

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт земной коры Сибирского отделения

Российской академии наук

На правах рукописи



Жиличева Алена Николаевна

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ ПРИ АНАЛИЗЕ
РУДНЫХ ОБРАЗЦОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ
СПЕКТРОМЕТРИИ С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ**

1.4.2 – Аналитическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н. Пашкова Галина Валерьевна

Иркутск 2025

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Особенности рудных образцов как объектов анализа и их краткое описание	11
1.2 Методы элементного анализа геологических материалов	18
1.3 Метод РФА ПВО.....	27
1.3.1 Общая информация	27
1.3.2 Способы расчета концентраций.....	30
1.3.3 Способы подготовки геологических образцов к РФА ПВО	34
ВЫВОДЫ К 1 ГЛАВЕ	42
ГЛАВА 2. ИЗУЧЕНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ТОЧНОСТЬ АНАЛИЗА СУСПЕНЗИЙ РУДНЫХ ОБРАЗЦОВ	43
2.1 Аппаратура.....	43
2.2 Объекты анализа.....	44
2.3 Расчет поверхностной плотности, обеспечивающей «тонкий» ненасыщенный излучатель	48
2.4 Изучение источников погрешностей при анализе суспензий	53
2.4.1 Суспензии на основе ПАВ	53
2.4.2 Оценка погрешности отбора аликвоты	54
2.4.3 Оценка повторяемости результатов РФА ПВО рудных образцов	56
2.4.4 Изучение влияния распределения внутреннего стандарта.....	58
2.5 Правильность анализа суспензий стандартных образцов руд на основе ПАВ	59
ВЫВОДЫ КО 2 ГЛАВЕ	62
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ СУСПЕНЗИЙ С ПОМОЩЬЮ МОКРОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ	64

3.1	Материалы и аппаратура.....	64	
3.2	Объекты анализа.....	64	
3.3	Способ приготовления суспензий к РФА ПВО.....	64	
3.4	Сравнение эффективности сухого и мокрого измельчения.....	70	
3.5	Сравнение способов подготовки образцов сульфидных руд.....	75	
ВЫВОДЫ К 3 ГЛАВЕ.....		82	
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА МЕТОДИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ ДЛЯ УМЕНЬШЕНИЯ ИЛИ УСТРАНЕНИЯ НАЛОЖЕНИЙ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛИНИЙ В СПЕКТРЕ РФА ПВО			84
4.1	Материалы и аппаратура.....	84	
4.2	Объекты анализа.....	85	
4.3	Проблема наложения аналитических линий в спектрах РФА ПВО ..	85	
4.4	Экстракция железа.....	88	
4.5	Градуировочные процедуры с использованием минимального количества стандартных образцов	93	
ВЫВОДЫ К 4 ГЛАВЕ.....		103	
ГЛАВА 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ S, NI, CU В СУЛЬФИДНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУДАХ: ОПЫТ УЧАСТИЯ В ПРОГРАММЕ ПРОВЕРКИ КВАЛИФИКАЦИИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ.....			104
5.1	Межлабораторные сравнительные испытания	104	
5.2	Материалы и аппаратура.....	104	
5.3	Объекты анализа.....	105	
5.4	Выбор способа расчета концентраций.	106	
5.5	Обсуждение результатов	108	
ВЫВОДЫ К 5 ГЛАВЕ.....		116	
ВЫВОДЫ.....		117	
РАБОТЫ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ		120	
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		120	
ПРИЛОЖЕНИЯ.....		141	

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия

АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия

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

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

ЛА-ИСП-МС – лазерная абляция и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

МСИ – межлабораторные сличительные (сравнительные) испытания

СО – стандартный образец

ПАВ – поверхностно-активное вещество

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ

РФА ВД – рентгенофлуоресцентный анализ с волновой дисперсией

РФА ПВО – рентгенофлуоресцентная спектрометрия с полным внешним отражением

РФА ЭД – энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ

СКО – среднее квадратичное отклонение

δ_m – относительное расхождение между полученными и известными значениями

RMSEP – показатель среднеквадратичной ошибки прогнозирования

RSD – относительное стандартное отклонение

ВВЕДЕНИЕ

Руды являются специфическими и сложными объектами анализа, что обусловлено их разнообразным фазовым составом, высокими вариациями содержаний как петрогенных, так и рудных элементов. Для определения элементного состава руд наряду с классическими методами химического анализа (весовыми и объёмными) широко используются физико-химические и физические методы анализа.

Распространённым методом определения элементного состава геологических объектов, в том числе различных типов руд, является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Метод РФА обеспечивает количественное определение широкого круга элементов, как основных породообразующих и рудных, так и микроэлементов. Этот метод, как правило, требует проведения трудоемких градуировочных процедур для учета матричных эффектов с использованием образцов сравнения, соответствующих составу анализируемых проб. Для каждого типа руд необходимо иметь свой специфический набор градуировочных образцов.

Рентгенофлуоресцентная спектрометрия с полным внешним отражением (РФА ПВО) – вариант энергодисперсионного РФА. Достоинствами РФА ПВО являются более низкие пределы обнаружения по сравнению с традиционным РФА из-за невысокого уровня фона в спектре, обусловленного рассеянием первичного рентгеновского излучения. Градуировка спектрометра с использованием стандартных растворов элементов и применение способа внутреннего стандарта упрощает проведение РФА ПВО. Для анализа твердых образцов часто используются два способа пробоподготовки: перевод в раствор с помощью химических реактивов и приготовление суспензии. Перевод пробы в раствор позволяет устранить влияние размера частиц и приготовить излучатель в виде «тонкого» излучающего слоя, что приводит к минимизации матричных эффектов. Некоторые минералы, входящие в состав руд, отличаются высокой

устойчивостью к кислотам, поэтому для полного перевода пробы в раствор необходимо применение ряда сложных трудоемких химических процедур. Альтернативным способом подготовки твердых образцов к РФА ПВО является приготовление суспензии из порошка анализируемого материала. Этот способ требует минимальной обработки пробы, однако результаты анализа существенно зависят от гомогенности и седиментационной устойчивости суспензии. Для рудных образцов приготовление стабильной суспензии затруднено из-за их высокой плотности ($>3 \text{ г/см}^3$). Известны единичные работы, в которых описан способ определения элементного состава медных и медно-цинковых руд методом РФА ПВО в неводных суспензиях. Оценка возможностей РФА ПВО для других типов руд требует дополнительного изучения. При подготовке проб необходимо учитывать многокомпонентный фазовый (минеральный) состав и неоднородность распределения рудных минералов, которые приводят к проблемам, связанным с подготовкой представительной порошковой пробы, отбором аликвоты суспензии и её нанесением в виде «тонкого» слоя на подложку-отражатель. При определении элементов в разных типах руд важно оценить матричные эффекты, применимость способа внутреннего стандарта и влияние спектральных наложений.

Цель работы состояла в разработке методических подходов при определении элементного состава руд, таких как оксидные железные и марганцевые руды, сульфидные медно-никелевые руды и железомарганцевые конкреции, методом РФА ПВО.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Изучить факторы, влияющие на точность определения элементного состава руд, приготовленных в виде суспензий, методом РФА ПВО;

2. Выбрать оптимальный способ приготовления суспензий, обеспечивающий равномерное распределение внутреннего стандарта и минимальное влияние размера частиц анализируемой пробы на аналитический сигнал;

3. Оценить эффективность способа внутреннего стандарта при анализе рудных образцов в виде суспензий и предложить способы учета спектральных наложений для повышения точности количественного определения элементов в рудных образцах методом РФА ПВО;

4. Провести апробацию предложенных методических подходов с помощью стандартных образцов состава разных типов руд и путем участия в межлабораторных сличительных испытаниях.

Научная новизна

1. Получены оценки значений поверхностной плотности «тонкого» ненасыщенного излучателя из высушенной суспензии на подложке-отражателе с учетом коэффициентов ослабления рентгенофлуоресцентного излучения аналита и внутреннего стандарта, рассчитанных для изучаемых руд, состав которых моделировали пиритом (FeS_2), пиролюзитом (MnO_2), магнетитом (Fe_3O_4);

2. Разработан способ приготовления суспензий к РФА ПВО, основанный на измельчении порошковых проб в водной среде с добавлением внутреннего стандарта, и позволяющий получить мономодальное распределение частиц со средним размером 2-6 мкм;

3. Предложен способ, основанный на экстракции железа, для определения Ti, V, Cr, Mn, Co и Ba в железных рудах, а также апробированы дополнительные градуировочные процедуры для Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Ba, La, Ce и Pb в железомарганцевых конкрециях и корках с целью устранения или уменьшения спектральных наложений в РФА ПВО;

4. Разработан способ определения S (2,8-36 масс. %), Ni (0,4-5,3 масс. %) и Cu (0,7-26 масс. %) в водных суспензиях сульфидных медно-никелевых

руд и проведена ее апробация при участии в межлабораторных сличительных испытаниях.

Практическая значимость

Разработанные методические подходы использованы для экспрессного определения широкого круга элементов в рудах разнообразного состава. Предложенные дополнительные градуировочные процедуры позволяют проводить анализ руд с использованием минимального количества стандартных образцов. Способ сверхтонкого измельчения порошковых проб позволяет получить стабильную суспензию с равномерным распределением внутреннего стандарта и избежать трудоемких процедур перевода анализируемых образцов в раствор, что уменьшает время и трудозатраты на проведение анализа. В ЦКП «Геодинамика и геохронология» Института земной коры СО РАН способ приготовления суспензий мокрым измельчением применяется для анализа не только рудных образцов, но и для анализа различных горных пород и минералов.

Методика определения S, Ni и Cu в сульфидных медно-никелевых рудах использована для характеристики образцов Норильск-Талнахского месторождения, а также протестирована при участии в программе проверки квалификации аналитических лабораторий.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российской Федерации в лице Минобрнауки России (№ проекта 13.1902.24.44, № соглашения 075-15-2024-641).

На защиту выносятся следующие положения:

1. Результаты изучения факторов, таких как поверхностная плотность излучателя, размер частиц пробы, распределение внутреннего стандарта, влияющих на точность определения элементов в суспензиях железных, марганцевых, железомарганцевых и сульфидных медно-никелевых руд, железомарганцевых конкреций методом РФА ПВО;

2. Новый способ получения стабильных однородных суспензий с использованием измельчения порошка руды в водной среде с добавлением внутреннего стандарта Ga;

3. Подходы для уменьшения или устранения наложений аналитических линий в спектре РФА ПВО, впервые апробированные при определении Ti, V, Cr, Mn, Co и Ba в оксидных железных рудах, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Ba, La, Ce и Pb в железомарганцевых конкрециях и корках;

4. Экспрессный способ определения S, Cu и Ni в сульфидных медно-никелевых рудах методом РФА ПВО без использования химических реактивов.

Публикации и апробация

По материалам диссертации опубликовано 10 работ: 4 статьи в научных изданиях, рекомендуемых ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 6 тезисов докладов.

Основные результаты исследований представлены на следующих всероссийских и международных конференциях: IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2023); XXXIII Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященная 100-летию со дня рождения профессора В. Ф. Барковского (Екатеринбург, 2023); XI Всероссийская научная конференция и школа «Аналитика Сибири и Дальнего востока» (Новосибирск, 2021); 1st International Summer School on Total-Reflection X-Ray Fluorescence (Италия, 2021); Рабочее совещание лаборатории орогенеза по итогам проекта N 075-15-2022-1100 (Иркутск, 2021); Научная конференция аспирантов и студентов Иркутского государственного университета (Иркутск, 2020).

Личный вклад автора

Исследования, описанные в диссертации, были выполнены лично автором или в сотрудничестве с коллегами. Автор лично собрал, систематизировал и анализировал данные из литературы по теме работы. Он

также планировал, ставил и проводил эксперименты, обрабатывал и интерпретировал полученные результаты, а затем готовил их к публикации.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложения. Материал диссертации изложен на 155 страницах печатного текста и включает 33 таблицы, 36 рисунков, 14 приложений и список литературы из 153 наименований.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. Пашковой Г.В., за помощь в постановке цели и задач исследования и обсуждении результатов. Автор благодарен д.г.-м.н. Иванову А.В., д.т.н. Ревенко А.Г., к.х.н. Мальцеву А.С., к.х.н. Чубарову В.М. за всестороннюю помощь в работе. Консультацию и помощь в обработке данных хемометрическими методами оказали д.х.н. Кирсанов Д.О. и д.ф.-м.н. Панчук В.В. Проведение гранулометрического анализа выполнял к.г.-м.н. Пеллинен В.А. Образцы сульфидных медно-никелевых руд предоставил к.г.-м.н. Марфин А.Е. Исследования в работе были выполнены с использованием оборудования ЦКП «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Особенности рудных образцов как объектов анализа и их краткое описание

В природе элементы могут существовать в разных формах. В. И. Вернадский выделял следующие группы существования элементов: 1) молекулы и их соединения в минералах, горных породах, природных водах и газах; 2) элементы в живых организмах; 3) магматический расплав; 4) рассеянные элементы [1]. Помимо классификации, предложенной В.И. Вернадским, существуют классификации Вашингтона, Гольдшмидта, Ферсмана, Заварицкого. Все они используются в зависимости от цели исследования. Наиболее широко используется классификация В. М. Гольдшмидта. В ее основу положено распределение элементов между различными фазами метеоритов (металлической, сульфидной, силикатной) и строение электронных оболочек. На основе этих признаков Гольдшмидт выделяет четыре группы элементов: 1) Сидерофильные (Fe, Co, Ni, платиноиды, Mo); 2) Халькофильные (элементы побочных групп I-II и главных подгрупп III-IV групп периодической системы элементов и S); 3) Литофильные (C, петрогенные Si, Al, Mg, Ca, Na, K, элементы семейства железа Ti, V, Cr, Mn, редкие Li, Be, B, Rb, Cs, Sr, Ba, Zr, Nb, Ta, лантаноиды и актиноиды); 4) Атмофильные (H, N, инертные газы) [2]. В настоящее время предлагается рассматривать девять важнейших форм существования элементов в земной коре: горные породы и минералы, магматические расплавы, живое вещество (биогенная форма), водные растворы, коллоиды с жидкой дисперсионной средой, газовые смеси, техногенные соединения, не имеющие природных аналогов, состояние рассеяния [3]. В природе не существует химически чистых минералов. В их составе всегда присутствуют различные химические примеси. В минералах постоянного состава количество примесей незначительно (не превышает 0,01%), в минералах переменного состава количество химических примесей может достигать 20%. Непостоянство

состава некоторых минералов связано с явлением изоморфизма – когда один элемент заменяет другой в кристаллической решетке минерала. Это замещение происходит без существенного изменения кристаллической решетки этого минерала и при определенных условиях: 1) радиусы участвующих в замене элементов близки; 2) схожесть химических свойств элементов; 3) сохранение электронной нейтральности кристаллической структуры минерала [4]. Минералы или горные породы, содержащие полезные компоненты в концентрациях, делающих извлечение этих компонентов экономически целесообразными, называются рудами. На сегодняшний день существует несколько классификаций руд в зависимости от их компонентного и химического состава. В качестве примера приведена классификация металлических (Таблица 1) и неметаллических (Таблица 2) руд.

Таблица 1 – Классификация металлических руд [5].

Тип	Разновидность			
Металлические руды	Руды черных металлов	Магнетитовые кварциты		
		Магнетитовые(скарновые) руды		
		Гематито-магнетитовые руды		
		Магно-магнетитовые руды		
		Титано-магнетитовые руды		
		Бурожелезняковые руды		
		Марганцевые руды		
		Хромитовые руды		
	Руды цветных металлов	Сульфидные	Руды, в которых металлы находятся в форме сернистых соединений	Медные руды
				Медно-никелевые руды
				Свинцово-цинковые руды
				Полиметаллические руды
				Кобальтовые руды
		Окисленные	Руды, в которых металлы присутствуют в форме различных кислородсодержащих соединений (оксидов, карбонатов, гидроксидов и т.д.)	Сурьмяные руды и др.
				Алюминиевые руды
				Никелевые руды
Смешанные	Руды, в которых металлы могут находиться как в сульфидной, так и в окисленной форме	Медные руды		
		Кобальтовые руды и др.		
Самородные	Руды, содержащие металлы в свободном состоянии	Медные руды и др.		
		Золото		
		Серебро		
		Платина		
			Медь самородная и др.	

Таблица 2 – Классификация неметаллических руд [3,5].

Тип	Разновидность	Вещественный состав
Неметаллические руды	Химическое и агрономическое сырье	Галолиты (соли), апатиты, фосфориты, сера самородная, мышьяковые руды, пирит, барит, флюорит, бораты, датолит, глауконит и др.
	Металлургическое и теплоизоляционное сырье	Доломиты, известняки, тальковый камень, магнезит, кварциты, плавленый шпат, кианит, графит, бокситы, хромиты и др.
	Техническое сырье	Мусковит, флогопит, алмаз, корунд, топаз, гранаты, тальк, барит и др.
	Цветные драгоценные и поделочные камни	Алмаз, изумруд, александрит, рубин, сапфир, топаз, аметист, агат, опал, обсидиан, яшма, родонит, лазурит, нефрит, жадеит, ангидрид и др.
	Строительные материалы (строительные и облицовочные камни, наполнители, гидравлические добавки, минеральные краски и др.).	Гравий, песок, изверженные породы, мраморы, известняки, песчаники, пемза, мел, охры и др.
	Стекло-керамическое сырье	Стекольные пески, полевые шпаты, пегматиты, каолиниты, кварц, глины, фарфоровые камни и др.
	Цементное сырье (вяжущие материалы)	Известняки, мергели, глины, трассы, туфы, пуццоланы, гипс, ангидрит, опоки и др.

Как видно из таблиц 1 и 2, к рудам относят широкий круг геологических материалов, отличающихся разнообразным фазовым и элементным составом, что делает их специфическими и сложными объектами анализа.

Сульфидные руды.

Сульфидные руды – полезные ископаемые, состоящие из соединений металлов с серой (сульфидов) [6]. Основными минералами являются пирит FeS_2 , пирротин Fe_nS_{n+1} , пентландит $Fe_4Ni_4(Co,Ni,Fe)_{0-1}S_8$, халькопирит $CuFeS_2$, миллерит NbS_3 , кубанит $CuFe_2S$ и т.д.. Кроме сульфидов, в состав руды входят другие минералы, в том числе и не содержащие металлы (кварц, кальцит, иногда барит, слюдистые минералы и др.). В зависимости от соотношения сульфидов и других минералов выделяют сплошные или массивные сульфидные руды с преобладанием сульфидов; прожилковые или вкрапленные с преобладанием несulfидных минералов (Таблица 3) [7,8].

Таблица 3 – Содержание сульфидов в некоторых типах сульфидных руд [7,8].

Тип	Название	Содержание сульфидов, %
Сульфидные руды	Массивные	70-90
	Прожилково-вкрапленные	40-60
	Вкрапленные	10-30

Сульфидные руды являются важным источником получения цветных металлов, таких как никель, медь, кобальт, цинк, свинец, молибден, висмут, элементы платиновой группы [9]. В приложении 1 представлено расположение основных месторождений сульфидных медно-никелевых руд.

Норильско-Талнахская группа месторождений была открыта и разведана в период с 1920 по 1960 год. Преимущественный тип – массивные и вкрапленные сульфидные руды. К главным минералам сульфидных медно-никелевых руд Норильска относятся минералы группы пирротина, халькопирита, а также пентландит, кубанит, магнетит [10]. Месторождения Норильского района являются важными источниками никеля, меди и кобальта, а также элементов платиновой группы (платина, палладий, родий, иридий, осмий, рутений). На рисунке 1 представлено сравнение запасов магматических сульфидных месторождений по металлам платиновой группы (МПГ), меди и никелю.

Месторождения Норильск-Талнахской группы содержат 15 % мирового ресурса сульфида никеля, 27 % глобального ресурса Pd и 30 % мировых запасов магматического сульфида меди [11].

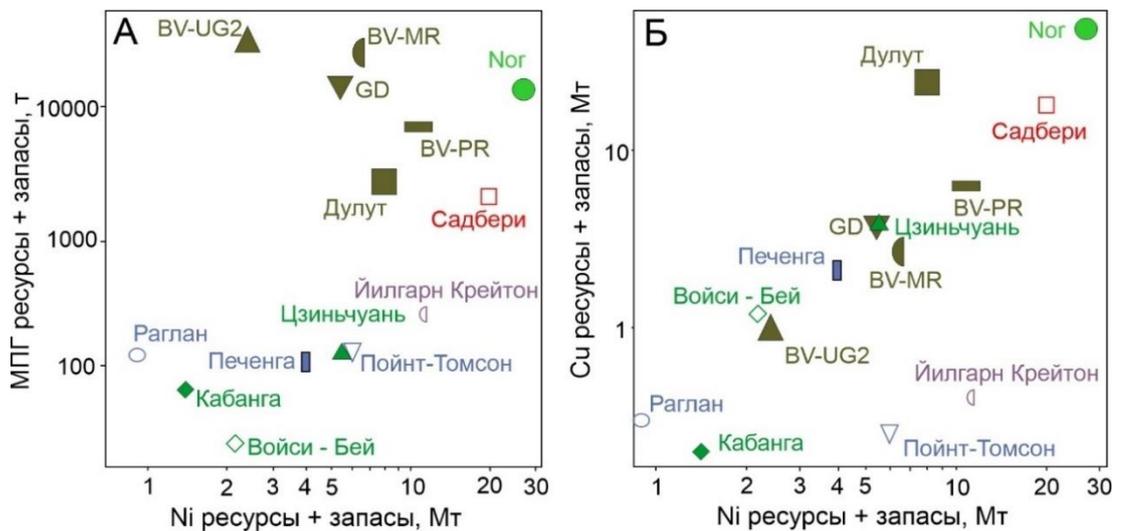


Рисунок 1 – Предполагаемые запасы и ресурсы для крупнейших мировых месторождений магматических сульфидов, содержащих Ni, Cu и МППГ (Pt и Pd). BV – Комплекс Бушвельд, GD – Великая дайка, MR – Меренский риф, Nor – Норильск-Талнахское месторождение.[11].

Железные руды.

Железо – самый распространённый после алюминия металл в земной коре. Его среднее содержание в земной коре составляет 4,65 масс. %. Известно более 300 минералов железа. Промышленный интерес представляют следующие минералы: оксиды железа – магнетит Fe_3O_4 , марнит, гематит Fe_2O_3 ; гидроксиды железа – гетит $FeO(OH)$, гидрогетит $FeO(OH) \cdot nH_2O$; карбонаты – сидерит $FeCO_3$, сдероплезит $(Mg, Fe)CO_3$; силикаты – шамозит и тюрингит [9].

Железные руды являются важным источником железа в мировой промышленности. Во всем мире запасы железных руд оцениваются в 300 млрд. тон. Наибольшими запасами обладают Россия, Австралия, Китай, Бразилия, Украина и США (50-15 млрд. тон). Железную руду добывают 55 стран, наибольшую добычу осуществляет Бразилия, Китай, Австралия, Россия, Украина, Индия, США, Канада и ЮАР (от 200 до 30 млн. тон в год) [9].

Основным источником железорудного сырья в мире (как и в России) являются месторождения железистых кварцитов, образующие крупные железорудные районы. Содержание железа в магнетит-гематитовых разностях

в среднем составляет 30–35 %, в более богатых окисленных гематит-мартит-гетитовых рудах – 50-65 % [12]. Запасы железных руд Российской Федерации учитываются в 230 месторождениях на территории 26 субъектов и по состоянию на 01.01.2022 г. составляют 112,1 млрд. т. (Приложение 2). Основная их часть связана с железистыми кварцитами. Кроме того, крупные запасы заключены в титаномагнетитовых и скарново-магнетитовых месторождениях. Качество руд среднее: содержание $Fe_{\text{общ}}$ в российских рудах варьирует от 16 до 40 %, что значительно ниже, чем в рудах разрабатываемых месторождений Австралии, Бразилии, Индии (45-60 %). Но при этом большая их часть легкообогатима посредством существующих магнитных технологий, что позволяет получать концентраты с содержанием $Fe_{\text{общ}}$ 62-67 %.

Марганцевые руды.

Марганцевые руды начали использовать в конце XVIII в. для изготовления красок и медицинских препаратов. Широко применяться марганцевые руды стали во второй половине XIX в. в связи с открытием способов производства стали [9]. Марганец используется в черной металлургии, входит в состав чугуна и стали, является десульфуратором, способствует образованию жидких шлаков. Чистый марганец применяют для получения стали Гадфильда, которая характеризуется высоким сопротивлением износу при больших давлениях или ударных нагрузках и высокой пластичностью. Соединения марганца используются в промышленности, медицине, стекольной и пищевой промышленности [12].

Известно более 150 минералов марганца. Промышленные минералы: пиролюзит MnO_2 , браунит $Mn^{2+}Mn^{3+}_6SiO_{12}$, гаусманит $Mn^{2+}Mn_2^{3+}O_4$, манганит $MnO(OH)$, вернадит $MnO_2 \cdot nH_2O$, псиломелан $mMnO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$, родохрозит $MnCO_3$, манганокальцит $(Ca, Mn)CO_3$ и манганосидерит $(Fe, Mn)CO_3$ [9].

Мировые ресурсы марганцевых руд, заключенные в недрах 47 стран мира, составляют около 12 млрд т; запасы — около 3,3 млрд т. Лидерами являются ЮАР, Габон и Австралия: на их долю приходится 72% мирового

производства товарных марганцевых руд. Россия обладает достаточно крупной сырьевой базой марганцевых руд, входя в десятку мировых держателей их запасов, однако товарно-сырьевую продукцию не производит. Запасы марганцевых руд в основном сосредоточены в пределах Сибирского и Уральского Федеральных округов, главным образом в Кемеровской, Свердловской областях и Красноярском крае (Приложение 3).

Железомарганцевые конкреции.

Железомарганцевые конкреции представляют собой скопления гидроксидов железа и марганца, также меди, кобальта, никеля и других элементов вокруг ядра на дне мирового океана, морей и озёр [13]. Железомарганцевые конкреции различаются по диаметру: маленькие, <4 см в диаметре; средние, 4-8 см; и крупные, >8 см, и по форме: сфероидальная, дисковидная, ботриоидальная или полиформная. Состав рудной оболочки железомарганцевых конкреций представлен различными минералами железа и марганца. Основные минералы марганца – это тодорокит, бузерит, асболан, вернадит. Минералы железа – гетит, ферроксигит, ферригидрит. Медь, никель и кобальт обычно не образуют самостоятельных минералов и входят в состав в виде изоморфных примесей или адсорбированного вещества. В состав ядра или в виде включений железомарганцевых конкреций входят нерудные минералы (1-50 %), такие как монтмориллонит, филлипсит, хлорит, кварц, аморфный кремнезём, полевые шпаты, а также небольшие обломки скелетов микроорганизмов [14].

Железомарганцевые конкреции – важнейший источник железа, меди марганца и кобальта. Основная масса железомарганцевых конкреций сосредоточена на дне Тихого, Индийского и Атлантического океанов (Приложение 4). Промышленный интерес представляют марганец, никель, медь, кобальт, благородные металлы (золото, серебро, платиноиды), молибден, висмут, гафний и рубидий, а также редкоземельные элементы [13–15].

1.2 Методы элементного анализа геологических материалов

Для определения содержания элементов в рудах с высокой точностью применяются классические методы химического анализа (весовые и объёмные). Они основаны на переводе образца в раствор, например, путем сплавления, выщелачивания смесями кислот или оснований. После этого проводят количественное определение элементов фотометрическими, весовыми или объёмными методами (гравиметрический анализ, титриметрический анализ). Возможно добавление этапов выделения нужных компонентов, с помощью таких процессов, как осаждение, электрохимическое разделение, экстракция, и других [16–19]. Основными ограничениями применения классических аналитических методов – является трудоемкость и время анализа, которое может занимать до нескольких суток.

В настоящее время для многоэлементного анализа химического состава рудных образцов чаще используют спектральные методы. Среди них наиболее распространены атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и рентгенофлуоресцентный анализ (РФА).

ААС – метод, основанный на измерении поглощения излучения спектральной лампы с полым катодом свободными атомами определяемых элементов. Важным для анализа является перевод определяемого вещества в атомный пар. Для этого широко используются два способа: пламенный и электротермический. В качестве источников излучения используют лампы с полым катодом, в которых катод изготовлен из определенного элемента (Ag, Au, Mg, Al, Ni и др.), или безэлектродные разрядные лампы, которые содержат небольшое количество чистого вещества [20]. Этот метод позволяет определять широкий круг элементов, включая щелочные, щелочноземельные и редкоземельные металлы [21–23].

Чаще всего ААС применяют для анализа жидкостей, поэтому необходимо перевести образец в раствор [24]. В литературе в большом

количестве представлены и описаны различные способы разложения горных пород и минералов [25]. Выбор способа разложения определяется целью анализа и типом образца. Простым методом перевода геологических образцов в раствор является кислотное разложение в открытых сосудах при атмосферном давлении [26]. Полное разложение образцов проводят с использованием HF. В этом случае теряются летучие фториды Si, As, B, Ge, Sb и Se и другие летучие компоненты пробы. Потери летучих элементов позволяет избежать кислотное термическое разложение в автоклавах высокого давления. При таких условиях разлагается большинство устойчивых минералов. Однако возникает потребность в специализированной аппаратуре, например, фторопластовых автоклавах. Частичное кислотное разложение царской водкой, HNO₃, HClO₄ или смесью HClO₄, HCl и HNO₃, тоже позволяет сохранить летучие компоненты пробы (As, Hg, S, Sb, Se). Однако это долгая и трудоемкая процедура, требующая большого набора реактивов. Для разложения образцов, содержащих труднорастворимые минералы, используют сплавление [25]. Этот способ не требует сильных кислот или специального оборудования. Основным недостатком сплавления является высокий уровень засоления раствора, что приводит к значительным помехам при ААС. Кроме того, не могут быть определены Li, Na, K, В и S, так как они часто присутствуют в плавнях.

Альтернативным способом анализа геологических образцов является прямой анализ твердых образцов путем электротермической атомизации. Испарение и атомизация пробы происходит в графитовой трубке (графитовой печи), нагреваемой электрическим током до температур 1500 – 3000 °С (в зависимости от свойств определяемого элемента). При анализе горных пород, руд, минералов и почв существует ряд проблем, таких как медленное испарение примесей, наличие помех и влияние матрицы пробы на результаты определений, большой интервал концентраций элементов в пробах, очень сильное фоновое поглощение и селективные спектральные помехи [27].

Таким образом, недостатки этого метода: 1) для определения каждого элемента нужен свой источник излучения; 2) необходимость перевода анализируемых веществ в раствор и ограничение концентрации растворенного вещества; 3) использование воспламеняющихся газов и, как следствие, невозможность проводить анализ без участия оператора; 4) требуются дополнительные комплектующие и расходные материалы (графитовые кюветы, источники возбуждения и т.п.) [28].

АЭС метод основан на измерении длины волны и интенсивности, излучаемой атомами и ионами вещества в газообразном состоянии [29]. В качестве источников возбуждения используется пламя, дуга или искра. С помощью пламенных источников возможно определение около 40 элементов (Mg, Cu, Mn, Tl, щелочные и щелочно-земельные элементы и т.д.) [30–32].

Для анализа пробу переводят в раствор теми же способами, что и для ААС. В зависимости от цели анализа для каждого типа анализируемой руды существуют свои подходы для перевода образца в раствор. Железные руды достаточно легко разлагаются HCl [33]. В работе [34] предложен способ кислотного разложения проб железнорудного сырья в смеси HCl, HF и HNO₃ в автоклавах. Были определены Fe₂O₃, Fe_{общ}, Al₂O₃, CaO, Cr₂O₃, K₂O, MgO, MnO, Na₂O, P₂O₅, SiO₂, TiO₂, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, S, V, Zn. Марганцевые руды разлагают HCl в присутствии H₂O₂. Для марганцевых руд, содержащих минералы, не разлагаемые HCl применяют обработку HF [33]. Для анализа сульфидных руд используют кислотное разложение проб HCl и HNO₃ в автоклавах [35].

Дугу используют для атомизации как жидких, так и твердых образцов или тугоплавких металлов [36]. АЭС с дуговым разрядом позволяет определять макро- и микроэлементный состав порошковых геологических проб без изменения их агрегатного состояния. При этом чувствительность метода позволяет обнаруживать большинство элементов на уровне мкг. Однако, состав геологических образцов варьируется в широких пределах, что

приводит к неконтролируемым изменениям параметров плазмы, интенсивностей спектральных линий и фона. Это, в свою очередь, может негативно сказаться на точности результатов анализа [37]. При недостаточном спектральном разрешении к матричным эффектам добавляются спектральные наложения линий определяемых элементов. Эту проблему можно компенсировать, разделив спектр непрерывно горящей дуги на части при последовательном увеличении силы тока [38]. Также в работе [39] предложено использовать многомерные градуировки при одновременном анализе разнотипных объектов.

Основные недостатки метода: 1) спектральные помехи, обусловленные эмиссионным спектром пламени и источника излучения; 2) необходимость использования градуировочных образцов.

Метод ИСП-МС основан на использовании двух ключевых компонентов: индуктивно-связанной плазмы и масс-спектрометра. Принцип работы метода заключается в том, что исследуемый раствор подаётся в распылитель с помощью перистальтического насоса, в распылителе поток аргона превращает раствор в аэрозоль. Затем аэрозоль проходит через центральный канал плазменной горелки и попадает в плазму. В плазме, под воздействием высокой температуры, вещества, содержащиеся в пробе, диссоциируют на атомы и ионизируются. В анализаторе происходит разделение ионов по отношению массы к заряду, что позволяет определить массу каждого иона. Кроме того, анализатор детектирует интенсивность ионного потока, то есть количество ионов каждого типа, прошедших через систему [40]. Методом ИСП-МС возможно определение до 66 элементов в геологических образцах, включая РЗЭ, Zr, Nb, Hf, Ta, Th, U, Pt, Pd, Ag, Au, Te, В, Os, Br и др. [40–45]. Для подготовки образцов к анализу используют разложение кислотами HCl, HNO₃, HF и их смесями [46] или сплавление с метаборатом лития, карбонатом лития и борной кислотой. [44,47]. Метод позволяет определять широкий круг элементов, однако существует ряд трудностей при анализе: 1) влияние

спектральных интерференций при анализе многоэлементных образцов; 2) ограничение диапазона определяемых концентраций; 3) наличие матричных эффектов; 4) необходимость перевода анализируемого вещества в раствор и использование определённых растворителей.

Анализ твердых геологических образцов можно проводить без предварительного переведения элементов в раствор используя лазерную установку (ЛА-ИСП-МС). Сущность метода заключается в том, что исследуемый образец испаряется под воздействием сфокусированного лазерного луча и переносится газом-носителем (гелием) в высокотемпературную плазму, где ионизируется аналогично аэрозолю жидкого образца. Чаще всего этот метод используют для локального анализа мономинеральных включений [48–50], но также существуют подходы, позволяющие определять валовый элементный состав пород [51–60], например, перевод образца путем сплавления его с мета- или тераборатом лития в боратное стекло и дальнейшее измерение методом ЛА-ИСП-МС [51–56]. В целом проблемы при определении элементов те же, что и при ИСП-МС, однако необходимо учитывать некоторые ограничения: 1) фракционирование элементов, которое возникает в результате разных соотношений элементов между твердой пробой и в плазме; 2) матричные эффекты, которые связаны с различной степенью поглощения лазерного луча разными материалами; 3) отсутствие гомогенных мономинеральных стандартных образцов; 4) ограничение диапазона определяемых концентраций; 5) локальность анализа.

Наиболее распространённым вариантом рентгеноспектрального анализа геологических образцов является РФА, основанный на анализе характеристического спектра вторичного флуоресцентного излучения пробы, который возникает под действием более жесткого рентгеновского излучения. Спектральный состав вторичного излучения отражает элементный состав анализируемого образца, так как атомы химических элементов имеют свои характеристические линии, индивидуальные для данного элемента. Наличие в

спектре характеристических линий указывает на качественный состав пробы, а измерение интенсивности этих линий позволяет количественно оценить концентрацию вещества [61–65].

РФА отличается быстротой и простой подготовкой образца к анализу. Для анализа пробы горных пород, руд и минералов, отобранные при геологических и геохимических исследованиях, после обработки поступают в рентгеноспектральную лабораторию в виде порошка с размером частиц менее 75 мкм [61]. Обычно в лабораторию для РФА принимаются порошковые пробы массой 1-10 грамм, из них готовят излучатель, который для исключения влияния неоднородности гомогенизируют одним из двух способов: прессованием или сплавлением с флюсом [66]. При прессовании из истертой пробы изготавливается таблетка при давлении 200-70000 кг/см², при необходимости добавляют небольшое количество связующего материала: желатина, крахмала, целлюлозы и других [61]. Измерение прессованных порошковых проб позволяет проводить быстрый анализ образцов, однако получаемый аналитический сигнал проб подвержен влиянию гранулометрического состава [67].

Универсальным способом гомогенизирования порошковых проб является их переводение в твердый раствор путем сплавления с флюсом, чаще всего для этих целей используется тетраборат и метаборат лития и натрия. Соотношение между пробой и флюсом колеблется от 1:1 до 1:50, оно подбирается опытным путем и от него зависит качество расплава. Правильное соотношение между пробой и флюсом позволяет избежать потери точности определения элементов, в особенности «легких», за счет разбавления [68,69]. В работе [70] предложена методика рентгенофлуоресцентного определения Fe, Mn, Co, Ni, Cu и Zn в океанических железомарганцевых конкрециях и корках. Сопоставлены два способа подготовки проб к анализу: прессование проб на подложке из борной кислоты и гомогенизация сплавлением с тетраборатом лития в соотношении 1:30 в электропечи при температуре 1050 С°. Показано,

что оба способа подготовки проб позволяют определять основные рудные элементы (Fe, Mn, Co, Ni, Cu и Zn).

Несмотря на то, что метод РФА уступает по чувствительности другим спектральным методам (ААС, ИСП-МС), он имеет ряд преимуществ, такие как экспрессность, возможность одновременного определения широкого круга элементов с атомным номером более 4 (от В до U), «прямой» анализ порошков без использования агрессивных химических реагентов, широкий диапазон определяемых концентраций элементов (Таблица 4). С использованием РФА выполняется силикатный анализ горных пород. Воспроизводимость определений удовлетворяет требованиям, предъявляемым к силикатному анализу (сумма оксидов Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe колеблется в пределах 98,5-101,5 %). Помимо основных породообразующих оксидов, с помощью РФА определяют и микроэлементы (As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pb, Bi и др.). Воспроизводимость рентгеноспектральных определений микроэлементов составляет около 40 % вблизи предела обнаружения, а при определении сотых долей процента и более – 2-3 % [3,62,71].

Таблица 4 – Сравнение спектральных методов [3]

Метод анализа	Элемент	Предел обнаружения, %	Диапазон погрешностей, %
Атомно-эмиссионный	Cu, Zn, Pb, Bi, Cd, As, Sb,	$(1 \div 5) \cdot 10^{-5}$	10-25
	Li, Be, Sc, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Ge, Y, Zr, Nb, In, Yb, W, Tl, Pb, Bi	$(1 \div 5) \cdot 10^{-4}$	
	B, Mg, Al, Si, Ca, V, Mn, Zn, Sr, Cd, Sn, Sb	$(1 \div 3) \cdot 10^{-3}$	
	Li, Na, As, Ba, Hf, Ta, Th	$(1 \div 5) \cdot 10^{-2}$	
	K, P	$1 \cdot 10^{-1}$	
	Li, Si, Mg, Ni, Cu, Zn, Ag, Te, Cd	$(1 \div 5) \cdot 10^{-4}$	
Атомно-абсорбционный	K, Ca, Cr, Mn, Fe, Sr, Pb, Bi, Cu	$(1 \div 5) \cdot 10^{-3}$	5-20
	Al	$5 \cdot 10^{-2}$	
	Se	$2 \cdot 10^{-5}$	
Рентгено-флуоресцентный	As, Y, Zr, Rb, Sr, Pb, Th, U	$(2 \div 6) \cdot 10^{-4}$	3-20
	Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Nb	$(2 \div 6) \cdot 10^{-3}$	
	Ge, Ba, W	$1 \cdot 10^{-2}$	
Фотоколориметрический	Ga, Ge, Se, Ag, Tl, Th	$(1 \div 5) \cdot 10^{-4}$	10-20
	Be, B, F, P, Sc, Ti, V, Cr, Ni,	$(1 \div 5) \cdot 10^{-3}$	
	Mg, Al, Cl, Mn, Fe, Co, Zr, Sn	$(1 \div 5) \cdot 10^{-2}$	

Методом РФА можно исследовать руды всех металлов, за исключением золота и платиноидов, для которых минимальные промышленные концентрации обычно ниже их пределов обнаружения, а также лития, бериллия, которые этим методом не определяются. Однако, как и у всех методов, у РФА есть свои недостатки, например, наличие матричных эффектов. Для устранения мешающего влияния матричных эффектов часто применяют уравнения связи, основанные на эмпирических коэффициентах, определяемых с помощью набора стандартных образцов [72–74]. Эта трудоемкая процедура, требующая наличия стандартных образцов в зависимости от типа анализируемой руды. Для решение данной проблемы в работе [75] предложен новый алгоритм для рентгенофлуоресцентного анализа способом стандарта-фона, с использованием модифицированного уравнения связи, общего для всех аналитов. Этот алгоритм позволяет упростить

калибровку спектрометров и повысить скорость анализа многоэлементных руд и продуктов их переработки без снижения точности результатов. Тем не менее существуют типы руд, для которых использование универсальных способов расчета затруднительно, вследствие широкого диапазона содержаний элементов, входящих в них, например, сульфидные руды. В работе [76] предложена методика рентгенофлуоресцентного количественного определения S, Fe, Cu, Zn, Ge, As, Se, Ag, Cd, Ba, Au, Pb, Sb, Bi и полуколичественного определения Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Sr, Zr, Mo, Te в сульфидных рудах из одной навески путем разделения их на группы, близкие по элементному составу, с помощью кластерного анализа. Получено четыре набора градуировочных уравнений, в каждом из которых использованы стандарты, входящие в данный кластер и предложена схема анализа неизвестных образцов (Рисунок 2).



Рисунок 2 – Схема анализа образцов сульфидных руд [76].

Для того, чтобы определить, по какому из четырех вариантов методики анализировать партию проб неизвестного состава, предварительно используют методику полуколичественного анализа. Содержания элементов рассчитывают методом фундаментальных параметров.

В зависимости от способа получения аналитического сигнала существует два варианта аппаратуры для РФА – рентгенофлуоресцентный анализ с волновой дисперсией (РФА ВД) и энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (РФА ЭД). Метод РФА ВД основан на разложении флуоресцентного излучения в спектр при помощи кристалло-монохроматоров, тогда как метод РФА ЭД основан на разложении рентгеновского излучения в спектр с помощью полупроводникового детектора [63]. Оба варианта имеют как достоинства, так и недостатки. РФА ВД обладает более высокой разрешающей способностью по сравнению с РФА ЭД и, соответственно, более низкими пределами обнаружения. РФА ЭД регистрирует весь спектр одновременно, поэтому обеспечивает более высокую производительность измерений по сравнению с РФА ВД на сканирующих спектрометрах. Однако у РФА ВД и вариантах РФА ЭД с классической геометрией есть существенный недостаток: наличие матричных эффектов, для учета которых необходим набор не всегда доступных образцов сравнения для каждого типа анализируемых объектов. Эта проблема в значительной степени решена в варианте рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО).

1.3 Метод РФА ПВО

1.3.1 Общая информация

Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением – вариант РФА ЭД, отличающийся расположением источника излучения (рентгеновская трубка) и детектора относительно измеряемой пробы (Рисунок 3). В этом варианте первичное возбуждающее рентгеновское излучение

направляется на образец под углом 0.1° - 0.3° , при этом возникает явление его полного внешнего отражения (ПВО) [77].

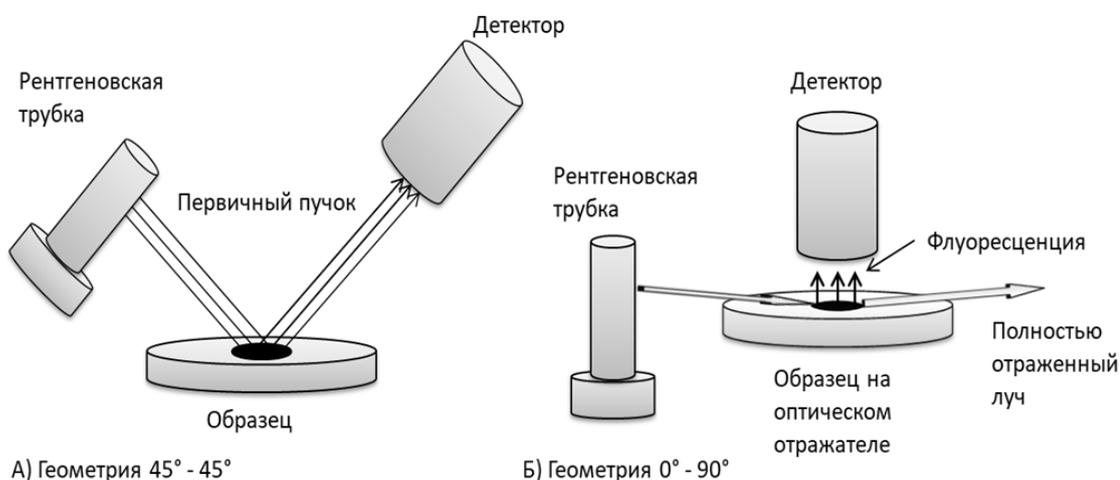


Рисунок 3 – Схема энергодисперсионного спектрометра – классический РФА ЭД (А) и РФА ПВО (Б).

При падении первичного пучка рентгеновского излучения его часть поглощается атомами исследуемого образца, нанесённого в виде тонкого слоя на специальный отражатель. Характеристическое флуоресцентное излучение от образца регистрируется полупроводниковым детектором. Детектор размещается очень близко над поверхностью образца под углом 90° . В таком положении детектором регистрируется в основном флуоресцентное излучение. При монохроматизации первичного рентгеновского излучения, например, с использованием многослойных кристаллов, удается достичь очень низкого уровня фона в регистрируемом спектре [78]. В результате использования полупроводникового детектора в РФА ПВО, как и в РФА ЭД, наблюдается относительно низкое спектральное разрешение (130–140 эВ для линии $MnK\alpha$). Это приводит к тому, что в спектрах могут присутствовать наложения аналитических линий некоторых элементов, что затрудняет их определение в низких концентрациях. Кроме того, существует проблема, связанная с проведением анализа в воздушной среде. Из-за наличия воздушной

прослойки между образцом и детектором в спектре появляется линия характеристического излучения Ag, а также происходит поглощение излучения характеристических линий в низкоэнергетической области спектра (Na, Mg, Al и т. п.) [79].

Несмотря на то, что в обоих методах используются схожее оборудование – источник рентгеновского излучения и энергодисперсионный детектор, применение РФА ПВО имеет принципиальные отличия от классического РФА ЭД. Относительно подготовки образца и производительности анализа, он имеет много общего с ААС или ИСП-АС. В РФА ЭД, образец обычно готовится в виде толстой таблетки из порошка или насыпкой порошка в кювету массой порядка сотен миллиграммов. Для определения элементов методом РФА ПВО важно приготовить образец в виде «тонкого» слоя. Это позволяет добиться того, что матричные эффекты становятся менее значительными, чем в обычном РФА ЭД. Первые оценки критической толщины образца на подложке-отражателе были рассчитаны Klockenkämper, R., и Von Bohlen [80]. При возбуждении флуоресцентного излучения с помощью рентгеновской трубки с Mo-анодом, критическая толщина "бесконечно" тонкого слоя (d_{max}) образца составляет: 4 мкм для органических материалов, 50 нм для минеральных порошков и 2 нм для металлических покрытий (Рисунок 4).

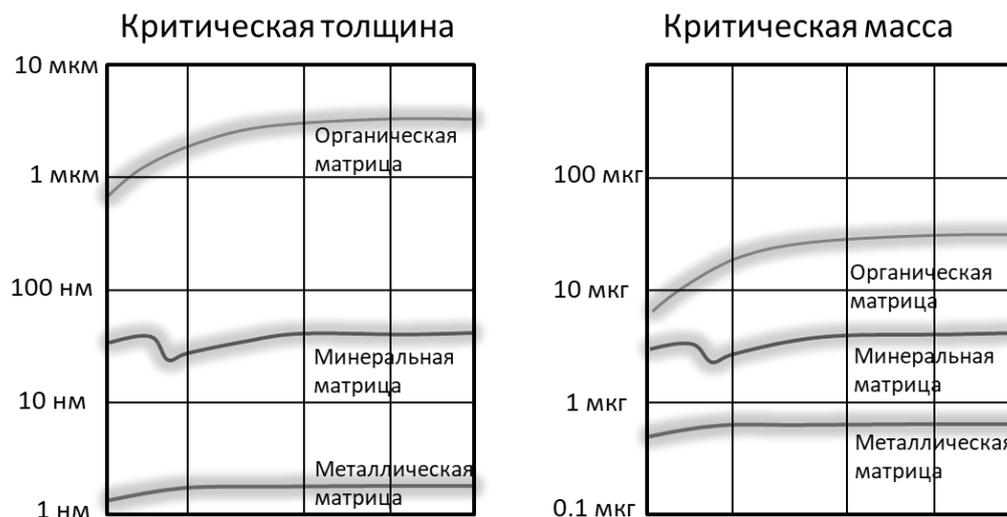


Рисунок 4 – Критическая толщина (слева) и критическая масса (справа) «тонкого слоя», рассчитанные для возбуждения первичным MoK α -излучением.

Верхний предел толщины излучающего слоя может быть оценен с учетом разности между массовыми суммарными коэффициентами ослабления аналита $(\mu/\rho)_i$ и внутреннего стандарта $(\mu/\rho)_{is}$. Когда разница между $(\mu/\rho)_i$ и $(\mu/\rho)_{is}$ невелика, ограничения критической массы образца являются менее строгими [77].

1.3.2 Способы расчета концентраций

Для количественного определения элементов в РФА ПВО используют способ внутреннего стандарта [77]. Способ внутреннего стандарта заключается в добавлении в анализируемую пробу известного количества элемента (элемент сравнения), измерении его интенсивности и интенсивности определяемого элемента. Требования, предъявляемые к элементу сравнения: 1) удобная форма для точного дозирования в пробу; 2) отсутствие в анализируемых образцах.

Для расчетов необходимо знать относительную чувствительность S_i спектрометра. Она определяется экспериментально с помощью растворов с известным содержанием компонентов (1).

$$S_i = \frac{N_i \cdot C_{is}}{N_{is} \cdot C_i}, \quad (1)$$

где N_i , N_{is} – площади пиков определяемого элемента и внутреннего стандарта; C_i , C_{is} – концентрация определяемого элемента и внутреннего стандарта соответственно.

В современных спектрометрах, например, в спектрометре S2 PICOFOX (Bruker GmbH), значения S_i для K α - и L α -линий определяемых элементов заложены в программном обеспечении (Рисунок 5). Это существенно упрощает проведение анализа, поскольку устраняет необходимость в дополнительных процедурах калибровки или корректировки.

Концентрацию определяемого элемента находят по формуле (2):

$$C_i = \frac{S_{is} \cdot N_i}{S_i \cdot N_{is}} \cdot C_{is}, \quad (2)$$

где C_i и C_{is} – концентрация аналита и концентрация внутреннего стандарта в пробе соответственно, N_i и N_{is} – интенсивности аналита и внутреннего стандарта соответственно.

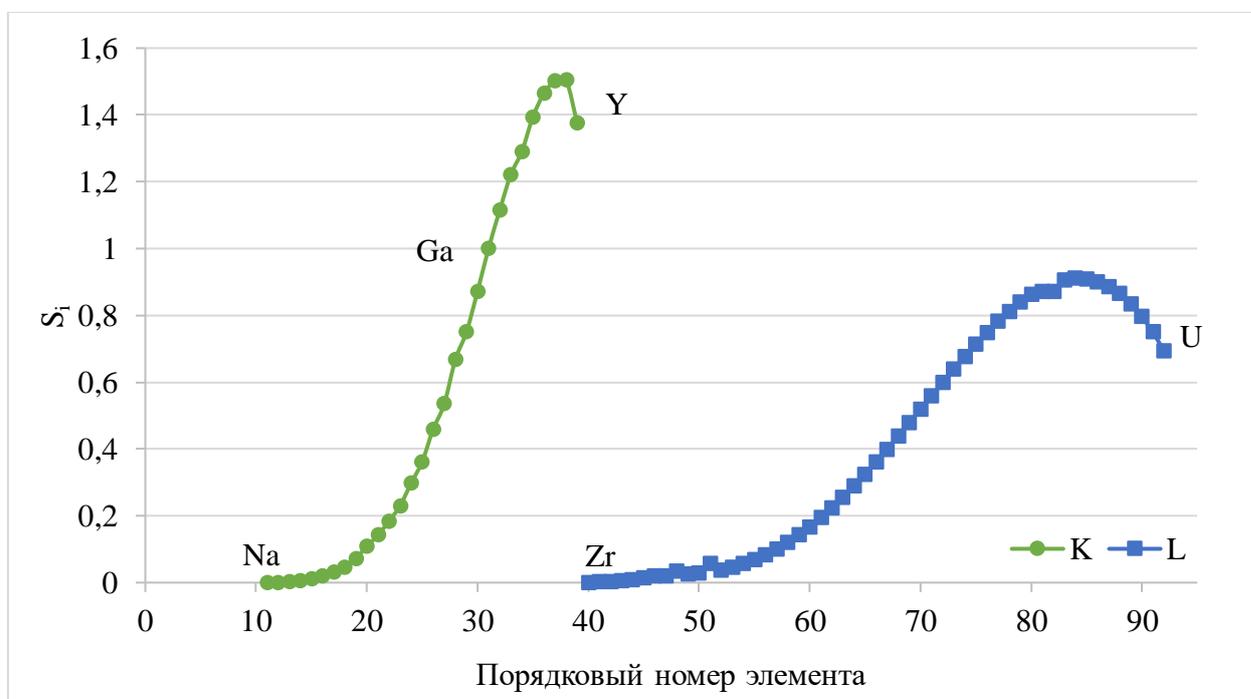


Рисунок 5 – Значения относительной чувствительности элементов (спектрометр S2 Picofox, рентгеновская трубка с Mo-анодом)

Количественный анализ твёрдых образцов с помощью РФА ПВО представляет собой сложную задачу. Чтобы обеспечить высокую надежность определения концентраций элементов способом внутреннего стандарта, необходимо тщательно оценить и учесть индивидуальные характеристики анализируемых образцов, такие как толщина излучающего слоя, состав матрицы и размер частиц [81–84]. Чтобы повысить точность анализа твёрдых образцов, были разработаны специальные процедуры. Они включают в себя пересчет относительных чувствительностей спектрометра с использованием стандартных образцов, близких по составу и типу матрицы к анализируемым [59,95], построение внешних калибровок с использованием значений интенсивности элементов, нормализованных на интенсивность Комптоновского рассеяния [85,86], мертвое время [87], корректировку результатов с использованием данных, полученных с помощью других методов [83,88]. Однако у этих подходов есть существенный недостаток: для их применения требуется наличие образцов сравнения с известной концентрацией элементов.

Кроме того, существуют проблемы, связанные с наложением спектральных линий элементов в энергодисперсионном спектре вследствие низкой разрешающей способности полупроводникового детектора. Для выделения пиков элементов и учёта наложений линий в спектре используется процедура деконволюции, в ходе которой определяется площадь пика (интенсивность) для каждого отдельного элемента (Рисунок 6). Однако, не всегда удается корректно разделить налагающиеся линии в спектре.

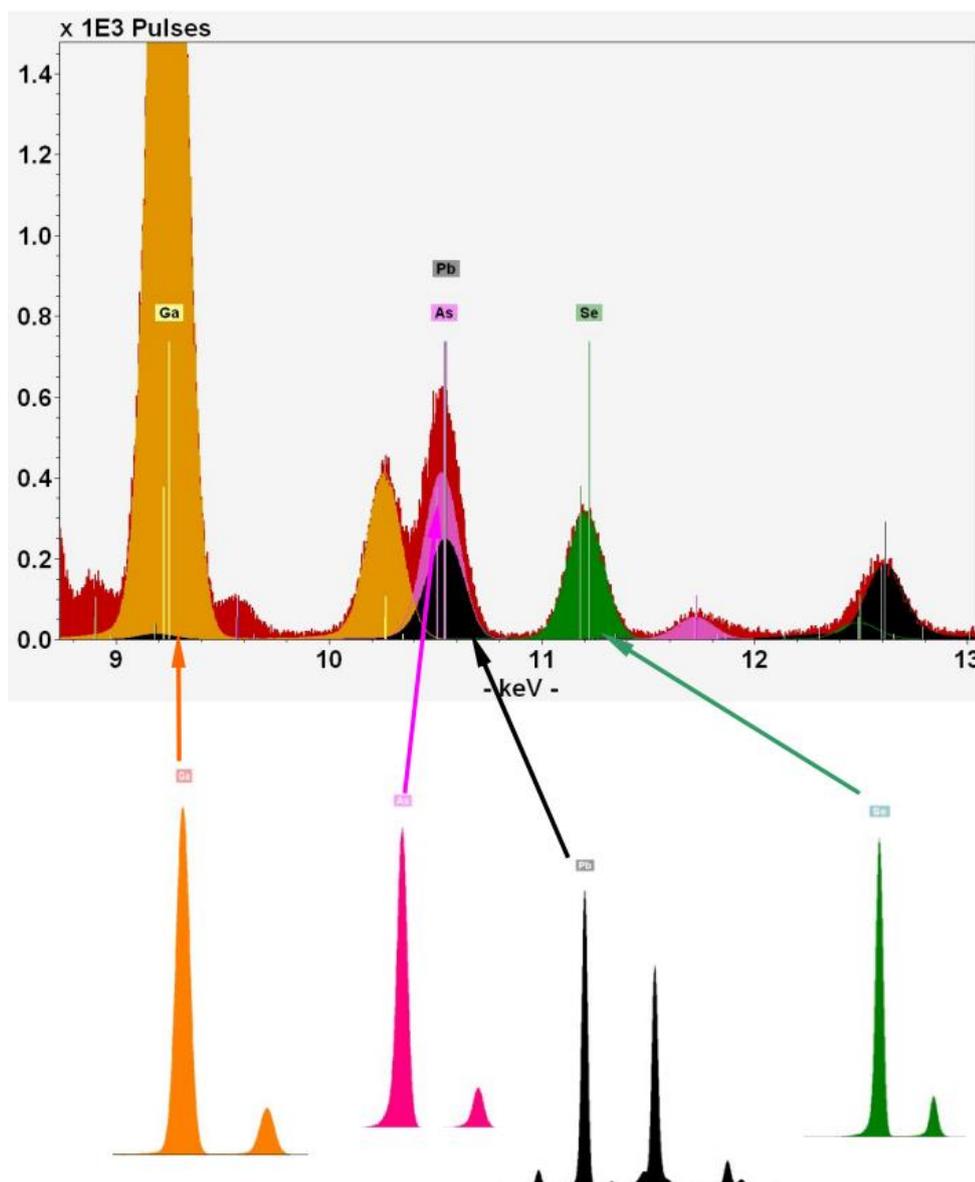


Рисунок 6 – Пример разделения перекрывающихся пиков элементов в процессе деконволюции [89].

При анализе образцов с минеральными матрицами использование встроенного программного обеспечения для расчета концентрации не всегда является точным, так как оно обычно не учитывает конкретные матрицы и диапазоны концентраций перекрывающихся элементов.

Одним из популярных подходов к учету спектральных наложений являются хемометрические методы (Таблица 5), наиболее распространенным из которых является метод проекции на латентные структуры (ПЛС) [90].

Таблица 5 – Методы хемометрики, используемые в РФА ПВО

Объект	Элемент	Хемометрический прием	Ссылки
Руды	La, Ce, Pr, Nb, Sm	ПЛС и метод главных компонентов (МГК)	[91]
Сорбенты	Os, Ir, Pt, Au	ПЛС и МГК	[92]
Руды	U, Th, Rb	ПЛС	[93]
Глины	Cd, K	ПЛС	[86]
Многоэлементные растворы	Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn	Гибридный алгоритм PSO-RBFN-SA	[94]
Многоэлементные растворы	Cd, Sb, Ca, As, Tl, Pb	Кросс-корреляционный метод	[95]
Искусственные растворы	As, Pb	Метод максимального правдоподобия	[96]
Искусственные растворы	Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd	Метод наименьших квадратов и ПЛС	[97]
Вода	K, Cd, Co, Hg, As, Pb, Ni, Al	ПЛС	[98]
Искусственные растворы	As, Pb, Br	ПЛС	[99]

Однако для использования этих методов необходимо большое количество образцов сравнения для построения и проверки моделей. Решением этой проблемы является подготовка искусственных смесей с известными содержаниями определяемых элементов. Например, для определения Ce, La, Nd, Pr и Sm применялись различные многомерные калибровки с использованием искусственных смесей с заданным соотношением редкоземельных элементов [91]. Хотя этот метод и показал свою эффективность в некоторых исследованиях, на практике его использование ограничено из-за сложности и трудоемкости приготовления гомогенных смесей элементов с заданной матрицей.

1.3.3 Способы подготовки геологических образцов к РФА ПВО

РФА ПВО – быстро развивающийся метод с широкими возможностями применения [77]. В отличие от традиционного РФА, РФА ПВО не является рутинным методом анализа твердотельных образцов с минеральной матрицей, но его возможности постоянно расширяются. В литературе можно найти примеры анализа геологических объектов с различными матрицами: почвы [83,100–102], осадки [83,102–105], глины [106], руды [91,107–109], апатиты

[87,110,111], керамика [112–114], угли [115] и т.п. Шаранов П.Ю. и Алов Н.В. [116] представили обзор исследований, проводимых на кафедре аналитической химии химфака МГУ, по определению элементного состава твердотельных объектов металлургической промышленности (каменного угля, кокса, медно-цинковых руд) методом РФА ПВО.

При РФА ПВО способы подготовки проб к анализу значительно отличаются от способов подготовки образцов в классическом РФА. Особенностью этого варианта РФА является возможность анализа малых количеств как жидких, так и твердых образцов.

Излучателем служит образец, помещенный на подложку-отражатель из кварца, стеклоуглерода, сапфира и акрила. Тип подложки выбирают исходя из цели анализа, так как каждый тип имеет свои недостатки и преимущества. Величина фонового сигнала наиболее велика для акрила и стеклоуглерода, в РФА спектре подложек из сапфира и кварца присутствуют мешающие характеристические линии: алюминия для сапфира и кремния для кварца.

Существует несколько способов пробоподготовки твердых образцов к анализу методом РФА ПВО: переводение твердого образца в раствор непосредственное нанесение частиц твердого образца на подложку-отражатель, растворение образца на подложке и приготовление суспензий.

Образцы переводят в раствор любым известным способом и наносят в виде капли непосредственно на подложку-отражатель [117–121].

Твердые образцы в виде порошков переносят ватной палочкой прямо на подложку, предварительно нанеся вакуумную смазку [116]. Однако при таком способе подготовки пробы затруднено количественное определение элементов способом внутреннего стандарта, поэтому чаще всего его применяют для качественного анализа.

Можно поместить кристалл минерала на подложку-отражатель и растворить непосредственно на ней кислотой [87,110,111]. Такой способ подготовки подходит для кислоторастворимых минералов, например, апатита.

Самый распространенный способ подготовки твердых образцов к анализу — это приготовление суспензий. Их готовят по следующей схеме. Хорошо измельченный образец массой от 10 до 50 мг помещают в раствор, содержащий внутренний стандарт и стабилизирующие суспензию вещества, как правило, это поверхностно-активное вещество (ПАВ) 1 % Triton X-100, вода, метилцеллюлоза, этиленгликоль, глицерин [103,116,122–124]. При помощи гомогенизирующих устройств получают суспензию. Способ гомогенизации выбирают исходя из объема и состава суспензии. Можно использовать взбалтывание, перемешивание в лабораторных шейкерах, магнитных мешалках, ультразвуковые ванны. После отбирают несколько микролитров суспензии, переносят ее на подложку и высушивают [85,115,125–132].

В таблице 6 представлены примеры применения РФА ПВО при анализе геологических образцов.

Таблица 6 – Применение РФА ПВО для анализа геологических образцов

Объект анализа	Определяемые элементы	Способ подготовки проб	Внутренний стандарт	Концентрация образца в суспензии, мг/мл	Ссылки
Руды	Al, Si, S, K, Ca, Ti, Sr, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Pb, Ba	Навеска (5-7 мг) + 1 мл 0,01% этиленгликоля в воде	Ni	5-7	[108]
Угольные материалы (нефтяной кокс, каменный уголь, каменноугольный кокс)	Al, Si, K, Ca, Fe, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Pb, Ba	Навеска (10-20 мг) + 1 мл раствора Тритон	Ga, Se или Y	10-20	[115]
		Навеска 10 мг + 1мл 0,01% Тритон, этиленгликоля или глицерина	Ga	5	[126]
Калиевые полевые шпаты	Sr, Cs, Rb, Pb, Ba	Навеска 50 мг + 2,5 мл 1% водного раствора Тритон	Se	20	[66]
Почвы и отложения	Cr, Fe, Mn, V, Ni, Cu, Zn, As Rb, Pb, Ba	Суспензия из 10 мг навески в 1 мл воды или 1% Тритона	Ga	10	[102]
Геологические образцы	Al, Si, K, Ca, Fe, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Na, Mg, Zr, Y	Навеску 10-20 мг смешивали с LiBO ₂ в соотношении 1:3, сплавляли при	Ga	-	[130]

		1000°С, затем плав растворяли в 4 мл 1М HNO ₃			
Почвы	Se	20, 50 и 100 мг + 1мл воды, 1% или 10 % Тритон X-114	Ge	20-100	[131]
Донные отложения	Al, Si, P, Cl, K, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Ba, Pb	200 мг + 5мл HF + 4 мл HNO ₃ , нагревали при 120° в течение 16 часов, довели объём до 40 мл. Из раствора отобрали 1 мл	Ga	-	[132]
Почвы	P, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Ag, Sn, Pb	Навеску 2 г экстрагировали 15 мл 37% HCl и 5 мл 65% HNO ₃ . Разбавляли до 100 мл бидистиллированной водой, аликвоту смешали с 6% HNO ₃ в соотношении 1:8	Se	-	[122]
Почвы и отложения	Тяжёлые металлы	25 мг + 2,5мл ТритонX-100	Ga	10	[123]
Почвы	Br	20 мг +1мл 1% ТритонX-110	Rh	20	[101]
Отложения	Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Pb	10 мг + 1 мл (0,01% ТритонX-100+3 % HNO ₃)	Ge	10	[103]
Почвы	Al, K, Fe, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Ba	Навеска 50 мг + 2,5 мл ТритонX-100	Se	20	[133]

Как видно из таблицы 6, наиболее часто в РФА ПВО применяют пробоподготовку в виде суспензий. Это требует минимальной обработки пробы, что значительно упрощает и ускоряет анализ, однако результаты существенно зависят от гомогенности и седиментационной устойчивости суспензии. Как видно из таблицы 6, для приготовления суспензий используют ПАВ и другие вещества призванные стабилизировать процессы агрегации и седиментации (Рисунок 7).

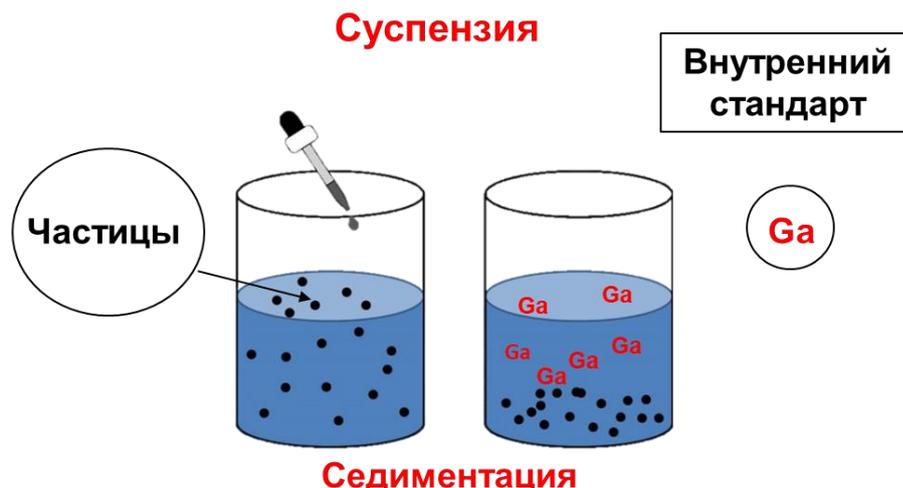


Рисунок 7 – Схема процесса седиментации частиц порошка в суспензии.

Для рудных образцов приготовление стабильной суспензии затруднено из-за их высокой плотности ($>3 \text{ г/см}^3$). Для повышения седиментационной устойчивости суспензий для РФА ПВО предложено использовать в качестве дисперсионной среды неводные жидкости с высокой вязкостью (глицерин и этиленгликоль) [108]. В работе [108] в качестве дисперсионной среды предлагают использовать этиленгликоль ($1,113 \text{ г/см}^3$). Показано, что повторяемость анализа составляет $\sim 5\text{-}10\%$ в случае неводных суспензий и $10\text{-}20\%$ в случае водных. Работа с глицерином по сравнению с этиленгликолем затруднена вследствие его высокой вязкости, поэтому рекомендовано использовать этиленгликоль для приготовления суспензий.

Вместе с тем, точность РФА ПВО при определении концентраций элементов с помощью суспензии сильно зависят от распределения частиц по размерам [82]. В работе [134] приводятся следующие требования к прямому анализу твердых образцов методом РФА ПВО:

- 1) Химическая однородность твердых частиц;
- 2) Средний размер частиц $<10 \text{ мкм}$;
- 3) Равномерное распределение твердых частиц на подложке (Рисунок 8);

- 4) Равномерное распределение внутреннего стандарта в высушенной аликвоте суспензии.

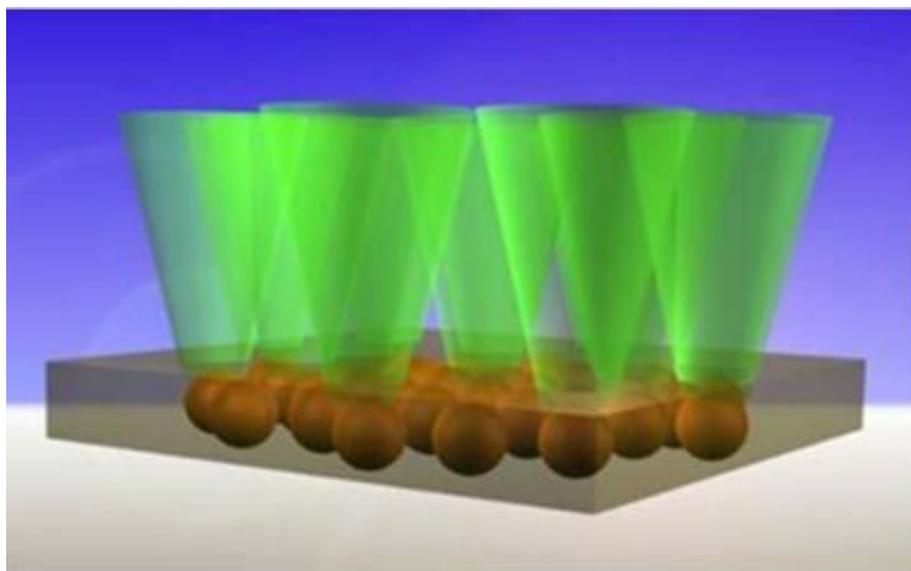


Рисунок 8 – Модель «идеального» порошкового излучателя на подложке

Применяют разные способы доизмельчения сухих образцов. В таблице 7 представлены способы измельчения и приготовления суспензий для различных типов образцов.

Таблица 7 – Способы измельчения и приготовления суспензий для различных видов образцов

Образец	Описание измельчения	Способ приготовления суспензий	Ссылки
Глины	Образцы измельчали в течение 2 мин с помощью мельницы Retsch MM400 (Германия)	50-100 мг глины смешивали с 2,5-5 мл 1 % Triton X-100, к суспензии добавляли 10 мкл стандартного раствора Se концентрацией 1000 мг/л.	[135]
Металлоорганические соединения	10 мг образца помещали в мелющий стакан из агата. В стакан добавляли 0,5 мл воды. Частота – 30 Гц, время измельчения – 30 мин.	После завершения процесса измельчения объем суспензии доводили до 10 мл водой для получения конечной концентрации образца около 1000 мг/л.	[136]

Твердые материалы	50 мг твердого образца и 0,5 мл воды помещали в агатовый стакан с одним агатовым шариком. Частота измельчения – 30 Гц.	В суспензию добавляли 200 мкл 2 % Triton X-100, объем доводили до 50 мл водой, чтобы получить конечную концентрацию образца около 1000 мг/л. В качестве внутреннего стандарта вводили 5 мг/л Ga концентрацией 1000 мг/л.	[82]
Керамика	Образец измельчали в течение 1 ч с помощью вибрационной мельницы, оснащенной шариком и стаканом из агата.	К порошку прибавляли 1 мл высокочистой воды. Затем смесь переливали в пробирку, в которую добавляли воду до 10 мл. Образец гомогенизировали в течение 30 мин методом ультразвуковой дезагрегации.	[113]

Распространенными объектами анализа являются почвы и отложения. Анализ медно-цинковых руд представлен в работах Шаранова П.Ю. и Алова Н.В. [108]. Образцы руд измельчали вручную в железной ступке, затем в планетарной шаровой мельнице. С помощью лазерного анализатора показано, что максимальный размер частиц после измельчения составляет 20 мкм. Использовали навеску 5-7 мг, так как перенос большого количества анализируемого вещества на подложку-отражатель приводит к появлению в спектре пиков двойных энергий. В качестве внутреннего стандарта использовали никель. Качественный анализ образцов показал, что содержание никеля в них ниже предела обнаружения. Результаты определения элементного состава сопоставлены с данными АЭС-ИСП. Для элементов, определяющих показатели качества и тип руды (Fe, Cu и Zn), результаты, полученные обоими методами, хорошо совпадают. Хорошее соответствие наблюдается для концентраций K, Ca и As, несколько худшее – для Cr, Mn и Pb. Предположительно, расхождения могут быть вызваны спектральными наложениями в РФА ПВО (Cr, Mn и Pb) или же погрешности могут быть внесены на этапе разложения образца для анализа методом АЭС-ИСП, например, за счет неполного перевода части элементов в раствор. Другие типы руд не рассматривались. Описанное в работе [108] использование никеля в

качестве внутреннего стандарта при анализе других типов руд может быть неэффективным из-за присутствия этого элемента в большинстве рудных образцов. Рекомендуемая навеска 5-7 мг не всегда может быть точно взвешена с использованием весов, обеспечивающих точность до 4 знака. Также стоит вопрос о представительности такой маленькой навески.

ВЫВОДЫ К 1 ГЛАВЕ

В литературном обзоре рассмотрены классификация руд, физические и химические методы их анализа. Показаны преимущества метода РФА ПВО перед классическим вариантом РФА ЭД, такие как низкий уровень фона в регистрируемом спектре, что позволяет снизить пределы обнаружения, возможность использования способа внутреннего стандарта для определения концентрации элементов, возможность анализа малых количеств вещества, разнообразие способов подготовки образцов к анализу. Продемонстрированы области применения РФА ПВО при определении состава геологических образцов, показано, что наиболее популярным способом подготовки твердых проб к анализу является приготовление суспензии с использованием ПАВ

Для расчета концентраций аналитов, как правило, применяют способ внутреннего стандарта с использованием чувствительностей, определенных с помощью стандартных растворов. Для повышения точности анализа твёрдых образцов предлагаются дополнительные градуировочные процедуры, которые требуют использования образцов сравнения с матрицей, близкой по составу к анализируемым пробам. Для дополнительного учета наложений линий в спектре используют различные варианты многомерных калибровок.

Показано, что в настоящее время существуют единичные публикации, в которых метод РФА ПВО применяют для определения элементов в рудах.

Таким образом, оценка возможностей РФА ПВО для других типов руд требует дополнительного изучения. При подготовке проб необходимо учитывать многокомпонентный фазовый (минеральный) состав и неоднородность распределения рудных минералов, которые могут привести к проблемам, связанным с подготовкой представительной порошковой пробы, отбором аликвоты суспензии и её нанесением в виде «тонкого» слоя на подложку-отражатель. При определении элементов в разных типах руд важно оценить матричные эффекты, применимость способа внутреннего стандарта и влияние спектральных наложений.

ГЛАВА 2. ИЗУЧЕНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ТОЧНОСТЬ АНАЛИЗА СУСПЕНЗИЙ РУДНЫХ ОБРАЗЦОВ

Результаты этой главы основаны на опубликованной ранее работе автора [1] в списке, опубликованных работ по теме диссертации.

2.1 Аппаратура

Измерения проводили на настольном рентгенофлуоресцентном спектрометре с полным внешним отражением S2 Picofox (Bruker Nano GmbH, Германия). В таблице 8 представлены основные технические характеристики прибора S2 PICOFOX.

Таблица 8 – Технические характеристики S2 Picofox

Детектор	
Тип	Кремний-дрейфовый детектор- SDD
Площадь	30 мм ²
Разрешение К α Mn	<150 эВ
Макс. Скорость счета	> 100
Рентгеновская трубка	
Тип	Металлокерамический, с воздушным охлаждением
Анод	Mo
Угол	12°
Фокусное пятно	0,05 x 0,05 мм ²
Окно	100 мкм Be
Макс. Входящее напряжение	50кВ
Макс. Ток	750 мА
Макс. Мощность	50 Вт
Монохроматор	
Тип	Многослойный монохроматор
Энергия	17,5 кэВ
Форма луча	Прямоугольный, прибл. 8 x 0,1 мм ²

Все измерения осуществлялись при рабочем напряжении 40 кВ и токе 400 мкА. Экспозиция измерения одной пробы составляла 500 с, что обеспечивало уровень статистической погрешности счета импульсов менее 1-5 отн. % для характеристических линий определяемых элементов. Мертвое время составляло менее 10 %. Программа SPECTRA 7.8.2. использовалась для обработки и деконволюции спектров, основанной на теореме Байеса (Profile bayes, normal fit). Аналитическим сигналом служила интегральная

интенсивность характеристической $K\alpha$ - линии элемента после вычитания интенсивности фона.

Для дополнительного сухого измельчения образцов использовали планетарную мельницу "Pulverisette 5" (Fritsch, Германия) с шариками из карбида вольфрама диаметром 2 см. Слабая линия $W L\alpha$ (8,398 кэВ) присутствовала в спектрах после измельчения, однако его концентрация была ниже предела обнаружения во всех анализируемых образцах.

Для определения размера частиц использовали лазерный анализатор частиц "ANALYSETTE 22" Sizer (Fritsch GmbH). Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализатор "Superprobe JXA-8200" (JEOL Ltd., Япония) применяли для оценки однородности распределения элементов в порошках, а микроскоп "Olympus BX-51" (Olympus Co, Япония) – для получения изображений аликвоты на подложке отражателе.

2.2 Объекты анализа

Для проведения методических исследований использовали 12 стандартных образцов (СО) различных типов руд и конкреций (Таблица 9). Аттестованные значения концентраций элементов представлены в приложениях 1-3. Содержания оксидов элементов были пересчитаны на содержания элементов. Семь образцов медно-никелевых сульфидных руд (Норильск-Талнахское месторождение, Россия) были проанализированы аттестованными методиками (Приложение 8) [16,19,22]. Минеральный порошок ильменита использовался для экспериментальной оценки погрешности отбора аликвоты (раздел 2.4.2).

Таблица 9 – Объекты анализа

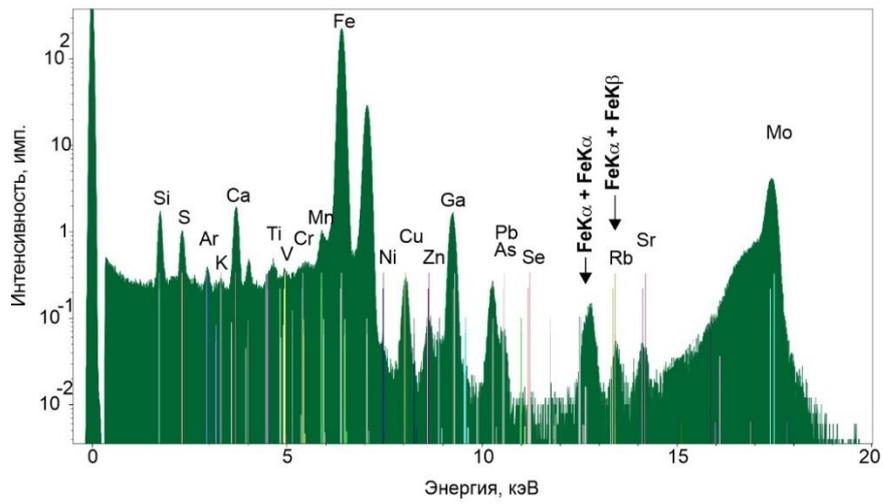
Номер	Тип	Регистрационный номер	Минеральный состав
1	Скарново-магнетитовая руда	KZ.03.01.00210–2010/KAZ.181–89	Магнетит (77,5%), пирротин (9,4%) 2
2	Гематитовая руда	KZ.03.01.00212–2010/KAZ.183–89	Гематит (48,1%), кварц (38,8%) 3
3	Медно-магнетитовая руда	KZ.03.01.00024–2002/KAZ.5403–90	Магнетит (79,1%), пирит (6,6%)

4	Марганцевая руда, представленная в основном окисными минералами марганца.	KZ.03.01.00027–2002/KAZ.5406–90	Полевой шпат (28,5%), кварц (23%), браунит (13,2%), псиломелан (10,4%)
5	Марганцевая руда, представленная в основном окисными минералами марганца.	KZ.03.01.00025–2002/KAZ.5404–90	Вернадит (37,5%), пиролюзит (11,1%), кальцит (7,8%)
6	Железомарганцевая руда	KZ.03.01.00028–2002/KAZ.5407–90	Гематит (47%), пиролюзит (15,8%), кварц (6,9%)
7	Марганцевая руда	ГСО 8516–2004 (СО-21)	Минералы марганца (71,8%), кварц (7,8%), гидроксиды железа (4,8%)
8	Железная руда	ГСО 8515–2004 (СО-20)	Магнетит (34,4%), пирит (3,2%)
9-11	Железомарганцевые конкреции	ООПЕ 601, ООПЕ 602, ООПЕ 603	Асболан (10–40%), вернадит (3–7%)
12	Корковая руда	ООПЕ 604	Вернадит (20-25%), асболан (6-10%)
13-19	Сульфидные медно-никелевые руды	-*	Пирит, пирротин, халькопирит (до 90%)

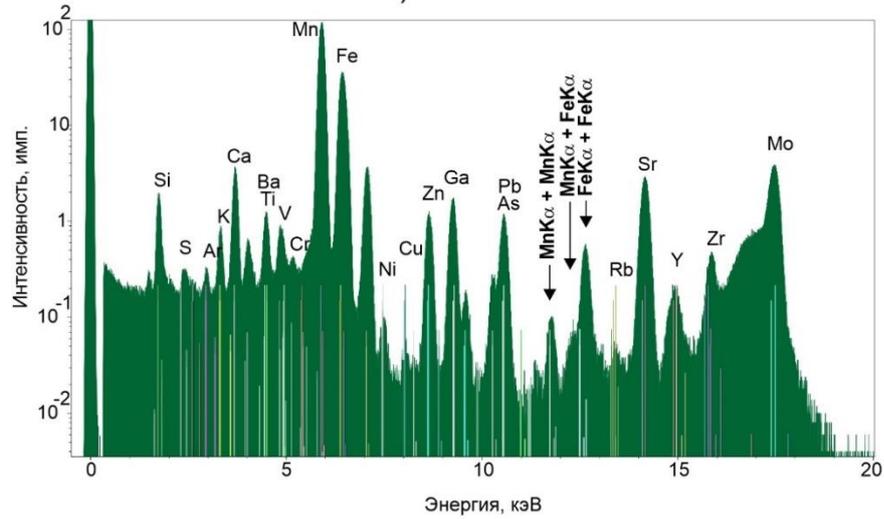
* - проанализировано аттестованными методиками

На рисунках 9 и 10 приведены примеры спектров образцов железной (KAZ.181-89), марганцевой руды KAZ.5404-90, железомарганцевой конкреции (ООПЕ604) и сульфидной медно-никелевой руды. При высоких концентрациях металлов в рудах в рентгеновских спектрах возникают пики двойной энергии в области 12-15 кэВ.

а) KAZ.181-89



б) KAZ. 5404-90



в) ООПЕ604

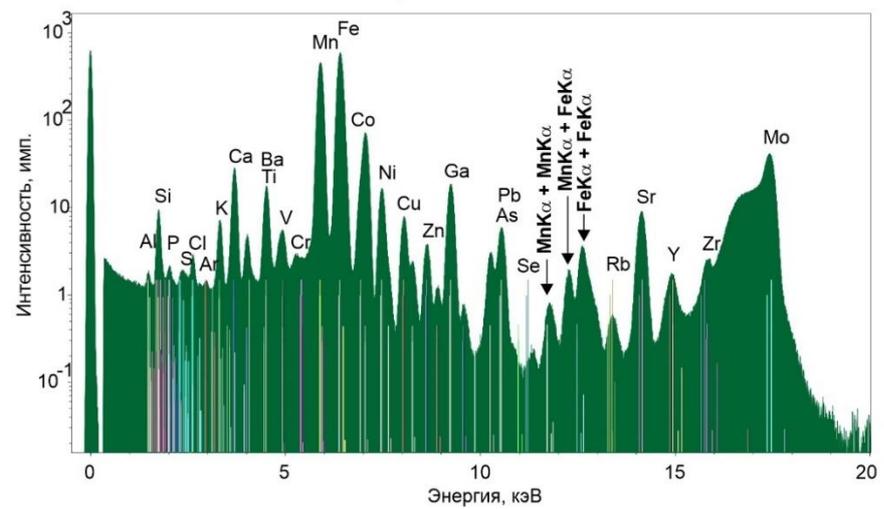


Рисунок 9 – Спектры железной руды KAZ.181-89 (а), марганцевой руды KAZ.5404-90 (б) и железомарганцевой конкреции ООПЕ604 (в).

В спектре железной руды (Рисунок 9 а) можно увидеть суммарные пики $FeK\alpha+FeK\alpha$ (12,8 кэВ), $FeK\alpha+FeK\beta$ (13,5 кэВ) и $FeK\beta+FeK\beta$ (14,1 кэВ). Высокие содержания марганца в марганцевых рудах и железомарганцевых конкрециях приводят к возникновению $MnK\alpha+MnK\alpha$ (11,8 кэВ) и $MnK\alpha+FeK\alpha$ (12,3 кэВ) (Рисунок 9 б, в). В спектре сульфидной медно-никелевой руды (Рисунок 10), также присутствуют суммарные пики $FeK\alpha+NiK\alpha$ (13,9 кэВ) и $FeK\alpha+CuK\alpha$ (14,5 кэВ). Программное обеспечение спектрометра SPECTRA от версии 7.8.2. при дековолуции спектров учитывает пики двойных энергий и позволяет их «вырезать» (Рисунок 10), однако это все равно приводит к некорректному выделению пиков других элементов в этой энергетической области, например, Se, Pb, Rb, U и Sr.

Сульфидная медно-никелевая руда

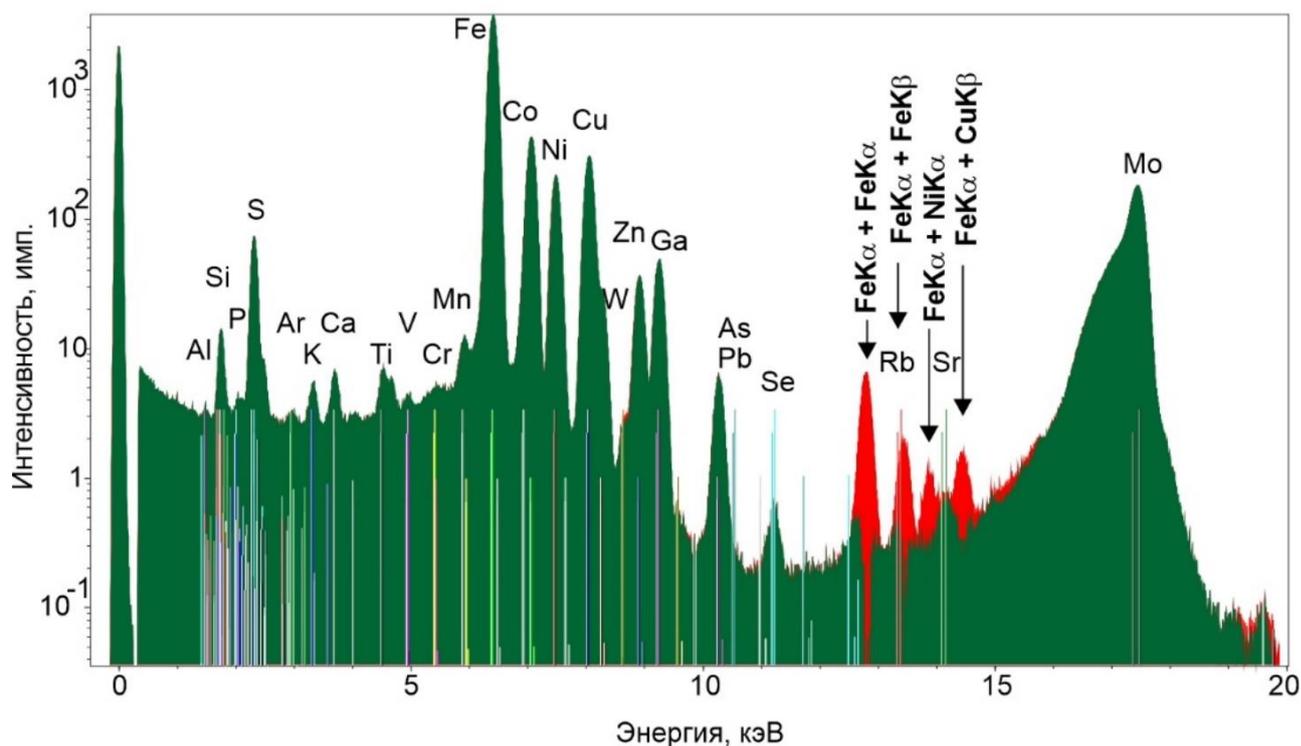


Рисунок 10 – Спектр образца сульфидной медно-никелевой руды до обработки (красный) и после обработки в программном обеспечении SPECTRA 7.8.2 (зеленый).

Согласно литературе, Ga, Ge и Se являются элементами, наиболее широко используемыми в качестве внутренних стандартов при РФА ПВО. Эти

элементы встречаются в очень малых концентрациях в земной коре на уровнях 19 мг/кг (Ga), 1,4 мг/кг (Ge) и 0,05 мг/кг (Se) [137]. Однако, содержание Se может достигать порядка сотен мг/кг [138]. Сведения об аттестованных значениях Ga и Se в исследуемых СО ограничены и имеются только для образцов ООПЕ (Ga 7-20 мг/кг, Se 6-7 мг/кг). Ge может быть ценным рудным элементом Норильск-Талнахского месторождения, и присутствует в СО различных типах руд (1,3-36,6 мг/кг).

Качественный анализ показал наличие небольших пиков Ga и Ge в спектрах для некоторых руд и конкреций. Относительно высокий сигнал Se наблюдается в спектрах сульфидных руд (Рисунок 10). В этой работе мы выбрали Ga как внутренний стандарт для всех рудных образцов. В пробы добавляли высокие концентрации Ga (в пересчете на сухое вещество 2500-5000 мг/кг), поэтому содержание Ga в пробах на уровне 1-50 мг/кг, практически не влияло на точность дозировки внутреннего стандарта.

2.3 Расчет поверхностной плотности, обеспечивающей «тонкий» ненасыщенный излучатель

Правильность результатов РФА ПВО зависит от структуры, толщины, размера и однородности сухого остатка пробы. Для проведения количественного РФА ПВО необходимо приготовить образец в виде «тонкого» ненасыщенного излучателя. При работе с суспензиями необходимо оценить массу частиц, которую можно нанести на подложку. Для этого для разных типов руд рассчитали поверхностную плотность (ρd^{max}), соответствующую критерию «тонкого» ненасыщенного излучателя (5% приближение) [77]:

$$\rho d^{max} \leq \frac{0,1}{\mu_{\Sigma}} \leq \frac{0,1}{\mu_{m1} / \sin \varphi + \mu_{mi} / \sin \psi} \quad (3)$$

где ρd^{max} – поверхностная плотность, удовлетворяющая критерию «тонкого» ненасыщенного излучателя; μ_{m1} и μ_{mi} – массовые коэффициенты ослабления первичного и флуоресцентного излучения пробой соответственно; φ и ψ – соответственно углы падения первичного излучения на образец и отбора

флуоресцентного излучения (Рисунок 11), μ_{Σ} – суммарный массовый коэффициент ослабления.

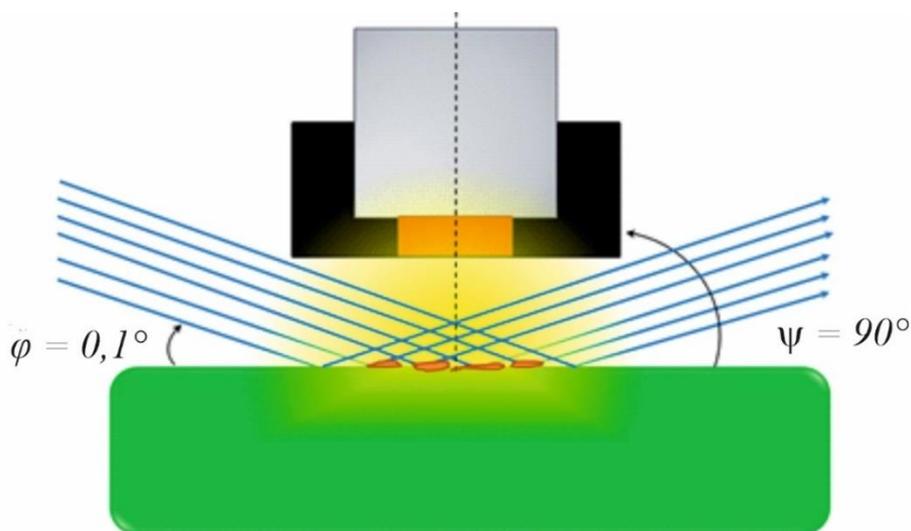


Рисунок 11 – Углы падения первичного излучения на образец и отбора флуоресцентного излучения в РФА ПВО.

Расчеты проводили в Excel с помощью алгоритма предложенного Финкельштейном А.Л. и Фарковым П.М. [139]. Этот алгоритм позволяет рассчитать массовые коэффициенты поглощения и рассеяния в области энергий рентгеновского излучения 0,1-100 кэВ для элементов с атомными номерами $Z=1-92$. Он основан на имеющихся данных (справочные материалы, базы данных) по измерению массовых коэффициентов ослабления для чистых элементов, благодаря чему становится возможным рассчитать массовые коэффициенты ослабления для смесей и соединений с известным элементным составом.

Для расчёта массовых коэффициентов ослабления матрицу сульфидных руд моделировали пиритом (FeS_2), матрицу марганцевых руд и железомарганцевых конкреций – пиролюзитом (MnO_2), матрицу железных руд – магнетитом (Fe_3O_4). Поскольку для возбуждения излучения используется трубка с Мо-анодом, то массовый коэффициент ослабления μ_{ml} рассчитывали для энергии излучения $\text{MoK}\alpha$ -линии (17,479 кэВ) (Таблица 10).

Таблица 10 – Массовые коэффициенты ослабления μ_{m1} первичного излучения (MoK α -линии 17,479 кэВ) и величина $\mu_{m1}/\sin \varphi$ для представленных матриц

Матрица	μ_{m1} , см ² /г	$\mu_{m1}/\sin \varphi$, см ² /г
MnO ₂	21,2	12190
FeS ₂	22,7	13034
Fe ₃ O ₄	27,4	15745

В таблице 11 приведены величины μ_{mi} и $(\mu_{\Sigma})_i$ для матриц FeS₂, MnO₂, Fe₃O₄. Как видно из таблицы для геометрии спектрометра с полным внешним отражением основной вклад в величину μ_{Σ} вносит $\mu_{m1}/\sin \varphi$, так как $\mu_{m1}/\sin \varphi$ гораздо больше $\mu_{mi}/\sin \psi$.

Таблица 11 – Величины μ_{mi} и $(\mu_{\Sigma})_i$ для матриц FeS₂, MnO₂, Fe₃O₄

Ка- линия	Энергия, кэВ	Матрица					
		Fe ₃ O ₄		MnO ₂		FeS ₂	
		μ_{mi} (см ² /г)	$(\mu_{\Sigma})_i$ (см ² /г)	μ_{mi} (см ² /г)	$(\mu_{\Sigma})_i$ (см ² /г)	μ_{mi} (см ² /г)	$(\mu_{\Sigma})_i$ (см ² /г)
Al	1,483	2995	18735	2553	14727	2133	15157
P	2,013	1352	17095	1133	13322	957	13992
S	2,307	937	16670	782	12972	662	13697
K	3,313	350	16095	289	12498	750	13785
Ca	3,691	260	16005	215	12405	566	13601
Mn	5,898	72	15818	59	12250	159	13194
Fe	6,403	58	15803	48	12238	127	13162
Ni	7,471	265	16009	210	12401	229	13263
Cu	8,040	221	15966	174	12356	190	13224
Zn	8,630	185	15930	158	12336	157	13192
As	10,530	110	15855	86	12276	93	13127
Sr	14,140	49	15795	38	12229	41	13076
Ga	9,241	155	15900	122	12312	132	13166

На рисунке 12 представлены зависимости суммарных массовых коэффициентов ослабления элемента $(\mu_{\Sigma})_i$ от атомного номера элемента для разных типов матриц.

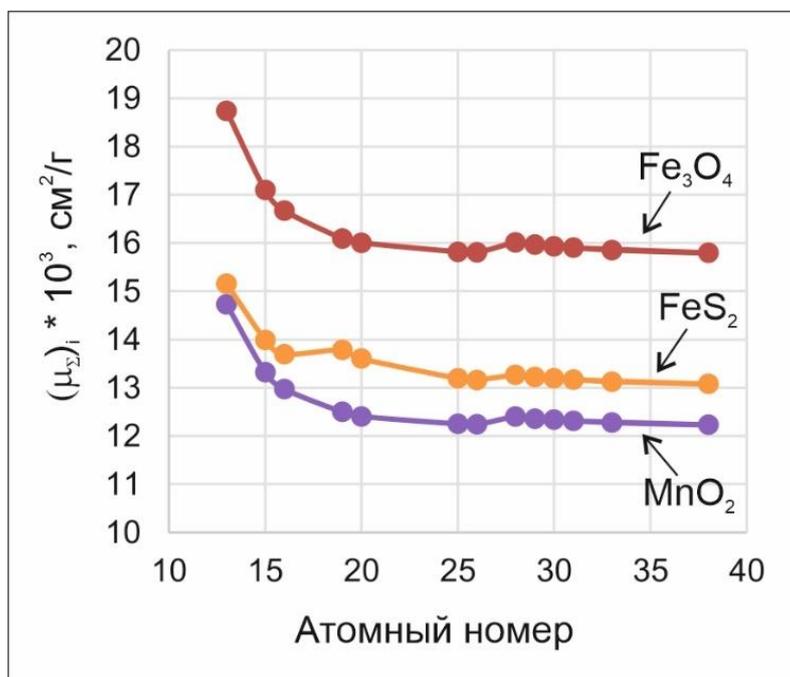


Рисунок 12 – Зависимость суммарных массовых коэффициентов ослабления элемента $(\mu_{\Sigma})_i$ от атомного номера элемента для разных типов матриц.

В таблице 12 приведены пределы поверхностной плотности для Fe₃O₄, MnO₂ и FeS₂, рассчитанные согласно выражению (3). Видно, что они слабо зависят от атомного номера элемента.

Таблица 12 – Пределы поверхностной плотности для Fe₃O₄, MnO₂ и FeS₂.

Ка- линия	Энергия, кэВ	Матрица		
		Fe ₃ O ₄	MnO ₂	FeS ₂
		pd_{max} (мкг/см ²)		
Al	1,483	5,2	6,9	6,6
P	2,013	5,8	7,5	7,5
S	2,307	6,0	7,7	7,3
K	3,313	6,2	8,0	7,3
Ca	3,691	6,2	8,1	7,4
Mn	5,898	6,4	8,2	7,6
Fe	6,403	6,4	8,2	7,6
Ni	7,471	6,2	8,1	7,6
Cu	8,040	6,2	8,1	7,6

Zn	8,630	6,2	8,1	7,6
As	10,530	6,2	8,2	7,6
Sr	14,140	6,4	8,2	7,7
Ga	9,241	6,2	8,1	7,6

В практике РФА ПВО расчет концентраций, как правило, проводят способом внутреннего стандарта. Выражение (3) рассматривает поглощение излучения только аналитом, без учета внутреннего стандарта. При условии, что внутренний стандарт (в нашем случае рассматривали Ga) и аналит равномерно распределены в пробе, величина pd^{max} может быть рассчитана по выражению [77]:

$$pd^{max} \leq \frac{0,1}{|(\mu_{\Sigma})_i - (\mu_{\Sigma})_{Ga}|} \quad , \quad (4)$$

где $(\mu_{\Sigma})_i$ и $(\mu_{\Sigma})_{Ga}$ – суммарные массовые коэффициенты ослабления аналита и внутреннего стандарта (Ga), соответственно.

В таблице 13 приведены величины значений максимальной поверхностной плотности (pd_{max}) для матриц FeS₂, MnO₂, Fe₃O₄, рассчитанные по формуле (4).

Таблица 13 – Величины значений поверхностной плотности (pd_{max}) для матриц FeS₂, MnO₂, Fe₃O₄

К α - линия	Энергия, кэВ	Матрица		
		Fe ₃ O ₄	MnO ₂	FeS ₂
		pd_{max} (мг/см ²)		
Al	1,483	0,04	0,04	0,05
P	2,013	0,08	0,10	0,12
S	2,307	0,13	0,15	0,19
K	3,313	0,51	0,54	0,16
Ca	3,691	0,95	1,07	0,23
Mn	5,898	1,22	1,62	3,54
Fe	6,403	1,04	1,35	24,2
Ni	7,471	0,91	1,13	1,03
Cu	8,040	1,52	1,87	1,72
Zn	8,630	3,40	4,19	3,84
As	10,530	2,23	2,80	2,58
Sr	14,140	0,95	1,20	1,11
Ga	9,241	-	-	-

Видно, что наибольшие значения массовых коэффициентов соответствуют матрице Fe_2O_3 , наименьшие – MnO_2 . Строгие требования к величине поверхностной плотности предъявляются для элементов в низкоэнергетической области спектра. Это обусловлено значительной разницей в энергиях аналита и внутреннего стандарта. Так, например, образец с Fe_2O_3 матрицей можно считать «тонким», когда поверхностная плотность меньше, чем $0,04 \text{ мг/см}^2$ для линии $\text{AlK}\alpha$ и меньше $0,95 \text{ мг/см}^2$ для линии $\text{SrK}\alpha$.

Количественное определение элементов с $Z < 19$ затруднено из-за низкого выхода флуоресценции, поглощения в воздухе и из-за ограничения толщины слоя. Таким образом, было принято решение исключить из определяемых элементов Al и P, небольшие количества которых присутствуют в рассматриваемых типах руд. Сера является одним из основных элементов в сульфидных рудах, для которых наблюдается надежный аналитический сигнал $\text{SK}\alpha$ в спектре (Рисунок 10). Согласно таблице 13, теоретический верхний предел поверхностной плотности для линии $\text{SK}\alpha$ составляет $0,19 \text{ мг/см}^2$ в матрице FeS_2 .

2.4 Изучение источников погрешностей при анализе суспензий

2.4.1 Суспензии на основе ПАВ

Обзор литературы показал, что наиболее популярным способом подготовки рудных образцов к анализу является приготовление суспензии с использованием ПАВ, и массовая доля твердого вещества в суспензии варьируется от 2-20 мг/мл в зависимости от типа образца (Таблица 6).

Учитывая величины поверхностной плотности для «тонкого» ненасыщенного излучателя, для приготовления руд к РФА ПВО была выбрана массовая доля твердого вещества в суспензии, равная 4 мг/мл. Суспензии готовили из 20 мг порошкообразного образца, который помещали в полиэтиленовую пробирку и добавляли 5 мл 1 % раствора Triton X-100 и 100 мкл Ga концентрацией 1 г/л, который выступал в качестве внутреннего стандарта. Перед нанесением аликвоты 10 мкл на подложку-отражатель,

пробирку тщательно встряхивали. Полученные излучатели сушили на воздухе. При таких условиях реальная поверхностная плотность излучателя $d = 6$ мм ($P_s \text{ реал.} = \frac{m}{S}$), составляет $0,14$ мг/см².

2.4.2 Оценка погрешности отбора аликвоты

Проведена экспериментальная оценка погрешности отбора аликвоты с использованием минерала ильменита (FeTiO_3) плотностью $\rho_A = 4,7$ г/см³. Мономинеральная фракция ильменита была разделена с помощью сита на две фракции, содержащие частицы с размером менее и более 63 мкм. Часть первой фракции, содержащие частицы с размером менее и более 63 мкм. Часть первой фракции была дополнительно измельчена до среднего размера частиц 10 мкм. После этого из каждой фракции (~ 10 мкм, < 63 мкм, > 63 мкм) приготовили суспензии, как описано в разделе 2.4.1. Из каждой суспензии было приготовлено 5 параллельных излучателей.

Для каждой суспензии способом внутреннего стандарта были определены содержания основных компонентов ильменита Ti и Fe, и рассчитаны значения относительного стандартного отклонения (RSD) между результатами параллельных определений ($n=5$).

На рисунке 13 представлены изображения излучателей, полученных с помощью оптического микроскопа, и соответствующие значения RSD, полученные для суспензий с разным размером частиц.

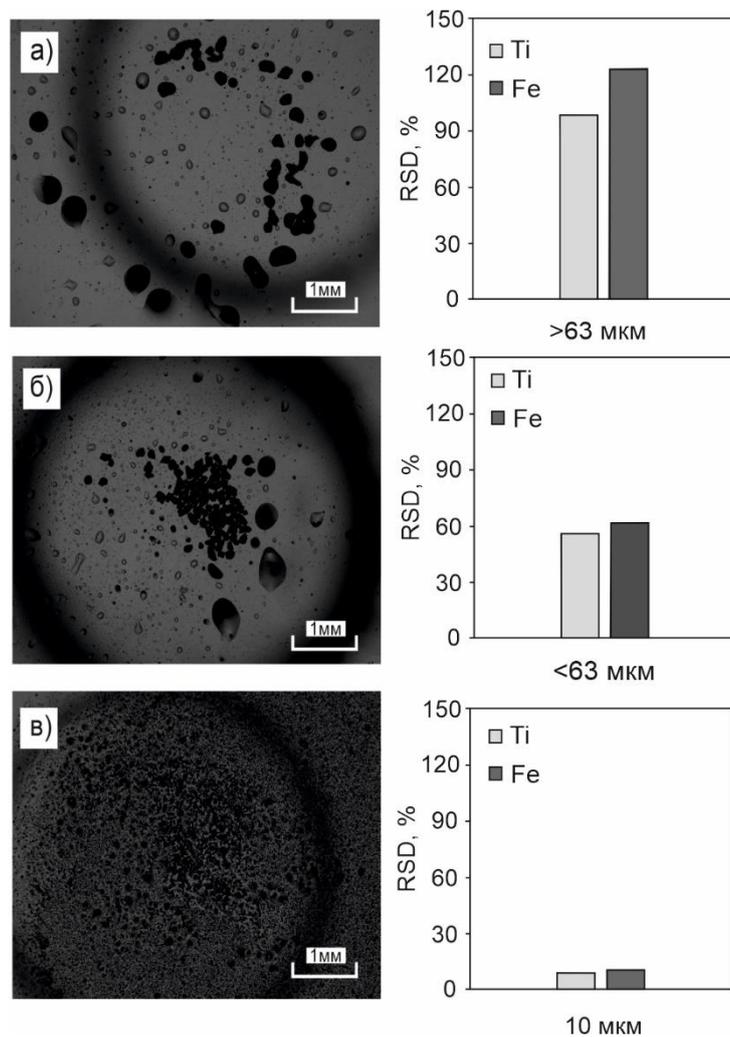


Рисунок 13 – Изображения излучателей, приготовленных из минеральных фракций с размерами частиц а) > 63 мкм, и б) <63 мкм и в) ~10 мкм и соответствующие значения RSD.

Можно заметить значительное увеличение числа частиц на подложке-отражателе с уменьшением их размера. Видно, что крупные частицы (Рисунок 13 а, б) неравномерно распределяются на подложке. Это приводит к тому, что RSD может превышать 100%. Уменьшение размеров частиц приводит к их более равномерному распределению (Рисунок 13 в) и к уменьшению значений RSD.

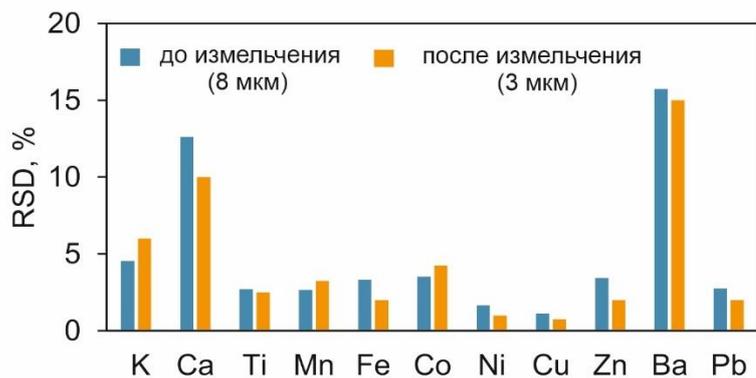
2.4.3 Оценка повторяемости результатов РФА ПВО рудных образцов

В качестве критерия оценки повторяемости было выбрано RSD, характеризующее расхождение между параллельными результатами измерения одной суспензии, нанесенной на разные подложки-отражатели.

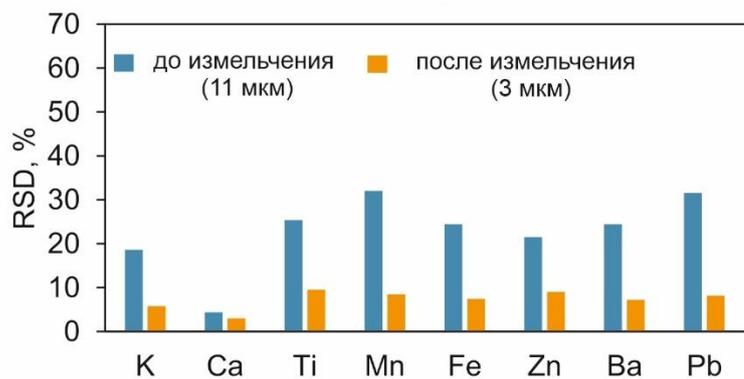
В разделе 2.4.2 показано, что на величину RSD оказывает влияние размер частиц. Гранулометрический анализ СО руд показал, что средний размер частиц составляет менее 20 мкм для всех анализируемых образцов: 3-8 мкм для железомарганцевых руд и конкреций; 11-19 мкм для железных, марганцевых и сульфидных медно-никелевых руд, однако для всех образцов наблюдались широкие диапазоны частиц по размеру (1-100 мкм). Для экспериментальной оценки влияния размера частиц на повторяемость анализа использовали образцы различных типов руд: железную руду (KAZ.181-89), марганцевую руду (KAZ.5406-90), железомарганцевую руду (KAZ.5407-90), железомарганцевую конкрецию (ООПЕ601) и сульфидную медно-никелевую руду. Из каждого образца были приготовлены суспензии, как описано в разделе 2.4.1. Из каждой суспензии было приготовлено по 10 излучателей и рассчитаны значения RSD. Несмотря на то, что СО чаще всего однородного состава и хорошо измельчены, наблюдалась неудовлетворительная повторяемость для некоторых образцов. Максимальные значения RSD ($> 15\%$) получены для марганцевой руды (KAZ.5406-90), железной руды (KAZ.181-89) и сульфидной медно-никелевой руды. Минимальные значения RSD (менее 5%) были получены для железомарганцевой конкреции (ООПЕ601) и железомарганцевой руды (KAZ.5407-90).

Для снижения значений RSD образцы марганцевых, железных и медно-никелевых сульфидных руд доизмельчали в течение 20 минут в планетарной мельнице. На рисунке 14 показано сравнение значений RSD, полученных для образцов до и после дополнительного измельчения.

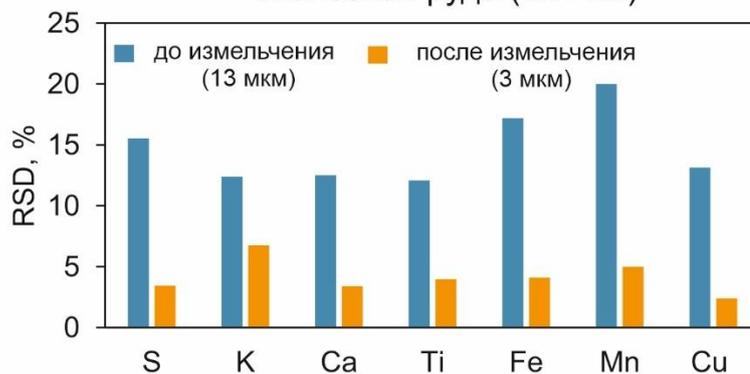
Железомарганцевая конкреция (ООРЕ601)



Марганцевая руда (5406-90)



Железная руда (181-89)



Сульфидная медно-никелевая руда

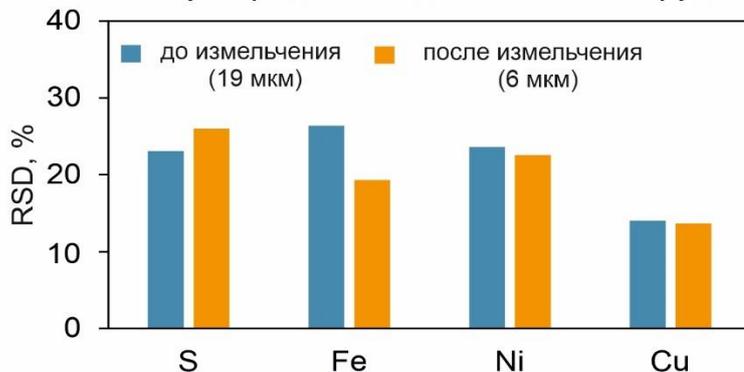


Рисунок 14 – Значения повторяемости результатов РФА ПВО для образцов разных типов руд.

Средние размеры частиц до и после дополнительного измельчения образцов также представлены на рисунке 14. Как видно, дополнительное измельчение приводит к 3-4-кратному уменьшению среднего размера частиц (до 3 мкм) для СО марганцевой и железной руды и снижению RSD значений в 2-4 раза. Однако, для образца сульфидной медно-никелевой руды, несмотря на снижение среднего размера частиц, улучшение повторяемости анализа не наблюдалось. Плохая воспроизводимость анализа сульфидных медно-никелевых руд, возможно, связана с их низкой смачиваемостью, и содержанием большого количества сульфидных минералов.

2.4.4 Изучение влияния распределения внутреннего стандарта

Добавление внутреннего стандарта в суспензию позволяет компенсировать погрешность отбора аликвоты при условии, что внутренний стандарт равномерно распределяется между частицами порошка и соотношение проба/внутренний стандарт для параллельных излучателей сохраняется стабильным.

Для изучения распределения Ga в порошках использовали рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ. На рисунке 15 представлены изображения, полученные путем сканирования в обратно-рассеянных электронах и в рентгеновских лучах для трех типов порошков: железомарганцевой конкреции (ООПЕ601), марганцевой руды (KAZ.5406-90) и медно-никелевой сульфидной руды. Как видно из рисунка 15 а, порошок железомарганцевой конкреции имеет частицы меньшего размера, и Ga в нем распределен более равномерно, чем в двух других образцах. Известно, что порошки конкреций гигроскопичны и легко впитывают воду. Их малый размер частиц и высокая сорбционная способность позволяют достичь более равномерного распределения внутреннего стандарта. Это дополнительно объясняет хорошую повторяемость анализа железомарганцевых конкреций. В образцах порошков марганцевой руды (Рисунок 15 б) и сульфидной медно-никелевой руды (Рисунок 15 в) обнаружены довольно крупные частицы, среди

которых Ga распределяется неравномерно, что также обосновывает высокие значения RSD для этих порошков (Рисунок 14).

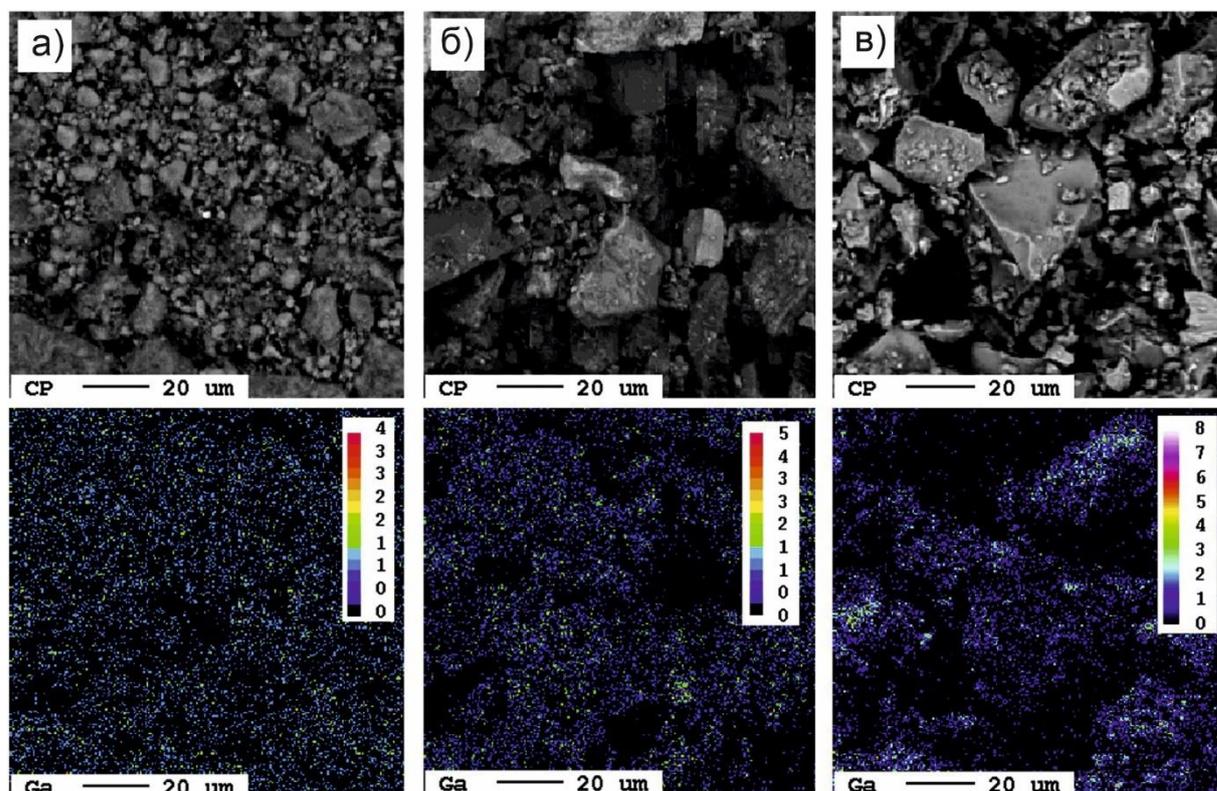


Рисунок 15 – Изображения, сканированные в отраженных электронах (сверху), и рентгеновская флуоресценция GaK α (снизу): железомарганцевая конкреция ООПЕ601 (а), марганцевая руда KAZ.5406-90 (б), медно-никелевая сульфидная руда (в).

Это согласуется с полученными значениями RSD в разделе 2.4.3. Таким образом, размер частиц и распределение внутреннего стандарта являются ключевыми факторами, оказывающими влияние на повторяемость анализа методом РФА ПВО.

2.5 Правильность анализа суспензий стандартных образцов руд на основе ПАВ

Все образцы, представленные в таблице 6, были подготовлены к анализу в соответствии с описанием, содержащимся в разделе 2.4.1. Из каждой

суспензии готовили по 5 излучателей. Концентрации, полученные методом РФА ПВО, и аттестованные концентрации представлены в приложениях 5-8.

Для расчёта концентраций определяемых элементов использовали способ внутреннего стандарта (1).

В таблице 15 представлены результаты анализа суспензий на основе ПАВ для образцов железной (KAZ.181-89), марганцевой (KAZ.5406-90), сульфидной медно-никелевой руд (Nor6) и железомарганцевой конкреции (OORE 601). Для характеристики правильности результатов РФА ПВО рассчитывали относительное расхождение между полученными и известными значениями (δ_m , %) [140]:

$$\delta_m = \frac{(C_i - C_0)}{C_0} * 100, \quad (5)$$

где C_i – концентрация, полученная методом РФА ПВО, C_0 – известная концентрация (аттестованные значения концентрации для СО и концентрации элементов, полученные другими методами, для сульфидных медно-никелевых руд).

Требования к точности анализа рудных материалов методом РФА ПВО отсутствуют. Существует нормативный документ для определения элементов в почвах и осадках, предназначенный для РФА анализатора Rontec PicoTAX [140]. В таблице 14 приведены оценки модуля величины относительного расхождения между полученными и известными значениями ($|\delta_m|$) и относительного стандартного отклонения (RSD) согласно нормативному документу [140].

Таблица 14 – Оценка результатов анализа

$ \delta_m $, отн. %	RSD, %	Оценка
<10	<5	Отлично
10-25	5-10	Хорошо
25-50	10-20	Неудовлетворительно
>50	>20	Плохо

Таблица 15 – Сравнение результатов, полученных из суспензий на основе ПАВ, и величины δ_m , отн. % для образцов железомарганцевой конкреции (ООРЕ 601), марганцевой руд (KAZ.5406-90), железной (KAZ.181-89) и сульфидной медно-никелевой руд (Nor6).

Образец	ООРЕ 601			KAZ.5406-90		
Элемент	C_o , масс. %	C_i , масс. %	δ_m , %	C_o , масс. %	C_i , масс. %	δ_m , %
K	0,98 ± 0,02	0,87 ± 0,06	-11	4,14 ± 0,13	4,03 ± 0,03	-3
Ca	1,98 ± 0,06	1,61 ± 0,08	-19	1,40 ± 0,01	1,23 ± 0,04	-12
Ti	0,88 ± 0,01	1,03 ± 0,06	17	0,19 ± 0,01	0,28 ± 0,04	47
Mn	22,63 ± 0,22	25,6 ± 0,9	13	15,98 ± 0,2	16,96 ± 1,80	6
Fe	12,03 ± 0,12	12,5 ± 0,5	4	2,43 ± 0,03	2,26 ± 0,01	-7
Zn	0,077 ± 0,006	0,063 ± 0,003	-19	0,018 ± 0,001	0,0175 ± 0,002	-3
Cu	0,51 ± 0,02	0,54 ± 0,01	5	н/а*	0,07 ± 0,004	-
Ni	0,84 ± 0,03	0,88 ± 0,02	5	н/а	-	-
Pb	0,071 ± 0,004	0,075 ± 0,003	-6	0,23 ± 0,01	0,22 ± 0,02	21
Ba	0,19 ± 0,02	0,11 ± 0,02	-42	2,65 ± 0,14	3,2 ± 0,3	-4
Образец	KAZ.181-89			Nor6		
Элемент	C_o , масс. %	C_i , масс. %	δ_m , %	C_o , масс. %	C_i , масс. %	δ_m , %
S	4,16 ± 0,06	3,86 ± 0,17	-7	27,30**	29,6 ± 2,8	9
K	0,08 ± 0,01	0,06 ± 0,01	-25	0,26	0,35 ± 0,03	35
Ca	1,57 ± 0,06	1,82 ± 0,18	16	0,29	0,35 ± 0,03	21
Ti	0,042 ± 0,002	0,07 ± 0,06	67	0,14	0,21 ± 0,02	50
Mn	0,12 ± 0,01	0,18 ± 0,01	50	0,12	0,16 ± 0,02	33
Fe	63,18 ± 0,27	67 ± 3	6	49,55	68,6 ± 5,7	38
Cu	0,046 ± 0,004	0,052 ± 0,002	-13	3,05	4,39 ± 0,37	44
Ni	н/а	-	-	2,89	3,43 ± 0,37	19

*- не аттестовано, **- определено другими методами

Из таблицы 15 видно, что значения δ_m варьируют в широких пределах (от -42 отн. % до 50 отн. %) в зависимости от типа руды и содержания аналита. Наибольшее количество удовлетворительных результатов наблюдается для ООРЕ 601 и KAZ.5406-90. Общая доля неудовлетворительных результатов, представленных в таблице 15, составляет 27 %, что свидетельствует о необходимости доработки методики анализа суспензий методом РФА ПВО.

ВЫВОДЫ КО 2 ГЛАВЕ

1) Проведены оценки поверхностной плотности суспензии руды на подложке-отражателе, обеспечивающей «тонкий» излучающий слой при РФА ПВО для состава матрицы изучаемых руд: железных (Fe_3O_4), марганцевых (MnO_2), и сульфидных медно-никелевых (FeS_2). Эти оценки должны учитывать коэффициенты ослабления рентгеновского флуоресцентного излучения аналита и внутреннего стандарта, первичного излучения. На основании проведенных расчётов выбрана концентрация твердого вещества в суспензии, равная 4 мг/мл. В этом случае масса порошка на подложке после высушивания 10 мкл суспензии составляет 40 мкг, а поверхностная плотность 0,14 мг/см².

2) Выполнены оценки погрешности отбора аликвоты суспензии с использованием минерала ильменита для отситованных фракций: <63 мкм, >63 мкм и для доизмельченного порошка со средним размером частиц ~ 10 мкм. Оценки показали, что при измерении образцов с крупными частицами (> 63 мкм) относительное стандартное отклонение (RSD) между результатами параллельных нанесений аликвоты на подложку может превышать 100 %. Уменьшение среднего размера частиц порошка до 10 мкм приводит к их более равномерному распределению и обеспечивает значения RSD менее 10 %. Для разных типов СО порошковых руд (железных, марганцевых, сульфидных медно-никелевых руд и железомарганцевых конкреций) показана необходимость их дополнительного измельчения.

3) Изучено влияние размера частиц порошковых образцов указанных руд и распределение внутреннего стандарта в приготовленной суспензии на повторяемость результатов определения элементов методом РФА ПВО. Для изучения распределения внутреннего стандарта в суспензии был привлечен метод рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа. Продемонстрировано, что уменьшение размера частиц приводит к более

равномерному распределению внутреннего стандарта и улучшению воспроизводимости нанесения суспензий на подложку-отражатель.

4) Оценена правильность определения элементов в образцах железных, марганцевых, сульфидных медно-никелевых руд и железомарганцевых конкрециях, приготовленных в виде водных суспензий с добавлением ПАВ, методом РФА ПВО. Рассчитано относительное расхождение между полученными и известными значениями ($\delta_m, \%$). Значения δ_m варьируют в широких пределах (от -42 отн. % до 50 отн. %) в зависимости от типа руды и содержания аналита.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ СУСПЕНЗИЙ С ПОМОЩЬЮ МОКРОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

Результаты этой главы основаны на опубликованной ранее работе автора [2] в списке, опубликованных работ по теме диссертации.

3.1 Материалы и аппаратура

Измерения выполняли на настольном рентгенофлуоресцентном спектрометре с полным внешним отражением S2 PICOFOX™ (Bruker Nano GmbH, Германия). Оснащение спектрометра и условия измерения подробно описаны в разделе 2.1.

Приготовление суспензий мокрым измельчением выполнено на вибрационной мельнице RETSCH MM 400, оснащённой размольными стаканами и шарами из оксида циркония.

Распределение частиц по размерам было определено с помощью ANALYSETTE 22 NanoTec лазерного анализатора частиц (Fritsch, Германия).

В качестве реактивов использовались: Ga с концентрацией (1 г/л) фирмы CertiPUR® Merck, бидистиллированная вода, полученная в системе очистки Elga PURE LABUHQPS Water Purification System.

Для взвешивания образцов использовали лабораторные электронные весы OHAUS Pioneer (PA 114C) (OHAUS Corporation, USA) с пределом допускаемой погрешности $\pm 0,0001$ г.

3.2 Объекты анализа

В качестве объектов исследования в этой работе выбраны 13 образцов сульфидных руд Норильск-Талнахского месторождения, содержание сульфидов в которых изменялось от 10 до 95 %.

3.3 Способ приготовления суспензий к РФА ПВО

Как показано в литературном обзоре, воспроизводимость и правильность РФА ПВО при определении элементов в суспензиях

обеспечивается при соблюдении ряда требований, одно из которых – размер частиц в суспензии не должен превышать 10 мкм [134].

Известно, что при сухом измельчении образцов мелкие частицы оседают на поверхности размольных стаканов, шаров и агломерируются. Это является ограничивающим фактором для получения частиц размером от 1 до 100 нм. Для получения частиц нанометрового размера используют измельчение в жидких средах. Этот процесс осуществляется с использованием множества мелких размольных шаров, которые имеют большую площадь поверхности, что позволяет получить ультратонкий порошок.

Для таких случаев используют специальные вибрационные мельницы. Обычно они применяются для гомогенизации и измельчения биологических образцов. Измельчение мелкими размольными шарами является распространённым способом разрушения клеток дрожжей, микроводорослей или бактерий [141].

В этой работе для получения водных суспензий применялась вибрационная шаровая мельница Retsch MM 400 (Рисунок 17). Эта мельница предназначена для сухого, мокрого измельчения небольших количеств проб. В таблице 16 представлены основные характеристики вибрационной шаровой мельницы Retsch MM 400.

Таблица 16 – Технические характеристики вибрационной шаровой мельницы Retsch MM 400.

Области применения	Измельчение, перемешивание, гомогенизация, разрушение биологических клеток, (криогенное измельчение)
Принцип измельчения	Удар, трение
Диапазон частот вибрации	3 - 30 Гц (180 - 1800 об/мин)
Размеры размольных стаканов	1,5 мл / 5 мл / 10 мл / 25 мл / 35 мл / 50 мл
Диаметр размольных шаров	1 мм / 5 мм / 7 мм / 10 мм
Количество размольных мест	2

Размольную garnитуру для мельницы Retsch MM 400 (стаканы и шары) изготавливают из разнообразных материалов: закалённая и нержавеющая сталь, агат, карбид вольфрама, оксид циркония и политетрафторэтилена

(ПТФЭ). В таблице 17 представлены характеристики материалов, из которых изготавливают стаканы и шары для измельчения.

Таблица 17 – Характеристики материалов, из которых изготавливают размольную гарнитуру для мельницы Retsch MM 400.

Материал	Твердость	Плотность, г/см ³	Износостойкость	Возможные загрязнения при измельчении
Закалённая сталь	750 единиц по Виккерсу	7,8	Высокая	Fe, Cr
Нержавеющая сталь	550 единиц по Виккерсу	7,85	Высокая	Fe, Cr, C
Агат	6,5-7 по шкале Мооса (1000 единиц по Виккерсу)	2,65	Высокая	SiO ₂
Карбид вольфрама	1250 единиц по Виккерсу	14,8	Очень высокая	WC, Co
Оксид циркония	7,5 по шкале Мооса (1200 единиц по Виккерсу)	5,9	Очень высокая	ZrO ₂ , Y ₂ O ₂
ПТФЭ	-	2,1	Низкая	F, C

В процессе сухого измельчения часто используются стаканы и шары, изготовленные из карбида вольфрама (WC). Эти материалы также обладают высокой износостойкостью. Однако при мокром измельчении происходит значительное загрязнение образцов W и Co, что затрудняет определение низких содержаний Cu, Ni и Zn (Рисунок 16).

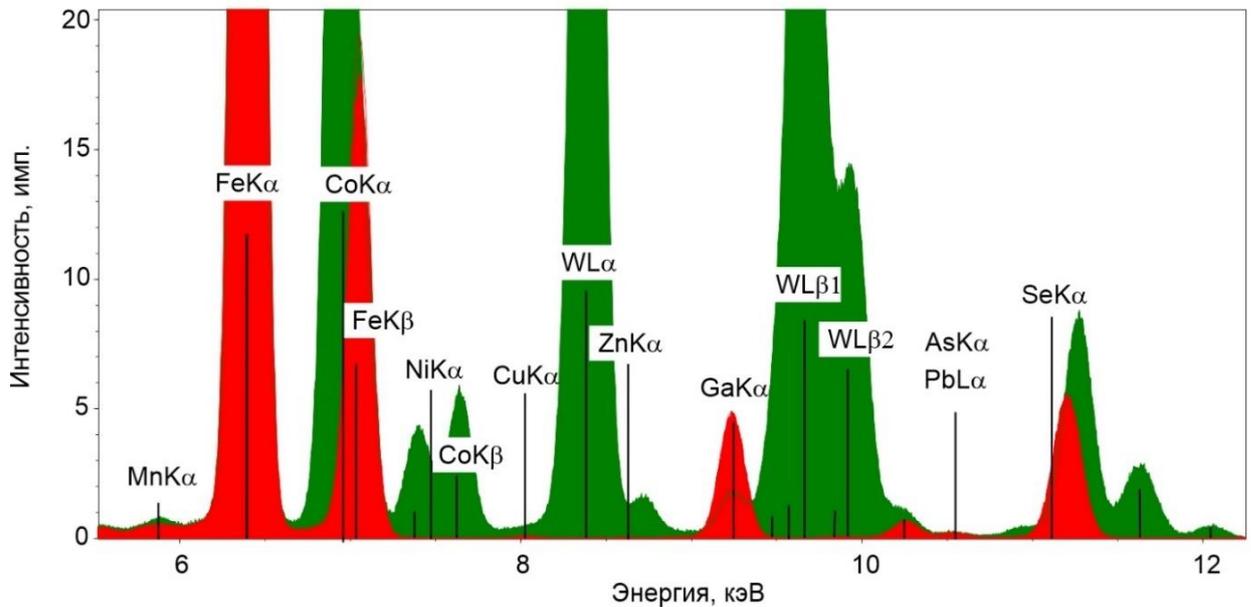


Рисунок 16 – Спектр образца KAZ.183-89 до мокрого измельчения в стаканах из карбида вольфрама (красный) и после мокрого измельчения (зеленый).

Размольная гарнитура, изготовленная из закалённой и нержавеющей стали, характеризуется относительно низкой твёрдостью (750 и 550 единиц по Виккерсу), по сравнению с размольными гарнитурами, изготовленными из ZrO_2 и WC (1200 и 1250 единиц по Виккерсу). Кроме того, существует вероятность загрязнения образца Fe и Cr в процессе измельчения.

В процессе измельчения рудных образцов часто прибегают к использованию ступок и пестиков, изготовленных из агата. Этот материал позволяет предотвратить загрязнение образца материалом размольной гарнитуры. Однако принцип работы данной мельницы основан на ударе или трении, что приводит к быстрому износу и разрушению размольной гарнитуры из агата.

Для достижения оптимальных результатов измельчения необходимо, чтобы объём стакана соответствовал объёму измельчаемого образца. В руководстве к вибрационной мельнице указано, что размер размольных шаров должен превышать размер самой крупной частицы измельчаемого образца в три раза, а стакан должен быть загружен как минимум на половину объёма. В

соответствии с этой рекомендацией, количество размольных шаров в зависимости от их размера и объема стакана представлено в таблице 18.

Таблица 18 – Рекомендуемое количество размольных шаров в зависимости от размера частиц измельчаемого образца и объема стакана.

Объем размольного стакана, мл	Объем образца, мл	Максимальный размер частиц образца, мм	Рекомендуемое количество шаров, шт.		
			1 мм	7 мм	10 мм
5	0,5-2	2	-	1-2	-
10	2-4	4	-	-	1-2
25	4-10	6	-	-	5-6
50	8-20	8	-	-	12-14

Например, для измельчения образца объемом 10 мл с максимальным размером частиц 6 мм рекомендуется использовать размольный стакан объемом 25 мл и шары диаметром 10 мм. Согласно таблице, потребуется 5-6 размольных шаров.

В данной работе использовали размольные стаканы объемом 10 мл, шарики диаметром 1 мм, изготовленные из оксида циркония (ZrO_2) (Рисунок 17). Стаканы и шары, из этого материала, обладают очень высокой износостойкостью, что обеспечивает долговечность стаканов и шаров. Однако в процессе измельчения образец может загрязняться ZrO_2 , Y_2O_3 , что делает невозможным количественное определение Zr и Y. Однако данные элементы не рассматривали в качестве определяемых, так как определение Zr затруднено при использовании трубки с Мо-анодом, а содержание Y не аттестовано в СО.



Стакан для измельчения
объемом 10 мл



20 г шариков из ZrO_2
диаметром 1 мм



Вибрационная мельница
Retsch MM 400

Рисунок 17 – Аппаратура и материалы, используемые для приготовления суспензий способом мокрого измельчения.

На основании рекомендаций, представленных в руководстве к вибрационной мельнице Retsch MM 400, для измельчения использовали 20 граммов шариков диаметром 1 миллиметр. Такая масса шариков по объёму занимает примерно половину размольного стакана объёмом 10 мл.

Пробоподготовка суспензий проводилась следующим способом. В стакан для измельчения насыпали 20 г шариков диаметром 1 мм. Затем помещали навеску массой 100 мг, добавляли раствор галлия 250 мкл с концентрацией 1 г/л в качестве внутреннего стандарта, и прибавляли такое количество воды, чтобы до краев стакана оставалось 5-7 мм. Конечная концентрация галлия в готовой суспензии в пересчете на твердое вещество составляла 2500 мг/л. Измельчение проводили при частоте равной 20 Гц 10 в течение минут. Готовую суспензию отделяли от шариков при помощи сита. Шарики промывали дистиллированной водой. Объем суспензии вместе со смывами составлял 50 мл. При таком разбавлении концентрация твердого вещества в суспензии – 2 мг/мл. На подложку отражатель наносили аликвоту 10 мкл и высушивали на воздухе. Перед каждым нанесением суспензию тщательно встряхивали. В таких условиях масса сухого вещества на подложке составляет 20 мкг.

Для определения оптимального времени измельчения из образца Nor 6 приготовили 3 суспензии, для которых время измельчения составляло 10, 15 и 20 минут при условиях, описанных выше. Также проводили анализ размера частиц исходного порошка, измельченного на шаровой мельнице (Рисунок 18).

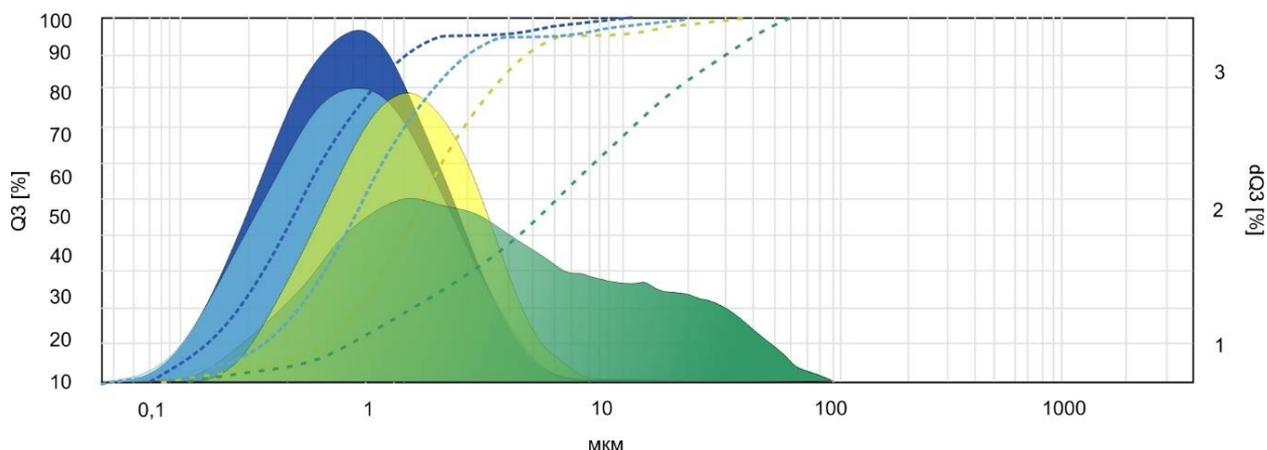


Рисунок 18 – Распределение частиц по размеру в зависимости от времени измельчения для Nor6: до измельчения (зеленый), 10 минут (желтый), 15 минут (голубой), 20 минут (синий).

На диаграммах распределения частиц по размерам видно, что с увеличением времени измельчения распределение стремится к нормальному виду (одномодальному распределению). Десять минут было выбрано как оптимальное время измельчения, так как за это время достигается нормальное распределение частиц, средний размер которых менее 10 мкм.

3.4 Сравнение эффективности сухого и мокрого измельчения

Для сравнения эффективности сухого и мокрого измельчения мы выбрали четыре образца с различным содержанием сульфидных и силикатных минералов (№ 1, 8, 14, 16). На рисунке 19 показано распределение частиц по размерам для порошкообразных образцов после сухого измельчения в планетарной мельнице и готовых суспензий после мокрого измельчения. Таблица 19 содержит среднее арифметическое, медиану и моду для представленных распределений частиц по размерам.

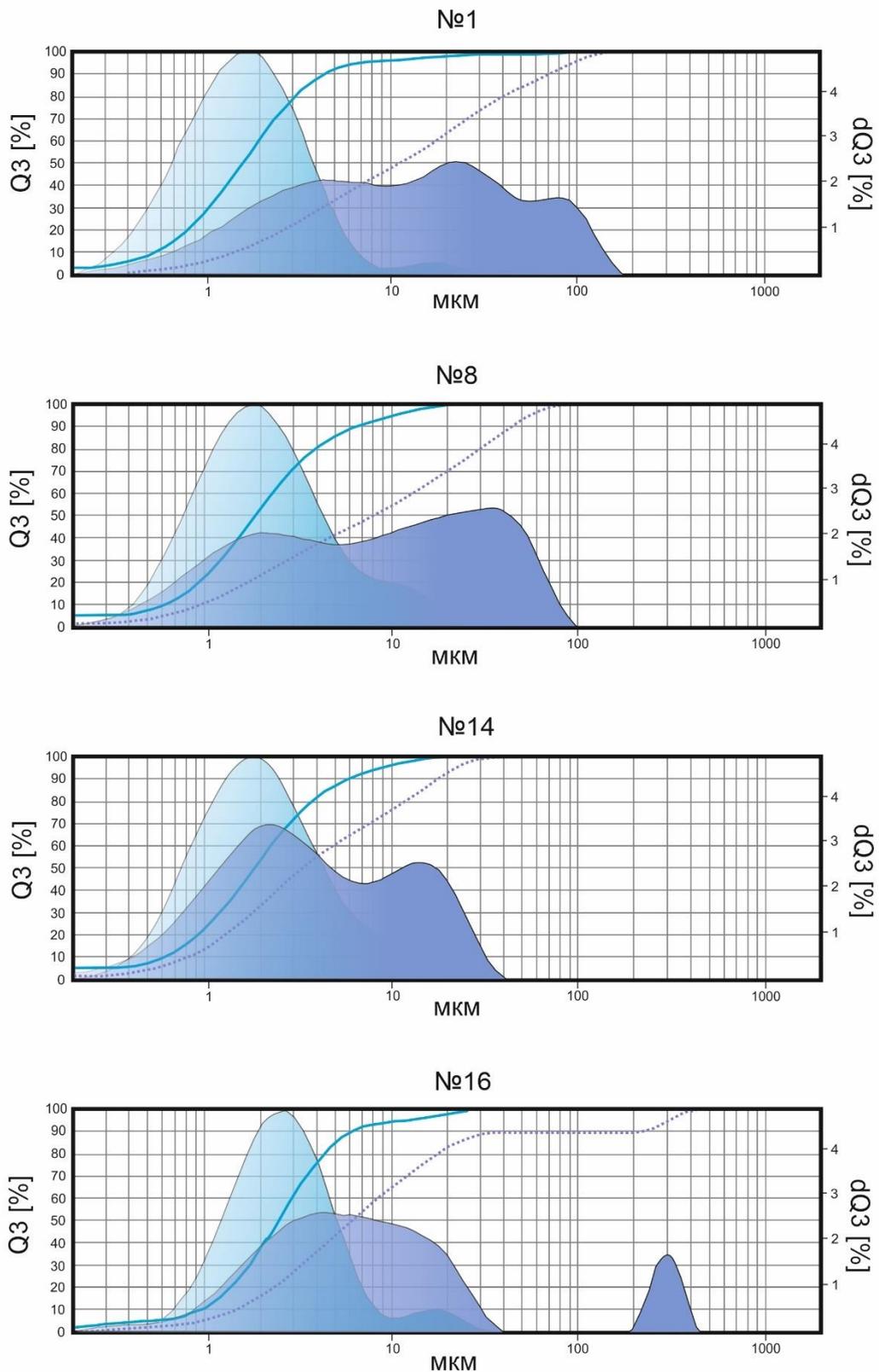


Рисунок 19 – Распределение частиц по размерам для порошков после сухого измельчения в планетарной мельнице (фиолетовое) и после мокрого измельчения (голубое)

Таблица 19 – Среднее арифметическое, медиана и мода распределения частиц по размерам (I – сухое измельчение, II – мокрое измельчение)

Образец	Измельчение	Среднее арифметическое	Медиана	Мода
1	I	19,6	6,44	2,72
	II	3,91	1,61	1,73
8	I	15,9	8,07	35,4
	II	2,93	1,87	1,84
14	I	6,51	3,35	2,17
	II	2,75	1,84	1,84
16	I	36,8	6,05	4,29
	II	3,43	2,47	2,72

Как видно из рисунка 19, форма дифференциальной кривой распределения по размерам частиц после применения сухого измельчения имеет 2-3 пика и большую ширину. Образец № 16 имеет крупные частицы размером более 100 мкм. После мокрого измельчения кривые становятся мономодальными с минимальной шириной распределения частиц по размерам, и 90 % частиц имеют размер менее 6 мкм. Среднее арифметическое, медиана и мода после процедуры мокрого измельчения близки друг к другу (2-4 мкм), что подтверждает нормальное распределение (распределение Гаусса) частиц по размерам.

На рисунке 20 приведены изображения излучателей, состоящих из частиц после сухого (А) и мокрого измельчения (Б). Отчетливо видно более равномерное распределение высушенной суспензии после мокрого измельчения и отсутствие агломератов частиц по сравнению с обычной суспензией.

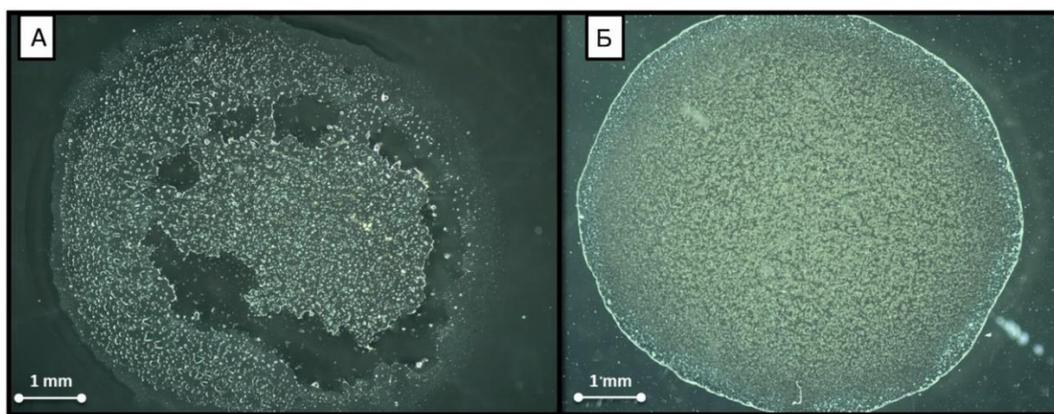


Рисунок 20 – Изображения излучателей (А – сухое измельчение; Б –мокрое измельчение).

Проведена оценка стабильности водных суспензий, полученных в результате мокрого измельчения образца руды с добавлением внутреннего стандарта.

В качестве образца для исследования выбран образец сульфидной медно-никелевой руды, плотностью 3 г/см^3 . Суспензии готовили как описано в разделах 2.4.1 и 4.3. После готовые суспензии тщательно встряхивали и оставляли в покое. Аликвоту 10 мкл каждой суспензии отбирали через заданное время и наносили на подложку-отражатель. Время отбора составило от 3, 10, 30, 50, 100, 150 и 200 с. Готовые излучатели измеряли и определяли концентрации элементов способом внутреннего стандарта. На рисунке 21 представлены седиментационные зависимости для суспензий, приготовленных на основе ПАВ и мокрым измельчением, для основных элементов в сульфидных медно-никелевых рудах.

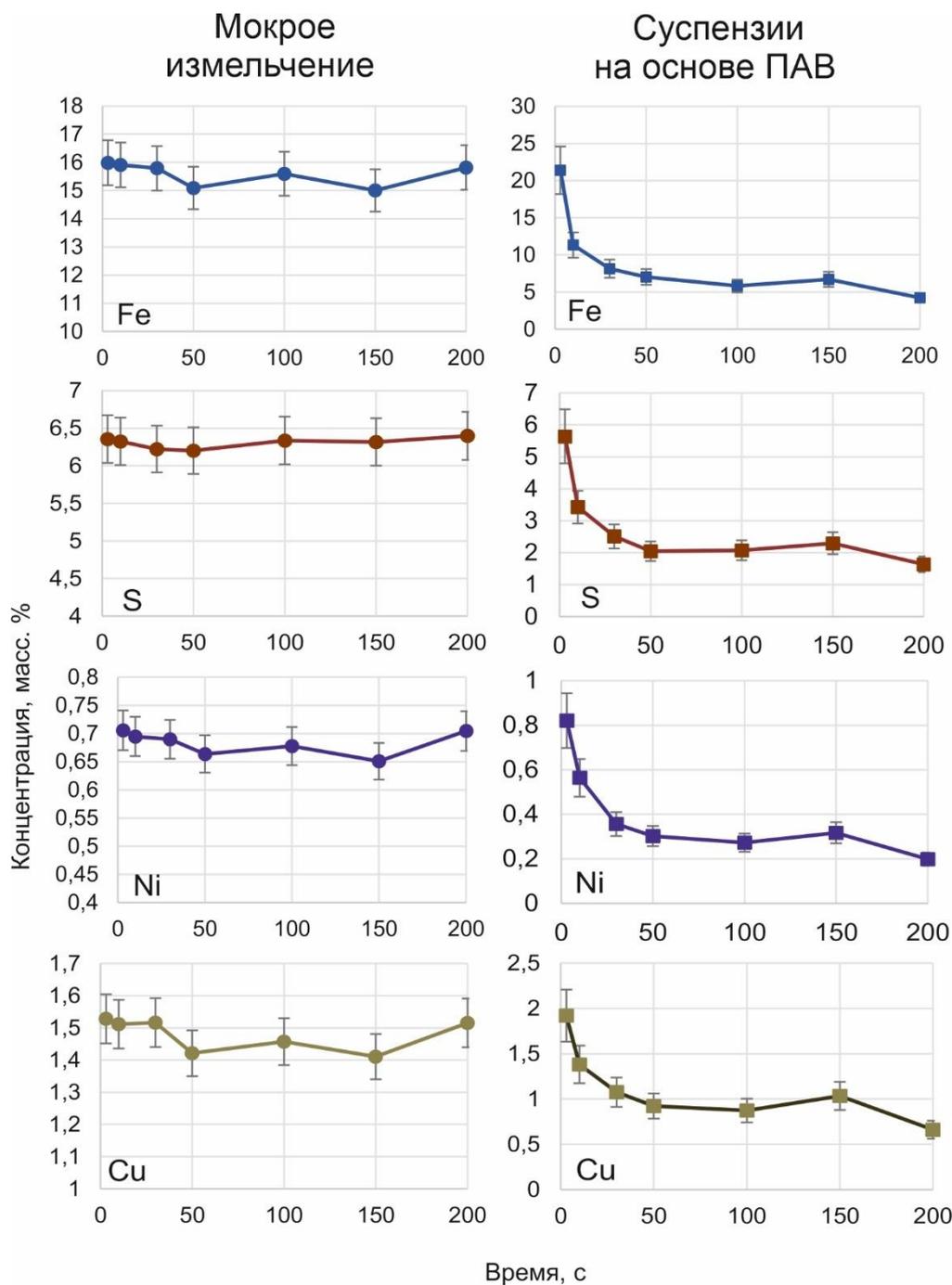


Рисунок 21 – Седиментационные зависимости для S, Fe, Cu и Ni в суспензиях сульфидных медно-никелевых руд.

Видно, что концентрация основных элементов в суспензиях сульфидных медно-никелевых рудах, приготовленных способом мокрого измельчения, практически не меняется во времени. Таким образом, можно сделать вывод о том, что водные суспензии, приготовленные способом мокрого измельчения, являются стабильными во времени.

Основываясь на представленных данных, можно сделать вывод, что одновременное мокрое измельчение порошка руды является эффективным способом получения гомогенной стабильной суспензии с равномерным распределением частиц порошка.

3.5 Сравнение способов подготовки образцов сульфидных руд

Как было показано в первой главе, размер частиц и распределение внутреннего стандарта являются ключевыми факторами, оказывающими влияние на повторяемость результатов РФА ПВО. Для 7 образцов сульфидных медно-никелевых руд оценили повторяемость результатов РФА ПВО при использовании разных способов пробоподготовки.

Образцы готовили в виде:

- 1) суспензий на основе ПАВ;
- 2) суспензий, полученных с помощью мокрого измельчения;
- 3) растворов после открытого кислотного разложения в смеси HF, HNO₃ и HClO₄.

Для устранения влияния размера частиц на результаты РФА ПВО была опробована методика кислотного разложения. Кислотное разложение, проводилось открытым способом в политетрафтоэтиленовых стаканах объёмом 35 мл. К 0,05 г порошкового образца добавляли 5 мл HF, 2 мл HNO₃ и 1 мл HClO₄. Стаканы осторожно вращались, для того чтобы обеспечить тщательное смешивание образца и реагентов. Через 24 часа их нагревали сначала 3 часа при 110 °С, затем 3 часа при 140 °С и еще 3 часа при 180 °С. После разложившиеся образцы обрабатывали 1 мл воды и 1 мл HNO₃ и выпаривали до сухого остатка. Затем добавляли 10 мл 10 % HNO₃ и нагревали стаканы, пока растворы не становились прозрачными. Полученные растворы переносили в мерные колбы объёмом 50 мл и доводили до объема дистиллированной водой. Аликвоту 1 мл готового раствора помещали в 15-мл пробирку из полистирола и разбавляли 4 мл 2 % HNO₃ [44].

На рисунке 22 приведено сравнение значений относительного стандартного отклонения (RSD, %) результатов определения Cu, Ni и Fe в сульфидных медно-никелевых рудах, полученных при использовании трех способов пробоподготовки к РФА ПВО. Оценка значений RSD для S способом кислотного разложения не проводилась, так как в процессе происходит потеря этого элемента. Видно, что минимальные значения RSD обеспечивает кислотное разложение за счет перевода пробы в раствор и устранения влияния размера частиц. Мокрое измельчение позволяет снизить RSD в 3-4 раза по сравнению с суспензиями, приготовленными на основе ПАВ.

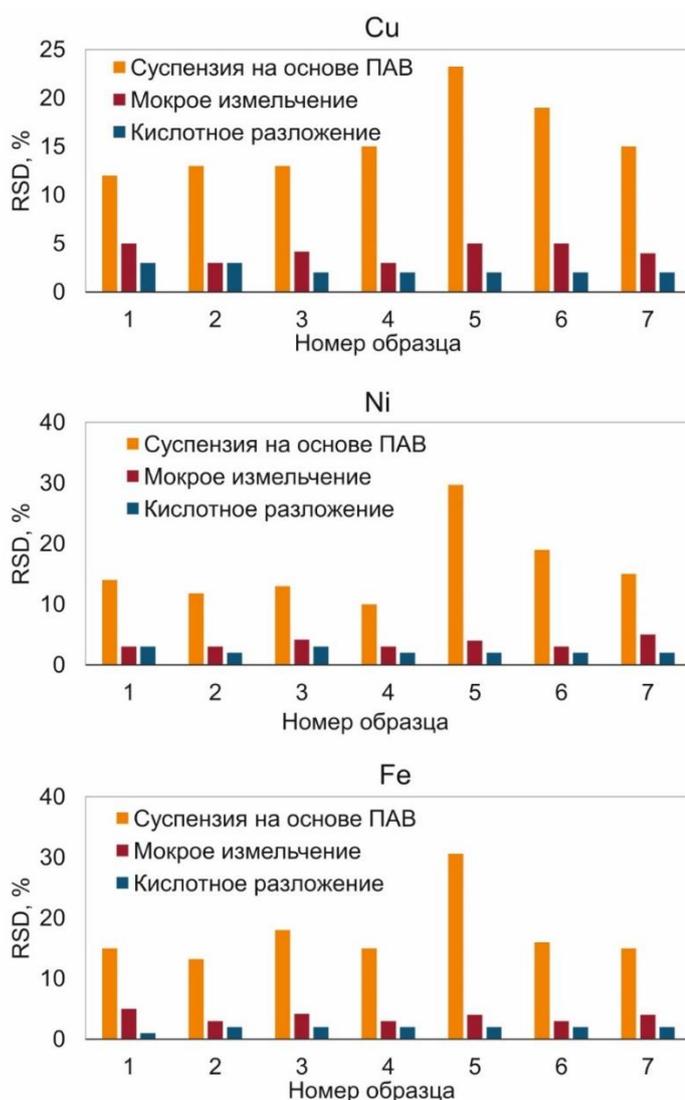


Рисунок 22 – Относительное стандартное отклонение (RSD, %) результатов определения Cu, Ni, Fe

Для трех способов пробоподготовки к РФА ПВО рассчитали концентрации элементов способом внутреннего стандарта (формула 2) (Приложение 9). Относительное расхождение между полученными и известными значениями (δ_m , отн. %) для 13 образцов сульфидных медно-никелевых руд представлено на рисунке 23. Сделан вывод, что одновременное мокрое измельчение порошка руды с внутренним стандартом является эффективным способом получения гомогенной суспензии, что позволяет значительно улучшить точность результатов РФА ПВО.

Для характеристики правильности результатов определения элементов в суспензиях, приготовленных способом мокрого измельчения, использовали 28 СО железных, марганцевых руд и железомарганцевых конкреций. Из каждой суспензии готовили три излучателя и рассчитывали среднюю концентрацию элемента способом внутреннего стандарта (Приложение 10). Величина RSD, полученная при проведении параллельными измерений, не превышала 5 %.

Относительные расхождения (δ_m , отн. %) между полученными и аттестованными значениями концентраций элементов, рассчитанные по формуле 5 для каждого типа руд, приведены на рисунке 24.

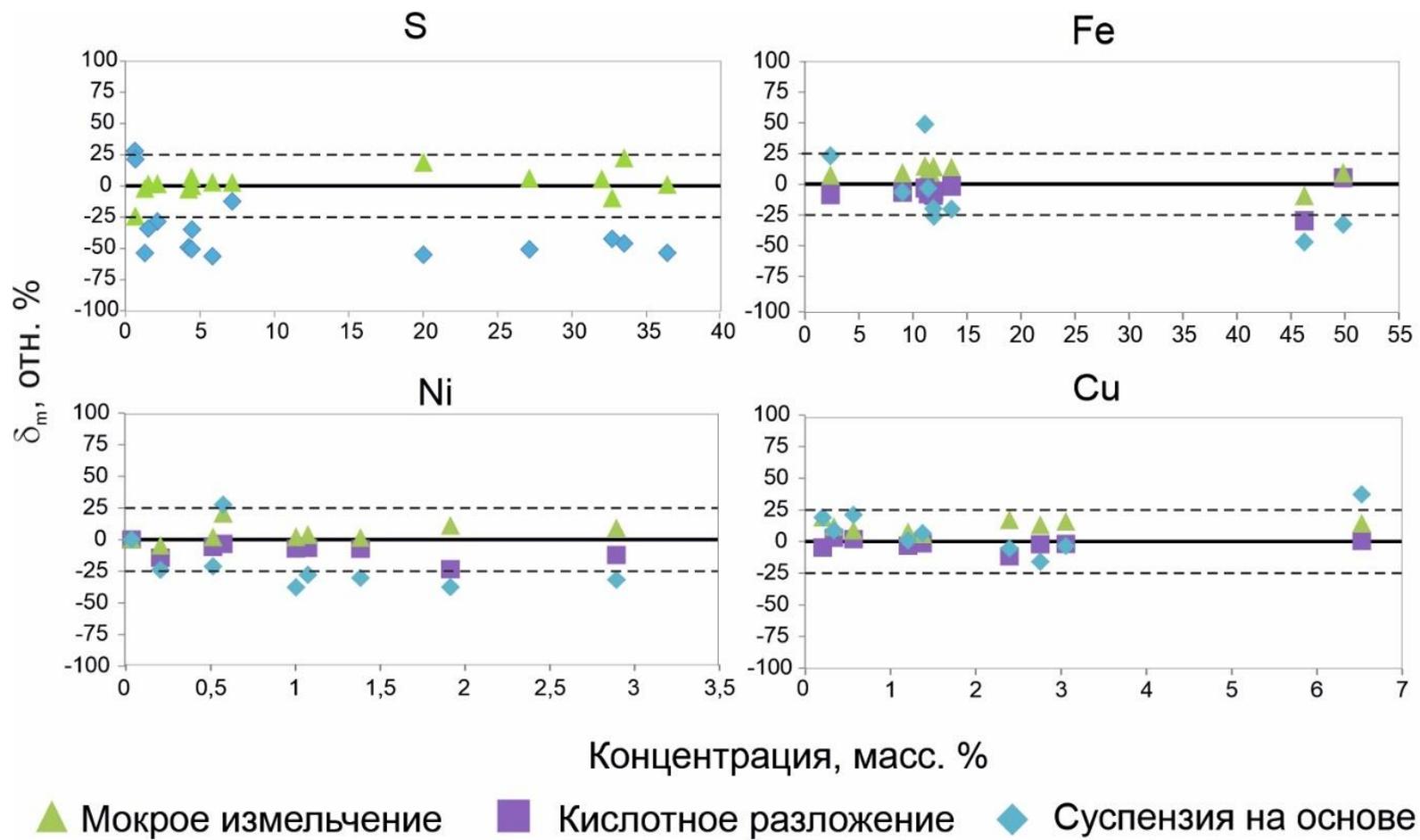
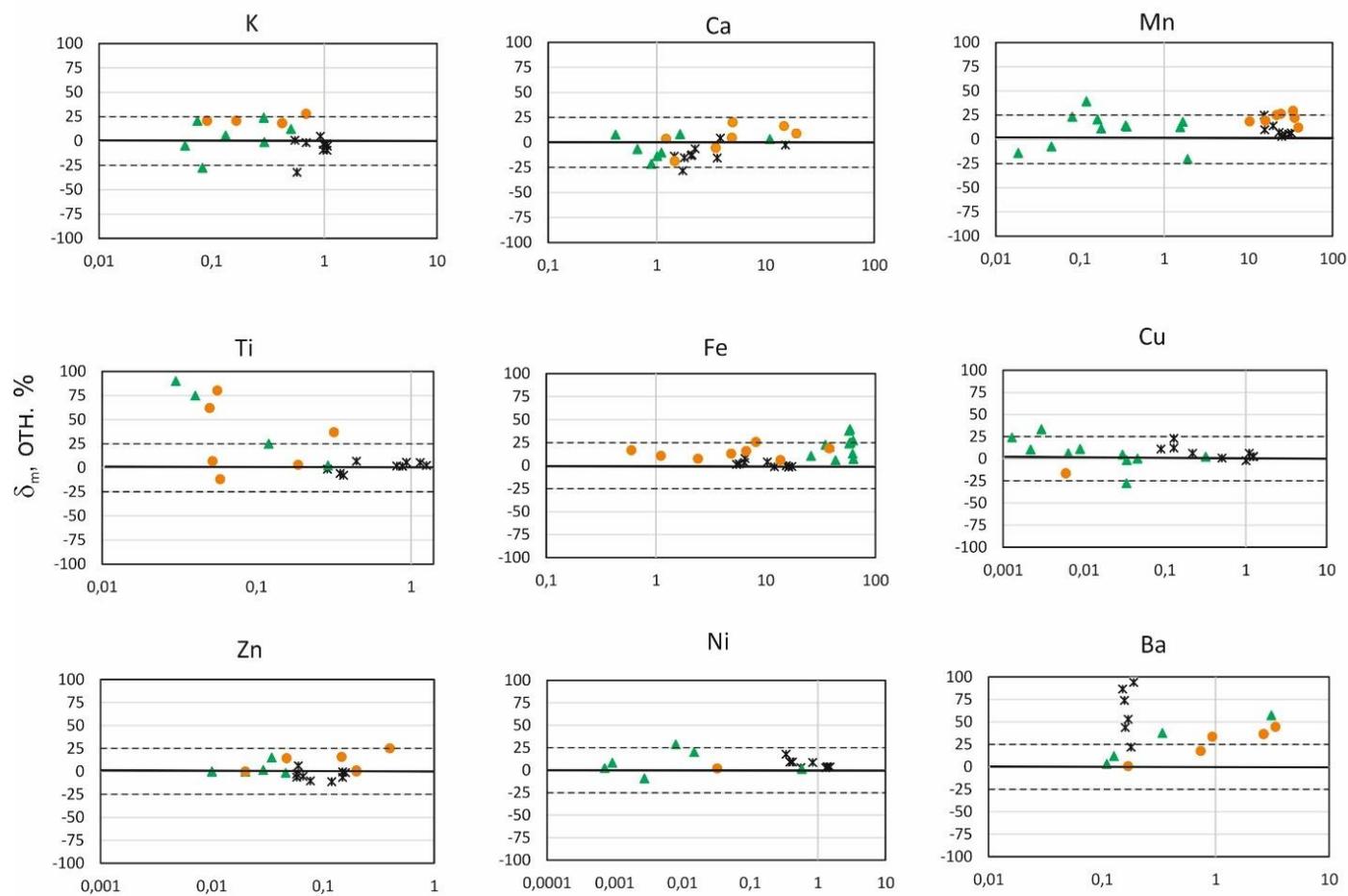


Рисунок 23 – Относительное расхождение между полученными и известными значениями (δ_m , отн. %) для сульфидных медно-никелевых руд



Аттестованные значения, масс. %

Рисунок 24 – Относительное расхождение между полученными и аттестованными концентрациями (δ_m , отн. %) для железных (▲), марганцевых руд (●) и железомарганцевых конкреций (×).

Из рисунка 24 видно, что результаты РФА ПВО могут быть признаны удовлетворительными для большинства проанализированных СО. Однако, использование способа мокрого измельчения при определении высоких концентраций Fe (40-80 масс. %) в железных рудах, приводит к получению завышенных значений концентраций ($\delta_m = 30-40$ отн. %). Также можно заметить, что содержания Mn на уровне 20-40 масс. % завышены ($\delta_m = 25-30$ отн. %). Это может быть связано с процессами разделения фаз в результате сверхтонкого измельчения, что приводит к отбору аликвоты с завышенным содержанием рудных матричных элементов. Другой причиной завышения результатов РФА ПВО, является то, что спектрометр отградуирован по растворам, и необходимо проводить перекалибровку чувствительностей элементов для высоких содержаний с учетом матрицы руды.

РФА ПВО не обеспечивает надежное определение низких содержаний Mn (<0,2 масс. %) в образцах железных руд, содержащих большое количество Fe, из-за интенсивной FeK α линии, перекрывающейся с MnK α линией. Наибольшие отклонения результатов РФА ПВО от известных значений наблюдаются для Ba ($\delta_m = 45-90$ отн. %), Ti ($\delta_m = 50-90$ отн. %), особенно для их низких содержаний, что вероятно связано с прямым наложением аналитических линий BaL α /TiK α и некорректной деконволюцией спектра.

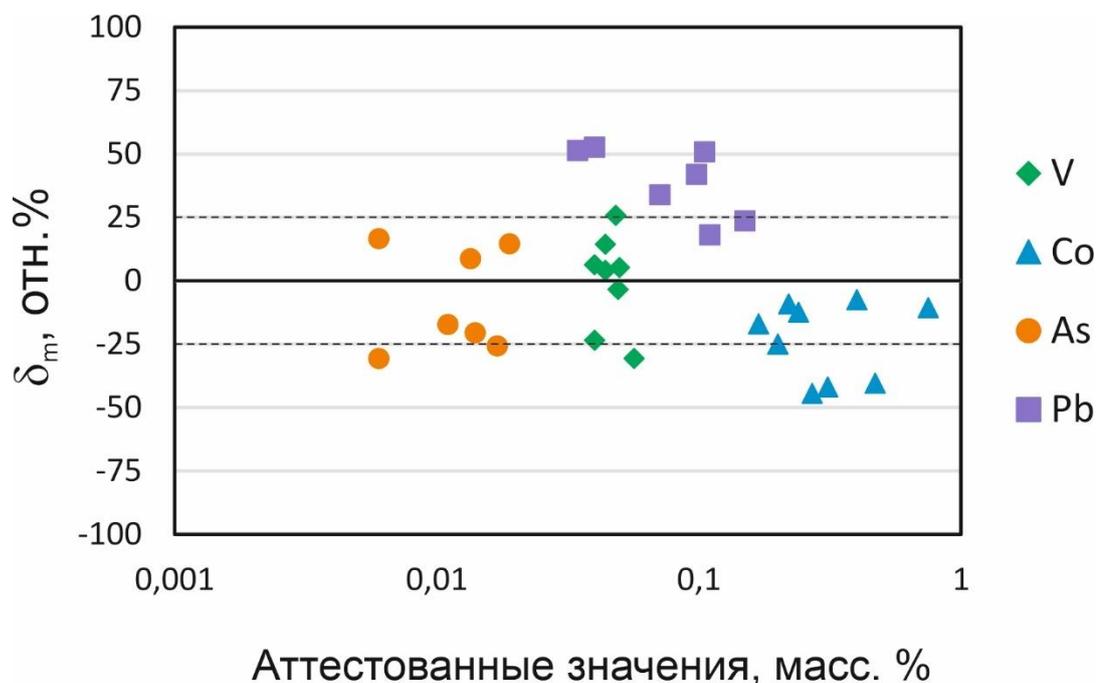


Рисунок 25 – Относительное расхождение между полученными и аттестованными концентрациями (δ_m , отн. %) микроэлементов для железомарганцевых конкреций.

Железомарганцевые конкреции содержат большое количество микроэлементов, концентрации которых аттестованы; поэтому для этих СО представлены значения δ_m для Co, V, Pb и As (Рисунок 25). Как видно, результаты определения As, Pb и Co менее надежны из-за наложений линий $PbL\alpha/AsK\alpha$ и $FeK\beta/CoK\alpha$.

Таким образом, при расчете концентраций элементов способом внутреннего стандарта с использованием встроенного программного обеспечения SPECTRA 7.8.2, для ряда элементов, имеющих наложения линий в спектре, результаты признаны неудовлетворительными.

ВЫВОДЫ К 3 ГЛАВЕ

1) Предложен новый способ приготовления суспензий к РФА ПВО, основанный на измельчении 100 мг порошка руды в водной среде с добавлением внутреннего стандарта в вибрационной шаровой мельнице, оснащенной размольными стаканами объёмом 10 мл и шарами диаметром 1 мм. Концентрация твёрдого вещества в суспензии составляла 2 мг/мл.

2) Проведено сравнение эффективности сухого и мокрого измельчения для образцов с различным содержанием сульфидных и силикатных минералов. Показано, что распределение частиц по размеру при сухом измельчении полимодальное, наряду с мелкими частицами присутствуют крупные частицы. Мокрое измельчение позволило получить одномодальное распределение частиц, средний размер которых менее 6 мкм. Оценка седиментационной устойчивости показала, что суспензии, полученные мокрым измельчением, более стабильны по сравнению с суспензиями на основе ПАВ.

3) Сравнение результатов определения S, Fe, Ni и Cu, полученных при подготовке проб тремя способами, такими как мокрое измельчение, кислотное разложение и суспензии на основе ПАВ, показало, что способ мокрого измельчения с добавлением внутреннего стандарта обеспечивает значения RSD 2-5 % и модуль величины относительного расхождения между полученными и известными значениями (δ_m , отн. %) в пределах 25 %.

4) Выполнены оценки правильности результатов определения K, Ca, Mn, Ti, Fe, Cu, Zn, Ni, Ba, V, Co, As и Pb для суспензий железных, марганцевых, сульфидных медно-никелевых руд и железомарганцевых конкреций, подготовленных к анализу мокрым измельчением. Сделан вывод, что результаты РФА ПВО могут быть признаны удовлетворительными для большинства проанализированных СО, и одновременное мокрое измельчение порошка руды с внутренним стандартом является эффективным способом получения гомогенной суспензии. Однако, использование способа мокрого

измельчения при определении высоких концентраций Fe (40-80 масс. %) в железных рудах и Mn (20-40 масс. %) в марганцевых рудах, приводит к получению завышенных значений концентраций ($\delta_m = 30-40$ отн. %). РФА ПВО не обеспечивает надежное определение низких содержаний Mn (<0,2 масс. %) в образцах железных руд, содержащих большое количество Fe, из-за интенсивной FeK α линии, перекрывающейся с MnK α линией. Наибольшие отклонения результатов РФА ПВО от известных значений наблюдаются для Ba, Ti, As, Co и Pb, что связано с наложениями аналитических линий и некорректной деконволюцией спектра.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА МЕТОДИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ ДЛЯ УМЕНЬШЕНИЯ ИЛИ УСТРАНЕНИЯ НАЛОЖЕНИЙ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛИНИЙ В СПЕКТРЕ РФА ПВО

Результаты этой главы основаны на опубликованной ранее работе автора [3] в списке, опубликованных работ по теме диссертации.

4.1 Материалы и аппаратура

Измерения выполняли на настольном рентгенофлуоресцентном спектрометре с полным внешним отражением S2 PICOFOX™ (Bruker Nano GmbH, Германия). Оснащение спектрометра и условия измерения подробно описаны в разделе 2.1.

Приготовление суспензий мокрым измельчением выполнено на вибрационной мельнице RETSCH MM 400, оснащенной размольными стаканами и шарами из оксида циркония.

Для взвешивания образцов использовали лабораторные электронные весы OHAUS Pioneer (PA 114C) (OHAUS Corporation, USA) с пределом допускаемой погрешности $\pm 0,0001$ г.

ИСП-МС анализ выполняли на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7900 (Agilent Technologies Inc., США) в стандартных условиях. Система ввода образца включала распылитель MicroMist, оборудованный распылительной камерой Скотта, охлаждаемой элементом Пельтье. Использовали стандартный никелевый скиммер и конусы для образцов.

В качестве реактивов использовались: стандартный раствор азотистокислого Ga с концентрацией (1 г/л) фирмы CertiPUR Merck, раствор царской водки, метилизобутилкетон фирмы CertiPUR Merck бидистиллированная вода, полученная в системе очистки Elga PURE LABUHQPS Water Purification System.

4.2 Объекты анализа

Девять СО железомарганцевых конкреций и корок, пять СО железных руд были использованы для изучения влияния наложений аналитических линий в спектре на результаты РФА ПВО. В таблице 20 представлено описание образцов: шифр, тип и минеральный состав, взятый из паспорта СО.

Таблица 20 – Объекты анализа

Номер	Шифр образца	Тип	Минеральный состав
1-5	ООПЕ 601, ООПЕ 602, ООПЕ 603, ЖМК-1, ЖМК-2	Железомарганцевая конкреция	Асболан (10-40%), вернадит (3-7%)
6	ООПЕ 604	Марганцевая корка	Вернадит (20-25%), асболан (6-10%),
7-8	КМК-1, КМК-2	Кобальта-марганцевая корка	Вернадит
9	MnN	Марганцевая конкреция	Вернадит и тодорокит (80-85%), Монтмориллонит (10-15%), оксид железа (3-5%)
10	P3b	Железованадиевые окатыши	-
11-12	ИСО P36, ИСО P7Г (ОК-28)	Железная руда	-
13	ОСО 183-89	Руда гематитовая	Гематит (48,1 %), Кварц (38,8 %), гидромусковит (5 %) Сидерит (1,1 %)
14	16	Железная руда	-
- нет данных			

4.3 Проблема наложения аналитических линий в спектрах РФА ПВО

В литературном обзоре отмечено, что разрешающая способность полупроводникового детектора часто недостаточна для разделения пиков элементов, имеющих близкие по энергии аналитические линии. В качестве примера на рисунке 26 показана деконволюция спектра, выполненная с помощью встроенного программного обеспечения SPECTRA 7.8.2, в диапазонах энергии от 3,5 до 13,0 кэВ. Видно, что существуют прямые наложения линий $BaL\alpha$ - $TiK\alpha$, $PbL\alpha$ - $AsK\alpha$, $BaL\beta$ - $CeL\alpha$ - $TiK\beta$ - $VK\alpha$, а также наложения линий $FeK\beta$ - $CoK\alpha$, $FeK\alpha$ - $MnK\beta$.

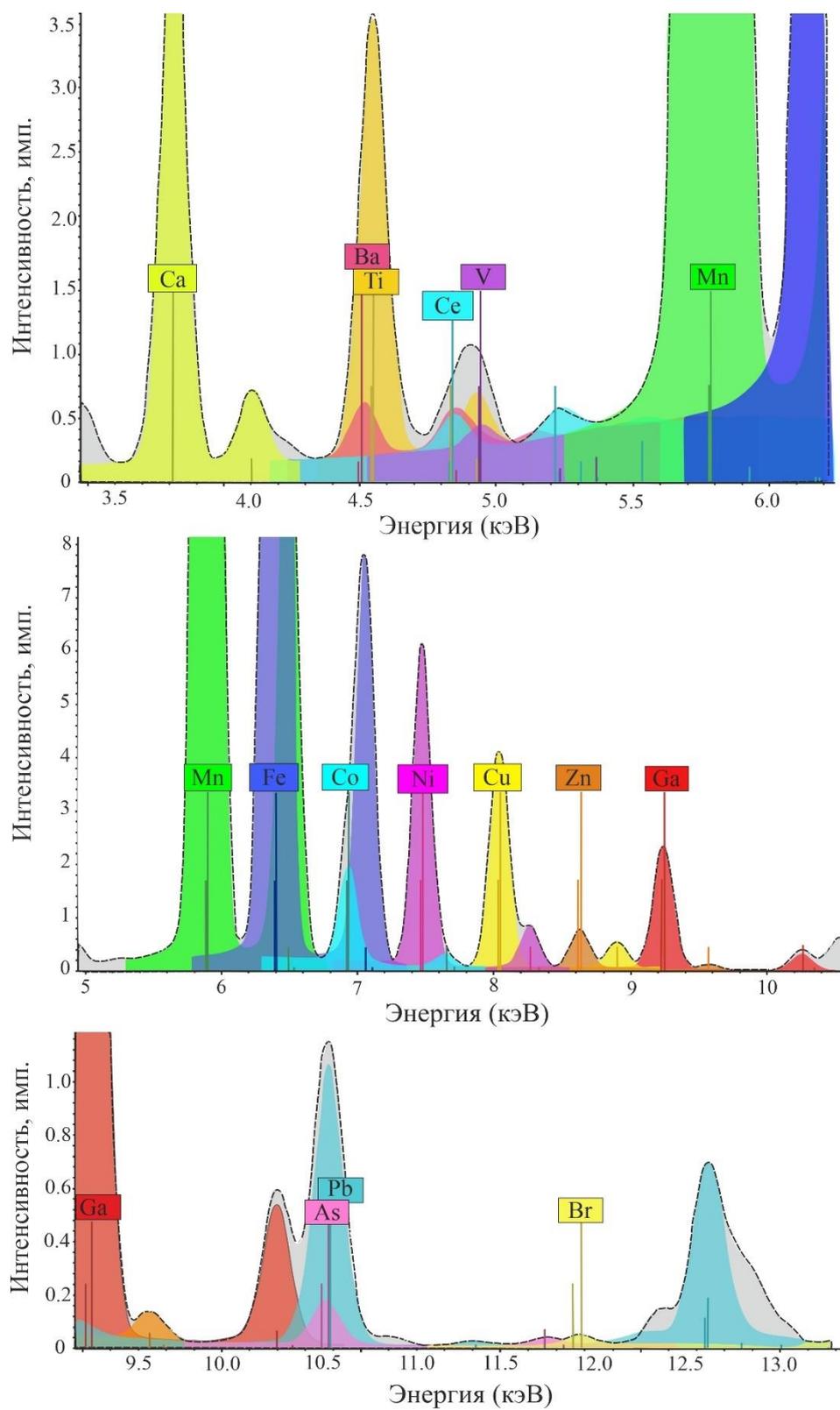


Рисунок 26 – Наложение аналитических линий в спектре РФА ПВО для железомарганцевой конкреции.

Эффективность деконволюции (разделение пиков) зависит от концентрации налагающихся элементов. Например, на рисунке 27 показана зависимость относительного расхождения между полученными и аттестованными значениями (δ_m , %) для Ti (а) и для Ва (б) в зависимости от концентраций Ti и Ва.

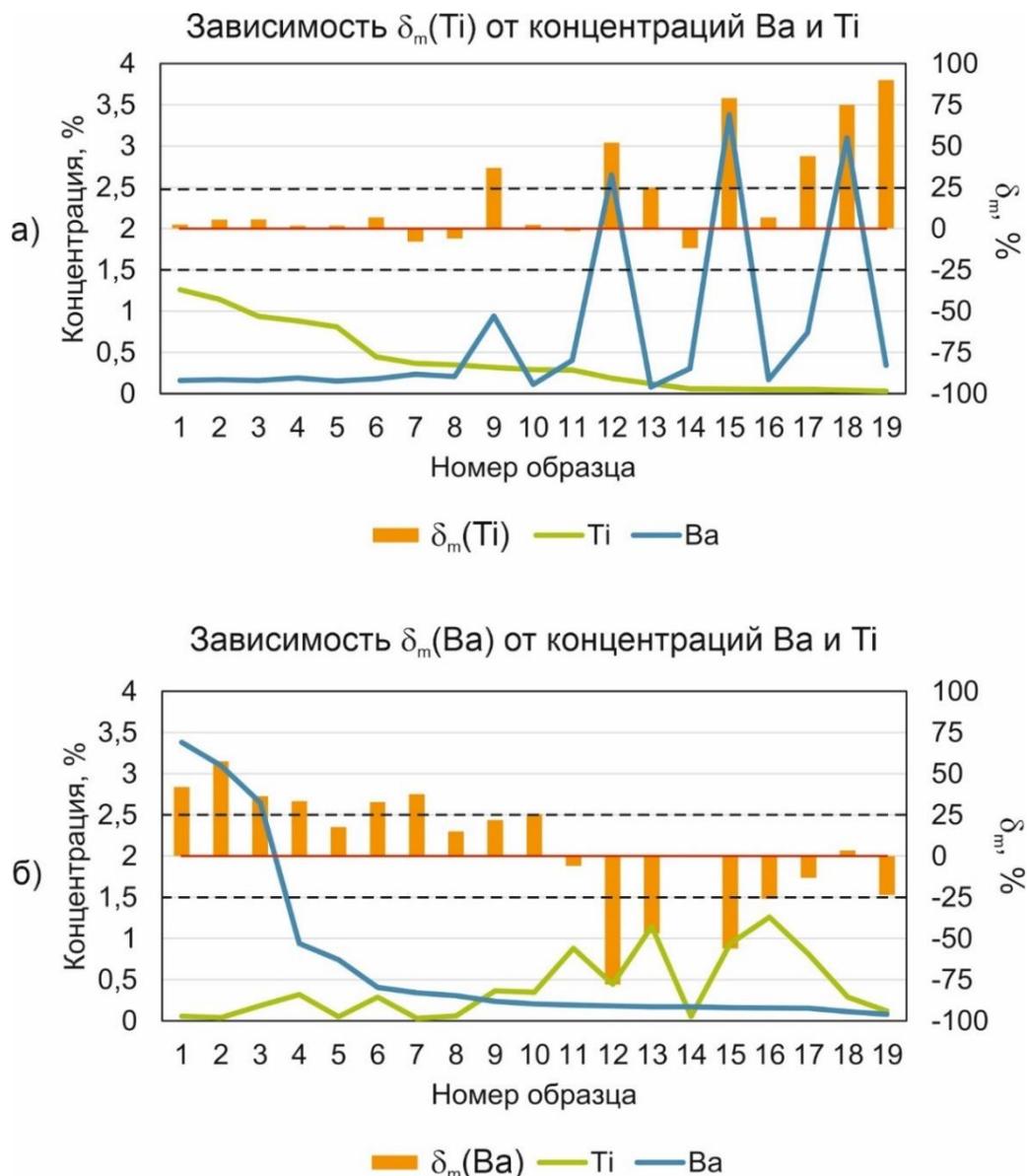


Рисунок 27 – Зависимость величины относительного расхождения между полученными и аттестованными значениями (δ_m , %) для Ti (а) и для Ва (б) от концентраций Ti и Ва.

На рисунке 27 (а) видно, что в образцах с 1 по 8 содержание Ti составляет от 0,3 до 1,25%, что превышает содержание Ва, которое изменяется от 0,15 до 0,2%. В этих образцах модуль величины δ_m находится в диапазоне от 2 до 8%. Для образцов 9, 12, 15, 18, в которых содержание Ва (2,65%; 3,38%; 0,74%; 0,34%) значительно превышает содержание Ti (0,2%; 0,06%; 0,05%; 0,03%) наблюдается увеличение значений δ_m , равных 52 %, 79%, 44%, 90% соответственно. На рисунке 27 (б), зависимость относительного расхождения между полученными и аттестованными значениями (δ_m , %) для Ва (б) от концентраций Ti и Ва носит случайный характер.

Возможными вариантами решения проблемы спектральных интерференций являются приемы разделения и концентрирования элементов, имеющих наложения линий в спектре, дополнительные градуировочные процедуры с помощью образцов сравнения, имеющих такие же диапазоны содержаний налагающихся элементов, как и пробы, а также разработка специализированных математических процедур для обработки спектральных данных и выделения пиков

4.4 Экстракция железа

В железных рудах содержание железа изменяется от 25 масс. % до 65 масс. % и на несколько порядков превышает содержания других элементов, например, Со. Для данного типа руд апробирована процедура экстракции железа из пробы руды метилизобутилкетонам [142]. В работе [142] представлена процедура, позволяющая проводить анализ следовых количеств примесных в высокочистом железе методом РФА ПВО. После удаления железной матрицы путем экстракции с помощью метилизобутилкетона, аликвоту неорганической фазы объемом 20 мкл наносили на подложку отражатель. В качестве внутреннего стандарта использовали раствор Ga, 20 мкл, которого наносили поверх высушенного образца на подложке-отражателе и высушивали. Такой способ нанесения внутреннего стандарта, возможно, был выбран из-за того, Ga почти полностью экстрагируется

метилизобутилкетонном из солянокислых растворов [143]. В таблице 21 приведено распределение хлоридов металлов между метилизобутилкетонном и водной фазой.

Таблица 21 – Распределение хлоридов металлов между метилизобутилкетонном и водной фазой [143].

Элемент	Содержание элемента в органической фазе, %	Содержание элемента в водной фазе, %
Ti	0	100
Cr (III)	0	100
Ba	0	100
Ni	~1	~99
Mn	~0,7	~99,3
Co	~3	~97
Cu	4	96
Zn	5-6	94-95
Cr (VI)	~98	~2
Ga	99,9	не обнаружен
Fe	99,9	0,01

Такой способ нанесения внутреннего стандарта был опробован в этой работе, однако он давал не воспроизводимые результаты определения концентраций элементов. Поэтому было принято решение изменить способ добавления внутреннего стандарта в образец.

Процедура проводилась следующим образом. К навеске пробы 20 мг добавили 1 мл царской водки и нагревали на горячей плите при 170 °С в течение 7 часов. Далее растворитель испарили и остудили, а к оставшемуся осадку добавили 1 мл 6 М раствора HCl. Растворы перемешивали до повторного растворения осадка, а затем добавили 3 мл метилизобутилкетона и снова перемешивали в течение 15 минут для разделения фаз. Органическая фаза удалялась с помощью микропипетки. Аликвоту 500 мкл неорганической фазы отбирали в пробирку и добавили 50 мкл раствора внутреннего стандарта (Ga) с концентрацией 1000 мг/л. Аликвоту 10 мкл наносили на кварцевую подложку-отражатель и высушивали. Готовили по три параллельных излучателя. За результат измерения принимали среднее между параллельными

измерениями. Концентрации элементов рассчитывали способом внутреннего стандарта.

Образцы железных руд также были приготовлены способом мокрого измельчения, как описано в разделе 4.3. Проведен гранулометрический анализ, приготовленных суспензий (Приложение 11).

На рисунке 28 представлены спектры СО железной руды 1б для суспензии после мокрого измельчения (розовый) и раствора после экстракции железа (зеленый). Видно, что экстрагирование железа из раствора пробы приводит к значительному снижению фона ($N_{фон}$), улучшению контрастности ($N_i/N_{фон}$) пиков близлежащих элементов и соответственно пределов обнаружения (Таблица 22).

Пределы обнаружения рассчитывались согласно 3σ -критерию [77] по следующей формуле (время измерения 500 с):

$$C_{LOD} = \frac{3C_i \cdot \sqrt{N_{BG}}}{N_i}, \quad (6)$$

где C_{LOD} – предел обнаружения элемента, C_i – концентрация определяемого элемента i , N_i – интенсивность флуоресценции аналитической линии элемента i , $N_{фон}$ – интенсивность фона.

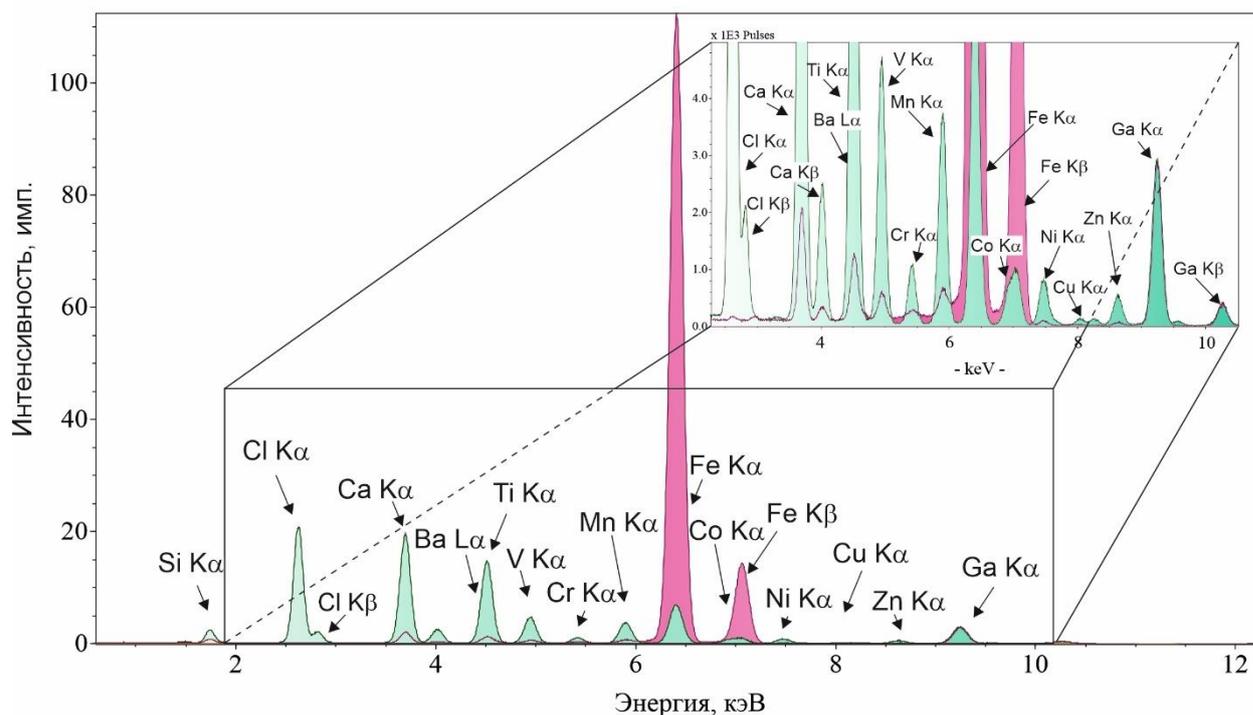


Рисунок 28 – Спектры РФА ПВО для СО 16: мокрое измельчение (розовый), экстракция (зеленый).

Таблица 22 – Пределы обнаружения (мг/кг) и контрастность спектральных линий элементов для способа экстракции и мокрого измельчения.

Элемент	Экстракция		Мокрое измельчение	
	Пределы обнаружения, мг/кг	Контрастность	Пределы обнаружения, мг/кг	Контрастность
Ti	1,6	8	7,2	1
V	1,8	2	12	0,5
Cr	1,7	1	21	0,3
Mn	1,5	158	25	16
Co	0,6	3	н/д	-
Ba	19	146	30	18

В таблице 23 представлено сравнение результатов определения Ti, V, Cr, Mn, Co и Ba, полученных для растворов после экстракции железа и для суспензий, с аттестованными значениями. Оценка правильности проводилась с использованием показателя R (отн. %), рассчитанного по формуле:

$$R = \frac{C_i}{C_0} \cdot 100 \%, \quad (7)$$

где C_i – концентрация, полученная методом РФА ПВО, C_0 – известная концентрация (аттестованные значения концентрации или полученные методом ИСП-МС).

Таблица 23 – Сравнение результатов определения Ti, V, Cr, Mn, Co и Ba в железных рудах при использовании экстракции и мокрого измельчения с аттестованными значениями.

Элемент, мг/кг	Образец	Известные значение	Экстракция	R, отн. %	Мокрое измельчение	R, отн. %
Ti	183-89	438 ± 40*	582 ± 29	133	521 ± 26	119
	ОК-28	1151 ± 100**	1089 ± 54	95	1330 ± 70	115
	16	204 ± 20	254 ± 13	125	314 ± 16	154
	p36	14928 ± 200	12780 ± 640	86	12660 ± 630	85
	p36	186 ± 20	166 ± 8	89	155 ± 8	83
V	183-89	40 ± 0,4	38 ± 4	96	н/о ***	
	ОК-28	574 ± 6	576 ± 29	100	482 ± 24	84
	16	11 ± 0,1	7,8 ± 0,4	72	н/д	-
	p36	3137 ± 31	2760 ± 140	88	3470 ± 170	111
	p36	8 ± 0,1	5,8 ± 0,3	76	н/о	-
Cr	183-89	19 ± 0,2	н/о	-	н/о	-
	ОК-28	151 ± 15	112 ± 6	74	168 ± 6	111
	16	15 ± 0,1	11 ± 1	73	-	-
	p36	455 ± 46	397 ± 20	87	441 ± 22	97
	p36	22 ± 0,2	13 ± 1	61	н/о	-
Mn	183-89	460 ± 20	514 ± 26	112	510 ± 25	111
	ОК-28	19055 ± 190	20210 ± 1010	106	14610 ± 730	77
	16	16654 ± 200	16650 ± 830	100	19760 ± 988	119
	p36	1797 ± 40	1800 ± 90	100	2530 ± 130	141
	p36	186 ± 10	188 ± 9	101	217 ± 11	117
Co	183-89	8,7 ± 0,1	8,1 ± 0,2	94	н/о	-
	ОК-28	143 ± 14	170 ± 9	119	н/о	-
	16	16 ± 0,2	19 ± 1	119	н/о	-
	p36	200 ± 20	218 ± 11	109	н/о	-
	p36	2,5 ± 0,01	1,8 ± 0,1	71	н/о	-
Ba	183-89	31000 ± 1700	27160 ± 1360	88	27130 ± 140	90
	ОК-28	1271 ± 12	1200 ± 60	94	1420 ± 71	112
	16	140 ± 14	73 ± 4	52	98 ± 4	70
	p36	8,4 ± 0,1	н/о	-	н/о	-
	p36	17 ± 2	н/о	-	н/о	-

* - Аттестованные значения; ** - Результаты, полученные методом ИСП-МС;
*** - не обнаружено

Из таблицы 23 видно, что после экстракции железа стало возможным определение Co, а также повышается точность определения Mn и V в образцах

железных руд. Заниженные значения показателя R (60–75 отн. %) для Cr связаны с его частичным переходом в органическую фазу вместе с железом в процессе экстракции. Для Ba и Ti оба способа пробоподготовки дают сопоставимые результаты.

Предложенный способ кислотного разложения также позволяет оценить содержание Fe до его экстракции из растворов проб. В таблице 24 приведено сравнение результатов определения Fe, полученных после кислотного разложения и мокрого измельчения, с аттестованными значениями в железных рудах.

Таблица 24 – Сравнение результатов определения Fe в растворах и суспензиях с аттестованными значениями в железных рудах

Fe, %					
Образец	Аттестованная концентрация	Кислотное разложение	R, отн. %	Мокрое измельчение	R, отн. %
ОК-28	$43,36 \pm 0,14$	$38,9 \pm 0,2$	90	$42,6 \pm 0,2$	98
16	$57,75 \pm 0,05$	$55,5 \pm 0,2$	96	$71,7 \pm 0,3$	124
p36	$58,72 \pm 0,05$	$57,8 \pm 0,3$	98	$81,9 \pm 0,4$	140
p36	$57,47 \pm 0,05$	$56,6 \pm 0,3$	98	$79,1 \pm 0,4$	138

Ранее было отмечено завышение результатов определения Fe в железных рудах после мокрого измельчения (Рисунок 24). Из таблицы 24 видно, что кислотное разложение железных руд приводит к улучшению правильности определения Fe методом РФА ПВО. Таким образом, представленная методика помимо определения налагающийся элементов также может быть использована для предварительного определения Fe в растворе до экстракции.

4.5 Градуировочные процедуры с использованием минимального количества стандартных образцов

Поскольку главная цель нашей работы заключалась в повышении точности анализа суспензий, мы изучили возможность применения дополнительных градуировочных процедур и обработки спектров для определения следующих элементов в суспензиях: Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Ba,

La, Ce и Pb. Наложения аналитических линий этих элементов для суспензии железомарганцевой конкреции представлены на рисунке 27. В качестве объектов исследования выбраны 9 СО железомарганцевых, марганцевых конкреций и кобальтово-марганцевых корок, так как в них присутствует большое количество как макро-, так и микроэлементов, содержания которых аттестованы (Приложение 13). Порошковые образцы были подготовлены в виде суспензий с помощью мокрого измельчения (раздел 4.3). Затем 10 мкл суспензии были нанесены на кварцевую подложку отражатель и высушены. Из каждой суспензии было подготовлено по три излучателя. Результаты гранулометрического анализа суспензий представлены в приложение 12.

Для оценки содержания определяемых элементов в образцах использовались различные способы расчета концентраций.

Первый – это способ внутреннего стандарта, традиционно применяемый в РФА ПВО. Концентрация определяемого элемента C_i была вычислена в соответствии с уравнением (2) с помощью встроенного программного обеспечения SPECTRA 7.8.2.

Второй способ – градуирование по СО, где для расчета содержаний элементов используются градуировочные графики, построенные с помощью трех СО конкреций (ООПЕ604, ЖМК-1, КМК-2) с широкими вариациями содержаний элементов (формула 4). В качестве аналитического параметра использовали отношение площадей пиков характеристических линий аналита (N_i) и внутреннего стандарта (N_{Ga}), значения которых получены после деконволюции спектра в программном обеспечении:

$$C_i = a \cdot \frac{N_i}{N_{Ga}} + b \quad (8)$$

В таблице 25 приведены диапазоны концентраций элементов определяемых элементов и характеристики градуировочных функций.

Таблица 25 – Диапазоны концентраций определяемых элементов и характеристики линейных градуировочных функций.

Номер	Элемент	Диапазон концентраций, масс. %	a	b	R ²
1	Fe	5,7-15,5	0,550	-0,284	0,998
2	Ni	0,3-1,5	0,365	-0,015	1,000
3	Cu	0,09-1,3	0,330	-0,018	1,000
4	Ce	0,04-0,1	0,702	0,045	0,745
5	Ti	0,4-0,9	1,197	0,069	0,999
6	Co	0,2-0,4	0,491	0,019	0,996
7	As	0,006-0,01	0,256	-0,005	0,993
8	Zn	0,06-0,2	0,308	-0,001	1,000
9	La	0.009-0.032	н/о*	н/о	н/о
10	Ba	0,1-0,2	1,176	0,119	0,874
11	Pb	0,04-0,1	0,331	-0,045	0,982

* - не обнаружено

Как видно из таблицы 25, для всех выбранных элементов, за исключением Ce ($R^2 = 0,75$), наблюдается хорошая линейная зависимость ($R^2 > 0,90$).

Третий способ – выделение пиков элементов с использованием LS-декомпозиции. В условиях ограниченного числа СО рассмотрели возможность способа расчета концентраций, который предполагает использование только одного градуировочного образца (ООПЕ 601).

Для этого способа, выбиралась спектральная область, содержащая близкие по энергиям линии нескольких определяемых элементов. Кроме определяемых элементов выбранная спектральная область может содержать линии мешающих элементов. В качестве примера на рисунке 29 показана область спектра от 5,5 до 7,7 кэВ для образца ООПЕ 604, где определяемыми элементами являются Mn, Fe, Co и Ni.

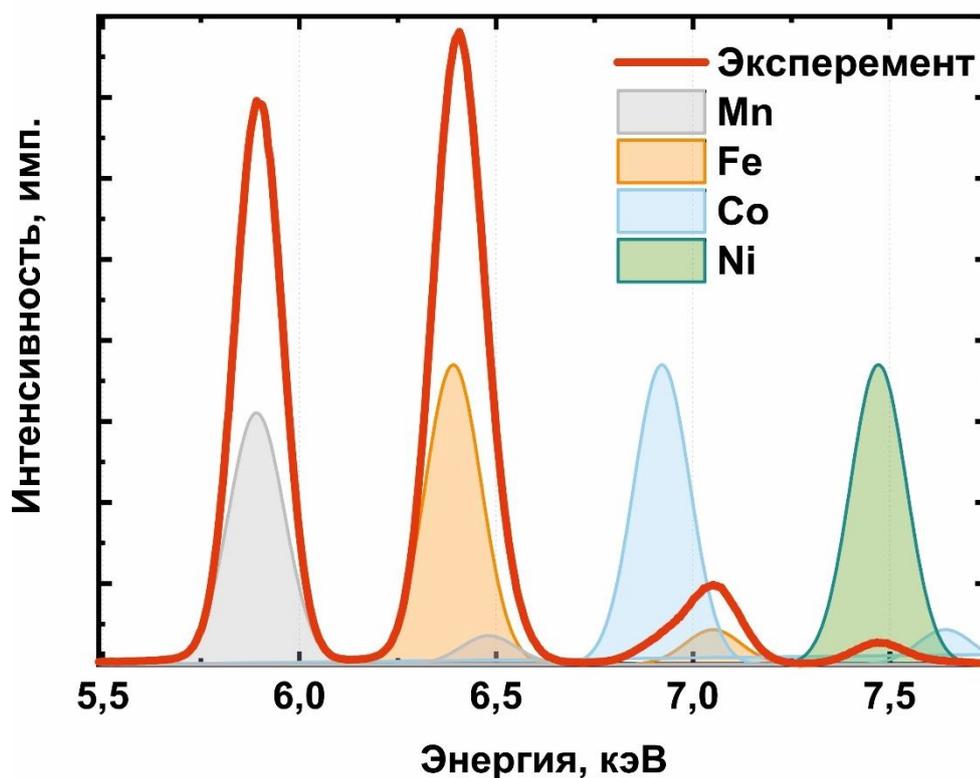


Рисунок 29 – Смоделированные спектральные линии элементов и экспериментальный спектр РФА ПВО для области от 5,5 до 7,7 кэВ образца ООРЕ 604

Спектральная область выбиралась таким образом, чтобы в нее попадали линии не более шести элементов, присутствующих в анализируемом образце. Большое число элементов приводит к неустойчивому решению. Меньшее число элементов увеличивает трудоемкость проведения расчетов, поскольку требует разбивать спектр на более мелкие поддиапазоны. В таблице 26 показаны диапазоны энергий и линии, используемые для разложения для каждого элемента.

Таблица 26 – Элементы, диапазон энергий и линии, используемые для LS-декомпозиции

Элементы	Диапазон энергий, кэВ	Линии, используемые для LS-декомпозиции, кэВ
Ti, Ba, La, Ce	4,30 – 5,40	Ti K α (4,51), Ti K β (4,93) V K α (4,95), V K β (5,43) Ba L α (4,47), Ba L β (4,83) La L α (4,65), La L β (5,04) Ce L α (4,84), Ce L β (5,26)
Fe, Co, Ni	5,50 – 7,75	Mn K α (5,90), Mn K β (6,49) Fe K α (6,40), Fe K β (7,06) Co K α (6,93), Co K β (7,65) Ni K α (7,48)
Cu, Zn, As, Pb	7,79 – 13,20	Ni K β (8,26) Cu K α (8,05), Cu K β (8,90) Zn K α (8,64), Zn K β (9,57) Ga K α (9,25), Ga K β (10,26) As K α (10,54), As K β (11,73) Pb L α (10,55), Pb L β (12,61)

Для разложения реальных спектров использовались симулированные спектры элементов, имеющих сигналы в выбранной энергетической области. Цель разложения – определить веса симулированных спектров отдельных элементов в реальном экспериментальном спектре. Симулированные спектры отдельных элементов (s_i) были получены в виде двух гауссиан с центрами, соответствующими энергиям K α и K β (или L α и L β в зависимости от элемента). Относительная интенсивность этих двух гауссиан и значения энергий были взяты из [144]. Расчёты проводили по следующему уравнению:

$$s_i = g_{i,1} e^{\frac{-(E-E_{i,1})^2}{2\sigma^2}} + g_{i,2} e^{\frac{-(E-E_{i,2})^2}{2\sigma^2}}, \quad (9)$$

где E – энергия, $E_{i,1}$, $E_{i,2}$ – энергии линий флуоресценции, соответствующие K α и K β (или L α и L β в зависимости от элемента) i -го элемента, $g_{i,1}$, $g_{i,2}$ – коэффициент, пропорциональный относительной интенсивности линии флуоресценции элемента (зависит от типа линии: K α , K β и т.д.), σ – ширина линии, оцененная из экспериментального спектра. Расчет

симулированных спектров проводился в программе R с помощью самостоятельно созданного кода.

На рисунке 29 показан пример смоделированных спектральных линий вместе с реальным экспериментальным спектром. Суперпозиция отдельных смоделированных спектров (s_i) с соответствующими весами (w_i) образует теоретический спектр S :

$$S = \sum w_i s_i. \quad (10)$$

Этот теоретический спектр S подгоняется к реальному экспериментальному спектру X с помощью метода наименьших квадратов (МНК) для определения параметра w_i для каждого отдельного симулированного спектра. Математически вектор весов (w), в который входят веса отдельных элементов, может быть оценен с помощью нормального уравнения МНК:

$$w = (S^T S)^{-1} S^T X \quad (11)$$

Концентрация определяемого элемента (C_i) рассчитывалась на основе веса его индивидуального спектра в анализируемом (w_i) и в стандартном образце (w_i^{st}):

$$C_i = C_i^{st} \cdot \frac{w_i}{w_i^{st}} \quad (12)$$

где C_i^{st} – концентрация i -того элемента в стандартном образце.

В отличие от традиционного разложения спектра по стандартным функциям (обычно Лоренца или Гаусса) с помощью нелинейного метода наименьших квадратов (например, на основе алгоритма Левенберга–Маркварта), в этом подходе вместо стандартных функций используются мультиплеты, соответствующие индивидуальному спектру каждого элемента. В этом случае единственность решения обеспечивается тем, что в уравнение линейно входят только параметры (веса каждого элемента). В традиционном

разложении решение зависит от начальных параметров, не является единственным и в некоторых случаях не соответствует физическому смыслу.

В приложении 14 приведены аттестованные значения концентраций элементов (масс. %), концентрации, полученными способами внутреннего стандарта, LS-декомпозицией, градуировкой по трем образцам, а также показатель R (отн. %). На рисунке 30, на примере Zn, приведены графики сравнения аттестованных значений и значений, полученных с использованием каждого из трех количественных подходов. Количество стандартных образцов, использованных для моделирования, указано на графиках.

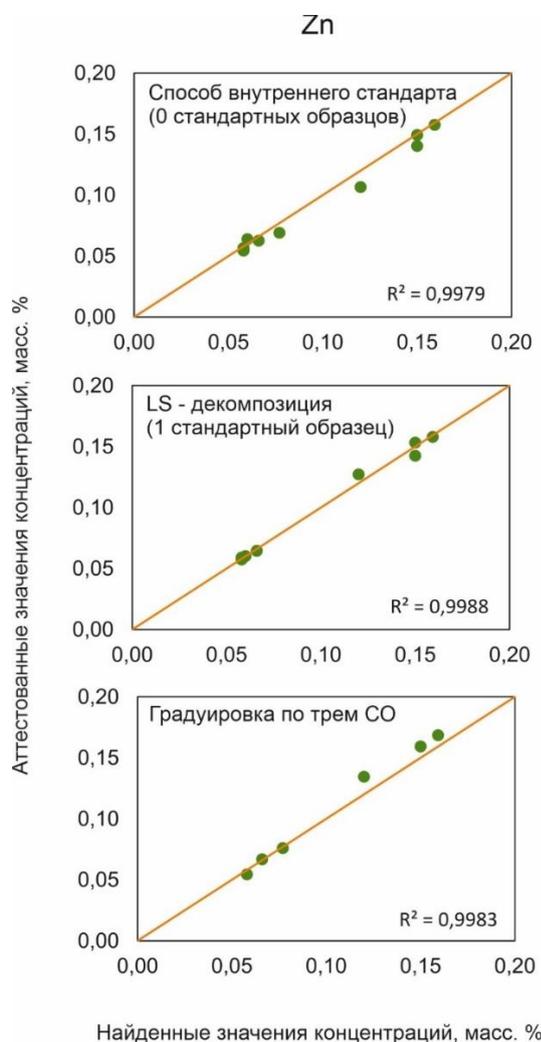


Рисунок 30 – Сравнение аттестованных значений Zn в СО с результатами РФА ПВО, полученными с использованием различных способов расчёта.

Случай идеальной модели (оранжевая линия).

На рисунке 30 видно, что результаты определения Zn близки для всех трех способов расчета (способа внутреннего стандарта, LS-декомпозиции и градуировки по трем СО).

В таблице 27 для разных способов расчета концентраций приведены показатели среднеквадратичной ошибки прогнозирования (*RMSEP*), рассчитанной по уравнению:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (C_0 - C_i)^2}{n}}, \quad (13)$$

где C_0 и C_i – аттестованная и найденная концентрация определяемого элемента; n – число образцов (без учета калибровочных образцов).

Минимальные значения *RMSEP* выделены жирным шрифтом. Из таблицы 27 видно, что LS-декомпозиция и градуировка по трем СО в большинстве случаев позволяют улучшить правильность способа внутреннего стандарта.

Таблица 27 – Значения *RMSEP* (масс. %) для трех способов расчета концентраций элементов.

Элемент (диапазон концентраций), масс. %	Способ внутреннего стандарта (IS)	LS-декомпозиция (LS)	Градуировка по трем СО (LC)
	RMSEP		
Ti (0.288 – 1.259)	0.033	0.038	0.026
Fe (5.42 – 17.39)	0.262	0.351	0.273
Co (0.17 – 0.75)	0.094	0.039	0.023
Ni (0.34 – 1.52)	0.051	0.030	0.047
Cu (0.09 – 1.26)	0.031	0.033	0.048
Zn (0.058 – 0.159)	0.007	0.004	0.008
As (0.006 – 0.019)	0.003	0.001	0.002
Ba (0.152 – 0.405)	0.081	0.047	0.030
La (0.009 – 0.032)	-	0.008	-
Ce (0.02 – 0.11)	0.031	0.032	0.022
Pb (0.03 – 0.15)	0.033	0.015	0.013

Для сравнения на рисунке 31 показаны значения относительных значений *RMSEP*, полученные путем деления на среднее значение диапазона концентраций. Как видно из таблицы 27 и рисунка 31 все три способа расчета

содержаний элементов обеспечивают сопоставимую точность для Ti, Fe, Ni, Cu, Zn ($RMSEP < 10$ отн. %). Способ градуировки по трем СО и LS-декомпозиция обеспечивают более низкие значения $RMSEP$ (< 25 отн. %) для Co, As, Ba и Pb по сравнению со способом внутреннего стандарта, для которого $RMSEP$ достигает 28 отн. % для Co и As, 39 отн. % для Ba и 43 отн. % для Pb. Результаты определения Ce всеми тремя способами расчета могут рассматриваться только как полуколичественные, однако при LS-декомпозиции значение $RMSEP$ ниже (36 отн.%) по сравнению с другими способами ($RMSEP \sim 50$ отн. %). Следует отметить, что с использованием деконволюции, заложенной в программное обеспечение, не удалось выделить пик линии $La\alpha$, в то время как LS-декомпозиция позволила полуколичественное определение La ($RMSEP$ 52 отн. %).

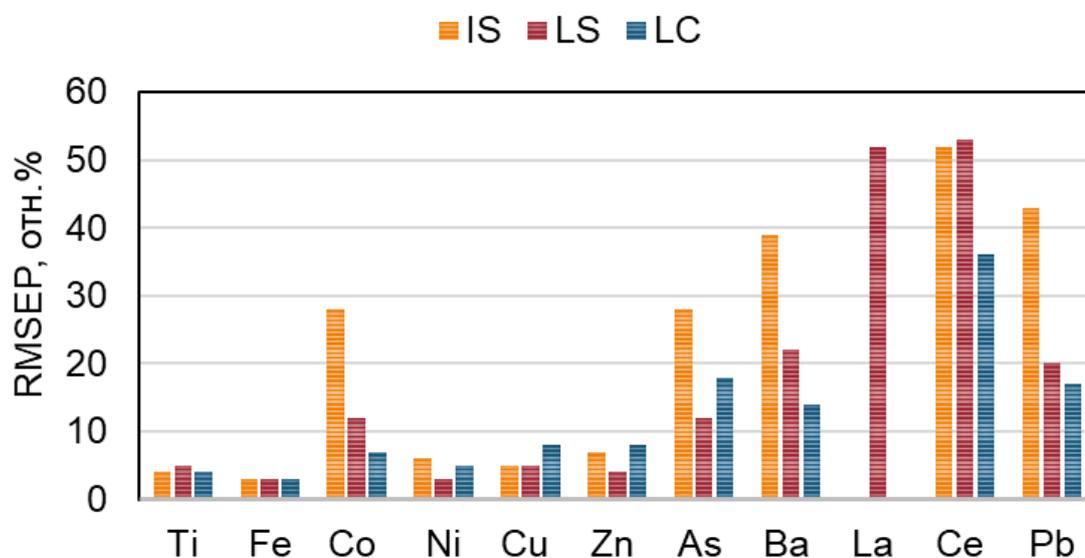


Рисунок 31 – Относительный $RMSEP$ для способов внутреннего стандарта (IS), LS-декомпозиции (LS) и способ градуировки по СО (LC).

Описанные подходы к оценке содержаний элементов были применены к 7 реальным образцам железомарганцевых конкреций и корок. На рисунке 32 показано сравнение величин δ_m Fe, Ni, Cu, Ti, Co, Zn, Ba, Pb для способа внутреннего стандарта, LS-декомпозиции и градуировки по трем СО.

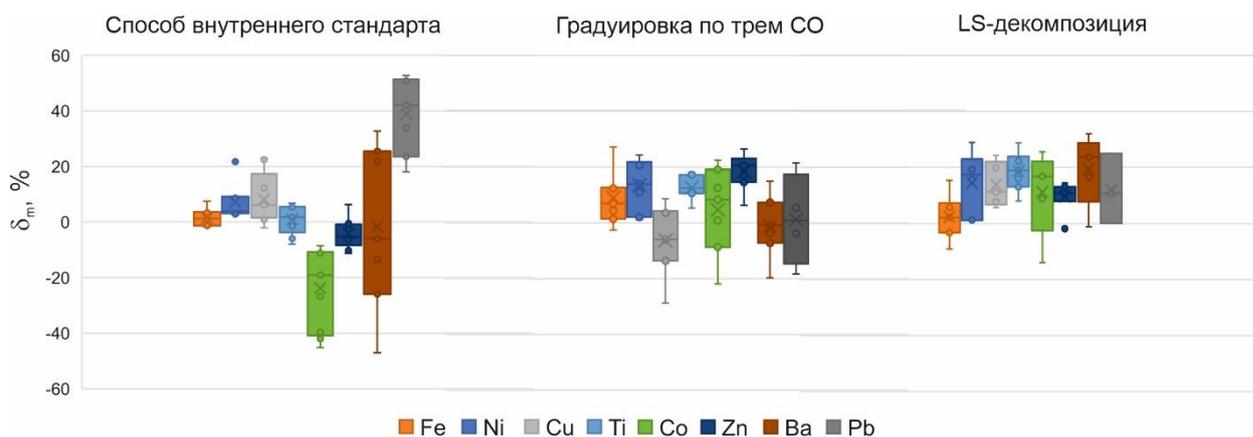


Рисунок 32 – Сравнение величин показателя δ_m (отн. %) Fe, Ni, Cu, Ti, Co, Zn, Ba, Pb для способа внутреннего стандарта, LS-декомпозиции и градуировки по трем СО.

На рисунке 32 видно, что применение дополнительных градуировочных процедур для оценки содержаний Fe, Ni, Cu, Se, Ti, Co, Zn, Ba, Pb в реальных образцах железомарганцевых конкреций и корок позволяет уменьшить разброс величин δ_m (отн. %) по сравнению со способом внутреннего стандарта.

ВЫВОДЫ К 4 ГЛАВЕ

1) Экстракция железа из раствора пробы руды метилизобутилкетонем позволила улучшить точность определения элементов V, Mn и Co, линии которых находятся вблизи интенсивного пика Fe й. Экстракция железа привела к значительному снижению интенсивности фона и улучшению контрастности пиков близлежащих элементов, и, соответственно, пределов обнаружения (0,6-19 мг/кг), по сравнению со способом мокрого измельчения (7-30 мг/кг). Для элемента Cr, используемая процедура экстракции приводит к систематическому занижению результатов определения вследствие его частичного перехода в органическую фазу вместе с железом. Для элементов Ba и Ti экстракция железа не приводит к существенному улучшению правильности. Методика также может быть использована для предварительного определения Fe в растворе до экстракции.

2) Проведено сравнение результатов определения Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Ba, La, Ce и Pb в СО железомарганцевых конкрециях методом РФА ПВО для следующих способов расчета концентраций: 1) способ внутреннего стандарта; 2) градуирование с использованием трех СО; 3) способ, основанный на LS-декомпозиции спектров и градуировании с использованием одного СО. Показано, что рассматриваемые способы расчета содержаний обеспечивают сопоставимую точность (RMSEP <10 отн. %) для Ti, Fe, Ni, Cu и Zn. Градуирование с использованием трех СО и LS-декомпозиция приводят к улучшению точности определения Co, As, Ba и Pb (RMSEP менее 20 отн. %). Описанные способы расчета концентраций могут быть использованы в случае значительного перекрытия спектральных линий. На реальных образцах железомарганцевых конкреций и корок показано, что применение дополнительных градуировочных процедур улучшает правильность результатов РФА ПВО по сравнению со способом внутреннего стандарта.

ГЛАВА 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ S, Ni, Cu В СУЛЬФИДНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУДАХ: ОПЫТ УЧАСТИЯ В ПРОГРАММЕ ПРОВЕРКИ КВАЛИФИКАЦИИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ

Результаты этой главы основаны на опубликованной ранее работе автора [4] в списке, опубликованных работ по теме диссертации.

5.1 Межлабораторные сравнительные испытания

Межлабораторные сличительные (сравнительные) испытания (МСИ) являются одной из форм экспериментальной проверки деятельности исследовательской лаборатории. Ежегодно Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского» (ФГБУ «ВИМС») проводит различные МСИ [145]. Цель данных испытаний – подтверждение качества выполняемых анализов, а также оценка компетентности лаборатории [146]. Центр коллективного пользования «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН [147,148] начиная с 2021 года принимает участие в программах МСИ элементного состава руд, предоставляемых провайдером ФГБУ «ВИМС». Объектами анализа являлись руды цветных металлов, а определяемыми показателями массовые доли S, Cu, Ni. Контроль показателей качества осуществлялся для методики определения элементного состава руд в суспензиях методом РФА ПВО.

5.2 Материалы и аппаратура

Измерения выполняли на настольном рентгенофлуоресцентном спектрометре с полным внешним отражением S2 PICOFOX™ (Bruker Nano GmbH, Германия). Условия измерения и оснащение спектрометра подробно описано в разделе 2.1.

Приготовление суспензий мокрым измельчением было выполнено на вибрационной мельнице RETSCH MM 400, оснащенной размольными стаканами и шарами из оксида циркония.

Для взвешивания образцов использовали лабораторные электронные весы OHAUS Pioneer (PA 114C) (OHAUS Corporation, USA) с пределом допускаемой погрешности $\pm 0,0001$ г.

В качестве реактивов использовались: стандартный раствор азотистокислого Ga с концентрацией (1 г/л) фирмы CertiPUR Merk, бидистиллированная вода, полученная в системе очистки Elga PURE LABUHQPS Water Purification System.

5.3 Объекты анализа

В рамках программы МСИ были исследованы 11 образцов сульфидных медно-никелевых руд. В таблице 28 приведены шифры образцов сульфидных медно-никелевых руд и значения содержаний элементов, приписанные в рамках программы МСИ. Видно, что массовые доли S, Cu и Ni варьируют в широких пределах (S~2,8-36 масс. %, Cu~0,4-5,3 масс. %, Ni ~0,7-26 масс. %).

Таблица 28 – Шифры образцов сульфидных медно-никелевых руд, приписанные значения содержаний S, Ni, Cu

Шифр образца в лаборатории	Приписанное значение \pm неопределенность, масс. %		
	S	Ni	Cu
577	17,78 \pm 0,17	1,695 \pm 0,021	6,32 \pm 0,08
578	30,95 \pm 0,32	5,32 \pm 0,06	25,55 \pm 0,20
690	2,85 \pm 0,09	0,36 \pm 0,01	0,72 \pm 0,03
691	6,21 \pm 0,13	0,65 \pm 0,02	1,37 \pm 0,04
692	29,2 \pm 0,2	3,36 \pm 0,06	3,69 \pm 0,06
693	36,0 \pm 0,2	4,94 \pm 0,14	3,79 \pm 0,08
694	15,1 \pm 0,1	1,37 \pm 0,03	6,81 \pm 0,12
695	16,1 \pm 0,1	1,52 \pm 0,04	4,01 \pm 0,09
696	35,4 \pm 0,2	4,51 \pm 0,10	3,65 \pm 0,07
697	35,6 \pm 0,2	4,83 \pm 0,13	4,00 \pm 0,09
792	35,16 \pm 0,13	5,085 \pm 0,034	4,631 \pm 0,016

Примечание: приписанные значения и их неопределенности взяты из заключений, предоставленных провайдером программы МСИ.

Для некоторых образцов был определен минеральный состав методом порошковой дифракции на рентгеновском дифрактометре ДРОН – 3.0. Соотношения компонентов, рассчитанные по корундовым числам методом Ритвельда [149], для образцов 693, 792, 697, 696 приведены в таблице 29. Видно, что основными минералами исследуемых руд являются пирротин и халькопирит с небольшим количеством пентландита и борнита.

Таблица 29 – Результаты рентгеновской порошковой дифракции

Шифр	Соотношение компонентов, масс. %			
	Пирротин (Fe ₇ S ₈)	Халькопирит (CuFeS ₂)	Пентландит ((Fe, Ni) ₉ S ₈)	Борнит (Cu ₅ FeS ₄)
693	80±5	10±5	10±5	-
792	75±5	15±5	5±2	5±2
697	70±5	15±5	10±5	5±2
696	55±5	20±5	15±5	8±4

5.4 Выбор способа расчета концентраций.

Чувствительности элементов для внутреннего стандарта и аналитов в программном обеспечении спектрометра S2 PICOFOX рассчитаны для стандартных растворов и не учитывают особенности различных типов матриц. Для повышения правильности результатов РФА ПВО рассмотрели два способа расчета концентраций элементов: 1) способ внутреннего стандарта с использованием чувствительностей элементов, заложенных в программное обеспечение (уравнение 2), 2) градуирование с использованием образцов сравнения, близких по составу к анализируемым пробам (уравнение 7). Опираясь на полученные данные о минеральном составе (Таблица 29), для построения градуировочных функций было выбрано 13 образцов сульфидных медно-никелевых руд Норильск-Талнахского месторождения (Россия), минеральный состав которых представлен преимущественно пирротинном, халькопиритом, пентландином [150]. Элементный состав этих руд был ранее определен с помощью аттестованных методик: атомно-абсорбционная спектрометрия для Cu, Ni, гравиметрия для S.

Градуировочные образцы выбраны таким образом, чтобы обеспечить широкий диапазон концентраций определяемых элементов (0,15-38,1 % для S, 0,04-10,6 % для Ni, 0,21-20,1 % для Cu).

Для построения градуировочных графиков в качестве аналитического параметра использовали отношение интенсивностей характеристических линий аналита (I_i) и внутреннего стандарта (I_{is}). На рисунке 32 приведены зависимости $C = f\left(\frac{I_i}{I_{is}}\right)$, которые аппроксимировали линейной или квадратичной регрессией, где C – содержание аналита в образцах сравнения в градуировочной выборке.

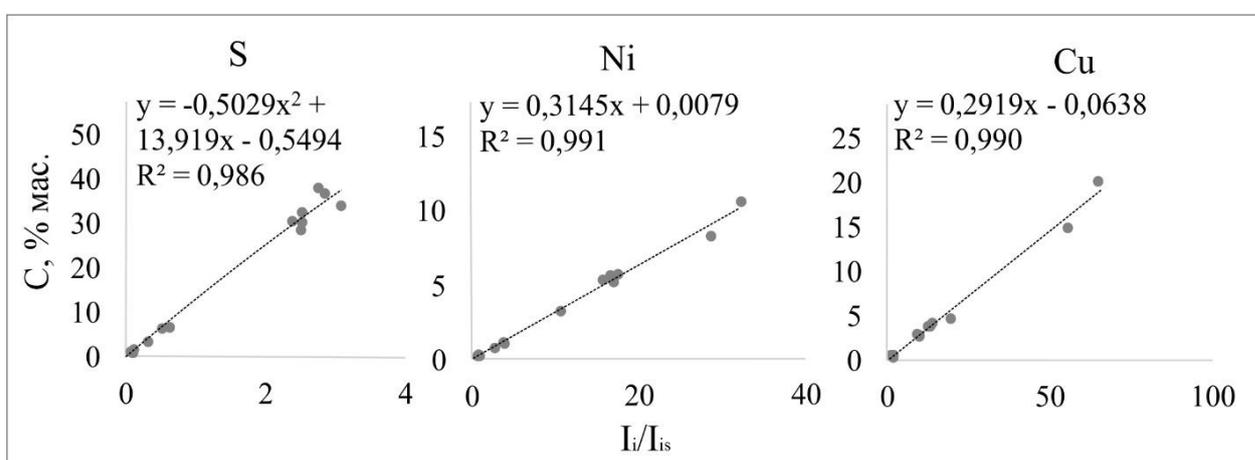


Рисунок 33 – Градуировочные графики для S, Ni и Cu (R^2 - коэффициент детерминации)

Для контроля правильности результатов РФА ПВО в качестве тестового набора выбраны 7 образцов, диапазон концентраций определяемых элементов в которых находится в пределах диапазона концентраций в градуировочном наборе (1,22-36,7 % для S, 0,25-8,24 % для Ni, 0,53-14,9 % для Cu). Чтобы сравнить эффективность способа внутреннего стандарта и градуировки по образцам сравнения, использовали $RMSEP$.

На основании значений $RMSEP$, рассчитанных по формуле 12 для тестовой выборки и представленных в таблице 30, сделан вывод, что

дополнительная градуировка позволяет получить более точные результаты, поэтому этот способ выбран для расчета содержаний элементов в образцах

Таблица 30 – Значения *RMSEP* для разных способов расчета концентраций.

Элемент	Диапазон содержаний, масс. %	<i>RMSEP</i> , масс. %	
		Способ внутреннего стандарта	Градуировка по образцам сравнения
S	1,22-36,7	2,95	1,83
Ni	0,25-8,24	0,93	0,48
Cu	0,53-14,9	1,27	0,43

5.5 Обсуждение результатов

Одиннадцать образцов руд были приготовлены в виде суспензий с использованием мокрого измельчения с добавлением раствора Ga. Способ приготовления суспензий подробно описан в разделе 3.3.

Для установления инструментальной погрешности измерения выбрали образцы с минимальным и максимальным содержаниями аналитов в исследуемых рудах (Таблица 28). Один излучатель измеряли десять раз в течение дня и рассчитывали относительное среднее квадратичное отклонение (СКО) между результатами измерения $\frac{I_i}{I_{is}}$. Значения СКО составили 0,5-2 отн. % для всех элементов и мало зависели от содержания аналита, так как S, Ni и Cu, являясь основными рудными компонентами, имеют стабильный аналитический сигнал (Рисунок 34).

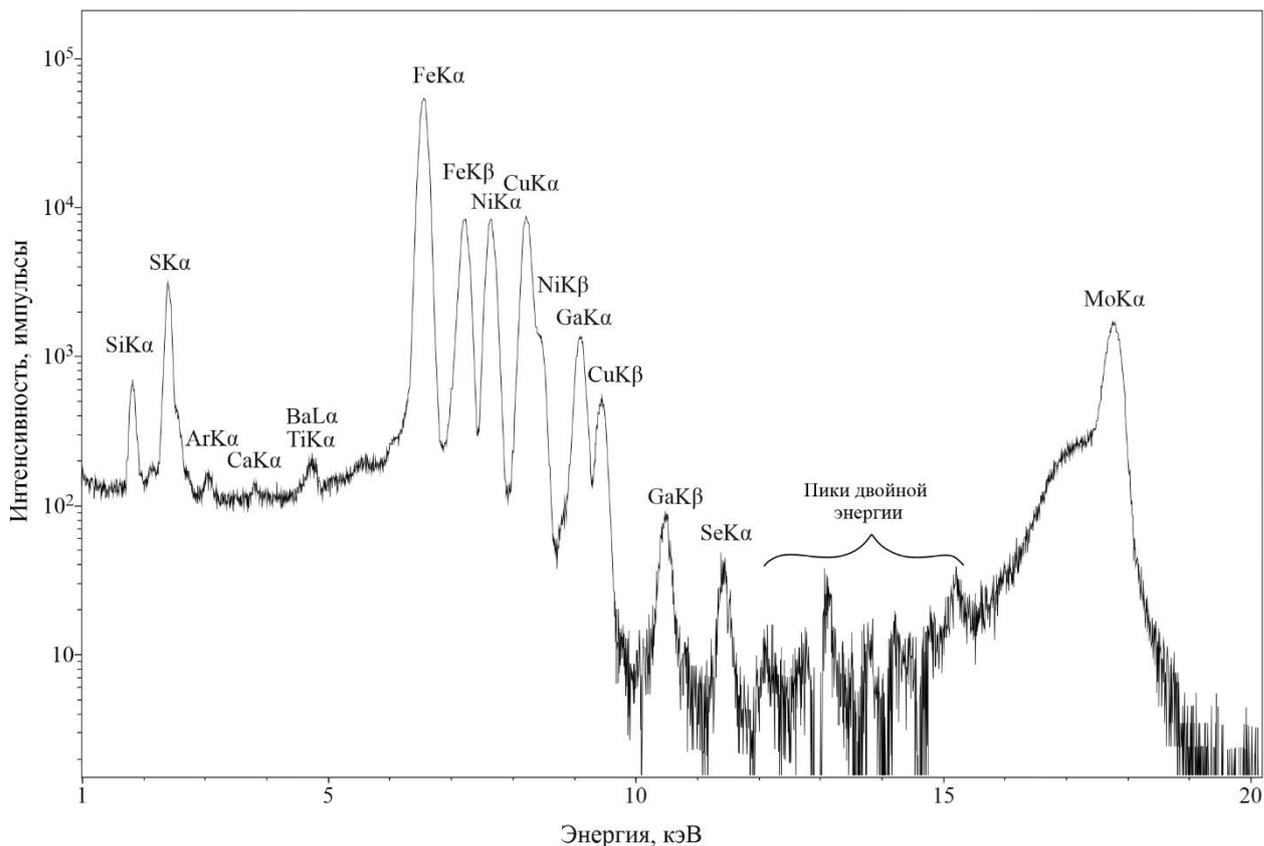


Рисунок 34 – Рентгенофлуоресцентный спектр образца 792

На спектре видно, что наряду с пиками аналитических линий S, Ni, Cu и Ga, присутствуют пики Ca, Ba, Ti, Fe и Se, которые входят в состав руд. Присутствие в спектре сигналов Si, Mo и Ar связано с условиями измерений и подготовки проб: кремний входит в состав кварцевой подложки-отражателя, молибден является материалом анода рентгеновской трубки, аргон присутствует в воздушной среде, в которой проводятся измерения. Сигналы в области 12-14 кэВ являются пиками двойной энергии, возникающими в детекторе вследствие одновременной регистрации двух фотонов (например, $FeK\alpha + FeK\alpha$, 12,8 кэВ).

Ранее было показано, что наибольший вклад в случайную погрешность анализа вносит погрешность приготовления излучателей, обусловленная нестабильностью процессов отбора аликвоты, в которой анализируемое вещество и внутренний стандарт распределены равномерно, ее нанесения и высушивания.

В таблице 31 приведены значения относительных СКО, которые характеризуют разброс результатов анализа 10 параллельных излучателей, приготовленных из одной суспензии. Видно, что СКО между 10 параллельными измерениями составляет не более 5 % и нет явной зависимости значений СКО от содержания аналита.

Таблица 31 – Значения относительных средних квадратических отклонений

Шифр образца	Относительные СКО, %		
	S	Ni	Cu
577	3,7	3,7	3,4
578	2,9	2,9	3,1
690	4,7	2,0	2,0
691	4,2	3,0	3,8
692	1,7	1,8	2,0
693	2,5	1,1	1,8
694	3,7	3,0	2,2
695	4,3	3,0	3,4
696	1,9	1,9	1,6
697	1,7	1,1	1,5
792	2,1	1,2	3,0

Согласно ОСТ 41-0-212-04¹ допустимые относительные средние квадратические отклонения $\sigma_{д,r}$ результатов анализа, выполняемого методами III категории точности установлены в зависимости от содержания элементов в пробе. В таблице 32 анализируемые образцы разделены на группы в соответствии с диапазонами, указанными в ОСТ 41-08-212-04. Рассчитать отдельные показатели внутрилабораторной прецизионности для каждого диапазона затруднительно вследствие ограниченного количества образцов. Для метода РФА ПВО характерен широкий рабочий диапазон определяемых концентраций и, как показано в таблице 31, значения случайных погрешностей измерения и приготовления излучателей для исследуемых образцов не зависят

¹ Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификации методик лабораторного анализа по точности результатов. 2005. 23 с.

от концентрации. Поэтому для оценки внутрилабораторной прецизионности было принято решение объединить все образцы.

В условиях внутрилабораторной прецизионности из каждого образца руды было приготовлено по две суспензии, для каждой из которых был получен средний результат измерения C_{i1} и C_{i2} . Поскольку содержание аналитов в образцах варьирует в широких пределах для расчетов использовали не абсолютное отклонение $(C_{i1} - C_{i2})$, а относительное [151]:

$$\sigma_{вм,r} = 100\% \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m [(C_{i1} - C_{i2}) / \bar{C}]^2}{2m}} \quad (14)$$

где C_{i1} – содержание компонента в первой суспензии; C_{i2} – содержание компонента во второй суспензии; \bar{C} – среднее по двум результатам определения; m – число образцов.

Рассчитанные значения относительных средних квадратических отклонений $\sigma_{вм,r}$, приведены в таблице 32.

Таблица 32 – Рассчитанные значения экспериментальных относительных средних квадратических отклонений

Элемент	Диапазон содержаний по ОСТ 41-08-212-04, масс. %	Шифр образца	$\sigma_{д,r}$ (%)	$\sigma_{вм,r}$ (%)
S	30,0-39,9	578;693;696;697;792	1,0	2,6
	20,0-29,9	692	1,2	
	10,0-19,9	577;694;695	1,5	
	5,0-9,9	691	3,3	
	2,0-4,9	690	5,4	
Ni	1,0-9,9	577;578;691;692;693; 694;695;696;697;792	5,0	2,6
	0,20-0,49	690	9,6	
Cu	5,0-25,55	577;578;792	2,1	3,5
	2,0-4,9	692;693;695;696;697	3,5	
	1,0-1,9	691	5,0	
	0,50-0,99	690	7,0	

Как видно из таблицы 32, значения относительных СКО для всех определяемых элементов составляет близкую величину (~3%). При анализе

методом РФА ПВО, как правило, случайная погрешность менее 5 отн. % считается приемлемой [152]. Сравнивая величины $\sigma_{д,r}$ и $\sigma_{вм,r}$ можно сделать вывод, что для Ni значение $\sigma_{вм,r}$, не превышает допустимого СКО для всех диапазонов содержаний, для S и Cu обеспечить требуемую точность не удастся при высоких содержаниях (>10% масс. для S, >5% масс. для Cu).

Обработка экспериментальных данных, полученных при проведении программы проверки квалификации лабораторий, выполнялась по алгоритму оценки качества с использованием Z – индекса (характеристики функционирования)[153].

$$Z = \frac{C_i - C_0}{\sigma_d}, \quad (15)$$

где C_i – результат испытаний, полученный в лаборатории, C_0 – предписанное значение показателя, σ_d – допустимое СКО.

В качестве σ_d принимали значение, взятое для соответствующего диапазона содержаний определяемого показателя из ОСТ 41-08-212-04.

При $|Z| \leq 2,0$ характеристика функционирования для лаборатории признается удовлетворительной, при $2,0 < |Z| \leq 3,0$ характеристика функционирования сомнительна, требуется выполнение предупреждающих действий, значение $|Z| > 3,0$ указывает на неудовлетворительную характеристику функционирования, требуется выполнение корректирующих действий.

В таблице 33 для каждого элемента приведены рассчитанные значения Z -индекса, показывающие неудовлетворительные результаты для трех образцов при определении серы. Это может быть связано с тем, что характеристические рентгеновские линии серы находятся в низкоэнергетической области спектра, где влияние размера частиц и матричных эффектов на результаты РФА ПВО возрастает. На градуировочном графике видно (Рисунок 33), что для высоких содержаний серы нарушается линейная корреляция между известными значениями и аналитическим

сигналом: при одном и том же C наблюдается разброс значения $\frac{I_i}{I_{is}}$, что также характеризует нестабильность результатов определения серы (остаточная дисперсия 2 масс.%). Надежной зависимости появления выбросов от химического состава образцов не выявлено. Так, например, фазовые составы и уровень содержания основных компонентов для образцов под номерами 792 и 697 близки, но результаты неудовлетворительны только для образца 792.

Таблица 33 – Значения Z-индекса для способа градуировочного графика

Шифр образца	S				
	C_0 , % масс.	C_i , % масс.	σ_d	Z	Заключение
577	17,78	18,39	0,267	5,4	неудовл.
578	30,95	30,65	0,310	0,3	удовл.
690	2,85	2,83	0,154	0,1	удовл.
691	6,21	6,21	0,205	1,6	удовл.
692	29,2	28,15	0,350	1,4	удовл.
693	36	38,67	0,360	6,1	неудовл.
694	15,1	14,03	0,227	1,3	удовл.
695	16,1	14,97	0,242	1,4	удовл.
696	35,4	36,13	0,354	1,6	удовл.
697	35,6	36,12	0,356	1,1	удовл.
792	35,16	38,57	0,352	8,4	неудовл.
Шифр образца	Ni				
	C_0 , % масс.	C_i , % масс.	σ_d	Z	Заключение
577	1,70	1,86	0,085	1,9	удовл.
578	5,32	5,18	0,266	0,5	удовл.
690	0,36	0,38	0,035	0,5	удовл.
691	0,65	0,65	0,033	0,1	удовл.
692	3,36	3,09	0,168	1,6	удовл.
693	4,94	5,02	0,247	0,3	удовл.
694	1,37	1,42	0,069	0,7	удовл.
695	1,52	1,36	0,076	2,0	удовл.
696	4,51	4,3	0,226	0,2	удовл.
697	4,83	5,06	0,242	1,0	удовл.
792	5,085	5,12	0,254	0,1	удовл.
Шифр образца	Cu				
	C_0 , % масс.	C_i , % масс.	σ_d	Z	Заключение

577	6,32	6,46	0,133	1,1	удовл.
578	25,55	25,52	0,537	0,1	удовл.
690	0,72	0,68	0,050	0,8	удовл.
691	1,37	1,32	0,069	0,7	удовл.
692	3,69	3,56	0,129	1,0	удовл.
693	3,79	4,06	0,133	2,0	удовл.
694	6,81	6,48	0,143	2,3	сомнительно
695	4,01	3,66	0,140	2,5	сомнительно
696	3,65	3,55	0,128	0,8	удовл.
697	4,00	4,00	0,140	0,01	удовл.
792	4,63	4,87	0,097	2,5	сомнительно

На рисунке 35 показано общее количество удовлетворительных, сомнительных и неудовлетворительных заключений при участии в программе МСИ.



Рисунок 35 – Количество удовлетворительных, сомнительных и неудовлетворительных заключений при участии в программе МСИ.

Для оценки значимости систематического расхождения между полученным результатом анализа и приписанным значением для всей группы проб использовали t-критерий, сравнивая t-табличное ($t(0,05;10) = 2,23$) с рассчитанным t-критерием для всей группы проб. Значение рассчитанного t-критерия составило для S – 0,26; для Ni – 0,05; для Cu – 0,89. Поскольку все рассчитанные значения t-критерия меньше табличного, систематическая погрешность не значима.

Дополнительно для характеристики правильности методики РФА ПВО для каждого элемента рассчитано относительное расхождение между полученными и приписанными значениями для сульфидных медно-никелевых руд (δ_m , %) по формуле 5:

На рисунке 36 представлены диаграммы, на которых наглядно показана степень близости результатов, полученных методом РФА ПВО, к приписанным значениям.

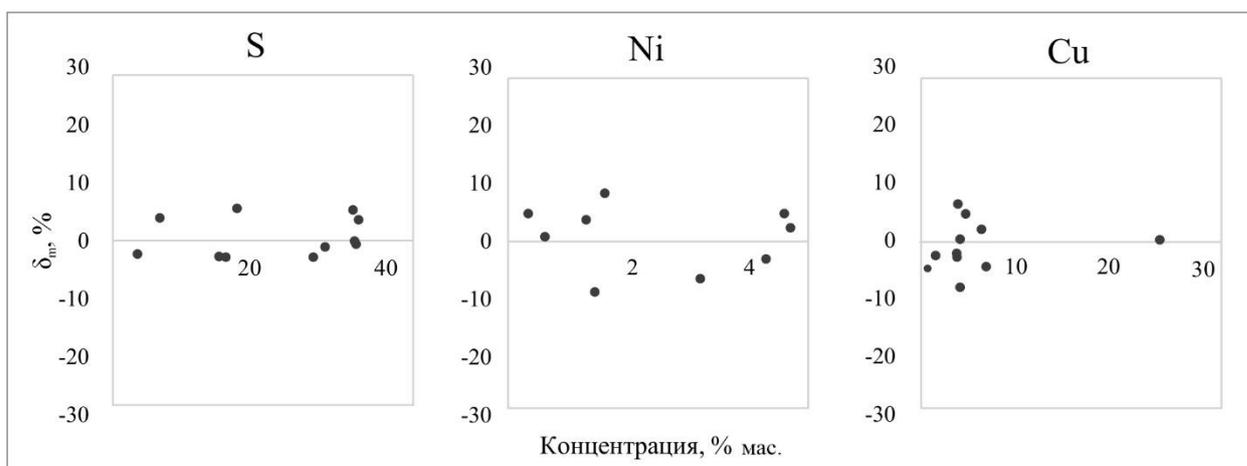


Рисунок 36 – Относительное расхождение между значениями РФА ПВО и приписанными значениями для сульфидных медно-никелевых руд (δ_m , %)

Из представленных данных видно, что величина δ_m для S, Ni, Cu составляет не более 10%.

ВЫВОДЫ К 5 ГЛАВЕ

1) Разработанный способ приготовления суспензий с помощью мокрого измельчения апробирован на 11 образцах сульфидных медно-никелевых руд, предоставленных в рамках МСИ, для определения S (2,8-36 масс. %), Ni (0,4-5,3 масс. %) и Cu (0,7-26 масс. %). Случайные погрешности анализа, характеризующие разброс между 10 результатами измерения одного излучателя и результатами измерения 10 параллельных излучателей, приготовленных из одной суспензии, не превышали 5 %. Для повышения точности определения элементов предложено использовать дополнительную градуировку с применением образцов сравнения, проанализированных аттестованными методиками: атомно-абсорбционная спектрометрия для Cu, Ni, гравиметрия для S.

2) С учетом допустимых относительных СКО $\sigma_{д.р}$ результатов анализа, выполняемого методами III категории точности, сделан вывод, что для Ni экспериментальное значение СКО, характеризующее внутрилабораторную прецизионность, не превышает допустимого СКО для всех диапазонов содержаний, для S и Cu обеспечить требуемую точность не удастся при высоких содержаниях (>10 масс. % для S, >5 масс. % для Cu).

3) Качество полученных результатов РФА ПВО оценивали по величине Z-индекса, который показал, что для серы выявлено три неудовлетворительных результата, для меди – три сомнительных результата. Для Ni все полученные результаты были удовлетворительными.

4) Для оценки значимости систематического расхождения между полученным результатом анализа и приписанным значением для всей группы проб использовали t-критерий. Получено, что систематическая погрешность не значима. Относительные расхождения между результатами РФА ПВО и значениями, приписанными в рамках МСИ для 11 образцов сульфидных медно-никелевых руд, составили менее 10%.

ВЫВОДЫ

1. Получены оценки значений поверхностной плотности «тонкого» ненасыщенного излучателя из высушенной суспензии на подложке-отражателе с учетом коэффициентов ослабления рентгенофлуоресцентного излучения аналита и внутреннего стандарта, рассчитанных для изучаемых руд, состав которых моделировали пиритом (FeS_2), пиролюзитом (MnO_2), магнетитом (Fe_3O_4). На основании проведенных расчётов выбрана концентрация твердого вещества в суспензии, равная 4 мг/мл. В этом случае масса порошка на подложке после высушивания 10 мкл суспензии составляет 40 мкг, а поверхностная плотность 0,14 мг/см².

2. Выполнены оценки погрешности отбора аликвоты суспензии с использованием минерала ильменита для отситованных фракций: <63 мкм, >63 мкм и для доизмельченного порошка со средним размером частиц ~ 10 мкм. Оценки показали, что при измерении образцов с крупными частицами (> 63 мкм) относительное стандартное отклонение между результатами параллельных нанесений аликвоты на подложку может превышать 100 %. Уменьшение среднего размера частиц порошка до 10 мкм приводит к их более равномерному распределению и обеспечивает значения относительного стандартного отклонения менее 10 %. Для разных типов СО порошковых руд (железных, марганцевых, сульфидных медно-никелевых руд и железомарганцевых конкреций) показана необходимость их дополнительного измельчения.

3. Изучено влияние размера частиц порошковых образцов указанных руд и распределения внутреннего стандарта в приготовленной суспензии на повторяемость определения элементов методом РФА ПВО. Для изучения распределения внутреннего стандарта в суспензии был привлечен метод электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа. Продемонстрировано, что уменьшение размера частиц приводит к более

равномерному распределению внутреннего стандарта и улучшению воспроизводимости нанесения суспензий на подложку-отражатель.

4. Оценена правильность определения элементов в образцах железных, марганцевых, сульфидных медно-никелевых руд и железомарганцевых конкрециях, приготовленных в виде водных суспензий с добавлением ПАВ, методом РФА ПВО. Рассчитано относительное расхождение между полученными и известными значениями (δ_m , %). Значения δ_m варьируют в широких пределах (от -42 отн. % до 50 отн. %) в зависимости от типа руды и содержания аналита.

5. Разработан новый способ приготовления суспензий к РФА ПВО, основанный на измельчении порошка руды в водной среде с добавлением внутреннего стандарта с использованием контейнеров объёмом 10 мл и размольных шаров диаметром 1 мм. Мокрое измельчение позволило получить одномодальное распределение частиц, средний размер которых менее 6 мкм. Сравнение результатов определения Fe, Ni и Cu, полученных способами, использующими мокрое измельчение, кислотное разложение и ПАВ, показало, что способ мокрого измельчения с добавлением внутреннего стандарта обеспечивает значения относительного стандартного отклонения 2-5 %. Выполнены оценки правильности определений элементов при использовании способа мокрого измельчения для рассматриваемых типов руд.

6. Экстракция железа из раствора пробы руды метилизобутилкетонем позволила улучшить точность определения V, Mn и Co, линии которых находятся вблизи интенсивного пика Fe. Экстракция железа привела к значительному снижению интенсивности фона и улучшению контрастности пиков близлежащих элементов, и, соответственно, пределов обнаружения (0,6-19 мг/кг), по сравнению со способом мокрого измельчения (7-30 мг/кг). Для Cr используемая процедура экстракции приводит к систематическому занижению результатов определения вследствие его частичного перехода в органическую фазу вместе с железом. Для Ba и Ti

экстракция железа не приводит к существенному улучшению правильности. Методика также может быть использована для предварительного определения Fe в растворе до экстракции.

7. Проведено сравнение результатов определения Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Ba, La, Ce и Pb в СО железомарганцевых конкрециях методом РФА ПВО для следующих способов расчета концентраций: 1) способ внутреннего стандарта; 2) градуирование с использованием трех СО; 3) способ, основанный на LS-декомпозиции спектров и градуирования с использованием одного СО. Показано, что рассматриваемые способы расчета содержаний обеспечивают сопоставимую точность ($RMSEP < 10$ отн. %) для Ti, Fe, Ni, Cu и Zn. Градуирование с использованием СО и LS-декомпозиция приводят к улучшению точности определения Co, As, Ba и Pb ($RMSEP$ менее 20 отн. %). Описанные способы расчета концентраций могут быть использованы в случае значительного перекрытия спектральных линий. На реальных образцах железомарганцевых конкреций и корок показано, что применение дополнительных градуировочных процедур улучшает правильность результатов РФА ПВО по сравнению со способом внутреннего стандарта.

8. Разработана РФА ПВО методика определения S, Ni и Cu в сульфидных медно-никелевых рудах, приготовленных в виде суспензий способом мокрого измельчения. Для повышения точности определения элементов предложено использовать дополнительную градуировку с применением образцов сравнения, проанализированных аттестованными методиками. Методика была апробирована в рамках программы МСИ. Относительные расхождения между результатами РФА ПВО и значениями, приписанными в рамках МСИ для 11 образцов сульфидных медно-никелевых руд, составили менее 10%.

РАБОТЫ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1) G.V. Pashkova, V.M. Chubarov, T.F. Akhmetzhanov, **A.N. Zhilicheva**, M.M. Mukhamedova, A.L. Finkelshtein, O.Yu. Belozerova. Total-reflection X-ray fluorescence spectrometry as a tool for the direct elemental analysis of ores: application to iron, manganese, ferromanganese, nickel-copper sulfide ores and ferromanganese nodules // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2020. – V. 168, 105856. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105856>.

2) G.V. Pashkova, **A.N. Zhilicheva**, V.M. Chubarov, A.S. Maltsev, N.N. Ukhova, V.A. Pellinen, J.V. Sokolnikova, D.O. Kirsanov, V.V. Panchuk, A.E. Marfin. Improvement of suspension-assisted total reflection X-ray fluorescence analysis of ores using wet grinding and empirical calibrations // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2022. – V. 198, 106549. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106549>.

3) **A.N. Zhilicheva**, G.V. Pashkova, V.M. Chubarov, A.S. Maltsev, D.O. Kirsanov, V.V. Panchuk. Consideration of spectral interference in TXRF using a limited number of calibration samples: case study of ferromanganese nodules // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2024. – V. 222, 107070. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2024.107070>

4) **А.Н. Жиличева**, Г.В. Пашкова, А.В. Кархова, Н.Н. Ухова, В.М. Чубаров. Определение S, Ni, Cu в сульфидных медно-никелевых рудах методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением: опыт участия в программе проверки квалификации аналитических лабораторий // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2024. – Т. 90. – № 7. – С 8-16. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-7-8-16>

5) **А.Н. Жиличева**, А.И. Осипова, П.А. Радомский. Применение рентгенофлуоресцентного спектрометра с полным внешним отражением при анализе геологических объектов / Тез. докл. XXXIII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 100-летию со

дня рождения профессора В. Ф. Барковского, Екатеринбург, 24–27 апреля 2023 г. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2023. – 525 с.

6) **А.Н. Жиличева**, Г. В. Пашкова, В. М. Чубаров, А. С. Мальцев Сравнение способов расчета концентраций элементов при рентгенофлуоресцентном анализе с полным внешним отражением на примере океанических железомарганцевых конкреций и корок / Тез. докл. IV Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием, Краснодар, 24–30 сентября 2023 г. – Краснодар: Кубанский государственный университет, 2023. – С. 119.

7) **А.Н. Жиличева**, Г.В. Пашкова, С.В. Пантеева, В.М. Чубаров, А.Е. Марфин Сравнение способов подготовки сульфидных медно-никелевых руд к рентгенофлуоресцентному анализу с полным внешним отражением / В сборнике: XI Всероссийская научная конференция и школа «Аналитика Сибири и Дальнего востока», посвященная 100-летию со дня рождения И.Г. Юделевича, 2021.

8) **A.N. Zhilicheva**, G.V. Pashkova, V.M. Chubarov, A.E. Marfin Total reflection X-ray fluorescence analysis of sulfide copper-nickel ores using wet grinding procedure for preparation suspensions 1st International Summer School on Total-reflection X-Ray Fluorescence (ISS-TXRF) 20th-24th of September 2021, University of Bari (Italy).

9) Г.В. Пашкова, А.С. Мальцев, А.Г. Ревенко, **А.Н. Жиличева** Рентгенофлуоресцентный анализ в геологических исследованиях: возможности и опыт применения / материалы рабочего совещания лаборатории орогенеза по итогам одноименного проекта. В сборнике: Орогенез: образование и рост континентов и суперконтинентов. Иркутск, 2021. С. 8.

10) **А.Н. Жиличева**, Г.В. Пашкова Определение основных компонентов сульфидных медно-никелевых руд методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением / Тез. докл.

научно-теоретической конференции аспирантов и студентов Иркутского государственного университета. Вестник Иркутского университета, 2020.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вернадский В.И. Очерки геохимии / В. И. Вернадский, отв. ред. Н. Н. Иорданский. – 4-е (2-е русское) изд. – М.: Государственное научно-техническое горно-геолого-нефтяное издательство, 1934. – 382 с.
2. Воронцов А.А. Общая геохимия: учеб. пособие / А.А. Воронцов, Т.А. Радомская, И.А. Сотникова. – Иркутск: ИГУ, 2016. – 211 с.
3. Лукашёв О.В. Геохимические методы поисков: курс лекций. – Минск: БГУ, 2010. – 102 с.
4. Булах А.Г. Общая минералогия / А.Г. Булах. – Санкт-Петербург: Изд-во С.-Петерб. у-на, 1999. – 356 с.
5. Классификация руд [электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://rosmining.ru/wp-content/uploads/2022/05/-rud-.pdf>.
6. Козловский Е.А. Горная энциклопедия / Е.А. Козловский – М.: Советская энциклопедия, 1984. – 560 с.
7. Анализ минерального сырья / Под общ. ред. Ю.Н. Книпович, Ю.В. Морачевский – Ленинград: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1969. – 1087 с.
8. Еремин Н.И. Неметаллические полезные ископаемые / Н. И. Еремин. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 283 с.
9. Авдонин В.В., Бойцов В.Е., Григорьев В.М., Семинский Ж.В., и др. Месторождения металлических полезных ископаемых. – М.: Трикста, 2005. – 720 с.
10. Налдретт А. Магматические сульфидные месторождения медно-никелевых и платинометалльных руд / Под ред. О.Н. Симонова, С.М. Козырева. – Санкт-Петербург: СПбГУ, 2003. – 487 с.
11. Barnes S.J., Malitch K.N., Yudovskaya M.A. Introduction to a Special Issue on the Norilsk-Talnakh Ni-Cu-Platinum Group Element Deposits // Econ. Geol. – 2020. – Vol. 115. – № 6. – P. 1157–1172.

12. Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов российской федерации в 2021 году [электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://gd2021.data-geo.ru/fm/fe/>.
13. Hein J.R., Koschinsky A., Kuhn T. Deep-ocean polymetallic nodules as a resource for critical materials // Nat. Rev. Earth Environ. – 2020. – Vol. 1. – № 3. – P. 158–169.
14. Авдонин В.В., Пономарева Е.В., Кругляков В.В., Титова И.Н. Полезные ископаемые Мирового океана / В.В. Авдонин, Е.В. Пономарева, В.В. Кругляков, И.Н. Титова. – М.: МГУ, 2000. –113 с.
15. Kato Y. Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements / Kato Y., Fujinaga K., Nakamura K., Takaya Y., [et al.] // Nat. Geosci. – 2011. – Vol. 4. – № 8. – P. 535–539.
16. Ускоренные химические методы определения породообразующих элементов в горных породах и рудах / Методика № 138-Х. – М.: 2005.
17. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Методы определения железа общего / ГОСТ 32517.1-2013. – М.: Стандартиформ, 2014. – 14 с.
18. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Методы определения содержания серы. Гравиметрический метод с применением сульфата бария / ГОСТ 32599.1-2013. – М.: Стандартиформ, 2014. – 11 с.
19. Определение общего содержания серы в горных породах, рудах и продуктах их переработки гравиметрическим методом / НСАМ № 3-Х. – М.: ВИМС, 1965. – 11 с.
20. Гармаш А.В. Введение в спектрометрические методы анализа. Оптические методы анализа / А.В. Гармаш – 1995. –113 с.
21. Руды медесодержащие и полиметаллические и продукты их переработки / ГОСТ 33208-2014. – М.: Стандартиформ, 2014. – 12 с.
22. Определение меди, цинка, кадмия, висмута, сурьмы, свинца, кобальта, никеля, железа и марганца в горных породах, рудном и нерудном

минеральном сырье, продуктах его переработки отходах, объектах окружающей среды атомно- абсорбционным методом / Методика № 155-ХС – М.: ВИМС, 2015. – 63 с.

23. Определение кремния, титана, алюминия, железа, кальция, магния, марганца в горных породах, рудном и нерудном минеральном сырье, объектах окружающей среды пламенным атомно-абсорбционным методом / Методика № 172. – М.: ВИМС, 2010. – 32 с.

24. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ / А.А. Пупышев. – М.: Техносфера, 2009. – 782 с.

25. Симонов В.И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах / В.И. Симонов – Новосибирск: Наука, 1986. – 211 с.

26. Potts P.J., Robinson P. Sample preparation of geological samples, soils and sediments // *Comprehensive Analytical Chemistry*. – 2003. – P. 723–763.

27. Кацков Н.Д., Орлов А.А. Атомно-абсорбционный анализ геологических образцов. Электротермическая атомизация / под ред. Х.Б. Авсарагова. – АН СССР: Кол. науч. центр им. С.М. Кирова, 1990.

28. Брицке Ю.А. Атомно-Абсорбционный Спектрохимический Анализ (Методы Аналитической Химии). – М.: Химия, 1982. – 224 с.

29. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 2. Физико-химические методы анализа: Учеб. для химико-технол. спец. вузов. – Высш. шк., 1989. – 384 с.

30. Горные породы, почвы и донные отложения. Методика выполнения измерений массовой доли калия, натрия, лития, рубидия и цезия методом фотометрии пламени / СТХ ИГХ-099-97. – Иркутск: ИГХ СО РАН, 1997. – 18 с.

31. Руды медные и полиметаллические. Измерение массовой доли меди и примесей методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / ГОСТ 34248-2017. – М.: Стандартинформ, 2017. – 14 с.

32. Зак А.А., Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Точность результатов одновременного определения Na, K, Li, Rb и Cs в геохимических объектах методом пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии // Аналитика и Контроль –2021. – Т. 25 – № 1. – С. 6–19.
33. Столярова И.А., Филатова М.П. Атомно-абсорбционная спектроскопия при анализе минерального сырья. – Л.: НЕДРА, 1981. – 125 с.
34. Karimova T.A., Buchbinder G.L., Romanov N., Kachin S. V. Analysis of iron ores by ICP-AES // Ind. Lab. Diagnostics Mater. – 2021. – Vol. 87. – № 6. – P. 20–24.
35. Fletcher N.D., Manard B.T., Bostick D.A., Bostick W.D., et al. Determination of phosphorus and sulfur in uranium ore concentrates by triple quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry // Talanta. – 2021. – Vol. 221. – P. 121573.
36. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78. – № 1–2. – С. 14–24.
37. Vasil'eva I.E., Shabanova E. V. Stages of arc atomic emission spectrometry development as applied to the solid geological samples' analysis // Аналитика и контроль. – 2021. – Vol. 25. – № 4. – P. 280–295.
38. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. – М.: Недра, 1978. – 400 с.
39. Shabanova E. V., Vasil'eva I.E. Applicability of multivariate calibrations in atomic emission spectrometry with arc discharge // Аналитика и контроль. – 2021. – Vol. 25. – № 4. – P. 296–307.
40. Музгин В.Н., Емельянова Н.Н., Пупышев А.А. Масс-Спектрометрия С Индуктивно-Связанной Плазмой—Новый Метод В Аналитической Химии // Аналитика и Контроль. – 1998. – Т. 3/4. – С. 3–25.
41. Sun Y., Sun S., Wang C.Y., Xu P. Determination of Rare Earth Elements and Thorium at Nanogram Levels in Ultramafic Samples by Inductively

Coupled Plasma-Mass Spectrometry Combined with Chemical Separation and Pre-concentration // *Geostand. Geoanalytical Res.* – 2013. – Vol. 37. – № 1. – P. 65–76.

42. Stroh A., Bea F., Montero P. Determination of REE, Thorium, and Uranium in ultramafic rocks using new generation ICP-MS instruments // *At. Spectrosc.* – 1995. – Vol. 16. – P. 7–11.

43. Jenner G.A., Longrich H.P., Jackson S.E., Fryer B.J. ICP-MS — A powerful tool for high-precision trace-element analysis in Earth sciences: Evidence from analysis of selected U.S.G.S. reference samples // *Chem. Geol.* – 1990. – Vol. 83. – № 1–2. – P. 133–148.

44. Panteeva S., Gladkochoub D., Donskaya T., Markova V., [et al.] Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry after lithium metaborate fusion // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* – 2003. – Vol. 58. – № 2. – P. 341–350.

45. Eggins S.M., Woodhead J.D., Kinsley L.P.J., Mortimer G.E., et al. A simple method for the precise determination of ≥ 40 trace elements in geological samples by ICPMS using enriched isotope internal standardisation // *Chem. Geol.* – 1997. – Vol. 134. – № 4. – P. 311–326.

46. Kutscher B.D., Leykin A., Nelms S., Ducos S.M., et al. ICP-MS Analysis of Noble Metals at Low Levels in Geological Reference Materials and Ores. – 2018. – № I.

47. Mochizuki T., Sakashita A., Ishibashi Y., Gunji N., et al. Alkali fusion/ICP-MS for rapid determination of trace elements in silicate rocks // *Bunseki kagaku.* – 1990. – Vol. 39. – № 12. – P. 169–174.

48. Petrelli M., Laeger K., Perugini D. High spatial resolution trace element determination of geological samples by laser ablation quadrupole plasma mass spectrometry: implications for glass analysis in volcanic products // *Geosci. J.* – 2016. – Vol. 20. – № 6. – P. 851–863.

49. Ding L., Ma C., Li J., Wang L. Geochronological, geochemical and mineralogical constraints on the petrogenesis of appinites from the Laoniushan

complex, eastern Qinling, central China // *Geochemistry*. – 2016. – Vol. 76. – № 4. – P. 579–595.

50. Ver Hoeve T.J., Scoates J.S., Wall C.J., Weis D., et al. Evaluating downhole fractionation corrections in LA-ICP-MS U-Pb zircon geochronology // *Chem. Geol.* – 2018. – Vol. 483. – P. 201–217.

51. Eggins S.M. Laser Ablation ICP-MS Analysis of Geological Materials Prepared as Lithium Borate Glasses // *Geostand. Newsl.* – 2003. – Vol. 27. – № 2. – P. 147–162.

52. Yu Z., Norman M.D., Robinson P. Major and Trace Element Analysis of Silicate Rocks by XRF and Laser Ablation ICP-MS Using Lithium Borate Fused Glasses: Matrix Effects, Instrument Response and Results for International Reference Materials // *Geostand. Newsl.* – 2003. – Vol. 27. – № 1. – P. 67–89.

53. Orihashi Y., Hirata T. Rapid quantitative analysis of Y and REE abundances in XRF glass bead for selected GSJ reference rock standards using Nd-YAG 266nm UV laser ablation ICP-MS. // *Geochem. J.* – 2003. – Vol. 37. – № 3. – P. 401–412.

54. Gunther D., Quadt A., Wirz R., Cousin H., et al. Elemental Analyses Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) of Geological Samples Fused with $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and Calibrated Without Matrix-Matched Standards // *Microchim. Acta.* – 2001. – Vol. 136. – № 3–4. – P. 101–107.

55. Ødegård M., Dundas S.H., Flem B., Grimstvedt A. Application of a double-focusing magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometer with laser ablation for the bulk analysis of rare earth elements in rocks fused with $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // *Fresenius. J. Anal. Chem.* – 1998. – Vol. 362. – № 5. – P. 477–482.

56. Weis P., Beck H.P., Gunther D. Characterizing ablation and aerosol generation during elemental fractionation on absorption modified lithium tetraborate glasses using LA-ICP-MS // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2005. – Vol. 381. – № 1. – P. 212–224.

57. Nehring F., Jacob D.E., Barth M.G., Foley S.F. Laser-ablation ICP-MS

analysis of siliceous rock glasses fused on an iridium strip heater using MgO dilution // *Microchim. Acta.* – 2008. – Vol. 160. – № 1–2. – P. 153–163.

58. Park C.-S., Shin H.S., Oh H., Cho H., et al. Trace element analysis of whole-rock glass beads of geological reference materials by Nd:YAG UV 213 nm LA-ICP-MS // *J. Anal. Sci. Technol.* – 2016. – Vol. 7. – № 1. – P. 15.

59. Andrade S., Ulbrich H.H., de Barros Gomes C., Martins L. Methodology for the Determination of Trace and Minor Elements in Minerals and Fused Rock Glasses with Laser Ablation Associated with Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-Q-ICPMS) // *Am. J. Anal. Chem.* – 2014. – Vol. 05. – № 11. – P. 701–721.

60. He Z., Huang F., Yu H., Xiao Y., et al. A Flux-Free Fusion Technique for Rapid Determination of Major and Trace Elements in Silicate Rocks by LA-ICP-MS // *Geostand. Geoanalytical Res.* – 2016. – Vol. 40. – № 1. – P. 5–21.

61. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа / Н.Ф. Лосев, А.Н. Смагунова. – М.: “Химия,” 1982. – 208 с.

62. Бахтиаров А.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии / А.В. Бахтиаров. – Л.: НЕДРА, 1985. – С. 144.

63. Афонин В.П., Комяк Н.И., Николаев В.П., Плотников Р.И. Рентгенофлуоресцентный анализ / В.П. Афонин, Н.И. Комяк, В.П. Николаев, Р.И. Плотников. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-е, 1991. – 173 с.

64. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований / М.А. Блохин. – М.: Физматгиз, – 1959. – 386 с.

65. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. – Новосибирск: ВО “Наука”. Сибирская издательная фирма, 1994. – 264 с.

66. Черкашина Т.Ю., Пантеева С.В., Финкельштейн А.Л., Макагон В.М. Определение Rb , Sr , Cs , Ba , Pb в калиевых полевых шпатах из малых навесок методом Рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним

отражением // Журнал Аналитика и Контроль. – 2012. – С. 305–311.

67. Загородний В.В., Карманов В.И. Влияние крупности частиц наполнителя и его учет в рентгенофлуоресцентном анализе многокомпонентных материалов // Заводская лаборатория. – 1985. – Т. 51. – № 12. – С. 22–26.

68. Nakayama K., Nakamura T. Calibrating standards using chemical reagents for glass bead x-ray fluorescence analyses of geochemical samples // X-Ray Spectrom. – 2008. – Vol. 37. – № 3. – P. 204–209.

69. Amosova A.A., Panteeva S. V., Tatarinov V. V., Chubarov V.M., et al. X-ray fluorescence determination of major rock forming elements in small samples 50 and 110 mg // Аналитика и контроль. – 2015. – Vol. 19. – № 2. – P. 130–138.

70. Chubarov V.M., Amosova A.A., Finkelshtein A.L. X-ray fluorescence determination of ore elements in ferromanganese formations // Ind. Lab. Diagnostics Mater. – 2019. – Vol. 85. – № 12. – P. 5–13.

71. Афонин В.П., Гуничева Т.Н. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ горных пород и минералов. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-е, 1977. – 266 с.

72. Лаврентьев, Ю. Г. Кузнецова А.И. Уравнения связи в рентгенофлуоресцентном анализе // Заводская лаборатория. – 1979. – Vol. 45. – № 4. – С. 315–326.

73. Смагунова А.Н., Молчанова Е.И. Рентгенофлуоресцентный анализ многокомпонентных проб с помощью уравнений связи. – Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2011. – 21 с.

74. Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Федорова М.Л. Раздельный учет эффектов поглощения и избирательного возбуждения в методе теоретических поправок при рентгенофлуоресцентном анализе // Заводская лаборатория. – 1981. – Т. 47. – № 9. – С. 53–56.

75. Bakhtiarov A. V., Zaitsev V.A., Makarova T.A. Multielement x-ray fluorescence analysis of ores and products of their processing using the standard

background method with a modified universal equation // *J. Anal. Chem.* – 2007. – Vol. 62. – № 4. – P. 355–361.

76. Хохлова И.В., Кузьмина Т.Г., Рощина И.А. Многоэлементное определение состава сульфидных руд с помощью рентгенофлуоресцентного метода анализа // *Журнал Аналитической Химии.* – 2014. – Т. 69. – № 7. – С. 774–783.

77. Klockenkämper R., Von Bohlen A. Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods / ed. Klockenkämper R., von Bohlen A. Hoboken. – New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2014. – 519 p.

78. Ревенко А.Г. Особенности методик анализа геологических образцов с использованием рентгенофлуоресцентных спектрометров с полным внешним отражением // *Аналитика И Контроль.* – 2010. – Т. 14. – № 2. – С. 42–64.

79. Алов Н.В. Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением: физические основы и аналитическое применение (обзор) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т. 76. – № 1. – С. 4–14.

80. Klockenkämper R., von bohlen A. Determination of the critical thickness and the sensitivity for thin-film analysis by total reflection X-ray fluorescence spectrometry // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* – 1989. – Vol. 44. – № 5. – 461–469.

81. Akhmetzhanov T.F., Pashkova G. V., Chubarov V.M., Labutin T.A., et al. Three calibration techniques combined with sample-effective design of experiment based on Latin hypercube sampling for direct detection of lanthanides in REE-rich ores using TXRF and WDXRF // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2021. – Vol. 36. – № 1. – P. 224–232.

82. Fernández-Ruiz R., Friedrich K. E.J., Redrejo M.J. Effect of modulation of the particle size distributions in the direct solid analysis by total-reflection X-ray fluorescence // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* – 2018. –

Vol. 140. – P. 76–83.

83. Bilo F., Borgese L., Pardini G., Marguá E., et al. Evaluation of different quantification modes for a simple and reliable determination of Pb, Zn and Cd in soil suspensions by total reflection X-ray fluorescence spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2019. – Vol. 34. – № 5. – P. 930–939.

84. Cherkashina T.Y., Panteeva S.V., Pashkova G.V. Applicability of direct total reflection X-ray fluorescence spectrometry for multielement analysis of geological and environmental objects // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* – 2014. – Vol. 99. – P. 59–66.

85. Pashkova G. V., Aisueva T.S., Finkelshtein A.L., et al. Quantitative approaches to the determination of elements in lake sediments by total reflection X-ray fluorescence // *Microchem. Journa.* – 2018. – Vol. 143. – P. 264–271.

86. Medina González G., Castillo R. del P., Neira J.Y. Multivariate calibration for the improvement of the quantification of cadmium in the presence of potassium as interferent by total reflection X-ray fluorescence // *X-Ray Spectrom.* – 2019. – Vol. 48. – № 6. – P. 700–707.

87. Maltsev A.S., Zhilicheva A.N., Pashkova G. V., Karimov A.A. New quantification approaches for total-reflection X-ray fluorescence analysis of micro-sized samples: Apatite case study // *Microchem. J.* – 2023. – Vol. 193. – P. 109139.

88. García-Florentino C., Maguregui M., Marguá E., Torrent L., et al. Development of Total Reflection X-ray fluorescence spectrometry quantitative methodologies for elemental characterization of building materials and their degradation products // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* – 2018. – Vol. 143. – P. 18–25.

89. Bruker. Principles of TXRF Elemental Analysis with Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry. – 2017. – P. 21–225.

90. Wold S., Sjöström M., Eriksson L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics // *Chemom. Intell. Lab. Syst.* – 2001. – Vol. 58. – № 2. – P. 109–130.

91. Akhmetzhanov T.F., Pashkova G.V., Chubarov V.M., Labutin T.A., et

al. Three calibration techniques combined with sample-effective design of experiment based on Latin hypercube sampling for direct detection of lanthanides in REE-rich ores using TXRF and WDXRF // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2021. – Vol. 36. – № 1. – P. 224–232.

92. Maksimova Y.A., Dubenskiy A.S., Garmash A.V., Pashkova G.V., et al. Simultaneous determination of Os, Ir, Pt and Au in sorbent phases by total reflection X-ray fluorescence // *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* – 2022. – Vol. 196. – 106521 p.

93. Akhmetzhanov T.F., Cherkashina T.Y., Zhilicheva A.N., Chubarov V.M., et al. Total-reflection X-ray fluorescence determination of thorium and uranium in the presence of interfering elements in solid geological objects of natural and technogenic origin // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2023. – Vol. 198. – 105856 p.

94. Ma J., Wang Y., Yang Q., Liu Y., et al. Intelligent Simultaneous Quantitative Online Analysis of Environmental Trace Heavy Metals with Total-Reflection X-Ray Fluorescence // *Sensors*. 2015. – Vol. 15 – № 5. – P. 10650–10675.

95. Santibáñez M., Bennun L., Marcó-Parra L.M. TXRF quantification of interfering heavy metals using deconvolution, cross-correlation, and external standard calibration // *X-Ray Spectrom.* – 2013. – Vol. 42. – № 6. – P. 442–449.

96. Moya-Riffo A., Bennun L., Sanhueza V., Santibáñez M. A procedure for overlapping deconvolution and the determination of its confidence interval for arsenic and lead signals in TXRF spectral analysis // *X-Ray Spectrom.* – 2013. – Vol. 42. – № 2. – P. 93–99.

97. Kirsanov D., Panchuk V., Goydenko A., Khaydukova M., et al. Improving precision of X-ray fluorescence analysis of lanthanide mixtures using partial least squares regression // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* Elsevier B.V. – 2015. – Vol. 113. – P. 126–131.

98. Shulyumova A., Maltsev A., Umarova N. Multivariate calibration in TXRF analysis of water // *X-Ray Spectrom.* – 2018. – Vol. 47. – № 5. – P. 396–404.

99. Nagata N., Peralta-Zamora P.G., Poppi R.J., Perez C.A., et al. Multivariate calibrations for the SR-TXRF determination of trace concentrations of lead and arsenic in the presence of bromine // *X-Ray Spectrom.* – 2006. – Vol. 35. – № 1. – P. 79–84.
100. Towett E.K., Shepherd K.D., Cadisch G. Quantification of total element concentrations in soils using total X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF) // *Sci. Total Environ.* – 2013. – Vol. 463–464. – P. 374–388.
101. Gallardo H., Queralt I., Tapias J., Candela L., et al. Bromine and bromide content in soils: Analytical approach from total reflection X-ray fluorescence spectrometry // *Chemosphere.* – 2016. – Vol. 156. – P. 294–301.
102. Bilo F., Borgese L., Cazzago D., Zacco A., et al. TXRF analysis of soils and sediments to assess environmental contamination // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2014. – Vol. 21. – № 23. – P. 13208–13214.
103. Álvarez-Vázquez M.A., Bendicho C., Prego R. Ultrasonic slurry sampling combined with total reflection X-ray spectrometry for multi-elemental analysis of coastal sediments in a ria system // *Microchem. J.* – 2014. – Vol. 112. – P. 172–180.
104. Fernández-Ruiz R., Friedrich K. E.J., Redrejo M.J. Effect of modulation of the particle size distributions in the direct solid analysis by total-reflection X-ray fluorescence // *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* – 2018. – Vol. 140. – P. 76–83.
105. Pashkova G. V., Aisueva T.S., Finkelshtein A.L., Cherkashina T.Y., et al. Quantitative approaches to the determination of elements in lake sediments by total reflection X-ray fluorescence // *Microchem. J.* – 2018. – Vol. 143. – P. 264–271.
106. Allegretta I., Ciasca B., Pizzigallo M.D.R., Lattanzio V.M.T., et al. A fast method for the chemical analysis of clays by total-reflection x-ray fluorescence spectroscopy (TXRF) // *Appl. Clay Sci. Elsevier Ltd.* – 2019. – Vol. 180. – P. 105201.

107. Zhang Y., He Y., Chen H., Wei S., et al. Exploratory studies on total reflection X-ray fluorescence spectrometry combined with slurry sampling for the multi-element analysis of copper-nickel sulfide ore // *J. Anal. At. Spectrom.* Royal Society of Chemistry. – 2023. – Vol. 38. – № 12. – P. 2648–2655.

108. Alov N., Sharanov P. Elemental Analysis of Copper-Zinc Ores by Total Reflection X-Ray Fluorescence using Nonaqueous Suspensions / *Anal. Lett.* Taylor and Francis Inc. – 2018. – Vol. 51. – № 11. – P. 1789–1795.

109. Sharanov P.Y., Volkov D.S., Alov N. V. Quantification of elements in copper–zinc ores at micro- and macro-levels by total reflection X-ray fluorescence and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Anal. Methods.* – 2019. – Vol. 11. – № 29. – P. 3750–3756.

110. Maltsev A.S., Ivanov A. V., Chubarov V.M., Pashkova G. V., et al. Development and validation of a method for multielement analysis of apatite by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry // *Talanta.* – 2020. – Vol. 214. – P. 120870.

111. Kozlov E.N., Maltsev A.S., Fomina E.N., Sidorov M.Y., et al. Study of the Distribution of Rare-Earth Elements and Strontium in Apatite from Rocks of the Vuoriyarvi Carbonatite Complex by Total-Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry (TXRF): First Results and Prospects // *Russ. Geol. Geophys.* – 2023. – Vol. 64. – № 9. – P. 1031–1039.

112. Maltsev A.S., Pashkova G. V., Fernández-Ruiz R., Demonterova E.I., et al. Characterization of archaeological ceramics from eastern Siberia by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry and principal component analysis // *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* Elsevier B.V. – 2021. – Vol. 175. – P. 106012

113. García-Heras M., Fernández-Ruiz R., Tornero J.D. Analysis of Archaeological Ceramics by TXRF and Contrasted with NAA // *J. Archaeol. Sci.* – 1997. – Vol. 24. – № 11. – P. 1003–1014.

114. Pashkova G. V., Mukhamedova M.M., Chubarov V.M., Maltsev A.S.,

et al. Comparative analysis of X-ray fluorescence methods for elemental composition determination of the archaeological ceramics from low sample quantity // Аналитика и контроль. – 2021. – Vol. 25. – № 1. – P. 20–33.

115. Алов Н.В., Шаранов П.Ю. Новые способы пробоподготовки угольных материалов для рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением // Вест. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. – 2015. – Т. 56. – № 2. – С. 59–64.

116. Шаранов П.Ю., Алов Н.В. Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением твердотельных объектов металлургической промышленности // Журнал аналитической химии. – 2018. – Т. 73. – № 11. – С. 868–876.

117. Пашкова Г.В., Ревенко А.Г. Выбор условий проведения анализа природных вод на рентгеновском спектрометре с полным внешним отражением // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17. – № 1. – С. 10–20.

118. Пашкова Г.В., Смагунова А.Н., Финкельштейн А.Л. Возможности РФА молочных продуктов с помощью спектрометра с полным внешним отражением // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – Т. 19. – С. 295–304.

119. Мальцев А.С., Шарыкина Д.С., Чупарина Е.В., Пашкова Г.В., и др. Многоэлементный анализ чая методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с полным внешним отражением // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – Т. 23. – № 2. – С. 247–257.

120. Marco P.L., Hernandez-Caraballo E.A. Direct analysis of biological samples by total reflection X-ray fluorescence // Spectrochim. Acta Part B. – 2004. – Vol. 59. – P. 1077–1090.

121. Мальцев А.С., Болен А. фон, Юсупов Р.А., Бахтеев С.А. Оценка аналитических возможностей рентгенофлуоресцентной спектрометрии с полным внешним отражением при анализе напитков с матрицей сахарозы // Аналитика И Контроль. – 2019. – Т. 23. – № 4. – С. 483–493.

122. A. von Bohlen, Brink-Kloke H. A.C. Element determination in medieval soil samples by total reflection X-ray fluorescence analysis // *Anal. Chim. Acta.* – 2003. – Vol. 480. – P. 327–335.

123. Stosnach H. On-site analysis of heavy metal contaminated areas by means of total reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF) // *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* – 2006. – Vol. 61. – P. 141–1145.

124. H Gallardo. Bromine and bromide content in soils: Analytical approach from total reflection X-ray fluorescence spectrometry // *Chemosphere.* – 2016. – Vol. 156. – P. 294–301.

125. Пашкова Г.В., Мухамедова М.М., Айсуева Т.С., Финкельштейн А.Л., и др. Использование способа стандарта-фона при определении элементов в донных отложениях методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением // *Аналитика И Контроль.* – 2018. – Т. 22. – № 2. – С. 136–146.

126. Шаранов П.Ю., Алов Н.В., Золотов Ю.А. Неводные Суспензии В Твердотельном Рентгенофлуоресцентном Анализе С Полным Внешним Отражением // *Доклады Академии Наук.* – 2016. – Т. 467. – № 3. – С. 308–310.

127. Towett E.K., Shepherd K.D., Codisch G. Quantification of total element concentrations in soils using total X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF) // *Sci. Total Environ.* – 2013. – Vol. 463–464. – P. 374–388.

128. Dalipi R. Multi-elemental analysis of vegetal foodstuff by means of low power total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectrometry // *Food Chem.* – 2017. – Vol. 218. – P. 348–355.

129. Bilo F. TXRF analysis of soils and sediments to assess environmental contamination // *Env. Sci Pollut Res.* – 2014. – Vol. 21. – P. 13208–13214.

130. M .Ebert. Total-reflection X-ray fluorescence analysis of geological microsamples // *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* – 2000. – Vol. 55. – P. 205–212.

131. Margui E. Analytical possibilities of total reflection X-ray

Spectrometry (TXRF) for trace selenium determination in soils // *Anal. Chem.* – 2010. – Vol. 82. – P. 7744–7751.

132. Moreira S. Evaluation of element availability in bottom sediments by synchrotron total reflection X-ray fluorescence analysis (SR-TXRF) // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2006. – Vol. 270. – № 1. – P. 87–91.

133. Towett E.K., Shepherd K.D., Cadisch G. Quantification of total element concentrations in soils using total X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF) // *Sci. Total Environ. The Authors.* – 2013. – Vol. 463–464. – P. 374–388.

134. Fernandez Ruiz. XRF in Member States. Spain Autonomous University of Madrid: SIdI-TXRF laboratory Laboratory Portrait. – 2017.

135. Allegretta I., Ciasca B., Pizzigallo M.D.R., Lattanzio V.M.T., et al. A fast method for the chemical analysis of clays by total-reflection x-ray fluorescence spectroscopy (TXRF) // *Appl. Clay Sci.* – 2019. – Vol. 180. – P. 105201.

136. Fernández-Ruiz R., Redrejo M.J., Friedrich K. E.J. Quantification of germanium in organometallics compounds by total-reflection X-ray fluorescence // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. Elsevier B.V.* – 2018. – Vol. 149. – P. 107–111.

137. Abundance in Earth's Crust of the Elements [электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://periodictable.com/Properties/A/CrustAbundance.an.html>.

138. Queffurus M., Barnes S.-J. A review of sulfur to selenium ratios in magmatic nickel–copper and platinum-group element deposits / *Ore Geol. Rev.* – 2015. – Vol. 69. – P. 301–324.

139. Финкельштейн А.Л., Фарков П.М. Аппроксимация коэффициентов ослабления рентгеновского излучения в области энергии 0,1-100 кэВ // *Аналитика И Контроль.* – 2002. – Т. 6. – № 4.

140. Innovative Technology Verification Report. XRF Technologies for Measuring Trace Elements in Soil and Sediment. – 2006. – 208 p.

141. GmbH R. Руководство по обслуживанию вибротельница MM400

142. Chen J.S., Berndt H., Klockenkemper R., Tlg G. Trace analysis of high-

purity iron by total reflection X-ray fluorescence spectrometry // Fresenius. J. Anal. Chem. – 1990. – Vol. 338. – № 8. – P. 891–894.

143. Specker H. Untersuchungen zur selektiven Abtrennung von Eisen durch Lösungsmittlextraktion // Arch. für das Eisenhüttenwes. – 1958. – Vol. 29. – № 8. – P. 467–470.

144. Zschornack G. Handbook of X-Ray Data. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. – 2007. – 967 p.

145. Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского. Провайдер проверок квалификации посредством МСИ [электронный ресурсы]. – Режим доступа: <https://vims-geo.ru/ru/activity/mimo/msi/>.

146. Чепкова И.Ф., Крейнин С.В., Пономарева О.И. Межлабораторные сравнительные (сличительные) испытания как доказательная база компетентности лабораторий // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2018. – Т. 84. – № 2. – С. 70–72.

147. Ivanov A. V., Demonterova E.I., Revenko A.G., Sharygin I.S., et al. History and current state of analytical research at the Institute of the Earth's Crust SB RAS: Centre for geodynamics and geochronology // Geodyn. Tectonophys. – 2022. – Vol. 13 – № 2.

148. Maltsev A.S., Pashkova G. V. Application of total-reflection X-ray fluorescence spectrometry (TXRF) to geological objects: experience of the TXRF laboratory, center for geodynamics and geochronology // Geodyn. Tectonophys. – 2022. – Vol. 13. – № 2.

149. Hubbard C.R., Snyder R.L. RIR - Measurement and use in quantitative XRD // Powder Diffr. – 1988. – Vol. 3. – № 2. – P. 74–77.

150. Дюжиков О.А. Геология и рудоносность норильского района / О.А. Дюжиков, В.В. Дистлер, Б.М. Струнин, А.К. Мкртычян, и др. – М.: Наука, 1988. – 279 с.

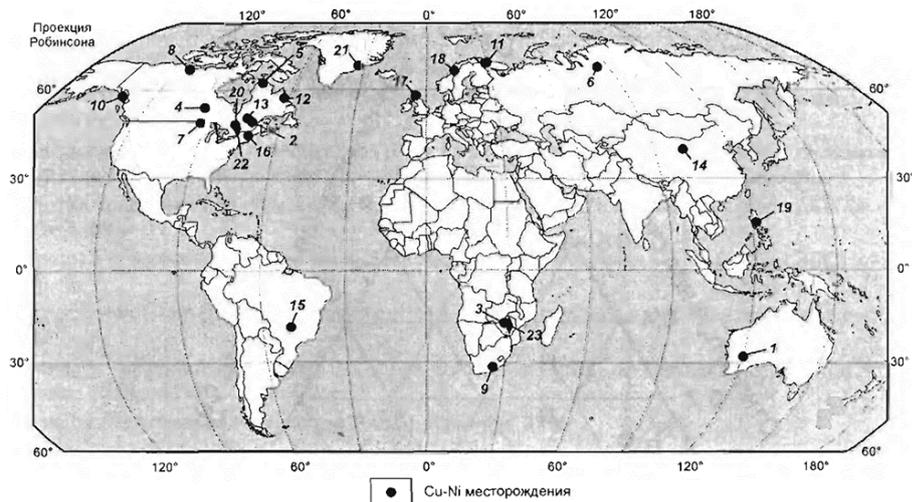
151. Смагунова А.Н. Методы математической статистики в

аналитической химии: учеб. Пособие / А.Н. Смагунова, О.М. Карпукова. – Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2008. – 339 с.

152. Unterumsberger R., Beckhoff B., Gross A., Stosnach H., et al. A round robin test for total reflection X-ray fluorescence analysis using preselected and well characterized samples // J. Anal. At. Spectrom. – 2021. – Vol. 36. – № 9. – P. 1933–1945.

153. Статистические методы. Применение при проверке квалификации посредством межлабораторных испытаний / ГОСТ Р 50779.60-2017– М.: Стандартиформ, 2017. – 89 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ



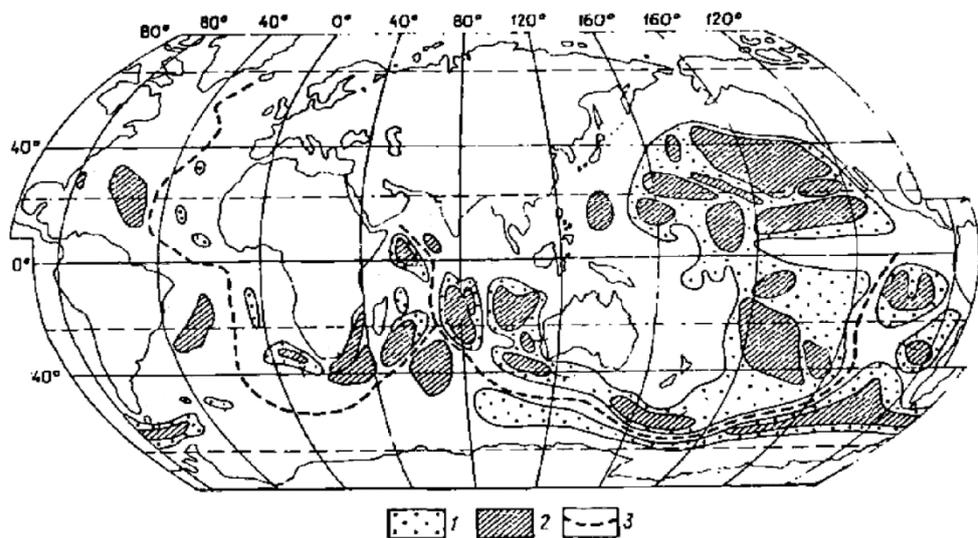
Приложение 1 – Географическое расположение важнейших мировых месторождений сульфидных медно-никелевых руд [9]: 1 – Зеленокаменный пояс Уилуна-Норсеэн, 2 – Абитибби, 3 - Зимбабве, 4 – Томпсон, 5 – Рэглен, 6 - Норильск, 7– Дулут, 8 – Маскокс, 9 – Инсизва, 10 – Врангелия, 11 – Печенга, 12 – Войс Бэй, 13 – Монткалм, 14 – Джинчуан, 15 – Николандия, 16 – Мокси, 17 – Абердиншайр, 18 – Рона, 19 – Акуже, 20 – Садбери, 21 – Скаергаард, 22 – Ист Булл Лэйк, 23 – Великая Дайка.



Приложение 2 – Запасы железных руд на территории России [12].



Приложение 3 – Запасы марганцевых руд Российской Федерации (млн. т) и их основные месторождения [12].



Приложение 4 – Рудные провинции железомарганцевых конкреций в Мировом океане: 1 – площадь распространения конкреций; 2 – рудные провинции; 3 – оси срединно-океанических хребтов [14].

Приложение 5 – Стандартные образцы железомарганцевых конкреций. Сравнение аттестованных значений со значениями, полученными методом РФА ПВО (доверительный интервал $\Delta \pm 95\%$)

	ООПЕ 601		ООПЕ 602		ООПЕ 603		ООПЕ 604	
	Аттестованные значения	С _{РФА} ПВО $\pm\Delta$						
Na, %	1,94 \pm 0,04	н/о	2,18 \pm 0,04	н/о	1,78 \pm 0,04	н/о	1,66 \pm 0,04	н/о
Mg, %	1,65 \pm 0,04	н/о	2,05 \pm 0,04	н/о	1,35 \pm 0,03	н/о	1,38 \pm 0,03	н/о
Al, %	2,76 \pm 0,05	н/о	3,01 \pm 0,05	н/о	2,89 \pm 0,05	н/о	3,55 \pm 0,06	н/о
Si, %	7,57 \pm 0,09	н/о	7,76 \pm 0,09	н/о	6,78 \pm 0,09	н/о	10,43 \pm 0,09	н/о
P, %	0,28 \pm 0,01	н/о	0,30 \pm 0,01	н/о	0,35 \pm 0,01	н/о	0,70 \pm 0,02	н/о
K, %	0,98 \pm 0,02	0,87 \pm 0,06	1,05 \pm 0,25	0,89 \pm 0,02	0,69 \pm 0,25	0,61 \pm 0,02	0,98 \pm 0,02	0,70 \pm 0,04
Ca, %	1,98 \pm 0,06	1,61 \pm 0,08	2,02 \pm 0,07	1,5 \pm 0,07	2,15 \pm 0,07	2,14 \pm 0,10	3,67 \pm 0,09	2,62 \pm 0,20
Ti, %	0,88 \pm 0,01	1,03 \pm 0,06	0,44 \pm 0,01	0,49 \pm 0,05	1,15 \pm 0,01	1,37 \pm 0,11	0,94 \pm 0,01	1,03 \pm 0,05
Cr, мг/кг	17 \pm 3	н/д	18 \pm 3	н/д	19 \pm 3	н/д	67 \pm 8	н/д
V, мг/кг	400 \pm 40	470 \pm 20	430 \pm 50	485 \pm 55	480 \pm 50	600 \pm 80	540 \pm 60	597 \pm 40
Mn ^{общ.} , %	22,63 \pm 0,22	25,6 \pm 0,9	27,18 \pm 0,23	29,2 \pm 3,8	19,49 \pm 0,22	23,4 \pm 1,	15,38 \pm 0,19	16,5 \pm 1,2
Fe ^{общ.} , %	12,03 \pm 0,12	12,5 \pm 0,5	6,49 \pm 0,05	6,3 \pm 0,6	17,39 \pm 0,15	20,0 \pm 0,8	15,48 \pm 0,13	15,2 \pm 0,8
Co, %	0,31 \pm 0,01	0,22 \pm 0,01	0,22 \pm 0,007	0,15 \pm 0,01	0,47 \pm 0,02	0,41 \pm 0,01	0,27 \pm 0,01	0,22 \pm 0,01
Ni, %	0,84 \pm 0,03	0,84 \pm 0,02	1,37 \pm 0,04	1,31 \pm 0,13	0,42 \pm 0,02	0,43 \pm 0,03	0,34 \pm 0,02	0,32 \pm 0,02
Cu, %	0,51 \pm 0,02	0,51 \pm 0,01	1,01 \pm 0,04	0,97 \pm 0,11	0,22 \pm 0,01	0,22 \pm 0,02	0,13 \pm 0,01	0,12 \pm 0,01
Zn, мг/кг	770 \pm 60	625 \pm 30	1200 \pm 100	990 \pm 60	580 \pm 50	507 \pm 24	600 \pm 50	550 \pm 10
As, мг/кг	110 \pm 30	198 \pm 16	60 \pm 20	155 \pm 20	170 \pm 40	230 \pm 15	140 \pm 30	184 \pm 14
Sr, мг/кг	900 \pm 70	748 \pm 88	640 \pm 50	537 \pm 50	1100 \pm 100	955 \pm 65	1100 \pm 100	900 \pm 30
Y, мг/кг	160 \pm 30	130 \pm 7	110 \pm 20	87 \pm 10	140 \pm 20	134 \pm 11	160 \pm 30	130 \pm 15
Ba, %	0,19 \pm 0,02	0,11 \pm 0,02	0,18 \pm 0,02	0,14 \pm 0,02	0,17 \pm 0,02	0,05 \pm 0,0	0,16 \pm 0,02	0,03 \pm 0,01
Pb, мг/кг	710 \pm 40	750 \pm 30	400 \pm 30	300 \pm 50	980 \pm 50	1100 \pm 85	1050 \pm 50	1100 \pm 40
Ga, мг/кг	20	BC	10	BC	7	BC	8	BC
Se, мг/кг	6	н/о	6	н/о	7	н/о	н/атт,	н/о

н/о – не определяли; н/д – не обнаружен; н/атт.– не аттестован; BC – внутренний стандарт; ориентировочные значения выделены курсивом.

Приложение 6 – Стандартные образцы марганцевых руд. Сравнение аттестованных значений со значениями, полученными методом РФА ПВО (доверительный интервал $\Delta \pm 95 \%$)

	KAZ.5406-90		KAZ.5404-90		KAZ.5407-90		CO-21	
	Аттестованные значения	С _{РФА ПВО} ±Δ	Аттестованные значения	С _{РФА ПВО}	Аттестованные значения	С _{РФА ПВО}	Аттестованные значения	С _{РФА ПВО}
Na, %	0,52 ± 0,02	н/о	0,28 ± 0,01	н/о	0,11 ± 0,02	н/о	0,45 ± 0,01	н/о
Mg, %	0,45 ± 0,03	н/о	0,27 ± 0,02	н/о	0,14 ± 0,01	н/о	0,42 ± 0,02	н/о
Al, %	5,17 ± 0,10	н/о	2,79 ± 0,05	н/о	1,39 ± 0,09	н/о	1,39 ± 0,07	н/о
Si, %	22,28 ± 0,14	н/о	7,34 ± 0,06	н/о	5,83 ± 0,09	н/о	3,80 ± 0,02	н/о
P, %	0,043 ± 0,002	н/о	0,027 ± 0,003	н/о	0,03	н/о	0,099 ± 0,003	н/о
K, %	4,14 ± 0,13	4,03 ± 0,03	0,69 ± 0,02	0,59 ± 0,03	0,42 ± 0,02	0,40 ± 0,02	0,17 ± 0,01	0,14 ± 0,01
Ca, %	1,40 ± 0,01	1,23 ± 0,04	3,35 ± 0,13	2,1 ± 0,10	4,13 ± 0,19	3,9 ± 0,4	4,71 ± 0,07	3,53 ± 0,36
Ti, %	0,19 ± 0,01	0,28 ± 0,04	0,16 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,050 ± 0,002	0,11 ± 0,01	0,56 ± 0,01	0,40 ± 0,01
Mn ^{общ.} , %	15,98 ± 0,2	16,96 ± 1,80	34,12 ± 0,39	32,9 ± 2,4	10,42 ± 0,13	12 ± 0,8	39,33 ± 0,27	37,5 ± 1,5
Fe ^{общ.} , %	2,43 ± 0,03	2,26 ± 0,01	6,69 ± 0,10	5,9 ± 0,04	38,15 ± 0,18	40,5 ± 2	4,86 ± 0,07	3,4 ± 0,6
Ni, мг/кг	н/ат.	н/д	130 ± 10	92 ± 6	н/ат.	н/д	н/ат.	н/д
Cu, мг/кг	н/ат.	71 ± 10	н/ат.	н/д	н/ат.	210 ± 20	120 ± 20	93 ± 5
Zn, мг/кг	180 ± 10	175 ± 20	1600 ± 100	1500 ± 83	2000 ± 100	1930 ± 110	1470 ± 130	1300 ± 70
As, мг/кг	н/ат.	195 ± 14	440	600 ± 75	2200	1970 ± 120	887	1100 ± 52
Pb, %	0,23 ± 0,01	0,22 ± 0,02	0,15 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,20 ± 0,03	0,115 ± 0,006	0,115 ± 0,01
Ba, %	2,65 ± 0,14	3,2 ± 0,3	н/ат.	1,38 ± 0,13	0,74 ± 0,03	0,89 ± 0,05	3,38 ± 0,10	3,21 ± 0,06
Sr, мг/кг	н/ат.	964 ± 76	н/ат.	2600 ± 200	н/ат.	390 ± 3	933	947 ± 40
Ge, мг/кг	4,9 ± 0,6	н/д	3,4 ± 0,5	н/д	21,9 ± 1,1	15 ± 4	н/ат.	н/о

н/о – не определяли; н/д – не обнаружен; н/ат. – не аттестован; ориентировочные значения выделены курсивом.

Приложение 7 – Стандартные образцы железных руд. Сравнение аттестованных значений со значениями, полученными методом РФА ПВО (доверительный интервал $\Delta \pm 95 \%$)

	KAZ.181-89		KAZ.183-89		KAZ.5403-90		CO-20	
	Аттестованные значения	С _{РФА} ПВО $\pm\Delta$						
Na, %	0,15 \pm 0,03	н/о	0,054	н/о	0,09	н/о	0,62 \pm 0,02	н/о
Mg, %	0,45 \pm 0,02	н/о	0,046	н/о	0,39 \pm 0,02	н/о	2,00 \pm 0,04	н/о
Al, %	0,62 \pm 0,06	н/о	0,88 \pm 0,03	н/о	0,39 \pm 0,02	н/о	3,93 \pm 0,05	н/о
Si, %	2,86 \pm 0,07	н/о	19,43 \pm 0,08	н/о	3,34 \pm 0,03	н/о	13,38 \pm 0,04	н/о
P, %	0,035 \pm 0,002	н/о	0,019 \pm 0,001	н/о	0,0048	н/о	0,062 \pm 0,003	н/о
S, %	4,16 \pm 0,06	3,86 \pm 0,17	0,70 \pm 0,03	0,53 \pm 0,15	3,89 \pm 0,05	2,5 \pm 0,3	1,63 \pm 0,02	0,91 \pm 0,20
K, %	0,08 \pm 0,01	0,06 \pm 0,01	0,29 \pm 0,02	0,34 \pm 0,05	н/ат.	н/д	0,51 \pm 0,02	0,37 \pm 0,01
Ca, %	1,57 \pm 0,06	1,82 \pm 0,18	н/ат.	н/д	0,64 \pm 0,04	0,61 \pm 0,12	10,49 \pm 0,09	9,04 \pm 0,43
Ti, %	0,042 \pm 0,002	0,07 \pm 0,006	0,044 \pm 0,002	0,16 \pm 0,04	0,033 \pm 0,001	0,04 \pm 0,01	0,29 \pm 0,02	0,26 \pm 0,03
Mn ^{общ.} , %	0,12 \pm 0,01	0,18 \pm 0,01	0,046 \pm 0,002	0,059 \pm 0,02	0,162 \pm 0,004	0,06 \pm 0,01	1,55 \pm 0,015	1,58 \pm 0,04
Fe ^{общ.} , %	63,18 \pm 0,27	67 \pm 3	35,16 \pm 0,14	44,5 \pm 11	62,74 \pm 0,24	51,1 \pm 10	26,0 \pm 0,12	22 \pm 2
Zn, мг/кг	н/ат.	н/д	н/ат.	н/д	290 \pm 20	190 \pm 20	460 \pm 20	511 \pm 70
Pb, %	н/ат.	н/д	0,026 \pm 0,003	0,039 \pm 0,004	н/ат.	0,087	0,025 \pm 0,002	0,033 \pm 0,004
Ba, %	н/ат.	н/д	3,1 \pm 0,17	3,7 \pm 0,2	н/ат.	н/д	0,11	0,09 \pm 0,01
Cu, мг/кг	460 \pm 40	517 \pm 15	н/ат.	н/д	3200 \pm 200	2964 \pm 23	340 \pm 10	310 \pm 50
Ge, мг/кг	1,3	н/д	36,6 \pm 2,1	41 \pm 8	1,7	н/д	н/ат.	н/д

н/о – не определяли; н/д – не обнаружен; н/ат. – не аттестован; ориентировочные значения выделены курсивом.

Приложение 8 – Образцы медно-никелевых руд. Сравнение данных, полученных с помощью аттестованных методик (С_{атт.}), со значениями РФА ПВО (доверительный интервал $\Delta \pm 95 \%$)

	Nor-2		Nor-3		Nor-5		Nor-6		Nor-7		Nor-9		11066	
	С _{атт.}	С _{РФА ПВО±Δ}												
Na, %	1,11	н/о	0,76	н/о	1,51	н/о	0,28	н/о	<0,04	н/о	2,24	н/о	0,06	н/о
Mg, %	3,65	н/о	7,06	н/о	2,50	н/о	0,86	н/о	2,95	н/о	1,93	н/о	0,038	н/о
Al, %	8,35	н/о	7,79	н/о	6,16	н/о	1,34	н/о	2,41	н/о	6,88	н/о	0,038	н/о
Si, %	18,08	н/о	18,12	н/о	17,67	н/о	2,93	н/о	7,84	н/о	19,41	н/о	<1%	н/о
P, %	0,03	н/о	0,02	н/о	0,09	н/о	0,02	н/о	0,01	н/о	0,22	н/о	<0,01	н/о
S ^{общ.} , %	5,88	5,86	4,27	3,89±0,49	7,32	6,63±0,24	27,30	29,6±2,8	20,28	19,6±1,0	4,52	3,4±0,3	32	30±0,8
K, %	1,18	1,37±0,06	0,69	0,87±0,07	0,05	0,06±0,01	0,26	0,35±0,03	<0,04	0,04±0,01	1,35	1,58±0,12	0,008	н/д
Ca, %	6,40	7,6±0,3	6,25	7,83 ± 0,05	8,77	10,35±0,9	0,29	0,35±0,03	6,82	6,63±0,16	4,47	4,79±0,29	0,25	0,15±0,02
Ti, %	0,48	0,61±0,10	0,16	0,22±0,06	0,79	0,95±0,1	0,14	0,21±0,02	0,28	0,29±0,01	1,22	1,44±0,34	0,030	0,024±0,003
Mn, %	0,09	0,086±0,006	0,12	0,15±0,02	0,19	0,19±0,02	0,12	0,16±0,02	0,10	0,10±0,005	0,13	0,14±0,04	0,08	0,057±0,007
Fe ^{общ.1} , %	11,93	16,2±1,5	11,85	17,0±1,7	11,08	14,21±0,09	49,55	68,6±5,7	32,35	42,58±1,35	13,51	19,30±1,6	56,5	61,68±1,50
Ni, %	1,39	1,79±0,3	1,08	1,14±0,09	0,58	0,63±0,06	2,89	3,43±0,26	1,92	1,79±0,03	1,01	0,92±0,19	3,5	3,26±0,01
Cu, %	1,37	1,76±0,2	1,21	1,54±0,17	6,52	8,2±0,34	3,05	4,39±0,37	2,40	2,37±0,06	2,76	3,72±0,42	6,35	7,08±0,27

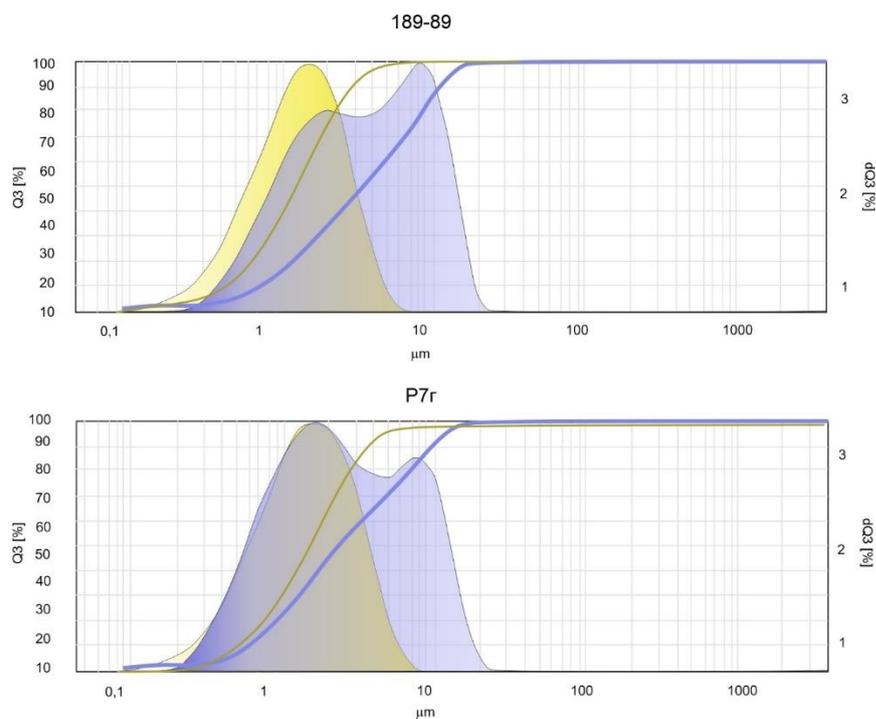
н/о – не определяли; н/д – не обнаружен;

Приложение 9 – Результаты количественного определения S, Fe, Ni и Cu.

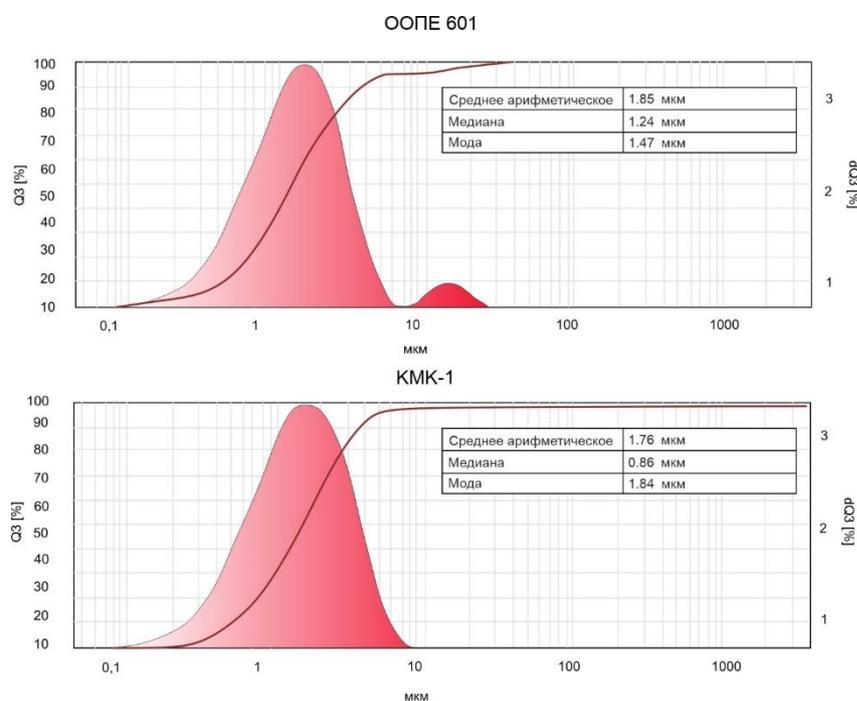
Шифр образца	Другие методы	РФА ПВО		
	S, масс. %			
	Гравиметрия	Суспензия на основе ПАВ		Мокрое измельчение
Nor 2	5,8	2,5		6
Nor 3	4,2	2,2		4,1
Nor 4	2,1	1,5		2,2
Nor 5	7,2	6,3		7,3
Nor 6	27	13		29
Nor 7	20	9		24
Nor 9	4,4	2,2		4,7
Nor 10	1,5	1,0		1,5
Шифр образца	Fe, масс. %			
	Спектрофотометрия	Мокрое измельчение	Кислотное разложение	Суспензия на основе ПАВ
Nor 2	12,0	12,5	11,2	8,9
Nor 3	11,9	13,6	10,8	9,6
Nor 4	11,4	12,6	10,5	11,0
Nor 5	11,1	12,8	10,8	16,6
Nor 6	50	54	52	34
Nor 7	46	42	33	25
Nor 8	2,4	2,5	2,2	2,9
Nor 9	13,6	15,4	13,4	10,8
Nor 10	9,0	9,9	8,5	8,5
Шифр образца	Ni, масс. %			
	Спектрофотометрия	Мокрое измельчение	Кислотное разложение	Суспензия на основе ПАВ
Nor 2	1,39	1,41	1,29	0,97
Nor 3	1,08	1,12	1,01	0,78
Nor 4	0,52	0,53	0,49	0,41
Nor 5	0,58	0,70	0,56	0,74
Nor 6	2,90	3,16	2,55	1,98
Nor 7	1,92	2,13	1,47	1,20
Nor 8	0,04	0,04	0,04	0,04
Nor 9	1,01	1,03	0,94	0,63
Nor 10	0,21	0,20	0,18	0,16
Шифр образца	Cu, масс. %			
	Спектрофотометрия	Мокрое измельчение	Кислотное разложение	Суспензия на основе ПАВ
Nor 2	1,38	1,46	1,36	1,47
Nor 3	1,21	1,30	1,17	1,22
Nor 4	0,57	0,62	0,58	0,69
Nor 5	6,53	7,46	6,56	8,96
Nor 6	3,06	3,54	3,00	2,95
Nor 7	2,40	2,81	2,12	2,27
Nor 8	0,21	0,25	0,20	0,25
Nor 9	2,76	3,12	2,70	2,32
Nor 10	0,34	0,38	0,35	0,37

Приложение 10 – Сравнение аттестованных значений с результатами РФА ПВО, полученными способом мокрого измельчения для железомарганцевых конкреций, железных руд и марганцевых руд.

Элемент	К, масс. %		Ca, масс. %		Ti, масс. %		Mn, масс. %		Fe, масс. %		Ni, масс. %		Cu, масс. %		Zn, масс. %		Ba, масс. %	
	С _{атт.}	С _{РФА ПВО}	С _{атт.}	С _{РФА ПВО}	С _{атт.}	С _{РФА ПВО}	С _{атт.}	С _{РФА ПВО}	С _{атт.}	С _{РФА ПВО}	С _{атт.}	С _{РФА ПВО}	С _{атт.}	С _{РФА ПВО}	С _{атт.}	С _{РФА ПВО}	С _{атт.}	С _{РФА ПВО}
	Железомарганцевая конкреция																	
СДО-4	0,98	0,89	2,07	1,79	0,88	0,90	23,32	25,03	12,03	11,88	0,84	0,91	0,51	0,51	0,08	0,07	0,19	0,18
СДО-5	1,05	0,95	2,11	1,84	0,44	0,47	27,27	28,66	6,49	6,98	1,37	1,42	1,01	0,99	0,12	0,11	0,18	0,04
СДО-6	0,69	0,68	2,25	2,10	1,15	1,21	19,75	22,51	17,39	17,19	0,42	0,46	0,22	0,23	0,06	0,05	0,17	0,09
СДО-7	0,98	0,95	3,83	4,00	0,94	0,99	15,49	19,37	15,48	15,46	0,34	0,40	0,13	0,16	0,06	0,06	0,16	0,07
ЖМК-1	1,06	1,01	1,73	1,24	0,37	0,34	30,60	32,29	5,73	5,83	1,52	1,57	1,26	1,29	0,15	0,14	0,24	0,29
ЖМК-2	1,05	1,01	1,44	1,24	0,35	0,33	32,50	34,66	5,42	5,49	1,32	1,36	1,24	1,27	0,15	0,15	0,21	0,26
КМК-1	0,57	0,39	3,59	3,03	1,26	1,29	25,00	25,79	16,20	15,92	0,56	0,58	0,13	0,15	0,07	0,06	0,16	0,12
КМК-2	0,55	0,55	15,27	14,86	0,81	0,82	15,70	17,29	10,40	10,81	0,39	0,43	0,09	0,10	0,06	0,06	0,15	0,13
MnN	0,92	0,97	1,79	1,52	0,29	0,28	-	-	6,40	6,62	1,40	1,45	1,11	1,18	0,16	0,16	0,41	0,54
	Железная руда																	
Р8в	0,07	0,09	0,89	0,70	0,50	0,60	0,35	0,40	38,20	45,96	0,58	0,59	0,01	0,01	0,02	0,02	-	-
181-89	0,08	0,06	1,64	1,77	0,04	0,05	0,12	0,17	63,18	67,57	0,01	-	0,05	0,05	0,01	0,01	-	-
ТТН	0,06	0,06	0,42	0,45	0,06	0,08	0,08	0,10	62,20	70,21	0,01	0,01	0,03	0,03	-	-	-	-
5403-90	-	--	0,66	0,62	0,03	0,04	0,16	0,20	62,74	79,77	0,004	-	0,32	0,33	0,03	0,03	-	-
183-89	0,29	0,36		825,02	0,04	0,05	0,05	0,04	35,16	43,08	0,001	0,001	0,01	0,01	0,00	0,01	3,10	4,88
184-89	0,13	0,14	1,01	0,87	0,03	0,09	0,36	0,41	59,44	74,34	0,003	-	0,00	0,00	0,01	0,01	0,34	0,47
ОК-28	0,29	0,29	1,10	0,99	0,12	0,15	1,91	1,52	43,36	45,91	0,02	0,02	0,00	0,00	0,03	0,04	0,13	0,14
СО-20	0,51	0,57	10,96	11,30	0,29	0,30	1,55	1,74	25,96	28,68	-	-	0,03	0,03	0,05	0,05	0,11	0,11
	Марганцевая руда																	
5407-90	0,42	0,50	4,92	5,15	0,05	0,13	10,42	12,34	38,15	45,26	-	-	-	-	0,20	0,20	0,74	0,87
44a	-	0,37	-	1,56	0,06	0,05	41,74	62,50	0,60	0,70	0,03	0,03	0,01	0,01	-	0,01	0,30	0,35
СО-21	0,17	0,20	5,00	6,00	0,06	0,17	39,33	44,10	4,87	5,50	-	-	-	-	0,15	0,17	3,38	4,89
MnH	0,01	0,02	1,22	1,26	0,32	0,43	35,55	43,46	13,66	14,47	-	-	-	-	-	-	0,94	1,25
5406-90		5,10	1,46	1,19	0,19	0,38	15,98	19,06	2,43	2,61	-	-	-	-	0,02	0,02	2,65	3,62
185-89	0,09	0,11	19,21	20,90	0,04	0,06	21,61	27,00	1,11	1,23	-	-	-	-	0,05	0,05	-	-
5404-90	0,69	0,88	3,50	3,30	0,02	0,29	34,12	44,12	6,68	7,73	-	0,01	-	0,00	0,20	0,20	-	-
186-89	-	0,04	14,80	17,20	0,05	0,06	24,43	30,90	8,20	10,30	-	0,00	-	-	0,40	0,50	0,17	0,17



Приложение 11 – Распределение по размерам частиц для исходных порошков СО (фиолетовое) и после мокрого измельчения (желтое): интегральная (Q3) кривая, дифференциальная (dQ3) кривая



Приложение 12 – Распределение по размерам частиц для суспензий железомарганцевых конкреций: интегральная (Q3) кривая, дифференциальная (dQ3) кривая

Приложение 13 – Сравнение аттестованных значений концентраций элементов (масс. %) с результатами РФА ПВО, полученными способами внутреннего стандарта, LS-декомпозицией и градуировкой по трем образцам; показатель R (отн. %)

Элемент	Шифр образца	Аттестованные концентрации	Способ внутреннего стандарта		LS-декомпозиция		Градуировка по 3 СО	
			Значение	R, %	Значение	R, %	Значение	R, %
Ti	ООПЕ 601	0,88±0,02	0,90±0,02	102	КО	КО	0,85±0,02	96
	ООПЕ 602	0,44±0,01	0,47±0,01	107	0,47±0,02	106	0,49±0,01	110
	ООПЕ 603	1,15±0,02	1,21±0,01	105	1,22±0,01	107	1,13±0,01	99
	ООПЕ 604	0,94±0,02	0,99±0,01	106	0,99±0,01	106	ГО	ГО
	ЖМК-1	0,34±0,04	0,34±0,01	92	0,33±0,01	90	ГО	ГО
	ЖМК-2	0,35±0,04	0,33±0,01	94	0,33±0,01	96	0,36±0,01	102
	КМК-1	-	1,29±0,01	102	1,26±0,01	100	1,24±0,01	99
	КМК-2	0,81±0,06	0,82±0,003	102	0,82±0,003	101	ГО	ГО
	MnN	0,288±0,053	0,28±0,01	99	0,28±0,01	98	0,31±0,01	107
La	ООПЕ 601	0,015±0,004	н/д	-	ГО	193	-	-
	ООПЕ 602	0,009±0,002	н/д	-	0,017±0,004	165	-	-
	ООПЕ 603	0,014±0,004	н/д	-	0,023±0,004	171	-	-
	ООПЕ 604	0,012±0,003	н/д	-	0,021±0,004	167	-	-
	ЖМК-1	0,010±0,001	н/д	-	0,017±0,004	174	-	-
	ЖМК-2	0,010±0,001	н/д	-	0,018±0,004	76	-	-
	КМК-1	0,032±0,004	н/д	-	0,024±0,004	62	-	-
	КМК-2	0,027±0,003	н/д	-	0,017±0,004	153	-	-
	MnN	0,0117±0,0009	н/д	-	0,018±0,004	193	-	-
Ce	ООПЕ 601	0,05±0,02	0,05±0,003	91	ГО	ГО	0,060±0,004	121
	ООПЕ 602	0,020±0,005	н/д	-	0,045±0,003	226	-	-
	ООПЕ 603	0,09±0,02	0,10±0,011	107	0,057±0,003	63	0,080±0,009	89
	ООПЕ 604	0,10±0,03	0,16±0,004	159	0,054±0,006	54	ГО	ГО
	ЖМК-1	0,036±0,004	0,018±0,004	51	0,048±0,001	133	ГО	ГО

	ЖМК-2	0,039±0,005	0,017±0,004	43	0,049±0,012	125	0,05±0,011	128
	КМК-1	0,112±0,013	0,084±0,018	75	0,060±0,013	53	0,073±0,015	65
	КМК-2	0,072±0,007	0,030±0,003	42	0,043±0,009	59	ГО	ГО
	MnN	0,0263±0,0023	н/д	-	0,052±0,005	197	-	-
Fe	ООПЕ 601	12,04±0,17	11,88±0,11	99	ГО	ГО	11,72±0,10	97
	ООПЕ 602	6,49±0,07	6,98±0,09	108	6,71±0,9	103	6,77±0,09	104
	ООПЕ 603	17,39±0,21	17,19±0,03	99	17,82±0,04	102	17,10±0,03	98
	ООПЕ 604	15,48±0,19	15,46±0,19	100	16,11±0,20	104	ГО	ГО
	ЖМК-1	5,73±0,12	5,83±0,10	102	5,71±0,10	100	ГО	ГО
	ЖМК-2	5,42±0,11	5,49±0,05	101	5,42±0,05	100	5,26±0,05	97
	КМК-1	16,2±0,3	15,92±0,12	98	15,96±0,12	99	15,80±0,12	98
	КМК-2	10,4±0,3	10,81±0,15	104	10,87±0,15	104	ГО	ГО
	MnN	6,40±0,30	6,62±0,05	103	6,67±0,05	104	6,40±0,05	100
Co	ООПЕ 601	0,31±0,01	0,18±0,002	58	ГО	ГО	0,28±0,003	90
	ООПЕ 602	0,220±0,01	0,15±0,003	73	0,23±0,004	116	0,23±0,01	115
	ООПЕ 603	0,47±0,02	0,28±0,003	60	0,48±0,005	101	0,45±0,01	96
	ООПЕ 604	0,27±0,01	0,15±0,003	55	0,32±0,005	118	ГО	ГО
	ЖМК-1	0,22±0,01	0,20±0,006	89	0,23±0,007	103	ГО	ГО
	ЖМК-2	0,24±0,01	0,21±0,002	89	0,25±0,002	102	0,24±0,002	102
	КМК-1	0,75±0,02	0,67±0,012	89	0,66±0,012	88	0,72±0,01	96
	КМК-2	0,40±0,01	0,37±0,005	91	0,39±0,006	96	ГО	ГО
	MnN	0,17±0,02	0,14±0,001	81	0,19±0,001	110	0,16±0,001	95
Ni	ООПЕ 601	0,84±0,03	0,91±0,01	109	ГО	ГО	0,84±0,01	100
	ООПЕ 602	1,37±0,04	1,42±0,02	104	1,44±0,02	105	1,48±0,02	108
	ООПЕ 603	0,42±0,02	0,46±0,01	109	0,44±0,01	104	0,39±0,01	94
	ООПЕ 604	0,34±0,02	0,41±0,005	122	0,37±0,01	109	ГО	ГО
	ЖМК-1	1,52±0,07	1,57±0,02	104	1,51±0,02	99	ГО	ГО
	ЖМК-2	1,32±0,05	1,36±0,01	103	1,33±0,01	101	1,30±0,01	99
	КМК-1	0,56±0,03	0,58±0,002	103	0,57±0,002	102	0,54±0,002	97
	КМК-2	0,39±0,02	0,43±0,004	109	0,43±0,01	109	ГО	ГО

	MnN	1,40±0,15	1,45±0,02	103	1,41±0,02	101	1,40±0,02	100
Cu	ООПЕ 601	0,51±0,02	0,52±0,01	101	ГО	ГО	0,51±0,01	99
	ООПЕ 602	1,01±0,04	0,99±0,01	98	1,07±0,02	106	1,12±0,02	111
	ООПЕ 603	0,22±0,01	0,23±0,001	106	0,24±0,001	110	0,21±0,001	97
	ООПЕ 604	0,13±0,01	0,16±0,002	122	0,16±0,002	122	ГО	ГО
	ЖМК-1	1,26±0,06	1,29±0,01	103	1,22±0,01	97	ГО	ГО
	ЖМК-2	1,24±0,06	1,27±0,01	102	1,22±0,01	99	1,24±0,01	100
	КМК-1	0,13±0,01	0,15±0,002	112	0,16±0,002	121	0,13±0,001	98
	КМК-2	0,089±0,003	0,11±0,003	123	0,12±0,003	134	ГО	ГО
	MnN	1,11±0,08	1,18±0,01	106	1,13±0,01	102	1,14±0,01	103
Zn	ООПЕ 601	0,077±0,006	0,069±0,001	90	ГО	ГО	0,08	99
	ООПЕ 602	0,12±0,01	0,11±0,002	89	0,13±0,002	106	0,13±0,001	112
	ООПЕ 603	0,058±0,005	0,054±0,001	94	0,059±0,001	102	0,05±0,002	94
	ООПЕ 604	0,060±0,005	0,064±0,001	106	0,060±0,001	100	ГО	ГО
	ЖМК-1	0,15±0,01	0,14±0,01	94	0,14±0,01	95	ГО	ГО
	ЖМК-2	0,15±0,01	0,15±0,01	100	0,15±0,02	102	0,16±0,002	106
	КМК-1	0,066±0,006	0,065±0,001	95	0,065±0,001	98	0,07±0,01	101
	КМК-2	0,058±0,004	0,056±0,001	97	0,057±0,001	99	ГО	ГО
	MnN	0,159±0,012	0,157±0,002	99	0,158±0,002	99	0,17±0,002	106
As	ООПЕ 601	0,011±0,003	0,009±0,001	83	ГО	ГО	0,011±0,001	97
	ООПЕ 602	0,006±0,002	0,004±0,001	69	0,008±0,001	132	0,005±0,001	84
	ООПЕ 603	0,017±0,004	0,013±0,001	74	0,014±0,001	83	0,014±0,001	85
	ООПЕ 604	0,014±0,003	0,011±0,001	79	0,015±0,001	105	ГО	ГО
	ЖМК-1	0,0062±0,0004	0,009±0,001	149	0,007±0,001	113	ГО	ГО
	ЖМК-2	0,0065±0,0006	0,011±0,001	181	0,007±0,001	118	0,008±0,001	140
	КМК-1	0,019±0,003	0,022±0,001	115	0,019±0,001	98	0,022±0,001	116
	КМК-2	0,013±0,001	0,015±0,002	109	0,013±0,001	100	ГО	ГО
	MnN	0,007±0,001	0,010±0,001	141	0,007±0,001	89	0,008±0,001	106
Ba	ООПЕ 601	0,19±0,02	0,18±0,02	94	ГО	ГО	0,18±0,02	95
	ООПЕ 602	0,18±0,02	0,04±0,01	22	0,21±0,04	115	0,22±0,04	120

	ООПЕ 603	0,17±0,02	0,09±0,04	53	0,19±0,08	112	0,15±0,06	88
	ООПЕ 604	0,16±0,02	0,07±0,02	44	0,21±0,07	129	ГО	ГО
	ЖМК-1	0,236±0,029	0,29±0,03	122	0,24±0,02	101	ГО	ГО
	ЖМК-2	0,206±0,025	0,26±0,01	125	0,24±0,01	115	0,22±0,01	107
	КМК-1	0,16±0,02	0,12±0,05	74	0,20±0,09	129	0,16±0,07	104
	КМК-2	0,15±0,02	0,13±0,04	87	0,16±0,04	106	ГО	ГО
	MnN	0,41±0,17	0,54±0,02	133	0,30±0,01	74	0,33±0,01	81
Pb	ООПЕ 601	0,071±0,004	0,095±0,001	134	ГО	ГО	0,077±0,001	108
	ООПЕ 602	0,040±0,003	0,061±0,001	153	0,056±0,001	139	0,055±0,002	137
	ООПЕ 603	0,098±0,005	0,139±0,002	142	0,087±0,002	89	0,103±0,002	105
	ООПЕ 604	0,105±0,005	0,158±0,005	151	0,096±0,002	91	ГО	ГО
	ЖМК-1	0,036±0,003	0,071±0,001	197	0,045±0,001	125	ГО	ГО
	ЖМК-2	0,037±0,004	0,067±0,001	181	0,046±0,001	125	0,032±0,001	ГО
	КМК-1	0,150±0,02	0,185±0,001	124	0,122±0,002	82	0,168±0,002	112
	КМК-2	0,110±0,01	0,130±0,002	118	0,089±0,002	81	ГО	ГО
	MnN	0,0344±0,0019	0,052±0,001	151	0,034±0,001	99	0,015±0,001	43
ГО – Градуировочные образцы								
н/д – не определено деконволюцией								

* - калибровочные образцы, ** - ниже предела обнаружения (Приложение 14)

Приложение 14 – Предел обнаружения элементов способом внутреннего стандарта (LOD)

Элемент	LOD (мг/кг)
La	240
Ce	273
Ba	70
As	10