8	19,0
> 2,0 - 5,0 ВКЛ.	9,8	14,0
> 5,0 - 10,0 ВКЛ.	7,3	10,0
> 10,0 - 20,0 ВКЛ.	3,3	6,0
> 20,0 - 30,0 ВКЛ.	1,9	5,0
> 30,0 - 40,0 ВКЛ.	-	3,0
Fe ₂ O ₃		
0,5 - 1,0 ВКЛ.	10,0	26,0
> 1,0 - 2,0 ВКЛ.	10,0	20,0
> 2,0 - 5,0 ВКЛ.	10,0	14,0
> 5,0 - 10,0 ВКЛ.	4,0	8,0
> 10,0 - 20,0 ВКЛ.	4,0	4,0
> 20,0 - 30,0 ВКЛ.	3,0	3,0
> 30,0 - 40,0 ВКЛ.	-	2,0
TiO ₂		
0,01 - 0,02 ВКЛ.	38,0	55,0
> 0,02 - 0,05 ВКЛ.	38,0	43,0
> 0,05 - 0,1 ВКЛ.	30,0	33,0

Продолжение Таблицы 19

1	2	3
> 0,1 - 0,2 ВКЛ.	12,0	27,0
> 0,2 - 0,5 ВКЛ.	12,0	22,0
> 0,5 - 1,0 ВКЛ.	9,0	18,0
> 1,0 - 2,0 ВКЛ.	6,0	14,0
> 2,0 - 5,0 ВКЛ.	6,0	11,0
> 5,0 - 10,0 ВКЛ.	-	7,0
Al_2O_3		
0,2 - 0,5 ВКЛ.	13,0	35,0
> 0,5 - 1,0 ВКЛ.	13,0	27,0
> 1,0 - 2,0 ВКЛ.	7,0	22,0
> 2,0 - 5,0 ВКЛ.	7,0	17,0
> 5,0 - 10,0 ВКЛ.	3,0	13,0
> 10,0 - 20,0 ВКЛ.	3,0	7,0
> 20,0 - 30,0 ВКЛ.	2,0	5,0
> 30,0 - 40,0 ВКЛ.	-	4,0
> 40,0 - 50,0 ВКЛ.	-	3,1
> 50,0 - 60,0 ВКЛ.	-	2,7
MnO		
0,01 - 0,02 ВКЛ.	30,0	53,0
> 0,02 - 0,05 ВКЛ.	30,0	45,0
> 0,05 - 0,1 ВКЛ.	19,0	39,0
> 0,1 - 0,2 ВКЛ.	10,0	27,0
> 0,2 - 0,5 ВКЛ.	10,0	20,0
> 0,5 - 1,0 ВКЛ.	4,0	-
> 1,0 - 2,0 ВКЛ.	4,0	-
K_2O		
0,1 - 0,2 ВКЛ.	20,0	37,0
> 0,2 - 0,5 ВКЛ.	20,0	29,0
> 0,5 - 1,0 ВКЛ.	8,0	25,0
> 1,0 - 2,0 ВКЛ.	8,0	21,0
> 2,0 - 5,0 ВКЛ.	8,0	16,0
> 5,0 - 10,0 ВКЛ.	-	11,0
Na_2O		
0,5 - 1,0 ВКЛ.	13,0	-
> 1,0 - 2,0 ВКЛ.	13,0	20,0
> 2,0 - 5,0 ВКЛ.	8,4	16,0
> 5,0 - 10,0 ВКЛ.	8,4	11,0
> 10,0 - 12,0 ВКЛ.	8,4	-
P_2O_5		
0,01 - 0,02 ВКЛ.	23,0	37,0
> 0,02 - 0,05 ВКЛ.	23,0	29,0

Продолжение Таблицы 19

1	2	3
> 0,05 - 0,1 вкл.	23,0	24,0
> 0,1 - 0,2 вкл.	8,0	19,0
> 0,2 - 0,5 вкл.	8,0	15,0
> 0,5 - 1,0 вкл.	8,0	12,0
> 1,0 - 2,0 вкл.	5,0	9,0
> 2,0 - 5,0 вкл.	5,0	-

В результате проведенных испытаний АЭС-ИСП методика анализа геологических материалов с силикатной матрицей аттестована и функционирует в Аналитическом центре АО «Сибирское ПГО» Росгеологии в ранге стандарта предприятия СТП № 04-КХА.

Подробные расчёты показателей качества методики при ее аттестации приведены в Приложениях А-В диссертации.

ГЛАВА 6. АЭС-ИСП анализ материалов с карбонатной матрицей

6.1 Пробоподготовка

Пробоподготовку образцов для АЭС-ИСП измерений проводили по схемам 2, 3 с использованием автоклавов (Рисунок 7). На первой стадии навески массой 0,1 г растворяли в смеси кислот HCl (8 см^3), HNO_3 (0,3 см^3) и HF (0,3 см^3). На второй стадии использовали 4%-ный раствор H_3BO_3 (4 см^3). Операции нагревания осуществляли в системе HotBlock 200 при температуре 180 °С (I стадия - 60 мин), II стадия - 15 мин). Полученные растворы помещали в полипропиленовые пробирки емкостью 50 см^3 и доводили водой до метки. Растворы были гомогенными, что свидетельствует о полном растворении проб.

Для приготовления нулевого раствора в полипропиленовой пробирке вместимостью 50 см^3 растворяли 0,056 г карбоната кальция в смеси 3 см^3 воды и 8 см^3 HCl при комнатной температуре. По завершении растворения добавляли 0,3 см^3 HNO_3 , 0,3 см^3 HF и 4 см^3 4%-ного раствора H_3BO_3 , доводили до метки водой и перемешивали.

6.2 Градуировка и условия измерений

Градуировку спектрометров осуществляли с использованием растворов карбоната кальция, о.с.ч., а также ГСО горных пород и руд, которые в достаточно полной мере отражают диапазоны содержаний определяемых компонентов в разнообразных карбонатных материалах (Таблица 20). Были задействованы следующие ГСО: СГД-2А, СИ-1, СИ-2 и СИ-3 (ГЕОХИ СО РАН, г. Иркутск), СО-20 (ОАО «ЗСИЦ», г. Новокузнецк), ОСО 48-85 (ЗАО «Центргеоаналит», г. Караганда).

Таблица 20 - Диапазоны определения оксидов матричных элементов и серы в геологических образцах с карбонатной матрицей

Определяемый компонент	Аналитическая линия, нм	Диапазоны определения, масс. %
Al ₂ O ₃	394,401	0,5 - 16
Fe ₂ O ₃	275,574	0,5 - 12
	271,441	10 - 40
MgO	285,213	0,1 - 3
	279,079	1 - 20
CaO	184,006	20-100
	315,887	
	430,253	
Na ₂ O	589,592	0,1 - 5
	818,326	4 - 15
P ₂ O ₅	213,618*	0,001 – 0,075
	213,618**	0,07 - 2
K ₂ O	766,490	0,1 – 5
MnO	257,610	0,01 – 2
TiO ₂	337,280	0,01 – 2
SiO ₂	212,412	2– 35
S	182,034	0,05 - 2

Примечание: * аксиальный обзор плазмы; ** радиальный обзор плазмы.

На Рисунке 15, в качестве примера, приведен типичный градировочный график, построенный по отношениям концентраций, для Fe₂O₃.



Рисунок 15 – Градуировочный график по отношениям концентраций для Fe_2O_3 ($y = 0,093x + 0,004$; $R = 0,9998$)

Рассчитанное значение коэффициента корреляции составляет более 0,999, что подтверждает линейный характер градуировочной зависимости в координатах: отношение интенсивности спектральной линии железа к интенсивности линии внутреннего стандарта (кальция) - отношение концентраций определяемого (Fe_2O_3) и матричного компонента (CaO).

Предварительные эксперименты показали применимость в данном случае условий измерений и параметров источника ИСП для анализа силикатных горных пород (Таблица 12).

Эмиссионные аналитические линии определяемых элементов подбирали с учетом следующих факторов: характера возбуждения («жесткие» – атомные и ионные с длиной волны менее 270 нм; «мягкие» – атомные с длиной волны более 270 нм), значений интенсивностей и спектральных наложений. Информация о выбранных линиях приведена в Таблице 21.

Таблица 21 - Положение аналитических линий внутреннего стандарта (Ca I, II), определяемых элементов (λ , нм) в эмиссионных спектрах и режимы обзора плазмы

Аналитические линии внутреннего стандарта; обзор плазмы	Аналитические линии определяемых элементов
Ca II 184,006; аксиальный обзор плазмы.	Co II 228,616; Cr II 205,560; Mo II 202,030; Ni II 231,604; P I 213,618; S I 182,034; Pb II 220,353; Zn II 206,200.
Ca II 315,887; радиальный обзор плазмы.	Al I 237,312; Ba II 455,403; Be II 313,107; Ca II 317,933; Si I 212,412; Fe II 271,441; Fe II 275,574; La II 333,749; Mg II 279,079; Mn II 257,610; Sr II 421,552; Ti II 337,280; V II 292,402; Y II 371,030; Zr II 339,198.
Ca I 430,253; радиальный обзор плазмы.	Al I 394,401; Cu I 324,754; K I 766,490; Li I 670,784; Na I 589,592; Na I 818,326; Mg I 285,213.

6.3 Результаты определений

Правильность АЭС-ИСП методики анализа материалов с карбонатной матрицей подтверждалась анализом ГСО горных пород. В Таблице 22 приведены результаты определения оксидов матричных элементов в ГСО горных пород.

Таблица 22 - Результаты определения оксидов матричных элементов в ГСО горных пород; С - массовая доля, % (n=10, P=0,95)

Определяемый оксид	ГСО 8042-94 (кимберлит)		ГСО 4390-88 (карбонатит)	
	Аттестовано, $C_{атт} + \delta$	Найдено, $C \pm \sigma$	Аттестовано, $C_{атт} \pm \delta$	Найдено, $C \pm \sigma$
1	2	3	4	5

Продолжение Таблицы 22

1	2	3	4	5
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

Разработанная АЭС-ИСП методика анализа материалов с карбонатной матрицей была апробирована в межлабораторной аттестации СО шлака Ш17 (ЗАО «Институт стандартных образцов» (ИСО), г. Екатеринбург). Оказалось, что уравнение (12) неприменимо в части записи железа в виде оксида (III), так как в образцах такого типа содержится значительная доля железа, восстановленного до FeO и Fe. Поэтому в данном случае использовали уравнение, где все железо, независимо от формы нахождения, было записано как FeO:

$$\frac{C_{Al_2O_3}}{C_{CaO}} + \frac{C_{FeO}}{C_{CaO}} + \dots + \frac{C_{ZrO_2}}{C_{CaO}} = \frac{100\% - \text{п. п. п.}}{C_{CaO}} - 1 \quad (35)$$

С учетом сделанных преобразований были получены удовлетворительные результаты при определении ряда оксидов элементов, а также серы и фосфора (Таблица 23).

Таблица 23 - Результаты АЭС-ИСП анализа образца шлака металлургического Ш17; массовая доля, % (n=5, P=0,95)

Определяемый компонент	Опорное значение*	Расширенная неопределенность* опорного значения $U_{0,95}$	Результат определения**
1	2	3	4
Оксид кремния	18,9	0,1	18,16±0,82
Оксид хрома (III)	Не аттестовывался		1,42±0,07
Оксид кальция	35,9	0,1	35,84±0,54
Оксид магния	17,9	0,1	17,99±0,45
Оксид алюминия	7,15	0,04	7,17±0,20
Оксид марганца (II)	5,06	0,04	4,82±0,18
Железо общее	9,43	0,05	9,43±0,29
Оксид титана (IV)	1,14	0,02	1,20±0,07
Оксид ванадия (V)	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 неопределённость опорного значения (данные ЗАО «ИСО», Екатеринбург).			
**Результат определения содержаний компонентов в образце Ш17 по разработанной методике			

На Рисунке 16 приведен типичный формат представления результатов АЭС-ИСП измерений с использованием программного обеспечения iTEVA и градуировки по отношениям концентраций при анализе шлака металлургического Ш17.

Проба: СО ИСО Ш17		Время измерения: 12.04.2019 10:00:43			Тип: Проб			
Метод: Силикатный анализ Карбонаты(v9)		Режим: КОНЦ			Коэффициент Разбавления: 1.000000			
Пользователь: .		Custom ID1:			Custom ID2:			
Комментарий:					Custom ID3:			
Элем	TiO2	Al2O3-1	FeO-1	MnO	MgO-2	K2O	Na2O-1	P2O5-2
Единицы	%	%	%	%	%	%	%	%
Срд	1.197	7.166	12.128	4.821	17.992	.0708	.0492	.5916
СКО	.002	.003	.012	.078	.006	.0001	.0007	.0038
%СКО	.1912	.0456	.09617	1.625	.03518	.0853	1.512	.6427
#1	1.199	7.163	12.136	4.766	17.988	.0708	.0487	.5943
#2	1.196	7.168	12.120	4.877	17.997	.0709	.0498	.5889
Элем	S	BaO-2	BeO	CoO	Cr2O3	CuO	La2O3	Li2O
Единицы	%	%	%	%	%	%	%	%
Срд	.0801	.0651	.0007	.0015	1.424	.0067	.0007	.0064
СКО	.0019	.0001	.0000	.0000	.024	.0000	.0002	.0001
%СКО	2.425	.1950	3.161	1.069	1.702	.5581	22.64	1.256
#1	.0815	.0652	.0008	.0015	1.441	.0067	.0008	.0064
#2	.0787	.0650	.0007	.0015	1.407	.0066	.0006	.0063
Элем	MoO3	NiO	PbO	Sc2O3	SiO2	SrO-1	V2O5	Y2O3
Единицы	%	%	%	%	%	%	%	%
Срд	.0008	.0027	.0005	.0021	18.155	.0291	.3498	.0012
СКО	.0000	.0001	.0001	.0000	.031	.0001	.0012	.0000
%СКО	1.542	2.778	26.84	1.288	.16853	.1836	.3371	.4806
#1	.0008	.0027	.0006	.0021	18.176	.0291	.3507	.0012
#2	.0008	.0026	.0004	.0021	18.133	.0290	.3490	.0012
Элем	ZnO	ZrO2	_Основа					
Единицы	%	%	%					
Срд	.0034	.0195	35.835					
СКО	.0000	.0001	.012					
%СКО	1.255	.2667	.03456					
#1	.0034	.0195	35.844					
#2	.0033	.0196	35.826					
Вн. std.	Ca1840	Ca3158	Ca4302					
Единицы	Имп/с	Имп/с	Имп/с					
Срд	320040.	106700.	35605.					
СКО	5832.	177.	62.					
%СКО	1.8223	.16566	.17417					
#1	315920.	106830.	35648.					
#2	324170.	106580.	35561.					

Рисунок 16 – Фрагмент представления результатов АЭС-ИСП измерений при анализе шлака металлургического Ш17 с использованием программного обеспечения iTEVA

На основании полученных результатов, можно констатировать, что разработанная АЭС-ИСП методика анализа материалов с карбонатной матрицей обеспечивает точность определений, сопоставимую с аттестованными методиками [1-2, 5], отличается экспрессностью, меньшим расходом кислот, отсутствием необходимости использования платиновой посуды.

ГЛАВА 7. АЭС-ИСП анализ железорудного сырья

7.1 Пробоподготовка

Пробоподготовку образцов проводили согласно схеме 2 (раздел 3.1). Навеску железорудного сырья 0,25 г растворяли в смеси 8 см³ HCl, 0,5-2 см³ HF, 0,5 см³ HNO₃ в пробирках или автоклавах вместимостью 50 см³. Использовали систему HotBlock 200. Для достижения полного растворения образцы нагревали при температурах 150-180°C в течение 60 мин.

7.2 Градуировка и условия измерений

В железорудном сырье основными матричными компонентами являются оксиды железа (II, III). Градуировку спектрометров осуществляли с использованием ГСО состава железорудного сырья Р3, Р4в, Р5д, Р6, Р7а, Р20б (ЗАО «ИСО», г. Екатеринбург), а также многоэлементных аттестованных смесей (ООО НПП «Скат», г. Новосибирск).

В качестве эмиссионных аналитических линий внутреннего стандарта использовали Fe I 217,809 нм (аксиальный режим) и Fe II 271,441 нм (радиальный режим). Измерения интенсивностей линий других элементов также проводили в двух режимах: аксиальный (Co, Cr, Mo, Ni, P, Pb, S и Zn) и радиальный (Al, Ca, Cu, K, Mg, Mn, Na, Si, Ti, V). Положение аналитических линий внутреннего стандарта (Fe I, II), определяемых элементов в эмиссионных спектрах, а также режимы обзора плазмы приведены в Таблице 24.

Таблица 24 - Положение аналитических линий внутреннего стандарта (Fe I, II), определяемых элементов (λ , нм) в эмиссионных спектрах и режимы обзора плазмы

Аналитические линии внутреннего стандарта; обзор плазмы	Аналитические линии определяемых элементов
Fe I 217,809; аксиальный	Co II 228,616; Cr II 205,560; Mo II 202,030; Ni II 231,604; P I 178,284; S I 182,034; Pb II 220,353; Zn II 206,200.
Fe II 271,441; радиальный	Al I 396,152; Ca II 317,933; Cu I 327,396; K I 766,490; Mg II 279,079; Mn II 293,306; Na I 589,592; Si I 212,412; Ti II 337,280; V II 292,402.

7.3 Результаты определений

В найденных сочетаниях вариантов градуировки и пробоподготовки (Таблица 9) правильность АЭС-ИСП методики анализа железорудного сырья тестировали с использованием стандартного образца железной руды СО-20 (ГСО 8515-2004, Таблица 25) и аттестованной методики ГОСТ 23581 (Таблица 26).

Как видно из Таблицы 25, наблюдается удовлетворительное совпадение найденных и аттестованных значений содержаний аналитов.

Таблица 25 - Результаты анализа ГСО руды железной СО-20; С - массовая доля, % (n=10, P=0,95)

Определяемый компонент	Содержание, массовая доля, %	
	Аттестовано $C_{\text{атт}} \pm \delta$	Найдено, $C \pm \sigma$
1	2	3
Fe ₂ O ₃	-	24,44 $\pm$ 0,15

Продолжение Таблицы 25

1	2	3
Fe	25,97±0,12	26,02±0,16
Al ₂ O ₃	7,43±0,09	7,44±0,18
CaO	14,67±0,13	14,51±0,21
Cu	0,034±0,001	0,036±0,003
K ₂ O	0,61±0,02	0,58±0,03
MgO	3,31±0,07	3,20±0,14
MnO	2,00±0,02	2,02±0,08
Na ₂ O	0,84±0,03	0,84±0,07
P ₂ O ₅	0,143±0,007	0,132±0,012
SiO ₂	28,61±0,09	29,03±0,50
TiO ₂	0,483±0,026	0,457±0,056
Zn	0,046±0,002	0,043±0,005

Таблица 26 - Сравнительные результаты АЭС-ИСП и ГОСТ 23581 анализов железорудного сырья; массовая доля, %) (n=5, P=0,95)

Определяемый компонент	Концентрат		Окатыш	
	Разработанная методика	ГОСТ 23581	Разработанная методика	ГОСТ 23581
Fe ₂ O ₃	65,01±0,25	64,87±0,33	90,49±0,40	90,69±0,40
Fe	67,23±0,25	67,29±0,30	64,14±0,25	64,34±0,30
Al ₂ O ₃	0,074±0,002	<0,10	0,42±0,01	0,41±0,04
CaO	0,20±0,01	0,17±0,02	0,25±0,01	0,18±0,02
Cu	<0,0005	<0,005	0,0010±0,0001	<0,005
MnO	0,036±0,001	0,031±0,007	0,038±0,001	0,030±0,007
P ₂ O ₅	0,008±0,002	0,011±0,003	0,012±0,002	0,011±0,003
SiO ₂	5,87±0,21	5,82±0,16	6,84±0,21	6,65±0,16
TiO ₂	0,0062±0,0002	<0,010	0,035±0,001	0,035±0,011
V ₂ O ₅	0,0010±0,0001	<0,020	0,0018±0,0003	<0,020
Zn	<0,0005	<0,005	0,0010±0,002	<0,005

Очевидный прогресс в повышении точности АЭС-ИСП определений с

использованием градуировки по отношениям концентраций демонстрируют данные Таблицы 26. При анализе концентратов и окатышей железо определяется с сопоставимой, а все остальные компоненты, как правило, с превосходящей ГОСТ 23581 точностью. Кроме того, время анализа значительно уменьшается за счет одновременного определения компонентов анализируемых объектов.

ГЛАВА 8. АЭС-ИСП анализ технических материалов

Объектами исследования данного раздела работы были труднорастворимые концентраты на геологической основе: ильменитовые, цирконовые, а также огнеупоры хромитопериклазового типа, которые, с одной стороны, весьма востребованы во многих отраслях промышленности и с другой - весьма проблемные для аналитической практики. В качестве модельных систем выбраны соответствующие стандартные образцы ильменитового (ГСО 8850-2006), цирконового (ГСО 4087-87) концентратов, огнеупора хромитопериклазового типа ХПЗ (ГСО 4117-87).

8.1 Пробоподготовка

Для разложения исследуемых стандартных образцов использовали разработанный нами способ сплавления с гидроксидом лития в серебряных тиглях (Схема 4, Рисунок 7), описанный в Разделе 3.2. В качестве плавня выбран гидроксид лития (ПАО «ХМЗ», г. Красноярск). Процедуры пробоподготовки образцов проводили с использованием систем HotBox 300 (ООО «Сибирские Аналитические Системы», г. Красноярск) для работы с пробирками вместимостью 110 см³, серебряных тиглей № 102-7 (ГОСТ 6563), муфельных печей с максимальной температурой нагрева не менее 900 °С.

Процедура пробоподготовки цирконового концентрата включала следующие стадии:

- взятие навесок гидроксида лития (1 г) и цирконового концентрата (0,1 г);
- сплавление смеси в серебряном тигле при температуре 720 °С в течение 20 мин;
- перенос плавня после его охлаждения в полипропиленовую пробирку вместимостью 110 см³;

- растворение плавня в смеси 70 см³ HCl (1:5) и 0,25 см³ HF в системе HotBox 300 при температуре 100 °С в течение 30-60 мин;
- перенос полученного раствора в другую пробирку или пластиковую мерную колбу вместимостью 100 см³ и доведение объема раствора до метки HCl (1:5).

Стадии пробоподготовки других технических материалов (ильменитовые концентраты и огнеупоры с высоким содержанием хрома) повторяли в той же последовательности. Однако, сплавление проб с гидроксидом лития выполняли при температуре 820 °С, а при растворении плавня использовали смесь 70 см³ HCl (1:5) и 0,1 см³ HF. Необходимость увеличения температуры сплавления была обусловлена присутствием в образцах хромита, который не полностью переходит в раствор, если сплавление проводить при меньших температурах.

8.2 Градуировка и условия измерений

Для градуировки спектрометров использовали растворы циркония, титана, магния, других металлов (чистота $\geq 99,95\%$), а также многоэлементные аттестованные смеси: МЭС-1 (СОП 15608-2014), МЭС-2 (СОП 15615-2014), МЭС-3 (СОП 15616-2014), МЭС-4 (СОП 15617-2014) производства ООО НПП «Скат» (г. Новосибирск). Рабочие растворы серы получали разбавлением фиксаля серной кислоты.

Базовые уравнения (18-20) для построения соответствующих градуировочных зависимостей (Глава 4) были преобразованы следующим образом:

Для цирконовых концентратов:

$$1 + \frac{C_{SiO_2}}{C_{ZrO_2}} + \frac{C_{HfO_2}}{C_{ZrO_2}} + \dots + \frac{C_{TiO_2}}{C_{ZrO_2}} = \frac{100\%}{C_{ZrO_2}}; \quad (36)$$

для ильменитовых концентратов:

$$1 + \frac{C_{Al_2O_3}}{C_{TiO_2}} + \frac{C_{CaO}}{C_{TiO_2}} + \dots + \frac{C_{ZrO_2}}{C_{TiO_2}} = \frac{100\%}{C_{TiO_2}}; \quad (37)$$

для огнеупоров и геологических материалов с большим содержанием Mg:

$$1 + \frac{C_{Al_2O_3}}{C_{MgO}} + \frac{C_{CaO}}{C_{MgO}} + \dots + \frac{C_{ZrO_2}}{C_{MgO}} = \frac{100\%}{C_{MgO}}. \quad (38)$$

В преобразованных уравнениях элементы представлены в виде их оксидов: Al_2O_3 , CaO , ..., TiO_2 , ZrO_2 . В уравнении (37) железо представлено в виде оксида железа (II, III) Fe_3O_4 .

В ходе предварительных экспериментов найдены оптимальные условия измерений и параметры источника ИСП для спектрометров iCAP 7400 Duo и iCAP PRO XP Duo (Таблица 27).

Таблица 27 – Условия АЭС-ИСП измерений на спектрометрах iCAP 7400 Duo и iCAP PRO XP Duo

Число повторных измерений	2
Временной режим интегрирования детектора, с	10
Тип распылителя	OpalMist
Скорость распылительного потока, л/мин	0,60
Скорость вспомогательного потока газа, л/мин	0,5
Скорость охлаждающего потока, л/мин	12
Мощность, подводимая к источнику плазмы, Вт	1000

Положение аналитических линий внутренних стандартов, определяемых элементов (λ , нм) в эмиссионных спектрах и режимы обзора плазмы указаны в Таблице 28.

Таблица 28 - Положение аналитических линий внутренних стандартов и определяемых элементов (λ , нм) в эмиссионных спектрах и режимы обзора плазмы

Объект анализа	Аналитические линии внутреннего стандарта; обзор плазмы	Аналитические линии определяемых элементов
1	2	3
Цирконовые концентраты	Zr II 256,887 нм, аксиальный	Al I 394,401; Ce II 413,765; Cr II 205,560; Fe II 240,488; La II 333,749; Mg II 279,553; Mn II 257,610; Nb II 309,418; P I 178,284; Th II 401,913; Y II 371,030
Ильменитовые концентраты	Ti II 284,191 нм, аксиальный	Ca II 317,933; Ce II 413,765; Cu I 217,894; K I 769,896; La II 333,749; Mn II 257,610; Mo II 202,030; Na I 589,592; Nb II 309,418; P I 178,284; S I 180,731; Th II 401,913; V II 292,464; Y II 371,030; Zr II 343,823
Огнеупоры с высоким содержанием Mg и Cr	Mg II 202,582 нм, аксиальный Mg II 279,079 нм, радиальный	P I 178,284; S I 180,731; Al I 394,401; Ca II 317,933; Cr II 267,716; Fe II 275,574; Mn II 257,610; Si I 288,158; Ti II 337,280

8.3 Результаты определений

В Таблицах 29 - 31 приведены сравнительные результаты АЭС-ИСП определений с градуировкой по отношениям концентраций и аттестованных содержаний компонентов в образцах цирконового (ГСО 4087-87), ильменитового (ГСО 8850-2006) концентратов, огнеупора хромитопериклазового типа ХПЗ (ГСО 4117-87).

Таблица 29 – Сравнительные результаты АЭС-ИСП определений и аттестованных содержаний компонентов в образцах цирконового концентрата (ГСО 4087-87), С - массовая доля, % (n=5, P=0,95)

Определяемый компонент	Массовая доля, %	
	Аттестованное значение, $C_{\text{атт}} \pm \Delta$	Найденное содержание, $C \pm \sigma$
ZrO ₂	65,9 ± 0,2	65,10 ± 0,30
SiO ₂	32,3 ± 0,1	32,15 ± 0,20
Al ₂ O ₃	1,16 ± 0,02	1,14 ± 0,03
CeO ₂	-	0,020 ± 0,003
Fe ₂ O ₃	0,081 ± 0,004	0,079 ± 0,003
HfO ₂	-	1,09 ± 0,03
La ₂ O ₃	-	0,0055 ± 0,0010
MnO	-	0,0015 ± 0,0005
P ₂ O ₅	0,110 ± 0,003	0,108 ± 0,008
ThO ₂	-	0,014 ± 0,003
TiO ₂	0,163 ± 0,007	0,158 ± 0,010
Y ₂ O ₃	-	0,103 ± 0,008

Отмечается хорошее совпадение найденных содержаний с их аттестованными значениями. В то же время в цирконовом образце обнаружены ранее неаттестованные оксиды церия, гафния, лантана, марганца, тория, иттрия (Таблица 29). Более того, есть основания полагать, что аттестованное значение массовой доли оксида циркония ($65,9 \pm 0,2$ %) в действительности представляет собой суммарное содержание массовых долей оксидов циркония и гафния, найденное в соответствии с ГОСТ 13997.4-84 [110].

В ильменитовом образце также в значимых количествах присутствуют ранее не аттестованные оксиды церия, магния, марганца, ниобия ванадия, циркония и других компонентов (Таблица 30), а в образце огнеупора - оксиды марганца, фосфора, серы и титана (Таблица 31).

Таблица 30 - Сравнительные результаты АЭС-ИСП определений и аттестованных содержаний компонентов в образцах ильменитового концентрата (ГСО 8850-2006), С - массовая доля, % (n=5, P=0,95)

Определяемый компонент	Массовая доля, %	
	Аттестованное значение, $C_{\text{атт}} \pm \Delta$	Найденное содержание, $C \pm \sigma$
1	2	3
TiO ₂	56,5 ± 0,1	56,40 ± 0,30
Al ₂ O ₃	1,99 ± 0,05	2,04 ± 0,07
CaO	-	0,125 ± 0,012
CeO ₂	-	0,132 ± 0,008
Cr ₂ O ₃	2,59 ± 0,08	2,59 ± 0,07
Fe	24,4 ± 0,1	24,40 ± 0,25
La ₂ O ₃	-	0,065 ± 0,005
MgO	-	0,80 ± 0,04
MnO	-	1,25 ± 0,07
Nb ₂ O ₅	-	0,082 ± 0,008
P ₂ O ₅	0,25 ± 0,01	0,26 ± 0,02
SO ₃	-	0,48 ± 0,04
SiO ₂	1,24 ± 0,05	1,14 ± 0,11
ThO ₂	-	0,025 ± 0,003
V ₂ O ₅	-	0,215 ± 0,010
Y ₂ O ₃	-	0,043 ± 0,004
ZrO ₂	-	0,67 ± 0,03

Таблица 31 - Сравнительные результаты АЭС-ИСП определений и аттестованных содержаний компонентов в образцах огнеупора хромитопериклазового типа ХПЗ (ГСО 4117-87), С - массовая доля, % (n=5, P=0,95)

Определяемый компонент	Массовая доля, %	
	Аттестованное значение, $C_{\text{атт}} \pm \Delta$	Найденное содержание, $C \pm \sigma$
Cr ₂ O ₃	22,6 ± 0,1	22,59 ± 0,11
Al ₂ O ₃	4,28 ± 0,04	4,25 ± 0,06
CaO	1,15 ± 0,02	1,14 ± 0,05
Fe ₂ O ₃	8,47 ± 0,04	8,44 ± 0,05
MgO	54,8 ± 0,2	54,50 ± 0,30
MnO	-	0,132 ± 0,004
P ₂ O ₅	-	0,057 ± 0,012
SO ₃	-	0,24 ± 0,04
SiO ₂	8,64 ± 0,05	8,51 ± 0,09
TiO ₂	-	0,076 ± 0,009

Таким образом, разработанная АЭС-ИСП процедура позволяет получать дополнительную информацию о компонентном составе стандартных образцов и в определенной степени уточнить их аттестованные характеристики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основным замыслом данного исследования явилось расширение аналитических возможностей АЭС-ИСП применительно к анализу горных пород, минерального сырья, технических материалов в масштабе полного силикатного анализа. В первую очередь, это касалось решение проблемы повышения точности АЭС-ИСП измерений, которая, на наш взгляд, была обусловлена недостаточно эффективными способами пробоподготовки и градуировки. Для ее решения был предложен новый подход, заключающийся в оптимальном сочетании направленных способов пробоподготовки исследуемых объектов и градуировку по отношениям концентраций.

Типичные недостатки весьма внушительного перечня процедур пробоподготовки в стандартизованных методиках силикатного анализа, включающих определение оксида кремния, связаны с их трудоемкостью, длительностью, необходимостью использования платиновой посуды, а также привнесением в анализируемую пробу компонентов, осложняющих АЭС-ИСП измерения. С целью повышения эффективности и экономичности изучены и предложены два унифицированных способа пробоподготовки: кислотное растворение проб в закрытых тefлоновых пробирках и автоклавах в присутствии окислителя (силикатные горные породы, материалы с карбонатной матрицей, железорудное сырье), а также сплавление с гидроксидом лития в серебряных тиглях (концентраты и огнеупоры).

В обоих способах отпадает необходимость использования платиновой посуды, упрощаются процедуры пробоподготовки за счет замены стадии сплавления проб на кислотное растворение (Схемы 1-3, Рисунок 7), уменьшения времени выщелачивания плава (Схема 4, Рисунок 7), а также уровня спектральных наложений от компонентов плавней (Глава 3).

В главе 4 приведены выведенные базовые уравнения для построения соответствующих градуировочных зависимостей по отношениям концентраций, которые в сочетании с направленными способами пробоподготовки обеспечили

качество АЭС-ИСП измерений на уровне требований нормативных документов.

Главы 5-8 посвящены описанию успешно реализованной, на наш взгляд, цели работы: методикам АЭС-ИСП анализа ряда геологических и технических объектов с метрологическими характеристиками, не уступающими (а ряде случаев превосходящими) таковые для стандартизованных процедур. Правильность разработанных методик подтверждена анализом соответствующих ГСО состава и независимыми методами.

Особое удовлетворение вызывает фрагмент трудозатратной и кропотливой работы по метрологической аттестации АЭС-ИСП методики анализа геологических материалов с силикатной матрицей, которая в настоящее время функционирует в Аналитическом центре АО «Сибирское ПГО» Росгеологии в ранге стандарта предприятия СТП № 04-КХА.

На основании проведенных исследований аналитических возможностей АЭС-ИСП в рамках нового подхода, а также полученных результатов по апробации разработанных методик на реальных объектах можно рекомендовать данный метод для полномасштабного силикатного анализа геологических и технических материалов.

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.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АЭС-ИСП – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

ГСО – государственный стандартный образец

П.п.п. – потери при прокаливании

СТП – стандарт предприятия

ЖРС – железорудное сырье

ISO – International Organization for Standardization

PFA – perfluoralkoxy alkane

TFM – polytetrafluoroethylene modified

МНК – метод наименьших квадратов

ААА – атомно абсорбционный анализ

SSEA – solid state excitation accessory

НСАМ – научный совет по аналитическим методам исследований

СО – стандартный образец

ОО – образцы для оценивания

СКО – среднее квадратичное отклонение

$\sigma_{R,m}$ – показатель внутрилабораторной прецизионности методики анализа

R_m – предел внутрилабораторной прецизионности методики анализа

$\sigma_{r,m}$ – показатель повторяемости методики анализа

$r_{n,m}$ – предел повторяемости методики анализа

Δ_{cm} – показатель правильности методики анализа

Δ_m – показатель точности методики анализа

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джеффери, П. Химические методы анализа горных пород / П. Джеффери: пер. с англ. Н. П. Попова; под ред. Н. Н. Басаргина. - М.: Мир, 1973. - 470 с.
2. ГОСТ 32517.1-2013. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Методы определения железа общего. – М.: Стандартинформ, 2014. – 19 с.
3. Григоренко, Г.М. Анализ железорудного концентрата методом ЭСА-ИСП / Г.М. Григоренко, Я.П. Грыцкив, Л.Н., Чубов А.Я. Грыцкив // Современная электрометаллургия. - 2011. - № 3. - С. 43-45.
4. Bings, N.H. Atomic Spectroscopy: A Review / N.H. Bings, A. Bogaerts, J.A. Broeckart // Analytical Chemistry. – 2010. - Vol. 82. – № 15. – P. 4653 – 4681.
5. Химический анализ в геологии и геохимии / Под ред. Г.Н. Аношина. – Новосибирск: ГЕО, 2016. – 622 с.
6. НСАМ № 487-ХС. Определение натрия, магния, алюминия, кремния, фосфора, калия, кальция, титана, марганца и железа в горных породах, объектах окружающей среды атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой. – М.: ВИМС, 2002. – 25 с.
7. НСАМ № 138–Х. Химические методы. Методика количественного химического анализа. Ускоренные методы определения порообразующих элементов в горных породах и рудах. – М.: ВИМС, 2010. – 57 с.
8. НСАМ № 522-АЭС. Определение массовой доли оксидов натрия, магния, алюминия, кремния, фосфора, калия, кальция, титана, марганца и железа в марганцевых рудах атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой. – М.: ВИМС, 2012. – 28 с.
9. Бухбиндер, Г.Л. Анализ катодной меди на спектрометрах iCAP 6000 / Г.Л. Бухбиндер, В.А. Коротков, М.Н. Арак, Н.П. Шихарева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 71. - № 3. - С. 11 – 13.
10. Бухбиндер, Г.Л. Определение макроколичеств элементов на

спектрометрах серий iCAP 6000 и iCAP 7000 с использованием градуировки в относительных концентрациях / Г.Л. Бухбиндер // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2013. – Т. 79. - № 12. - С. 16 – 20.

11. СТ РК 2688 – 2015. Золото лигатурное. Технические условия. – Астана: РГП «Казахстанский институт стандартизации и метрологии», 2015. – 78 с.

12. Аналитический контроль благородных металлов / Под ред. Ю.А. Карпова, В.Б. Барановской, Л.П. Житенко. – М: ТЕХНОСФЕРА, 2019. – 400 с.

13. Каримова, Т.А. Анализ геологических материалов методом атомно-эмиссионной спектроскопии 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.

14. Каримова, Т.А. Силикатный анализ карбонатных пород методом атомно-эмиссионной спектроскопии 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. 15 – 21.

15. Каримова, Т.А. Анализ железорудного сырья методом атомно-эмиссионной спектроскопии 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.

16. Бухбиндер, Г.Л. Аттестация стандартных образцов методом атомно-эмиссионной спектроскопии 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. – Часть II. - С. 43 – 48.

17. Васильева, И.Е. Стандартные образцы геологических материалов и объектов окружающей среды: проблемы и решения / И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова // Журнал аналитической химии. - 2017. - Т. 72. - № 2. - С. 99-118.

18. Инструкция о государственном учете результатов работ по геологическому изучению недр и о порядке хранения и пользования отчетными

геологическими материалами. - М.: Министерство геологии СССР, ВГФ, 1977. - 64 с.

19. Горная энциклопедия в 5 т. / Под ред. Е.А. Козловский. М.: Советская энциклопедия, 1984. – 5 т.

20. ГОСТ 25100-95. Грунты. Классификация. – М.: Издательство стандартов, 1995. – 20 с.

21. Сальникова, Е.В. Анализ силикатного сырья и физико-химические процессы получения материалов на его основе: учебное пособие / Е.В. Сальникова, О.Н. Каныгина, И.Н. Анисина, Е.А. Осипов. - Оренбург: Оренбургский государственный университет, 2018. - 125 с.

22. Гиллебранд, В. Ф. Химия силикатов: Методы анализа силикатных и карбонатных пород / В. Ф. Гиллебранд. - Ленинград: Научное химико-техническое издательство, 1929. - 318 с.

23. Акулышина, Е.П. Глинистые минералы как показатели условий литогенеза / Акулышина Е.П. - Новосибирск: Наука, 1976. – 192 с.

24. Balaram, V. Data Quality in Geochemical Elemental and Isotopic Analysis / V. Balaram, S. Manavalan // Minerals. – 2022. – Vol. 12 (8). – № 999. - P. 1-18.

25. Филиппов, В.В. Преимущества и риски технологии доменной плавки с использованием пылеугольного топлива / В.В. Филиппов, В.А. Михалёв, К.В. Миронов, С.А. Загайнов, Б.С. Тлеугабулов // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. - 2017. - № 1. - С. 38-43

26. Майорова, А.В. Оценка эффективности применения внутренней стандартизации при анализе железорудного сырья и шлаков методом атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / А.В. Майорова, Н.В. Печищева, К.А. Воронцова, А.А. Щепеткин // Бутлеровские сообщения. - 2013. - Т. 35. - № 9. - С.47-54.

27. Allanore, A. Determination of total iron content in iron ore and DRI: titrimetric method versus ICP-OES analysis / A. Allanore, L. Bartlett, L. Zhang, J. Lee // EPD Congress. - 2016. - P. 125-133.

28. Аношин, Г.Н. Современный атомно-эмиссионный спектральный

анализ в геологии и геохимии: учебное пособие. / Г.Н. Аношин, С.Б. Заякина. - Новосибирск: Новосибирский государственный университет, 2011. - 200 с.

29. НСАМ № 499-ХС. Определение элементного состава горных пород, почв, грунтов и донных отложений атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой и масс-спектральным с индуктивно связанной плазмой методами. – М.: ВИМС, 2015. – 57 с

30. МА ИАЦ-70-2010 КХА. Методика определения массовых долей элементов в рудах и продуктах их переработки атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой. – Иркутск: Иргиредмет, 2016. – 26 с.

31. ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений содержания металлов в твердых объектах методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. – СПб.: ЦИКВ, 1998. – 28 с.

32. Balaram, V. Current and emerging analytical techniques for geochemical and geochronological studies / V. Balaram // Geological Journal. - 2020. – Vol. 56. - P. 1-60.

33. Симаков, В.А. Анализ хромовых руд и продуктов их переработки методом атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой / В.А. Симаков, Г.А. Васильев, Д.В. Григорьев // Разведка и охрана недр. - 2012. - № 12. - С. 36-39.

34. Карандашев, В.К. Определение редкоземельных элементов в геологических объектах методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / В.К. Карандашев, О.А. Тютюнник, И.В. Кубракова // Масс-спектрометрия. - 2011. – Т. 8. - № 4. - С. 242-258.

35. Майорова, В.А. Определение оксида кремния в рудном сырье методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / В.А. Майорова, К.А. Воронцова, Н.В. Печищева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2013. - Т. 79, № 12. - С. 9-15.

36. Jones, T. Optimization of an accurate and precise analysis procedure for metallurgical VOD slags with ICP-OES / T. Jones, P. Hermans, B. Blanpain, and P.

Wollants // Atomic Spectroscopy. - 2000. – Vol. 21. - №. 3. - P. 86-92.

37. Пантелеева, Е.Ю. Использование плазмы с индуктивной связью для анализа минерального сырья и металлургических шлаков / Е.Ю. Пантелеева, Н.И. Гулько, В.М. Лурье // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 1981. - Т. 47. - № 11. - С. 33-36.

38. Das, A.K. A review on molybdenum determination in solid geological samples / A.K. Das, R.Chakraborty, M.L. Cervera, M. de la Guardia // Talanta. -2007. - Vol. 71. - P. 987-1000.

39. Николаева, И. В. Определение основных и примесных элементов в силикатных породах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой после сплавления с LiBO_3 / И. В. Николаева, С. В. Палесский, О. С. Чирко, С. М. Черноножкин // Аналитика и контроль. - 2012. – № 2. - С. 134-142.

40. Кубракова, И.В. Микроволновая подготовка проб в геохимических и экологических исследованиях / И.В Кубракова, Е.С. Торопченова // Журнал аналитической химии. - 2013. - Т. 68. - № 16. - С. 524-534.

41. Якубенко, Е.В. Анализ кремнеземистых огнеупоров методом атомно-эмиссионной плазмой в сочетании с микроволновой пробоподготовкой / Е.В. Якубенко, О.В. Толмачева, И.И. Черникова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2017. - Т. 83. - № 4. - С. 26-30.

42. Долежал, Я. Методы разложения горных пород и минералов / Я. Долежал, П. Повондра, З. Шульцек. – М.: Мир, 1968. - 276 с.

43. Филиппова, Н.А. Анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки / Н.А. Филиппова, Э.П. Шкробот, Л.Н Васильева. – М.: Металлургия, 1980. - 224 с.

44. Vander Voet, A. H. The analysis of geological materials. V. II. A manual of methods / A. H. Vander Voet. – Toronto: Ontario, 1990. - 320 p.

45. Potts, P. J. A handbook of silicate rock analysis / P. J. Potts. - Glasgow: Blackie and Son, 1987. - 622 p.

46. Potts, P.J. Handbook of rock analysis / P. J. Potts. - Glasgow: Viridan Publishing, 2003. - 622 p.

47. Butler, O. Atomic Spectrometry Updates: A 25-year retrospective / O. Butler, H. Evans, A. Fisher // JAAS. - 2010. - Vol. 25. - P. 1546—1566.
48. ГОСТ 33206-2014. Руды медесодержащие и полиметаллические и продукты их переработки. Измерение массовой доли меди, цинка, свинца, висмута, кадмия, мышьяка, сурьмы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / М.: Стандартинформ, 2015. – 12 с.
49. СТ РК 27102015. Руда цветных металлов. Технические условия / Астана: Мемстандарт, 2015. – 124 с.
50. ГОСТ 23581.7-79. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Методы определения содержания цинка и свинца / М.: Издательство стандартов, 1979. – 20 с.
51. ISO 22036:2008. Soil, treated biowaste and sludge – Determination of elements using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) / Geneva: ISO, 2008. - 12 p.
52. Томпсон, М. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой / М. Томпсон, Д.Н. Уолш. - М.: Недра, 1988. – 288 с.
53. Остапенко, Д.С. Применение методов плазменной спектроскопии в силикатном анализе / Д.С. Остапенко // Вестник ДВО РАН. - 2016. - № 5. -С.135-144.
54. Sample preparation techniques in analytical chemistry / Ed. S. Mitra. Hoboken. - New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003. - 481 p.
55. Файнберг, С.Ю. Анализ руд цветных металлов / С.Ю. Файнберг, Н.А. Филиппова. – М.: ГНТИ, 1963. - 871 с.
56. Henrique-Pinto, R. Quantification of Metals and Semimetals in Carbon-Rich Rocks: A New Sequential Protocol Including Extraction from Humic Substances / R. Henrique-Pinto, S-J. Barnes, D. Savard, S. Mehdi // Geostandards and Geanalytical Research. - 2015. - Vol. 41. - № 1. - P. 41-62.
57. НСАМ № 61-С. Определение лития, натрия, калия, рубидия, цезия в силикатных горных породах и минералах-силикатах пламенно-

спектрофотометрическим методом. – М.: ВИМС, 2006. – 21 с.

58. Реми, Г. Курс неорганической химии. Том I / Г. Реми. - М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – 919 с.

59. Химическая Энциклопедия в 5 т. / Под ред. И.Л. Кнунянц. - М.: Советская Энциклопедия, 1990. - 2 т.

60. НСАМ № 3-Х. Определение общего содержания серы в горных породах, рудах и продуктах их переработки гравиметрическим методом. – М.: ВИМС, 2016. – 21 с.

61. НСАМ № 60-С. Спектральные методы. Стронций. Пламенное спектрофотометрическое определение стронция в горных породах и минералах. – М.: ВИМС, 1968. – 15 с.

62. Bokhari, S. Method Development and Optimisation of Sodium Peroxide Sintering for Geological Samples / S. Bokhari, Thomas C. Meisel // *Geostandards and Geanalytical Research*. - 2016. - Vol. 41. - № 2. - P. 181-185.

63. Petrova, P. Problems, possibilities and limitations of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in the determination of platinum, palladium and rhodium in samples with different matrix composition / P. Petrova, S. Velichkov, N. Velitchkova, I. Havezov, N. Daskalova // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2010. № 65. - P. 130-136.

64. Matthew, J. Decomposition of diverse solid inorganic matrices with molten ammonium bifluoride salt for constituent elemental analysis / J. Matthew, O'Hara, Cyndi M. Kellogg, Cyrena M. Parker, Samuel S. Morrison, Jordan F. Corbey, Jay W. Grate // *Chemical Geology*. – 2017. - Vol. 466. - № 1. - P. 341-351.

65. Bettinellia, M. Characterization of Environmental Samples in an Ophiolitic Area of Northern Italy Using ICP-OES, ICP-MS / M. Bettinellia M., G.M. Beoneb, C.Baffi, S.Speziaa, A.Nassisi // *Atomic Spectroscopy*. - 2003. – Vol. 24. - № 1. - P. 159-168.

66. Ostojic, G. Determination of silicon dioxide content in bauxite: Comparing the ICP-OES method with the UV-VIS method / G. Ostojic, D.X. Lazic, S. Zelikovic // *Hemijaska Industrija*. – 2022. – Vol. 76. – № 2. – P. 109-124.

67. ГОСТ Р 54237-2010. Определение химического состава золы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. - М.: Стандартинформ, 2012. – 12 с.
68. Бок, Р. Методы разложения в аналитической химии / Р. Бок. – М.: Химия, 1984. - 432 с.
69. Химический анализ горных пород и минералов / Под ред. Н.П. Попова, И.А. Столяровой. - М.: Недра, 1974. - 248 с.
70. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло. – М.: Химия, 1965. - 975 с.
71. Шелер, В.П. Анализ минералов и руд редких элементов / В.П. Шелер, А.Р. Полуэлл. – М.: Гостехиздат, 1962. - 448 с.
72. Спектроскопические методы определения следов элементов / Под ред. Дж. Вайнфорднера. - М.: Мир, 1979. – 494 с.
73. Mounteney, I. Heavy mineral analysis by ICP-AES a tool to aid sediment provenancing / I. Mounteney, A.K. Burton, A.R. Farrant // Journal of Geochemical Exploration. - 2018. - Vol. 184. - P. 1-10.
74. Mitchel, J.W. Teflon apparatus for vapor phase destruction of silicate materials / J.W. Mitchel, D.R. Nash // Anal. Chem. - 1974. Vol. 46. - № 2. - P. 326-328.
75. Сухановская, А.И. Механизм автоклавного растворения оксида и гидроксида алюминия / А.И. Сухановская, А.В. Шушнина, М.С. Чупахин // Журнал аналитической химии. - 1983. - Т. 38.- № 6.- С. 1018-1023.
76. Сухановская, А.И. Методы анализа чистых химических реактивов / А.И. Сухановская, М.С. Чупахин. - М.: Химия, 1984. – 280 с.
77. Орлова, В.А. Автоклавная пробоподготовка в химическом анализе: дис. на соискание ученой степени доктора хим. наук: 02.00.02 / Орлова Валерия Аркадьевна. - М.: 2001. - 315 с.
78. Орлова, В.А. Аналитические автоклавы. Автоклавная пробоподготовка в химическом анализе / В.А. Орлова. – М.: ЦИНАО, 2003. - 104 с.
79. Introduction to microwave sample preparation: theory and practice / Eds. H.M. Kingston, L.B. Jassie. Washington: ACS, 1988. - 247 p.

80. Пробоподготовка в микроволновых печах. Теория и практика / Под ред. Г.М. Кингстона, Л.Б. Джесси. - М.: Мир, 1991. - 333 с.
81. Helmeczi, E. A novel methodology for rapid digestion of rare earth element ores and determination by microwave plasma-atomic emission spectrometry and dynamic reaction cell-inductively coupled plasma-mass spectrometry / E. Helmeczi, Y. Wang, I. D. Brindle // *Talanta*. – 2016. – Vol. 160. P. 521-527.
82. Durand, A. Improved methodology for the microwave digestion of carbonate-rich environmental samples / A. Durand, Z. Chase, A. T. Townsend, T. Noble, K. Goemann // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2016. - Vol. 96. - № 2. - P. 119-136.
83. Bizzi, C. A. Microwave-assisted digestion methods: towards greener approaches for plasma-based analytical techniques / C.A. Bizzi, C.A., M.F. Pedrotti, J.S. Silva, J.S. Barin, J.A. Nobrega, M.M. Flores // *Anal. At. Spectrom.* – 2017. - № 32.- P. 1448-1466.
84. ГОСТ 34248-2017. Руды медные и полиметаллические. Измерение массовой доли меди и примесей методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / М.: Стандартинформ, 2017. – 13 с.
85. ГОСТ 34247-2017. Концентрат медный. Измерение массовой доли меди и примесей методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / М.: Стандартинформ, 2017. – 13 с.
86. Mermet, J. Calibration in atomic spectrometry: A tutorial review dealing with quality criteria, weighting procedures and possible curvatures / J-M. Mermet // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2010. - № 65. - P. 509-523.
87. Walsh, J. Use of multiple internal standards in high-precision, routine analysis of geological samples by inductively coupled plasma — atomic emission spectrometry / J. Walsh // *Chemical Geology*. - 1992. – Vol. 95. - № 1-2. - P. 113-121.
88. Пупышев, А.А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой и тлеющим разрядом по Гриму / А.А. Пупышев, Д.А. Данилова. - Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2002. - 202 с.
89. Nolte, J. ICP Emission Spectrometry. A Practical Guide /J. Nottle.- Berlin:

Wiley VCH Verlag GmbH, 2003. - 282 p.

90. Bowmans, P.W.J.M. Modification and optimization of a 50 MHz inductively coupled argon plasma / P.W.J.M Bowmans, M.Ch. Lux-Steiner // *Spectrochimica Acta*, part B. - 1982. - Vol. 37. - № 2. – P. 97-126.

91. ГОСТ 32517.2-2013. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Определение оксида кремния спектрофотометрическим методом. – М.: Стандартинформ, 2014. – 10 с.

92. ГОСТ 23581.17-81. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Методы определения окиси алюминия. – М.: Издательство стандартов, 1981. – 17 с.

93. ГОСТ 23581.19-91. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Методы определения фосфора. – М.: Издательство стандартов. - 1992. – 31 с.

94. Weis, U. Geostandards and Geoanalytical Research Bibliographic Review 2019. / U. Weis, B. Stoll, J. Arns, M.W. Förster, V. Kaiser, L.M. Otter, L. Reichstein, K.P. Jochum // *GeoStandard and Geoanalytical research*. – 2020. – Vol. 45. – №. 1. - P. 29-35.

95. ISO 11494:2008 (E). Jewellery — Determination of platinum in platinum jewellery alloys - Inductively coupled plasma (ICP) solution spectrometric method using yttrium as internal standard element / Geneva: ISO, 2008. – 7 p.

96. Gocmengil, G., Accurate whole-rock geochemistry analysis by combined ICP-OES and LA-ICP-MS instruments / G. Gocmengil, F. Sisman Tukel, F. Uzun // *Bulletin of the Mineral Research and Exploration*. - 2022. - Vol. 168. - P. 157-165.

97. Wang, L. Determination of 10 elements including silicon, iron and aluminium in rock, stream sediment and soil samples by ICP-AES with lithium metaborate fusion and ultrasonic extraction / L. Wang, H. Hao, G. Wang, J. Hu // *Rock and mineral analysis*. 2008. - Vol. 27. - №. 4. - P. 287-290.

98. ГОСТ 24104-2001. Весы лабораторные. Общие технические требования. – М.: Стандартинформ, 2007. – 5 с.

99. ГОСТ 6563-2016. Изделия технические из благородных металлов и

сплавов. Технические условия. - М.: Стандартиформ, 2017. – 49 с.

100. ГОСТ 19658-81. Кремний монокристаллический в слитках. Технические условия. - М.: Издательство стандартов, 2001. – 64 с.

101. ГОСТ 10297-94. Индий. Технические условия. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1994. – 26 с.

102. ГОСТ 14261-77. Кислота соляная особой чистоты. Технические условия. - М.: Издательство стандартов, 1988. – 30 с.

103. ГОСТ 11125-84. Кислота азотная особой чистоты. Технические условия. - М.: Стандартиформ, 2006. – 26 с.

104. ГОСТ 8595-83. Лития гидроокись техническая. Технические условия. - М.: Издательство стандартов, 1984. – 22 с.

105. ГОСТ 9656-75. Реактивы. Кислота борная. Технические условия. - М.: Стандартиформ, 2006. – 9 с.

106. ГОСТ 18262.3-88. Руды титаномагнетитовые, концентраты, агломераты и окатыши железованадиевые. – М.: Издательство стандартов, 1989. – 10 с.

107. ГОСТ 23581.13-79. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Методы определения потери массы при прокаливании. – М.: Издательство стандартов, 1985. – 5 с.

108. Каримова, Т.А. Анализ лития и литиевых солей методом АЭС-ИСП / Т.А. Каримова, Г.Л. Бухбиндер, С.В. Качин // XI Всероссийская Научная конференция и школа «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». – Новосибирск, 2020. - С. 166

109. РМГ 61-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – Екатеринбург: УНИИМ, 2012. – 62 с.

110. ГОСТ 13997.4-84 Материалы и изделия огнеупорные цирконийсодержащие. Методы определения двуокиси циркония. – М.:

Издательство стандартов, 2004. – 11 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Расчет среднеквадратичного отклонения повторяемости

Рассчитывали среднее арифметическое $X_{m,l}$ и выборочную дисперсию $S^2_{m,l}$ результатов единичного анализа содержания компонента в m -м ОО, полученных в условиях повторяемости (параллельных определений):

$$X_{m,l} = \frac{\sum_{i=1}^N X_{m,l,i}}{N},$$

$$S^2_{m,l} = \frac{\sum_{i=1}^N (X_{m,l,i} - X_{m,l})^2}{N - 1}.$$

Данные по расчету представлены в Таблице А.1. На основе полученных значений выборочных дисперсий $S^2_{m,1} \dots S^2_{m,L}$ в m -ом проверяли гипотезу о равенстве генеральных дисперсий, используя критерий Кохрена. Значение критерия Кохрена рассчитывали по формуле:

$$G_{m(\max)} = \frac{(S^2_{m,l})_{\max}}{\sum_{i=1}^L S^2_{m,i}}.$$

И сравнивали его с табличным значением этого критерия $G_{\text{табл}}$. Для числа степеней свободы $\nu = N - 1$, соответствующего числу суммируемых дисперсий, и принятой доверительной вероятности $P=0,95$.

Если $G_{m(\max)} > G_{\text{табл}}$, то соответствующее $S^2_{m,l}$ из дальнейших расчетов исключают и процедуру повторяют до следующего по значению $S^2_{m,l}$ пока $G_{m(\max)}$ не станет меньше либо равно $G_{\text{табл}}$, Таблица А.2.

Неисключенные из расчетов $S^2_{m,l}$ считают однородными и по ним оценивают средние квадратические отклонения, характеризующие повторяемость результатов единичного анализа (параллельных определений):

$$S_{r,m} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L^*} S_{m,l}^2}{L^*}},$$

где в числе слагаемых нет отброшенных значений и L^* - число неотброшенных дисперсий [16].

Таблица А.1 – Исходные данные

$X_{m,l}$	X_1	X_2	$X_{m,l}$	$X_{m,l}$	$S_{m,l}^2$	$S_{r,m}$
1	19,33	18,94	3	11,06	0,029	0,17
2	17,26	17,52	4	12,07	0,054	0,23
3	11,18	10,94	7	12,24	0,005	0,07
4	12,23	11,90	9	13,37	0,061	0,25
5	16,34	16,18	6	13,64	0,011	0,11
6	13,56	13,71	10	14,67	0,001	0,04
7	12,29	12,19	8	15,03	0,151	0,39
8	15,30	14,75	5	16,26	0,013	0,11
9	13,19	13,54	2	17,39	0,034	0,18
10	14,64	14,69	1	19,14	0,076	0,28

Таблица А.2- Проверка на выбросы по критерию Кохрена

Гмакс	0,347
Гтабл	0,638
наличие выбросов	нет

$$G_{m(\max)} < G_{\text{табл}}$$

Таблица А.3 – Значения относительного стандартного отклонения

Хср. по выборке	14,48
Общая дисперсия	0,044
Стандартное отклонение σ	0,21
Относительное станд. отклонение	1,44%
Допускаемое расхождение	0,58
Доверительный интервал	0,41

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Метод оценки показателей качества методики анализа с применением методики с известными (оцененными) значениями показателя точности (методики сравнения)

Рассчитывают величины

$$\theta = X_l - X_l^C, l=1, \dots, L$$

где X_l и X_l^C — результаты анализа проб, полученные по исследуемой методике и методике сравнения соответственно.

Далее рассчитывали СКО, характеризующее разброс результатов анализа, полученных по исследуемой методике и методике сравнения,

$$S^C = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (\theta_l - \theta)^2}{L-1}},$$

$$\text{где } \theta = \frac{1}{L} \sum_{l=1}^L \theta_l.$$

Проверяли значимость расхождения результатов анализа, полученных по исследуемой методике и методике сравнения, по t-критерию. Для этого рассчитывали значение t:

$$t = \frac{|\theta|}{\sqrt{\frac{S^{C2}}{L} + \frac{\Delta_m^2}{1.96^2}}},$$

где Δ_m - установленная характеристика погрешности результатов анализа, полученных при соблюдении требований и правил методики сравнения, и сравнивали полученное значение t с $t_{табл}$ при числе степеней свободы $f = L-1$ для доверительной вероятности $P = 0,95$. Если $t < t_{табл}$, то делали вывод о незначимости расхождения результатов анализа, выполняемых по обеим методикам.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Данные по расчету показателей качества

Данные по расчету показателей качества представлены в таблицах В.1 –В.10.

Таблица В.1 – расчет показателей качества для SiO₂

Результаты измерений				Общие параметры					Оценка показателей точности и прецизионности										Оценка показателей правильности									
проба, т	L	x ₁	x ₂	X _м средн	S ² _м	G _{н(мкс)}	G _{н(мкс)}	x _м	S _{г, м} (σ _{г, м})	г _м	S _м	GR _{н(мкс)}	GR _{н(мкс)}	GR _{н(мкс)}	σ _{R, м}	R _м	Δ	C _м	±Δ _{см}	t _м	t _{н(мкс)}	θ _м	±Δ _{С, т}					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24					
ООКО-204	1	24.776	24.780	24.778	7.33E-06	1.88E-01	0.389	24.9037	0.0293	0.0811	0.5144	1.474	1.957	2.709	0.5148	1.4260	1.0090	25.00	0.20	0.59	2.09	-0.0963	0.3195					
	2	25.646	25.678	25.662	5.20E-04	Не исключается		20.0000	0.12	0.33	Не исключается				2.07	5.73	4.05	25.00	0.20	Оценка смещения незначима		-0.0963	0.3195					
	3	25.688	25.634	25.661	1.48E-03																							
	4	25.480	25.400	25.440	3.22E-03																							
	5	24.650	24.680	24.665	4.40E-04																							
	6	25.413	25.418	25.415	1.34E-05																							
	7	24.479	24.483	24.481	7.16E-06																							
	8	25.338	25.370	25.354	5.07E-04																							
	9	25.380	25.326	25.353	1.45E-03																							
	10	25.174	25.095	25.135	3.14E-03																							
	11	24.355	24.384	24.369	4.29E-04																							
	12	25.108	25.113	25.110	1.31E-05																							
	13	24.185	24.189	24.187	6.99E-06																							
	14	25.034	25.065	25.050	4.95E-04																							
	15	25.076	25.022	25.049	1.41E-03																							
	16	24.872	24.794	24.833	3.07E-03																							
	17	24.062	24.091	24.077	4.19E-04																							
	18	24.807	24.812	24.809	1.28E-05																							
	19	23.895	23.899	23.897	6.82E-06																							
	20	24.734	24.765	24.749	4.83E-04																							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24					
СТ-2А	1	47.49866	47.55614	47.527	1.65E-03	5.16E-02	0.389	47.7005	0.0408	0.1130	0.4222	1.837	1.427	2.709	0.4231	1.1720	0.8293	47.99	0.19	2.00	2.09	-0.2895	0.2837					
	2	48.05417	48.11231	48.083	1.69E-03	Не исключается		20.0000	0.09	0.24	Не исключается				0.89	2.46	1.74	47.99	0.19	Оценка смещения незначима		-0.2895	0.2837					
	3	47.069	47.12643	47.098	1.62E-03																							
	4	47.99678	48.05486	48.026	1.69E-03																							
	5	47.63608	47.69372	47.665	1.66E-03																							
	6	48.44667	48.50529	48.476	1.72E-03																							
	7	47.33137	47.38864	47.360	1.64E-03																							
	8	47.36224	47.41955	47.391	1.64E-03																							
	9	47.3622	47.41955	47.391	1.64E-03																							
	10	47.2587	47.31586	47.287	1.63E-03																							
	11	47.6931	47.75082	47.722	1.67E-03																							
	12	47.5206	47.57807	47.549	1.65E-03																							
	13	47.2089	47.26601	47.237	1.63E-03																							
	14	47.19196	47.24906	47.221	1.63E-03																							
	15	48.08216	48.14034	48.111	1.69E-03																							
	16	48.06542	48.12358	48.094	1.69E-03																							
	17	48.22236	48.28071	48.252	1.70E-03																							
	18	47.23422	47.29137	47.263	1.63E-03																							
	19	48.16235	48.22063	48.191	1.70E-03																							
	20	48.03527	48.09339	48.064	1.69E-03																							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24					
СКД-1	1	60.0560	59.9659	60.011	4.06E-03	0.102817	0.602	60.1263	0.0638	0.1768	0.5079	1.660	0.996	2.290	0.5095	1.4113	0.9986	60.45	0.25	1.76	2.26	-0.3237	0.4232					
	2	59.74077	59.6512	59.696	4.02E-03	Не исключается		10.0000	0.11	0.29	Не исключается				0.85	2.35	1.66	60.45	0.25	Оценка смещения незначима		-0.3237	0.4232					
	3	59.7703	59.6806	59.725	4.02E-03																							
	4	61.01518	60.9237	60.969	4.19E-03																							
	5	60.72389	60.6328	60.678	4.15E-03																							
	6	60.72389	60.6328	60.678	4.15E-03																							
	7	59.78393	59.6943	59.739	4.02E-03																							
	8	59.665	59.5755	59.620	4.00E-03																							
	9	59.7782	59.6885	59.733	4.02E-03																							
	10	60.4575	60.3668	60.412	4.11E-03																							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24					
СГ-3	1	74.3018	74.4802	74.391	1.59E-02	0.16936	0.602	74.4774	0.0977	0.2707	0.4135	1.950	1.540	2.290	0.4135	1.1455	0.8105	74.76	0.15	2.23	2.26	-0.2826	0.3074					
	2	74.9458	75.1257	75.036	1.62E-02	Не исключается		10.0000	0.13	0.36	Не исключается				0.56	1.54	1.09	74.76	0.15	Оценка смещения незначима		-0.2826	0.3074					
	3	74.5173	74.6961	74.607	1.60E-02																							
	4	74.6878	74.8670	74.777	1.61E-02																							
	5	73.91988	73.94381	73.932	2.86E-04																							
	6	74.06694	74.17804	74.122	6.17E-03																							
	7	74.76023	74.87237	74.816	6.29E-03																							
	8	73.78524	73.89592	73.841	6.12E-03																							
9	74.3199	74.43137	74.376	6.21E-03																								
10	74.8198	74.93202	74.876	6.30E-03																								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24					
СДПС-2	1	91.0591	91.2321	91.146	1.50E-02	0.101156	0.602	91.2648	0.1225	0.3393	0.3762	1.400	2.094	2.290	0.3762	1.0422	0.7374	91.24	0.23	0.16	2.26	0.0248	0.3495					
	2	90.8066	90.9792	90.893	1.49E-02	Не исключается		10.0000	0.13	0.37	Не исключается				0.41	1.14	0.81	91.24	0.23	Оценка смещения незначима		0.0248	0.3495					
	3	91.0798	91.2528	91.166	1.50E-02																							
	4	91.2685	91.4419	91.355	1.50E-02																							
	5	91.7045	91.8787	91.792	1.52E-02																							
	6	91.4347	91.6084	91.522	1.51E-02																							
	7	91.2648	91.4382	91.352	1.50E-02																							
	8	90.3912	90.5629	90.477	1.47E-02																							
	9	91.2364	91.4097	91.323	1.50E-02																							
	10	91.5365	91.7104	91.623	1.51E-02																							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24					
СО-20	1	28.6093	28.7083	28.659	4.90E-03	0.437323	0.602	28.7690	0.0335	0.0927	0.2570	1.653	1.495	2.290	0.2570	0.7120	0.5038	28.61	0.09	2.05	2.26	0.1590	0.1891					
	2	28.6075	28.57034	28.589	6.92E-04	Не исключается		10.0000	0.12	0.32	Не исключается				0.89	2.47	1.75	28.61	0.09	Оценка смещения незначима		0.1590	0.1891					
	3	28.6153	28.57808	28.597	6.92E-04																							

Таблица В.2 – расчет показателей качества для СаО

Результаты измерений				Общие параметры					Оценка показателей точности и прецизионности									Оценка показателей правильности									
проба, т	L	x ₁	x ₂	X _н средн	S ² _н	G _{н(мкс)}	G _{н(мкс)2}	x _м	S _{r,м} (σ _{r,м})	r _м	S _м	GR _{н(мкс)}	GR _{н(мкс)2}	GR _{н(мкс)3}	σ R,м	R _м	Δ	C _м	±Δ _м	t _м	t _{н(мкс)2}	θ _м	±Δ _{C,т}				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24				
СТ-3	1	0.342	0.350	0.346	3.45E-05	1.91E-01	0.389	0.3170	0.0080	0.0222	0.0194	1.829	1.850	2.709	0.0201	0.0556	0.0527	0.32	0.03	0.17	2.09	-0.0030	0.0350				
	2	0.293	0.295	0.294	1.25E-06	Не исключается		20.0000	2.53	7.01	Не исключается	Не исключается			6.34	17.55	16.62	0.32	0.03	Оценка смещения незначима		-0.0030	11.04				
	3	0.358	0.347	0.352	5.98E-05																						
	4	0.330	0.320	0.325	4.66E-05																						
	5	0.279	0.283	0.281	7.05E-06																						
	6	0.342	0.335	0.338	1.89E-05																						
	7	0.290	0.296	0.293	1.69E-05																						
	8	0.298	0.287	0.292	5.58E-05																						
	9	0.324	0.325	0.325	4.50E-08																						
	10	0.294	0.292	0.293	1.60E-06																						
	11	0.298	0.319	0.309	2.19E-04																						
	12	0.321	0.343	0.332	2.47E-04																						
	13	0.345	0.324	0.335	2.14E-04																						
	14	0.326	0.315	0.321	5.67E-05																						
	15	0.317	0.324	0.321	2.67E-05																						
	16	0.326	0.319	0.323	2.22E-05																						
	17	0.321	0.306	0.314	1.07E-04																						
	18	0.308	0.304	0.306	6.45E-06																						
	19	0.306	0.322	0.314	1.33E-04																						
	20	0.324	0.329	0.327	1.49E-05																						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24				
СТ-2A	1	10.42603	10.38224	10.404	9.59E-04	5.55E-02	0.389	10.4324	0.0301	0.0833	0.1499	1.469	1.986	2.709	0.1513	0.4190	0.3425	10.42	0.14	0.14	2.09	0.0124	0.1715				
	2	10.40229	10.3586	10.380	9.54E-04	Не исключается		20.0000	0.29	0.80	Не исключается	Не исключается			1.45	4.02	3.28	10.42	0.14	Оценка смещения незначима		0.0124	0.1715				
	3	10.237	10.19383	10.215	9.24E-04																						
	4	10.55548	10.51115	10.533	9.83E-04																						
	5	10.67498	10.63014	10.653	1.01E-03																						
	6	10.47582	10.43182	10.454	9.68E-04																						
	7	10.32645	10.28307	10.305	9.41E-04																						
	8	10.5147	10.47054	10.493	9.75E-04																						
	9	10.4957	10.53767	10.517	8.79E-04																						
	10	10.5754	10.61765	10.597	8.93E-04																						
	11	10.4659	10.50768	10.487	8.74E-04																						
	12	10.4858	10.52767	10.507	8.78E-04																						
	13	10.5156	10.55767	10.537	8.83E-04																						
	14	10.59531	10.63765	10.616	8.96E-04																						
	15	10.52561	10.56766	10.547	8.84E-04																						
	16	10.2148	10.25562	10.235	8.33E-04																						
	17	10.2934	10.33453	10.314	8.46E-04																						
	18	10.4894	10.53131	10.510	8.78E-04																						
	19	10.1145	10.15492	10.135	8.17E-04																						
	20	10.1896	10.23032	10.210	8.29E-04																						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24				
ООКО-302	1	3.0481	3.0627	3.055	1.07E-04	0.19747	0.602	2.9472	0.0091	0.0251	0.1294	1.288	1.951	2.290	0.1295	0.3588	0.2893	2.95	0.10	0.04	2.26	-0.0028	0.1387				
	2	3.104829	3.1228	3.114	1.62E-04	Не исключается			0.31	0.85	Не исключается	Не исключается			4.40	12.18	9.82	2.95	0.10	Оценка смещения незначима		-0.0028	0.1387				
	3	3.0621	3.0768	3.069	1.08E-04																						
	4	2.84756	2.8612	2.854	9.34E-05																						
	5	2.89547	2.9094	2.902	9.66E-05																						
	6	3.0369	3.0515	3.044	1.06E-04																						
	7	2.98745	2.9785	2.983	4.02E-05																						
	8	2.9085	2.8998	2.904	3.81E-05																						
	9	2.8547	2.8461	2.850	3.67E-05																						
	10	2.6987	2.6906	2.695	3.28E-05																						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24				
СКД-1	1	4.9755	4.9476	4.962	3.88E-04	0.150383	0.602	4.9367	0.0161	0.0445	0.1379	1.472	1.797	2.290	0.1379	0.3821	0.3628	4.84	0.20	0.81	2.26	0.0967	0.2419				
	2	4.9736	4.9458	4.960	3.88E-04	Не исключается			0.33	0.90	Не исключается	Не исключается			2.79	7.74	7.35	4.84	0.20	Оценка смещения незначима		0.0967	0.2419				
	3	4.8466	4.8194	4.833	3.68E-04																						
	4	4.89885	4.8714	4.885	3.76E-04																						
	5	4.985451	5.0044	4.995	1.79E-04																						
	6	4.785451	4.8036	4.795	1.65E-04																						
	7	5.080536	5.0998	5.090	1.86E-04																						
	8	5.130113	5.1496	5.140	1.90E-04																						
	9	5.0101	5.0291	5.020	1.81E-04																						
	10	4.6800	4.6978	4.689	1.58E-04																						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24				
СО-20	1	14.4690	14.3618	14.415	5.75E-03	0.247088	0.602	14.5361	0.0520	0.1440	0.1189	1.154	1.794	2.290	0.1189	0.3295	0.2853	14.67	0.13	1.68	2.26	-0.1339	0.1645				
	2	14.4203	14.3910	14.406	4.28E-04	Не исключается			0.36	0.99	Не исключается	Не исключается			0.82	2.27	1.96	14.67	0.13	Оценка смещения незначима		-0.1339	0.1645				
	3	14.6875	14.5860	14.637	5.15E-03																						
	4	14.7113	14.5958	14.654	6.68E-03																						
	5	14.3715	14.2740	14.323	4.75E-03																						
	6	14.7023	14.6445	14.673	1.67E-03																						
	7	14.5321	14.5763	14.554	9.75E-04																						
	8	14.5567	14.5178	14.537	7.59E-04																						
	9	14.5275	14.5568	14.542	4.28E-04																						
	10	14.6055	14.6348	14.620	4.28E-04																						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24				
ОСО 48-85	1	30.0800	29.9476	30.014	8.76E-03	0.173728	0.602	29.8550	0.0937	0.2597	0.1769	1.371	1.525	2.290	0.1769	0.4901	0.5807	29.75	0.40	0.45	2.26	0.1050	0.4657				
	2	30.0014	29.8694	29.935	8.71E-03	Не исключается			0.31	0.87	Не исключается	Не исключается			0.59	1.64	1.94	29.75	0.40	Оценка смещения незначима		0.1050	0.4657				
	3	29.6648	29.736	29.700	2.53E-03																						
	4	29.7136	29.78491	29.749	2.54E-03																						
	5	30.0614	30.13355	30.097	2.60E-03																						
	6	29.7413	29.81268	29.777	2.55E-03																						
	7	29.7681	29.59545	29.682	1.49E-02																						
	8	30.1267	29.95197	30.039	1.53E-02																						
	9	30.0574	29.88307	29.970	1.52E-02																						
	10	29.6212	29.49911	29.585	1.48E-02																						

Таблица В.3 – расчет показателей качества для MgO

Результаты измерений				Общие параметры					Оценка показателей точности и прецизионности										Оценка показателей правильности					
проба, т	L	x ₁	x ₂	X _м средн	S ² _м	G _м (max)	G _м (min)	x _м	S _{r,m} (σ _{r,m})	r _м	S _м	GR _{оправд}	GR _{определ}	GR _{удовл}	σ R _м	R _м	Δ	C _м	±Δ _{см}	t _м	t _м (min)	θ _м	±Δ _{C, т}	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
СТ-3	1	0.091	0.092	0.091	1.48E-06	8.53E-02	0.389	0.0887	0.0011	0.0031	0.0107	1.857	1.061	2.709	0.0107	0.0298	0.0313	0.10	0.02	0.96	2.09	-0.0113	0.0231	
	2	0.077	0.078	0.077	1.06E-06	Не исключается		20.0000	1.25	3.46	Не исключается			12.12	33.57	35.26			Оценка смещения незначима			26.06		
	3	0.087	0.089	0.088	1.37E-06																			
	4	0.087	0.089	0.088	1.37E-06																			
	5	0.083	0.084	0.083	1.23E-06																			
	6	0.080	0.082	0.081	1.16E-06																			
	7	0.083	0.082	0.083	1.39E-06																			
	8	0.081	0.080	0.080	1.32E-06																			
	9	0.083	0.081	0.082	1.38E-06																			
	10	0.081	0.079	0.080	1.31E-06																			
	11	0.081	0.079	0.080	1.31E-06																			
	12	0.102	0.100	0.101	2.10E-06																			
	13	0.104	0.105	0.105	1.21E-06																			
	14	0.108	0.109	0.109	1.31E-06																			
	15	0.083	0.084	0.083	7.69E-07																			
	16	0.080	0.081	0.081	7.21E-07																			
	17	0.083	0.085	0.084	7.82E-07																			
	18	0.081	0.082	0.082	7.43E-07																			
	19	0.106	0.107	0.107	1.26E-06																			
	20	0.107	0.109	0.108	1.29E-06																			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
CO-20	1	3.2526	3.291631	3.272	7.62E-04	9.89E-02	0.389	3.2960	0.0247	0.0685	0.1123	2.166	1.247	2.709	0.1135	0.3144	0.2412	3.31	0.07	0.30	2.09	-0.0140	0.0933	
	2	3.23895	3.277817	3.258	7.55E-04	Не исключается		20.0000	0.75	2.08	Не исключается			3.44	9.54	7.32			Оценка смещения незначима			2.83		
	3	3.291	3.330113	3.310	7.80E-04																			
	4	3.3645	3.344313	3.354	2.04E-04																			
	5	3.4215	3.400971	3.411	2.11E-04																			
	6	3.3487	3.328608	3.339	2.02E-04																			
	7	3.169725	3.150707	3.160	1.81E-04																			
	8	3.212625	3.193349	3.203	1.86E-04																			
	9	3.1473	3.191362	3.169	9.71E-04																			
	10	3.1522	3.196305	3.174	9.74E-04																			
	11	3.1610	3.205203	3.183	9.79E-04																			
	12	3.5145	3.563703	3.539	1.21E-03																			
	13	3.4795	3.528213	3.504	1.19E-03																			
	14	3.3015	3.347721	3.325	1.07E-03																			
	15	3.218475	3.263534	3.241	1.02E-03																			
	16	3.2097	3.254636	3.232	1.01E-03																			
	17	3.163875	3.148056	3.156	1.25E-04																			
	18	3.4215	3.404393	3.413	1.46E-04																			
	19	3.3698	3.352951	3.361	1.42E-04																			
	20	3.3214	3.304793	3.313	1.38E-04																			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
СНС-1	1	0.9911	1.0062	0.999	1.14E-04	0.310695	0.602	1.0141	0.0084	0.0232	0.0188	1.579	0.974	2.290	0.0196	0.0542	0.0461	1.01	0.02	0.33	2.26	0.0041	0.0255	
	2	1.038075	1.0362	1.037	1.85E-06	Не исключается		20.0000	0.83	2.29	Не исключается			1.93	5.35	4.54			Оценка смещения незначима			2.51		
	3	0.9853	1.0062	0.996	2.18E-04																			
	4	1.004565	1.0113	1.008	2.28E-05																			
	5	0.995515	1.008112	1.002	7.93E-05																			
	6	1.042746	1.03817	1.040	1.05E-05																			
	7	0.989699	1.008112	0.999	1.70E-04																			
	8	1.009086	1.013292	1.011	8.85E-06																			
	9	0.999995	1.010078	1.005	5.08E-05																			
	10	1.047439	1.040195	1.044	2.62E-05																			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
СТ-2A	1	7.4038	7.4645	7.434	1.84E-03	0.178494	0.602	7.4372	0.0329	0.0912	0.0976	1.587	1.419	2.290	0.0976	0.2702	0.2779	7.51	0.17	0.72	2.26	-0.0728	0.2017	
	2	7.3526	7.3317	7.342	2.19E-04	Не исключается		20.0000	0.44	1.23	Не исключается			1.31	3.63	3.74			Оценка смещения незначима			2.71		
	3	7.4486	7.4884	7.469	7.93E-04																			
	4	7.469496	7.4088	7.439	1.84E-03																			
	5	7.61787	7.5661	7.592	1.34E-03																			
	6	7.278722	7.3187	7.299	7.99E-04																			
	7	7.348428	7.2897	7.319	1.72E-03																			
	8	7.529885	7.5419	7.536	7.22E-05																			
	9	7.5163	7.5398	7.528	2.76E-04																			
	10	7.3829	7.4451	7.414	1.94E-03																			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
ҚДА	1	27.4211	27.4650	27.443	9.62E-04	0.111228	0.602	27.3204	0.0298	0.0825	0.2129	2.149	1.070	2.290	0.2129	0.5897	0.5092	27.23	0.23	0.64	2.26	0.0904	0.2918	
	2	27.7555	27.7999	27.778	9.86E-04	Не исключается		20.0000	0.11	0.30	Не исключается			0.78	2.16	1.86			Оценка смещения незначима			1.07		
	3	27.2145	27.2580	27.236	9.48E-04																			
	4	27.2368	27.2804	27.259	9.50E-04																			
	5	27.3564	27.3154	27.336	8.42E-04																			
	6	27.1826	27.1418	27.162	8.31E-04																			
	7	27.2498	27.2089	27.229	8.35E-04																			
	8	27.5631	27.5218	27.542	8.55E-04																			
	9	27.1129	27.0722	27.093	8.27E-04																			
	10	27.1458	27.1051	27.125	8.29E-04																			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
СДУ-1	1	42.1418	42.0828	42.112	1.74E-03	0.116206	0.602	41.9867	0.0387	0.1072	0.1879	1.277	1.204	2.290	0.1879	0.5205	0.4996	41.86	0.28	0.76	2.26	0.1267	0.3376	
	2	41.8214	41.7629	41.792	1.71E-03	Не исключается		20.0000	0.09	0.26	Не исключается			0.45	1.24	1.19			Оценка смещения незначима			0.80		
	3	42.1587	42.0997	42.129	1.74E-03																			
	4	41.7896	41.7311	41.760	1.71E-03																			
	5	42.1563	42.0973	42.127	1.74E-03																			
	6	41.8547	41.90493	41.880	1.26E-03																			
	7	41.7895	41.83965	41.815	1.26E-03																			
	8	42.1783	42.22891	42.204	1.28E-03																			
	9	42.2012	42.25184	42.227	1.28E-03																			
	10	41.7962	41.84636	41.821	1.26E-03																			

Таблица В.4 – расчет показателей качества для Fe₂O₃

Результаты измерений				Общие параметры					Оценка показателей точности и прецизионности									Оценка показателей правильности					
проба, т	L	x ₁	x ₂	X _м средн	S ² _м	G _{м(мкс)}	G _{м(мкдс)}	x _м	S _{г,м} (σ _{г,м})	r _м	S _м	GR _{справ}	GR _{мсправ}	GR _{срав}	σ R _м	R _м	Δ	C _м	±Δ _м	t _м	t _{крит(0,5)}	Θ _м	±Δ _{г,м}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
СГ-3	1	4.706	4.758	4.732	1.37E-03	3.62E-01	0.389	4.5913	0.0585	0.1619	0.1919	1.528	1.614	2.709	0.1959	0.5426	0.3839	4.50	0.07	1.55	2.09	0.0913	0.1155
	2	4.785	4.740	4.763	1.01E-03	Не исключается		20.0000	1.27	3.53	Не исключается			4.27	11.82	8.36	Оценка смещения незначима			2.52			
	3	4.782	4.653	4.718	8.30E-03																		
	4	4.793	4.771	4.782	2.43E-04																		
	5	4.896	4.873	4.884	2.54E-04																		
	6	4.432	4.424	4.428	3.55E-05																		
	7	4.475	4.587	4.531	6.23E-03																		
	8	4.341	4.333	4.337	3.40E-05																		
	9	4.286	4.277	4.282	3.32E-05																		
	10	4.875	4.652	4.764	2.47E-02																		
	11	4.704	4.583	4.643	7.40E-03																		
	12	4.442	4.430	4.436	6.67E-05																		
	13	4.399	4.387	4.393	6.54E-05																		
	14	4.299	4.288	4.293	6.25E-05																		
	15	4.744	4.622	4.683	7.42E-03																		
	16	4.764	4.742	4.753	2.40E-04																		
	17	4.728	4.601	4.664	8.14E-03																		
	18	4.802	4.859	4.831	1.61E-03																		
	19	4.495	4.475	4.485	1.94E-04																		
	20	4.403	4.445	4.424	8.99E-04																		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
СО-20	1	37.31325	37.21997	37.267	4.35E-03	5.09E-02	0.389	37.1494	0.0658	0.1821	0.2082	1.545	1.819	2.709	0.2128	0.5895	0.4731	37.13	0.18	0.17	2.09	0.0194	0.2232
	2	37.00125	36.90875	36.955	4.28E-03	Не исключается		20.0000	0.18	0.49	Не исключается			0.57	1.59	1.27	Оценка смещения незначима			0.60			
	3	37.284	37.19079	37.237	4.34E-03																		
	4	37.31325	37.21997	37.267	4.35E-03																		
	5	37.011	36.91847	36.965	4.28E-03																		
	6	36.86475	36.77259	36.819	4.25E-03																		
	7	37.0305	36.93792	36.984	4.29E-03																		
	8	37.2645	37.17134	37.218	4.34E-03																		
	9	37.4888	37.39503	37.442	4.39E-03																		
	10	37.2548	37.16161	37.208	4.34E-03																		
	11	37.5180	37.42421	37.471	4.40E-03																		
	12	37.2647	37.17158	37.218	4.34E-03																		
	13	36.9629	36.87048	36.917	4.27E-03																		
	14	36.8168	36.72478	36.771	4.24E-03																		
	15	36.9824	36.8899	36.936	4.27E-03																		
	16	37.2161	37.12302	37.170	4.33E-03																		
	17	37.4400	37.34641	37.393	4.38E-03																		
	18	37.2063	37.1133	37.160	4.33E-03																		
	19	37.4692	37.37555	37.422	4.39E-03																		
	20	37.2163	37.12326	37.170	4.33E-03																		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
пегматит-2	1	0.7751	0.7966	0.786	2.32E-04	0.230634	0.602	0.8272	0.0218	0.0604	0.0329	1.360	1.290	2.290	0.0356	0.0987	0.0762	0.80	0.02	1.99	2.26	0.0272	0.0304
	2	0.886459	0.8574	0.872	4.22E-04	Не исключается			2.64	7.30	Не исключается			4.31	11.93	9.21	Оценка смещения незначима			3.68			
	3	0.8891	0.8478	0.868	8.54E-04																		
	4	0.8216	0.8684	0.845	1.10E-03																		
	5	0.8142	0.84712	0.831	5.42E-04																		
	6	0.8326	0.852273	0.842	1.94E-04																		
	7	0.8265	0.86456	0.846	7.24E-04																		
	8	0.79847	0.8024	0.800	7.72E-06																		
	9	0.7821	0.8124	0.797	4.59E-04																		
	10	0.7743	0.7954	0.785	2.23E-04																		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
СТ-2А	1	14.8875	14.9470	14.917	1.77E-03	0.537583	0.602	14.6699	0.0941	0.2608	0.3016	1.100	1.943	2.290	0.3016	0.8355	0.6400	14.62	0.14	0.47	2.26	0.0499	0.2451
	2	14.6052	14.6750	14.640	2.44E-03	Не исключается			0.64	1.78	Не исключается			2.06	5.70	4.36	Оценка смещения незначима			1.67			
	3	15.0167	14.9868	15.002	4.46E-04																		
	4	14.937	14.9669	14.952	4.46E-04																		
	5	14.20011	14.3028	14.251	5.27E-03																		
	6	14.04078	14.1269	14.084	3.71E-03																		
	7	14.66813	14.6032	14.636	2.11E-03																		
	8	14.76771	14.5450	14.656	2.48E-02																		
	9	14.8275	14.5188	14.673	4.76E-02																		
	10	14.8872	14.8872	14.887	0.00E+00																		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
СГХМ-3	1	10.8574	10.7984	10.828	1.74E-03	0.213595	0.602	10.5261	0.0765	0.2120	0.2089	1.549	1.304	2.290	0.2089	0.5788	0.4855	10.59	0.20	0.51	2.26	-0.0639	0.2608
	2	10.6601	10.5796	10.620	3.24E-03	Не исключается			0.73	2.01	Не исключается			1.98	5.50	4.61	Оценка смещения незначима			2.48			
	3	10.4152	10.3531	10.384	1.93E-03																		
	4	10.4596	10.3014	10.381	1.25E-02																		
	5	10.30074	10.4258	10.363	7.82E-03																		
	6	10.5896	10.6825	10.636	4.32E-03																		
	7	10.82915	10.87032	10.850	8.47E-04																		
	8	10.63235	10.55209	10.592	3.22E-03																		
	9	10.1812	10.32622	10.254	1.05E-02																		
	10	10.43241	10.27462	10.354	1.24E-02																		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
ОСО 48-85	1	23.2100	23.3800	23.295	1.44E-02	0.362602	0.602	22.8814	0.0631	0.1749	0.2199	1.880	1.365	2.290	0.2199	0.6092	0.5560	22.74	0.29	0.84	2.26	0.1444	0.3512
	2	23.0600	23.0600	23.060	0.00E+00	Не исключается			0.28	0.76	Не исключается			0.96	2.66	2.43	Оценка смещения незначима			1.53			
	3	22.6852	22.7646	22.725	3.15E-03																		
	4	22.7412	22.8208	22.781	3.17E-03																		
	5	22.9685	23.0489	23.009	3.23E-03																		
	6	22.5417	22.6206	22.581	3.11E-03																		
	7	22.8637	22.9437	22.904	3.20E-03																		
	8	23.0065	23.0870	23.047	3.24E-03																		
	9	22.7014	22.7809	22.741	3.16E-03																		
	10	22.6321	22.7113	22.672	3.14E-03																		

Таблица В.5 – расчет показателей качества для TiO_2

Результаты измерений				Общие параметры					Оценка показателей точности и прецизионности									Оценка показателей правильности					
проба, т	L	x ₁	x ₂	X _н средн	S ² _н	G _{н(макс)}	G _{н(мин)}	x _м	S _{r,м} (σ _{r,м})	r _м	S _м	GR _{н(макс)}	GR _{н(мин)}	GR _{н(ср)}	σ R,м	R _м	Δ	C _м	±Δ _{ср}	t _м	t _{н(макс)}	Θ _м	±Δ _{с,т}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
СГ-3	1	0.277	0.273	0.275	6.08E-06	7.53E-02	0.389	0.2694	0.0024	0.0068	0.0125	1.825	1.649	2.709	0.0126	0.0349	0.0277	0.26	0.01	1.47	2.09	0.0094	0.0126
	2	0.273	0.269	0.271	5.90E-06	Не исключается		20.0000	0.91	2.51	Не исключается	Не исключается			4.68	12.97	10.30	Оценка смещения незначима	Оценка смещения незначима	Оценка смещения незначима	Оценка смещения незначима	Оценка смещения незначима	
	3	0.274	0.271	0.273	5.98E-06																		
	4	0.255	0.252	0.253	5.15E-06																		
	5	0.294	0.290	0.292	6.87E-06																		
	6	0.283	0.279	0.281	6.35E-06																		
	7	0.279	0.277	0.278	3.90E-06																		
	8	0.268	0.267	0.268	1.09E-06																		
	9	0.282	0.286	0.284	8.95E-06																		
	10	0.270	0.275	0.272	8.23E-06																		
	11	0.278	0.283	0.280	8.72E-06																		
	12	0.249	0.252	0.251	6.96E-06																		
	13	0.258	0.262	0.260	7.48E-06																		
	14	0.247	0.251	0.249	6.86E-06																		
	15	0.275	0.278	0.276	5.44E-06																		
	16	0.280	0.284	0.282	5.66E-06																		
	17	0.259	0.262	0.260	4.82E-06																		
	18	0.249	0.252	0.251	4.47E-06																		
	19	0.269	0.272	0.270	5.19E-06																		
	20	0.260	0.263	0.262	4.87E-06																		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
СО-20	1	0.46527	0.461	0.463	1.08E-05	8.57E-02	0.389	0.4745	0.0041	0.0113	0.0235	2.131	1.022	2.709	0.0236	0.0655	0.0558	0.48	0.03	0.53	2.09	-0.0085	0.0312
	2	0.455325	0.451	0.453	1.04E-05	Не исключается		20.0000	0.86	2.39	Не исключается	Не исключается			4.98	13.80	11.77	Оценка смещения незначима	Оценка смещения незначима	Оценка смещения незначима	Оценка смещения незначима	Оценка смещения незначима	
	3	0.460	0.455	0.457	1.06E-05																		
	4	0.45435	0.450	0.452	1.03E-05																		
	5	0.465173	0.461	0.463	1.08E-05																		
	6	0.458348	0.454	0.456	1.05E-05																		
	7	0.454058	0.450	0.452	1.03E-05																		
	8	0.500536	0.498	0.499	3.79E-06																		
	9	0.4926	0.500	0.496	2.73E-05																		
	10	0.4962	0.504	0.500	2.77E-05																		
	11	0.5047	0.512	0.509	2.87E-05																		
	12	0.4785	0.486	0.482	2.58E-05																		
	13	0.4633	0.470	0.467	2.41E-05																		
	14	0.4837	0.491	0.487	2.63E-05																		
	15	0.4550	0.460	0.458	1.49E-05																		
	16	0.4478	0.453	0.451	1.44E-05																		
	17	0.4511	0.457	0.454	1.47E-05																		
	18	0.4588	0.464	0.462	1.52E-05																		
	19	0.5214	0.528	0.525	1.96E-05																		
	20	0.5026	0.509	0.506	1.82E-05																		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
пегматит-2	1	0.0927	0.0944	0.094	1.39E-06	0.168545	0.602	0.0996	0.0010	0.0028	0.0036	1.623	1.659	2.290	0.0037	0.0102	0.0102	0.10	0.01	0.11	2.26	-0.0004	0.0072
	2	0.101369	0.1032	0.102	1.66E-06	Не исключается		20.0000	1.00	2.76	Не исключается	Не исключается			3.71	10.27	10.22	Оценка смещения незначима	Оценка смещения незначима	Оценка смещения незначима	Оценка смещения незначима	Оценка смещения незначима	
	3	0.0993	0.1011	0.100	1.60E-06																		
	4	0.100775	0.1026	0.102	1.65E-06																		
	5	0.098892	0.0999	0.099	4.79E-07																		
	6	0.098396	0.0994	0.099	4.74E-07																		
	7	0.099883	0.1009	0.100	4.89E-07																		
	8	0.093194	0.094312	0.094	6.25E-07																		
	9	0.104876	0.106135	0.106	7.92E-07																		
	10	0.099785	0.100982	0.100	7.17E-07																		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
СТ-2А	1	1.5106	1.5396	1.525	4.20E-04	0.210901	0.602	1.5955	0.0141	0.0391	0.0361	1.365	1.948	2.290	0.0361	0.1000	0.0933	1.59	0.05	0.18	2.26	0.0055	0.0608
	2	1.5424	1.5634	1.553	2.20E-04	Не исключается		20.0000	0.88	2.45	Не исключается	Не исключается			2.26	6.27	5.85	Оценка смещения незначима	Оценка смещения незначима	Оценка смещения незначима	Оценка смещения незначима	Оценка смещения незначима	
	3	1.6162	1.5933	1.605	2.62E-04																		
	4	1.579339	1.5833	1.581	7.93E-06																		
	5	1.626141	1.5983	1.612	3.89E-04																		
	6	1.589297	1.6052	1.597	1.26E-04																		
	7	1.590293	1.5983	1.594	3.17E-05																		
	8	1.632074	1.6574	1.645	3.21E-04																		
	9	1.6291	1.6495	1.639	2.07E-04																		
	10	1.6042	1.6012	1.603	4.60E-06																		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
СКД-1	1	0.8507	0.8660	0.858	1.17E-04	0.173654	0.602	0.8750	0.0085	0.0236	0.0282	1.378	1.291	2.290	0.0282	0.0781	0.0810	0.86	0.05	0.51	2.26	0.0150	0.0592
	2	0.8829	0.8988	0.891	1.26E-04	Не исключается		20.0000	0.97	2.70	Не исключается	Не исключается			3.22	8.92	9.25	Оценка смещения незначима	Оценка смещения незначима	Оценка смещения незначима	Оценка смещения незначима	Оценка смещения незначима	
	3	0.9152	0.9018	0.909	9.03E-05																		
	4	0.86158	0.8771	0.869	1.20E-04																		
	5	0.834517	0.8428	0.839	3.41E-05																		
	6	0.834517	0.8428	0.839	3.41E-05																		
	7	0.909377	0.9184	0.914	4.05E-05																		
	8	0.883722	0.894326	0.889	5.62E-05																		
	9	0.889528	0.900202	0.895	5.70E-05																		
	10	0.8432	0.853318	0.848	5.12E-05																		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
ДВГ	1	0.0144	0.0146	0.014	3.34E-08	0.198807	0.602	0.0125	0.0001	0.0004	0.0016	1.670	1.420	2.290	0.0016	0.0045	0.0048	0.012	0.003	0.31	2.26	0.0005	0.0035
	2	0.0136	0.0139	0.014	3.01E-08	Не исключается		20.0000	1.03	2.86	Не исключается	Не исключается			13.07	36.20	38.13	Оценка смещения незначима	Оценка смещения незначима	Оценка смещения незначима	Оценка смещения незначима	Оценка смещения незначима	
	3	0.0130	0.0132	0.013	2.72E-08																		
	4	0.0123	0.0125	0.012	2.45E-08																		
	5	0.0117	0.0118	0.012	6.70E-09																		
	6	0.0111	0.0112	0.011	6.04E-09																		
	7	0.0125	0.0126	0.013	7.64E-09																		
	8	0.0152	0.015372	0.015	1.66E-08																		
	9	0.0107	0.010818	0.011	8.23E-09																		
	10	0.0102	0.010277	0.010	7.43E-09																		

Таблица В.6 – расчет показателей качества для Al_2O_3

Результаты измерений				Общие параметры					Оценка показателей точности и прецизионности									Оценка показателей правильности					
проба, т	L	x ₁	x ₂	X _м средн	S ² _м	G _{м(мкс)}	G _{м(мкс1)}	x _м	S _{с,м} (σ _{с,м})	r _м	S _м	GR _{ср(мкс)}	GR _{ср(мкс1)}	GR _{с(мкс)}	σ R _м	R _м	Δ	C _м	±Δ _м	t _м	t _{м(крит.)}	Θ _м	±Δ _{с,м}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
CT-2A	1	14.396	14.340	14.368	1.57E-03	2.00E-01	0.389	14.4924	0.0490	0.1356	0.2074	1.301	2.108	2.709	0.2100	0.5817	0.4633	14.63	0.17	Оценка смещения незначима		-0.1376	0.2128
	2	14.466	14.405	14.436	1.82E-03	Не исключается	20.0000	0.34	0.94	0.2074	Не исключается	1.45	4.01	3.20									
	3	14.608	14.747	14.678	9.60E-03																		
	4	14.559	14.608	14.583	1.24E-03																		
	5	14.320	14.369	14.344	1.24E-03																		
	6	14.359	14.459	14.409	4.96E-03																		
	7	14.738	14.787	14.762	1.20E-03																		
	8	14.656	14.585	14.621	2.55E-03																		
	9	14.630	14.559	14.594	2.54E-03																		
	10	14.580	14.509	14.544	2.53E-03																		
	11	14.530	14.459	14.494	2.51E-03																		
	12	14.090	14.021	14.055	2.36E-03																		
	13	14.240	14.170	14.205	2.41E-03																		
	14	14.320	14.250	14.285	2.44E-03																		
	15	14.150	14.081	14.115	2.38E-03																		
	16	14.757	14.705	14.731	1.33E-03																		
	17	14.690	14.638	14.664	1.32E-03																		
	18	14.659	14.607	14.633	1.32E-03																		
	19	14.715	14.663	14.689	1.33E-03																		
	20	14.662	14.611	14.637	1.32E-03																		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
CO-20	1	7.475325	7.434	7.455	8.45E-04	5.29E-02	0.389	7.4480	0.0289	0.0802	0.0923	2.445	1.812	2.709	0.0943	0.2612	0.2148	7.43	0.09	0.32	2.09	0.0180	0.1096
	2	7.399275	7.359	7.379	8.28E-04	Не исключается	20.0000	0.39	1.08	0.0923	Не исключается	1.27	3.51	2.88	Оценка смещения незначима		1.47						
	3	7.575	7.533	7.554	8.68E-04																		
	4	7.47825	7.437	7.458	8.46E-04																		
	5	7.35345	7.313	7.333	8.18E-04																		
	6	7.467525	7.426	7.447	8.43E-04																		
	7	7.475325	7.434	7.455	8.45E-04																		
	8	7.3905	7.431	7.411	8.26E-04																		
	9	7.3164	7.357	7.337	8.10E-04																		
	10	7.3915	7.432	7.412	8.26E-04																		
	11	7.5475	7.589	7.568	8.62E-04																		
	12	7.4828	7.524	7.503	8.47E-04																		
	13	7.4067	7.447	7.427	8.30E-04																		
	14	7.6525	7.695	7.674	8.86E-04																		
	15	7.4857	7.527	7.506	8.48E-04																		
	16	7.2608	7.301	7.281	7.97E-04																		
	17	7.4750	7.516	7.496	8.45E-04																		
	18	7.4828	7.524	7.503	8.47E-04																		
	19	7.3979	7.439	7.418	8.28E-04																		
	20	7.3237	7.364	7.344	8.11E-04																		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
CHC-1	1	28.8439	28.945	28.894	5.10E-03	0.108726	0.602	28.4690	0.0685	0.1896	0.2480	1.715	1.286	2.290	0.2518	0.6975	0.5291	28.50	0.10	0.39	2.26	-0.0310	0.1909
	2	28.18765	28.286	28.237	4.87E-03	Не исключается	20.0000	0.24	0.67	0.2480	Не исключается	0.88	2.45	1.86	Оценка смещения незначима		0.67						
	3	28.1298	28.228	28.179	4.85E-03																		
	4	28.1008	28.199	28.150	4.84E-03																		
	5	28.6145	28.715	28.665	5.02E-03																		
	6	28.5723	28.478	28.525	4.45E-03																		
	7	28.6397	28.545	28.592	4.47E-03																		
	8	28.741	28.646	28.694	4.50E-03																		
	9	28.3564	28.263	28.310	4.38E-03																		
	10	28.4916	28.398	28.445	4.42E-03																		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
ООКО-204	1	5.1883	5.2195	5.204	4.85E-04	0.114056	0.602	4.9929	0.0207	0.0573	0.1506	1.525	1.430	2.290	0.1506	0.4173	0.3260	4.98	0.09	0.21	2.26	0.0129	0.1382
	2	5.0378	5.0680	5.053	4.57E-04	Не исключается	20.0000	0.41	1.15	0.1506	Не исключается	3.02	8.36	6.53	Оценка смещения незначима		2.77						
	3	5.0453	5.0755	5.060	4.58E-04																		
	4	4.974109	5.0040	4.989	4.45E-04																		
	5	5.207048	5.2383	5.223	4.88E-04																		
	6	4.999575	4.9711	4.985	4.06E-04																		
	7	4.9687	4.9404	4.955	4.01E-04																		
	8	4.8052	4.7778	4.792	3.75E-04																		
	9	4.9054	4.8774	4.891	3.91E-04																		
	10	4.7912	4.7639	4.778	3.73E-04																		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
КДА	1	2.0216	2.0418	2.032	2.04E-04	0.10841	0.602	2.0189	0.0143	0.0396	0.0520	1.411	1.384	2.290	0.0520	0.1442	0.1641	1.97	0.11	0.76	2.26	0.0489	0.1286
	2	1.9372	1.9565	1.947	1.88E-04	Не исключается	20.0000	0.71	1.96	0.0520	Не исключается	2.58	7.14	8.13	Оценка смещения незначима		6.37						
	3	2.0416	2.0620	2.052	2.08E-04																		
	4	1.9563	1.9759	1.966	1.91E-04																		
	5	2.0618	2.0824	2.072	2.13E-04																		
	6	1.9757	1.9559	1.966	1.95E-04																		
	7	2.0822	2.0614	2.072	2.17E-04																		
	8	1.9953	1.9753	1.985	1.99E-04																		
	9	2.1028	2.0818	2.092	2.21E-04																		
	10	2.0150	1.9949	2.005	2.03E-04																		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
карбонатит	1	0.2557	0.3047	0.280	1.20E-03	0.377568	0.602	0.2746	0.0178	0.0494	0.0136	1.438	1.598	2.290	0.0136	0.0377	0.0360	0.270	0.020	0.38	2.26	0.0046	0.0242
	2	0.2814	0.3011	0.291	1.94E-04	Не исключается	20.0000	6.49	17.98	0.0136	Не исключается	4.95	13.72	13.10	Оценка смещения незначима		8.80						
	3	0.2582	0.2763	0.267	1.63E-04																		
	4	0.2842	0.3041	0.294	1.98E-04																		
	5	0.2608	0.2790	0.270	1.67E-04																		
	6	0.2870	0.2640	0.276	2.64E-04																		
	7	0.2634	0.2423	0.253	2.22E-04																		
	8	0.2898	0.2667	0.278	2.69E-04																		
	9	0.2660	0.2447	0.255	2.26E-04																		
	10	0.2927	0.2693	0.281	2.74E-04																		

Таблица В.7 – расчет показателей качества для MnO

Результаты измерений				Общие параметры					Оценка показателей точности и прецизионности									Оценка показателей правильности					
проба, т	L	x ₁	x ₂	X _н средн	S ² _н	G _{н(max)}	G _{н(media)}	x _н	S _{r,m} (σ _{r,m})	r _н	S _н	GR _{н(max)}	GR _{н(media)}	GR _{н(50%)}	σ R _н	R _н	Δ	C _н	±Δ _н	t _н	t _{н(media)}	θ _н	±Δ _{C,т}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
СТ-2A	1	0.217	0.211	0.214	2.12E-05	6.42E-02	0.389	0.2198	0.0053	0.0146	0.0084	1.544	1.936	2.709	0.0091	0.0251	0.0214	0.21	0.01	1.61	2.09	0.0098	0.0119
	2	0.211	0.205	0.208	2.00E-05	Не исключается 20.0000			2.40	6.65		Не исключается			4.13	11.43	9.73			Оценка смещения незначима			5.41
	3	0.215	0.208	0.212	2.08E-05																		
	4	0.219	0.213	0.216	2.16E-05																		
	5	0.224	0.217	0.220	2.26E-05																		
	6	0.221	0.214	0.218	2.20E-05																		
	7	0.208	0.202	0.205	1.95E-05																		
	8	0.226	0.219	0.222	2.29E-05																		
	9	0.225	0.219	0.222	2.29E-05																		
	10	0.228	0.237	0.233	3.57E-05																		
	11	0.226	0.234	0.230	3.49E-05																		
	12	0.221	0.229	0.225	3.33E-05																		
	13	0.225	0.233	0.229	3.45E-05																		
	14	0.225	0.233	0.229	3.46E-05																		
	15	0.225	0.233	0.229	3.46E-05																		
	16	0.212	0.220	0.216	3.08E-05																		
	17	0.200	0.207	0.204	2.74E-05																		
	18	0.217	0.225	0.221	3.22E-05																		
	19	0.216	0.224	0.220	3.20E-05																		
	20	0.219	0.227	0.223	3.29E-05																		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
СО-20	1	2.0514	2.094	2.073	9.28E-04	5.20E-02	0.389	2.0124	0.0299	0.0828	0.0342	1.770	1.533	2.709	0.0396	0.1098	0.0823	2.00	0.02	0.89	2.09	0.0124	0.0271
	2	2.0202	2.063	2.041	9.00E-04	Не исключается 20.0000			1.48	4.11		Не исключается			1.97	5.46	4.09			Оценка смещения незначима			1.35
	3	2.024	2.067	2.045	9.03E-04																		
	4	2.005575	2.048	2.027	8.87E-04																		
	5	1.9812	2.023	2.002	8.65E-04																		
	6	1.9929	2.035	2.014	8.76E-04																		
	7	1.997775	2.040	2.019	8.80E-04																		
	8	2.0241	2.067	2.045	9.03E-04																		
	9	2.0387	2.082	2.060	9.16E-04																		
	10	2.0348	2.078	2.056	9.13E-04																		
	11	2.0212	1.979	2.000	9.01E-04																		
	12	1.9836	1.942	1.963	8.68E-04																		
	13	1.9980	1.956	1.977	8.80E-04																		
	14	1.9941	1.952	1.973	8.77E-04																		
	15	1.9808	1.939	1.960	8.65E-04																		
	16	2.0233	1.981	2.002	9.03E-04																		
	17	2.0379	1.995	2.017	9.16E-04																		
	18	2.0340	1.991	2.013	9.12E-04																		
	19	2.0204	1.978	1.999	9.00E-04																		
	20	1.9828	1.941	1.962	8.67E-04																		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
СТ-3	1	0.1293	0.119	0.124	5.67E-05	0.557373	0.602	0.1229	0.0032	0.0088	0.0106	1.263	2.089	2.290	0.0108	0.0299	0.0229	0.12	0.01	0.78	2.26	0.0029	0.0087
	2	0.119722	0.118	0.119	1.44E-06	Не исключается			2.59	7.19		Не исключается			8.78	24.32	18.60			Оценка смещения незначима			7.05
	3	0.1147	0.112	0.114	2.90E-06																		
	4	0.125034	0.122	0.124	3.45E-06																		
	5	0.135034	0.132	0.134	4.02E-06																		
	6	0.101843	0.100	0.101	2.29E-06																		
	7	0.130793	0.135	0.133	8.22E-06																		
	8	0.124264	0.128	0.126	7.42E-06																		
	9	0.117572	0.121	0.119	6.64E-06																		
	10	0.134237	0.138	0.136	8.66E-06																		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
ДВТ	1	0.0113	0.0109	0.011	7.88E-08	0.155839	0.602	0.0135	0.0004	0.0010	0.0018	1.542	1.261	2.290	0.0018	0.0051	0.0040	0.014	0.001	0.74	2.26	-0.0005	0.0016
	2	0.0113	0.0109	0.011	7.88E-08	Не исключается			2.69	7.45		Не исключается			13.71	37.97	29.40			Оценка смещения незначима			11.95
	3	0.0158	0.0153	0.016	1.53E-07																		
	4	0.0127	0.0123	0.012	9.88E-08																		
	5	0.0119	0.0115	0.012	8.67E-08																		
	6	0.0146	0.0152	0.015	1.71E-07																		
	7	0.0142	0.0148	0.014	1.61E-07																		
	8	0.016	0.0166	0.016	2.05E-07																		
	9	0.0129	0.0134	0.013	1.33E-07																		
	10	0.0136	0.0141	0.014	1.48E-07																		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
СКД-1	1	0.0888	0.0892	0.089	6.75E-08	0.355798	0.602	0.0889	0.0019	0.0053	0.0065	1.473	2.214	2.290	0.0065	0.0180	0.0145	0.086	0.005	0.90	2.26	0.0029	0.0069
	2	0.0949	0.0955	0.095	2.04E-07	Не исключается			2.15	5.97		Не исключается			7.32	20.28	16.34			Оценка смещения незначима			7.82
	3	0.0991	0.0979	0.099	6.90E-07																		
	4	0.0903	0.0917	0.091	9.49E-07																		
	5	0.0892	0.0860	0.088	4.99E-06																		
	6	0.0852	0.0887	0.087	6.27E-06																		
	7	0.0945	0.0920	0.093	3.24E-06																		
	8	0.0828	0.0879	0.085	1.31E-05																		
	9	0.0752	0.0738	0.075	8.85E-07																		
	10	0.0861	0.0897	0.088	6.34E-06																		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
СГХМ-3	1	0.5005	0.5155	0.508	1.13E-04	0.17112	0.602	0.4995	0.0082	0.0226	0.0106	1.107	1.700	2.290	0.0106	0.0294	0.0403	0.50	0.03	0.03	2.26	-0.0005	0.0346
	2	0.4831	0.4976	0.490	1.05E-04	Не исключается			1.64	4.53		Не исключается			2.12	5.88	8.07			Оценка смещения незначима			6.92
	3	0.5025	0.5175	0.510	1.14E-04																		
	4	0.5037	0.5188	0.511	1.14E-04																		
	5	0.4860	0.5006	0.493	1.06E-04																		
	6	0.4972	0.5121	0.505	1.11E-04																		
	7	0.4822	0.4808	0.482	9.78E-07																		
	8	0.5047	0.5032	0.504	1.07E-06																		
	9	0.4875	0.4861	0.487	9.99E-07																		
	10	0.5061	0.5046	0.505	1.08E-06																		

Таблица В.8 – расчет показателей качества для Na₂O

Результаты измерений				Общие параметры					Оценка показателей точности и прецизионности									Оценка показателей правильности									
проба, т	L	x ₁	x ₂	X _н средн	S ² _н	G _{н(max)}	G _{н(min)}	x _н	S _{r,m} (σ _{r,m})	r _m	S _m	GR _{н(max)}	GR _{н(min)}	GR _{н(ср)}	σ _{R,m}	R _m	Δ	C _m	±Δ _н	t _m	t _{н(min)}	θ _m	±Δ _{C,m}				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24				
СТ-2А	1	2.337	2.389	2.363	1.32E-03	9.38E-02	0.389	2.3423	0.0286	0.0792	0.0924	2.195	1.771	2.709	0.0943	0.2613	0.2149	2.32	0.09	0.40	2.09	0.0223	0.1096				
	2	2.312	2.363	2.337	1.29E-03	Не исключается		20.0000	1.22	3.38	0.0924	Не исключается			4.03	11.15	9.18			Оценка смещения незначима			4.68				
	3	2.421	2.474	2.447	1.42E-03																						
	4	2.348	2.400	2.374	1.33E-03																						
	5	2.358	2.410	2.384	1.35E-03																						
	6	2.365	2.417	2.391	1.35E-03																						
	7	2.517	2.573	2.545	1.53E-03																						
	8	2.391	2.444	2.418	1.38E-03																						
	9	2.387	2.439	2.413	1.38E-03																						
	10	2.367	2.419	2.393	1.36E-03																						
	11	2.378	2.354	2.366	2.83E-04																						
	12	2.306	2.283	2.295	2.66E-04																						
	13	2.342	2.319	2.330	2.74E-04																						
	14	2.296	2.273	2.285	2.64E-04																						
	15	2.400	2.376	2.388	2.88E-04																						
	16	2.201	2.179	2.190	2.42E-04																						
	17	2.190	2.168	2.179	2.40E-04																						
	18	2.270	2.247	2.258	2.58E-04																						
	19	2.315	2.291	2.303	2.68E-04																						
	20	2.197	2.175	2.186	2.41E-04																						
1	2	3	4	5	6																						
СО-20	1	0.90854	0.929	0.919	2.00E-04	1.34E-01	0.389	0.8433	0.0086	0.0240	0.0305	2.465	1.918	2.709	0.0311	0.0860	0.0710	0.84	0.03	0.18	2.09	0.0033	0.0365				
	2	0.841523	0.860	0.851	1.71E-04	Не исключается		20.0000	1.03	2.84	0.0305	Не исключается			3.68	10.20	8.42			Оценка смещения незначима			4.33				
	3	0.852	0.870	0.861	1.76E-04																						
	4	0.833333	0.852	0.842	1.68E-04																						
	5	0.826995	0.845	0.836	1.66E-04																						
	6	0.843473	0.862	0.853	1.72E-04																						
	7	0.848445	0.867	0.858	1.74E-04																						
	8	0.828458	0.822	0.825	2.02E-05																						
	9	0.8137	0.807	0.811	1.95E-05																						
	10	0.8118	0.806	0.809	1.94E-05																						
	11	0.8302	0.824	0.827	2.03E-05																						
	12	0.9131	0.906	0.910	2.46E-05																						
	13	0.8457	0.839	0.842	2.11E-05																						
	14	0.8559	0.849	0.853	2.16E-05																						
	15	0.8375	0.831	0.834	2.07E-05																						
	16	0.8311	0.825	0.828	2.04E-05																						
	17	0.8477	0.841	0.844	2.12E-05																						
	18	0.8527	0.846	0.849	2.14E-05																						
	19	0.8326	0.826	0.829	2.04E-05																						
	20	0.7878	0.782	0.785	1.83E-05																						
1	2	3	4	5	6																						
СТ-3	1	4.3722	4.465	4.419	4.30E-03	0.437016	0.602	4.3220	0.0614	0.1701	0.1101	1.434	1.225	2.290	0.1167	0.3233	0.2453	4.24	0.05	2.16	2.26	0.0820	0.0886				
	2	4.383134	4.403	4.393	1.99E-04	Не исключается			1.42	3.93		Не исключается			2.70	7.48	5.68			Оценка смещения незначима			2.05				
	3	4.1617	4.213	4.187	1.29E-03																						
	4	4.171706	4.222	4.197	1.24E-03																						
	5	4.570626	4.389	4.480	1.65E-02																						
	6	4.185668	4.273	4.230	3.85E-03																						
	7	4.296368	4.351	4.324	1.50E-03																						
	8	4.51378	4.388	4.451	7.90E-03																						
	9	4.314583	4.329	4.322	9.74E-05																						
	10	4.239252	4.198	4.219	8.36E-04																						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24				
СН-1	1	12.4871	12.5645	12.526	3.00E-03	0.158481	0.602	12.1980	0.0438	0.1212	0.2947	1.375	1.770	2.290	0.2947	0.8165	0.6468	12.200	0.200	0.02	2.26	-0.0020	0.2909				
	2	11.9274	12.0013	11.964	2.73E-03	Не исключается			0.36	0.99		Не исключается			2.42	6.69	5.30			Оценка смещения незначима			2.38				
	3	12.5643	12.6422	12.603	3.03E-03																						
	4	12.22655	12.3024	12.264	2.87E-03																						
	5	11.8745	11.9481	11.911	2.71E-03																						
	6	12.3697	12.3252	12.347	9.92E-04																						
	7	11.6974	11.6553	11.676	8.87E-04																						
	8	12.2367	12.1926	12.215	9.70E-04																						
	9	12.4475	12.4027	12.425	1.00E-03																						
	10	12.0690	12.0256	12.047	9.44E-04																						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24				
СГХМ-3	1	0.6693	0.6755	0.672	1.90E-05	0.159523	0.602	0.6157	0.0068	0.0188	0.0308	1.837	1.452	2.290	0.0308	0.0854	0.0779	0.61	0.04	0.24	2.26	0.0057	0.0491				
	2	0.6153	0.6210	0.618	1.60E-05	Не исключается			1.10	3.05		Не исключается			5.01	13.88	12.65			Оценка смещения незначима			7.98				
	3	0.6016	0.6072	0.604	1.53E-05																						
	4	0.6016	0.6072	0.604	1.53E-05																						
	5	0.6136	0.6193	0.616	1.59E-05																						
	6	0.5767	0.5652	0.571	6.65E-05																						
	7	0.6713	0.6579	0.665	9.01E-05																						
	8	0.6172	0.6049	0.611	7.62E-05																						
	9	0.6035	0.5914	0.597	7.28E-05																						
	10	0.6035	0.5914	0.597	7.28E-05																						

Таблица В.9 – расчет показателей качества для K₂O

Результаты измерений				Общие параметры					Оценка показателей точности и прецизионности									Оценка показателей правильности					
проба, т	L	x ₁	x ₂	X _м средн	S ² _м	G _{м(мкс)}	G _{м(мкс1)}	x _м	S _{с,м} (σ _{с,м})	r _м	S _м	GR _{м(мкс)}	GR _{м(мкс1)}	GR _{с(мкс)}	σ R _м	R _м	Δ	C _м	±Δ _{с,м}	t _м	t _{с(мкс1)}	Θ _м	±Δ _{с,т}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
СТ-2А	1	0.401	0.389	0.395	7.23E-05	8.10E-02	0.389	0.4577	0.0092	0.0254	0.0334	1.958	1.886	2.709	0.0339	0.0940	0.0718	0.46	0.02	0.17	2.09	-0.0023	0.0269
	2	0.459	0.445	0.452	9.47E-05	Не исключается		20.0000	2.00	5.54	Не исключается				7.42	20.54	15.68	Оценка смещения незначима				5.89	
	3	0.454	0.441	0.447	9.29E-05																		
	4	0.444	0.430	0.437	8.85E-05																		
	5	0.447	0.434	0.440	9.00E-05																		
	6	0.444	0.431	0.437	8.87E-05																		
	7	0.513	0.529	0.521	1.35E-04																		
	8	0.515	0.531	0.523	1.36E-04																		
	9	0.498	0.514	0.506	1.27E-04																		
	10	0.465	0.480	0.473	1.11E-04																		
	11	0.447	0.461	0.454	1.02E-04																		
	12	0.435	0.445	0.440	5.45E-05																		
	13	0.438	0.449	0.444	5.53E-05																		
	14	0.430	0.441	0.436	5.34E-05																		
	15	0.433	0.443	0.438	5.39E-05																		
	16	0.502	0.514	0.508	7.27E-05																		
	17	0.472	0.483	0.477	6.40E-05																		
	18	0.449	0.438	0.443	6.19E-05																		
	19	0.448	0.437	0.442	6.17E-05																		
	20	0.445	0.434	0.440	6.09E-05																		
1	2	3	4	5	6	7	8				9	10	11	12				13	14	15	16		17
СТ-3	1	4.6584	4.593	4.626	2.13E-03	0.328082	0.602	4.6696	0.0712	0.1973	0.0915	1.740	1.236	2.290	0.1020	0.2825	0.2186	4.64	0.06	0.73	2.26	0.0296	0.0885
	2	4.76111	4.694	4.728	2.22E-03	Не исключается			1.53	4.23	Не исключается				2.18	6.05	4.68	Оценка смещения незначима				1.89	
	3	4.8140	4.747	4.780	2.27E-03																		
	4	4.642432	4.577	4.610	2.11E-03																		
	5	4.731191	4.665	4.698	2.19E-03																		
	6	4.588577	4.524	4.556	2.06E-03																		
	7	4.732189	4.666	4.699	2.19E-03																		
	8	4.862835	4.795	4.829	2.32E-03																		
	9	4.67247	4.490	4.581	1.66E-02																		
	10	4.679332	4.497	4.588	1.67E-02																		
1	2	3	4	5	6	7	8				9	10	11	12				13	14	15	16		17
пегматит-2	1	1.3120	1.3453	1.329	5.55E-04	0.141475	0.602	1.3167	0.0201	0.0556	0.0261	1.120	1.737	2.290	0.0261	0.0724	0.0866	1.33	0.06	0.38	2.26	-0.0133	0.0698
	2	1.3288	1.3625	1.346	5.70E-04	Не исключается			1.52	4.22	Не исключается				1.98	5.50	6.58	Оценка смещения незначима				5.30	
	3	1.3258	1.3595	1.343	5.67E-04																		
	4	1.335733	1.3563	1.346	2.12E-04																		
	5	1.300061	1.3201	1.310	2.00E-04																		
	6	1.287179	1.2555	1.271	5.01E-04																		
	7	1.304024	1.2719	1.288	5.15E-04																		
	8	1.328874	1.2962	1.313	5.34E-04																		
	9	1.338805	1.3193	1.329	1.91E-04																		
	10	1.303051	1.2840	1.294	1.81E-04																		
1	2	3	4	5	6	7	8				9	10	11	12				13	14	15	16		17
СКД-1	1	2.7660	2.7066	2.736	1.77E-03	0.185277	0.602	2.9356	0.0445	0.1231	0.0929	0.954	2.146	2.290	0.0929	0.2572	0.2279	2.98	0.11	0.67	2.26	-0.0444	0.1371
	2	3.0330	2.9678	3.000	2.13E-03	Не исключается			1.51	4.19	Не исключается				3.16	8.76	7.76	Оценка смещения незначима				4.67	
	3	3.0372	2.9719	3.005	2.13E-03																		
	4	2.9070	2.8445	2.876	1.95E-03																		
	5	2.8440	2.9257	2.885	3.33E-03																		
	6	2.8440	2.8855	2.865	8.61E-04																		
	7	2.9814	3.0669	3.024	3.66E-03																		
	8	2.9680	3.0235	2.996	1.54E-03																		
	9	2.9326	2.9810	2.957	1.17E-03																		
	10	2.9875	3.0367	3.012	1.21E-03																		
1	2	3	4	5	6	7	8				9	10	11	12				13	14	15	16		17
ОСО 48-85	1	0.1376	0.1358	0.137	1.60E-06	0.204953	0.602	0.1257	0.0024	0.0067	0.0103	1.541	1.346	2.290	0.0103	0.0284	0.0309	0.13	0.02	0.37	2.26	-0.0043	0.0235
	2	0.1319	0.1302	0.131	1.47E-06	Не исключается			1.92	5.31	Не исключается				8.16	22.61	24.62	Оценка смещения незначима				18.71	
	3	0.1225	0.1209	0.122	1.27E-06																		
	4	0.1424	0.1405	0.141	1.71E-06																		
	5	0.1126	0.1111	0.112	1.07E-06																		
	6	0.1354	0.1305	0.133	1.19E-05																		
	7	0.1241	0.1196	0.122	9.98E-06																		
	8	0.1197	0.1154	0.118	9.28E-06																		
	9	0.1320	0.1272	0.130	1.13E-05																		
	10	0.1139	0.1098	0.112	8.41E-06																		

Таблица В.10 – расчет показателей качества для P₂O₅

Результаты измерений				Общие параметры					Оценка показателей точности и прецизионности									Оценка показателей правильности										
проба, т	L	x ₁	x ₂	X _м средн	S ² _м	G _{м(мкс)}	G _{м(мкс)}	x _м	S _{с,м} (σ _{с,м})	r _м	S _м	GR _{ср(мкс)}	GR _{ср(мкс)}	GR _{ср(мкс)}	σ R _м	R _м	Δ	C _м	±Δ _м	t _м	t _{м(мкс)}	θ _м	±Δ _{с, т}					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24					
CT-2A	1	0.170	0.174	0.172	7.90E-06	1.71E-01	0.389	0.1703	0.0023	0.0064	0.0035	1.540	1.708	2.709	0.0038	0.0106	0.0137	0.17	0.01	Оценка смещения незначима	2.09	0.0003	0.0114					
	2	0.169	0.168	0.169	9.41E-07	Не исключается		20.0000	1.36	3.76	Не исключается			2.25	6.24	8.03												
	3	0.170	0.171	0.170	7.14E-07																							
	4	0.168	0.170	0.169	1.61E-06																							
	5	0.165	0.164	0.164	1.27E-06																							
	6	0.165	0.166	0.165	6.00E-07																							
	7	0.166	0.163	0.164	7.32E-06																							
	8	0.172	0.178	0.175	1.80E-05																							
	9	0.171	0.177	0.174	1.80E-05																							
	10	0.173	0.179	0.176	1.83E-05																							
	11	0.169	0.172	0.170	3.22E-06																							
	12	0.171	0.173	0.172	3.28E-06																							
	13	0.168	0.170	0.169	3.16E-06																							
	14	0.171	0.174	0.172	3.29E-06																							
	15	0.164	0.166	0.165	3.02E-06																							
	16	0.172	0.174	0.173	3.31E-06																							
	17	0.173	0.176	0.174	3.37E-06																							
	18	0.169	0.172	0.171	3.23E-06																							
	19	0.171	0.174	0.172	3.29E-06																							
	20	0.168	0.170	0.169	3.17E-06																							
1	2	3	4	5	6															7	8	9	10					11
CO-20	1	0.134355	0.131	0.133	4.17E-06	6.43E-02	0.389	0.1324	0.0019	0.0052	0.0046	2.065	1.550	2.709	0.0048	0.0133	0.0125	0.14	0.01	Оценка смещения значима	2.55	2.09	-0.0106	0.0082				
	2	0.136305	0.133	0.135	4.29E-06	Не исключается		20.0000	1.42	3.94	Не исключается			3.62	10.04	9.41												
	3	0.140	0.137	0.139	4.56E-06																							
	4	0.128408	0.126	0.127	3.81E-06																							
	5	0.128408	0.126	0.127	3.81E-06																							
	6	0.126555	0.124	0.125	3.70E-06																							
	7	0.132503	0.130	0.131	4.06E-06																							
	8	0.132113	0.129	0.131	4.03E-06																							
	9	0.1290	0.126	0.128	3.85E-06																							
	10	0.1306	0.133	0.132	3.04E-06																							
	11	0.1381	0.141	0.139	3.40E-06																							
	12	0.1345	0.137	0.136	3.23E-06																							
	13	0.1365	0.139	0.138	3.33E-06																							
	14	0.1406	0.143	0.142	3.53E-06																							
	15	0.1286	0.131	0.130	2.95E-06																							
	16	0.1286	0.131	0.130	2.95E-06																							
	17	0.1267	0.129	0.128	2.87E-06																							
	18	0.1327	0.135	0.134	3.14E-06																							
	19	0.1323	0.135	0.134	3.13E-06																							
	20	0.1292	0.132	0.130	2.98E-06																							
1	2	3	4	5	6															7	8	9	10	11				
CHC-1	1	0.5089	0.519	0.514	5.43E-05	0.188674	0.602	0.5044	0.0065	0.0180	0.0116	1.055	1.621	2.290	0.0123	0.0341	0.0276	0.51	0.01	Оценка смещения незначима	0.88	2.26	-0.0056	0.0134				
	2	0.509134	0.520	0.514	5.43E-05	Не исключается		20.0000	1.29	3.56	Не исключается			2.44	6.75	5.47												
	3	0.4875	0.497	0.493	4.98E-05																							
	4	0.492922	0.503	0.498	5.09E-05																							
	5	0.510162	0.521	0.515	5.45E-05																							
	6	0.510356	0.523	0.517	7.95E-05																							
	7	0.488688	0.483	0.486	1.85E-05																							
	8	0.494105	0.488	0.491	1.89E-05																							
	9	0.511387	0.505	0.508	2.02E-05																							
	10	0.511581	0.505	0.508	2.03E-05																							
1	2	3	4	5	6			7												8	9	10	11	12		13	14	15
СГХМ-3	1	1.7817	1.7757	1.779	1.79E-05	0.270787	0.602	1.8017	0.0181	0.0501	0.0175	1.467	1.532	2.290	0.0175	0.0484	0.0670	1.82	0.05	Оценка смещения незначима	0.63	2.26	-0.0183	0.0576				
	2	1.8116	1.7877	1.800	2.87E-04	Не исключается		20.0000	1.00	2.78	Не исключается			0.97	2.69	3.72												
	3	1.7832	1.8247	1.804	8.63E-04																							
	4	1.783165	1.7963	1.790	8.63E-05																							
	5	1.761456	1.7884	1.775	3.63E-04																							
	6	1.789154	1.8032	1.796	9.86E-05																							
	7	1.822646	1.798763	1.811	2.85E-04																							
	8	1.835163	1.810896	1.823	2.94E-04																							
	9	1.806346	1.848421	1.827	8.85E-04																							
	10	1.806346	1.819652	1.813	8.85E-05																							
1	2	3	4	5	6			7												8	9	10	11	12		13	14	15
СГ-3	1	0.0233	0.0224	0.023	4.03E-07	0.301925	0.602	0.0238	0.0014	0.0038	0.0021	1.584	1.396	2.290	0.0021	0.0059	0.0056	0.024	0.003	Оценка смещения незначима	0.09	2.26	-0.0002	0.0036				
	2	0.0256	0.0233	0.024	2.54E-06	Не исключается		20.0000	5.79	16.04	Не исключается			8.98	24.89	23.32												
	3	0.0219	0.0216	0.022	3.34E-08																							
	4	0.0247	0.0216	0.023	4.68E-06																							
	5	0.0247	0.0264	0.026	1.44E-06																							
	6	0.0271	0.0265	0.027	1.79E-07																							
	7	0.0202	0.0214	0.021	7.16E-07																							
	8	0.0289	0.0255	0.027	5.75E-06																							
	9	0.0245	0.0221	0.023	2.81E-06																							
	10	0.0227	0.0217	0.022	4.97E-07																							
1	2	3	4	5	6			7												8	9	10	11	12		13	14	15
карбонатит	1	3.7453	3.6737	3.709	2.56E-03	0.367473	0.602	3.8845	0.0264	0.0731	0.0924	1.131	1.894	2.290	0.0924	0.2559	0.2211	3.890	0.100	Оценка смещения незначима	0.09	2.26	-0.0055	0.1268				
	2	3.9645	3.9942	3.979	4.42E-04	Не исключается		20.0000	0.68	1.88	Не исключается			2.38	6.59	5.69												
	3	3.8456	3.8744	3.860	4.16E-04																							
	4	3.9741	4.0039	3.989	4.44E-04																							
	5	3.8941	3.9233	3.909	4.26E-04																							
	6	3.7546	3.7828	3.769	3.96E-04																							
	7	3.9541	3.9201	3.937	5.78E-04																							
	8	3.8552	3.8221	3.839	5.50E-04																							
	9	3.9840	3.9498	3.967	5.87E-04																							
	10	3.9038	3.8703	3.887	5.64E-04																							