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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Иркутск 2025

Работа выполнена в Центре коллективного пользования «Геодинамика и геохронология» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института земной коры Сибирского отделения Российской академии наук (ИЗК СО РАН).

Научный руководитель:	**Пашкова Галина Валерьевна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Центра коллективного пользования «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН.
Официальные оппоненты:	**Калинин Борис Дмитриевич**, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник ООО «Прецизионные технологии», г. Санкт-Петербург.
	Филатова Дарья Геннадьевна, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Геологический институт Российской академии наук (г. Москва).

Защита диссертации состоится 11 марта в 11:00 часов на заседании диссертационного совета 01.4.002.92 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) по адресу: 19991, Москва, Ленинский просп., 31.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте ФГБУН ИОНХ РАН: http://www.igic.ras.ru/union/diss/01_4_002_92_ads.php

Автореферат разослан «10» февраля 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 01.4.002.92,
кандидат технических наук Доронина М.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

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 переведения 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 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 переведения 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 рисунка, 14 приложений, 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Первая глава представляет собой обзор литературы, в котором рассмотрены классификация руд, физические и химические методы их анализа, а также принципы РФА ПВО. 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 поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Описан способ внутреннего стандарта, который наиболее часто используется при определении элементов в РФА ПВО. Показано, что он позволяет минимизировать влияние матричных эффектов для образцов, приготовленных в виде «тонкого» слоя, и учесть неравномерность распределения пробы на подложке-отражателе. Для повышения точности анализа твёрдых образцов предлагаются дополнительные градуировочные процедуры, которые требуют использования образцов сравнения с матрицей, близкой по составу к анализируемым пробам.

Кроме того, продемонстрированно, что существуют проблемы, связанные с наложением аналитических линий элементов в энергодисперсионном рентгеновском спектре. Одним из подходов к учету спектральных наложений являются хемометрические методы. Однако для их использования необходимо большое количество стандартных образцов состава (СО) или искусственных смесей для построения и проверки моделей. Продемонстрировано, что в настоящее время существуют единичные публикации, в которых метод РФА ПВО применяют для определения элементов в рудах.

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

Во второй главе приведены результаты изучения факторов, влияющих на точность анализа суспензий рудных образцов. Для проведения методических исследований использовали СО железных, марганцевых и железомарганцевых руд, железомарганцевых конкреций, образцы сульфидных медно-никелевых руд (Норильск-Талнахское месторождение, Россия), которые были проанализированы аттестованными методиками: Cu и Ni определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии, S – гравиметрическим анализом.

Измерения проводили на настольном рентгенофлуоресцентном спектрометре с полным внешним отражением S2 Picofox (Bruker Nano GmbH, Германия), оснащённом рентгеновской трубкой с Mo-анодом с воздушным охлаждением, многослойным монохроматором (Ni/C) и кремниевым дрейфовым детектором (площадь чувствительной области 30 мм^2, разрешение для линии MnKα <150 эВ). Программа SPECTRA 7.8.2. использовалась для обработки и деконволюции спектров, основанной на теореме Байеса.

Рассчитаны максимальные значения поверхностной плотности (pd_{max}, мг/см^2), обеспечивающей «тонкий» ненасыщенный излучатель для аналитических линий определяемых элементов. Матрицу сульфидных руд моделировали пиритом (FeS_2), матрицу марганцевых руд и железомарганцевых конкреций – пиролюзитом (MnO_2), матрицу железных руд – магнетитом (Fe_3O_4). Расчет pd_{max} проведен в соответствии с формулой (1)[1], с учетом разницы в массовых коэффициентах ослабления аналита и внутреннего стандарта.

[1] Klockenkämper R., Von Bohlen A. Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods / New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2014. 519 p.

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

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

На рисунке 1 представлены зависимости суммарных массовых коэффициентов ослабления элемента $(\mu_\Sigma)_i$ от атомного номера элемента для разных типов матриц. В таблице 1 приведены величины значений максимальной поверхностной плотности (pd_{max}) для матриц FeS_2, MnO_2, Fe_3O_4. Видно, что наибольшие значения массовых коэффициентов соответствуют матрице Fe_3O_4, 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_3O_4 матрицей можно считать «тонким», когда поверхностная плотность меньше, 0,13 мг/см^2 и 0,95 мг/см^{2}для линиq SKα и SrKα соответственно (Табл. 1).

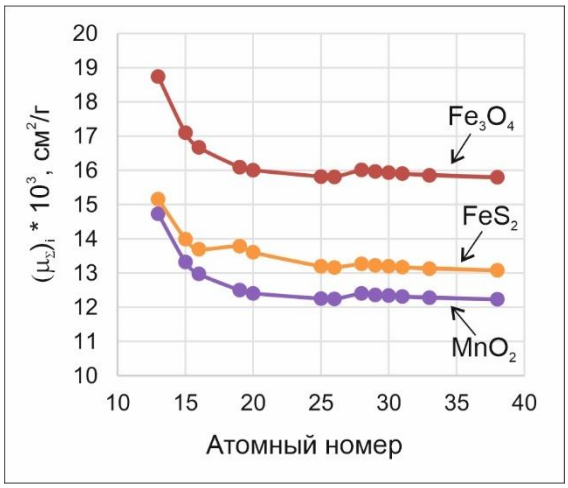

Рисунок 1. Зависимость суммарных массовых коэффициентов ослабления элемента $(\mu_\Sigma)_i$ от атомного номера элемента для разных типов матриц.

Таблица 1. Величины значений поверхностной плотности (pd_{max}) для матриц FeS_2, MnO_2, Fe_3O_4.

Kα-линия	Энергия, кэВ	Матрица		
		Fe_3O_4	MnO_2	FeS_2
		pd_{max} (мг/см^2)		
S	2,307	0,13	0,15	0,19
K	3,312	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	2,42
Cu	8,04	1,52	1,87	1,72
Zn	8,63	3,4	4,19	3,84
As	10,53	2,23	2,8	2,58
Sr	14,14	0,95	1,2	1,11

Учитывая величины поверхностной плотности «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 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 ($P_{s\ реал.} = \frac{m}{s}$), составляет 0,14 мг/см^2.

Учитывая, что масса порошка на подложке после высушивания 10 мкл суспензии с массовой долей твердого вещества равной 4 мг/мл составляет всего 40 мкг, необходимо оценить в погрешность отбора аликвоты. Для этого провели модельный эксперимент с использованием минерала ильменит ($FeTiO_3$) с плотностью 4,7 г/см^3. Мономинеральная фракция ильменита была разделена с помощью сита на две 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 каждого образца (~10 мкм, <63 мкм, >63 мкм) приготовили суспензии как описано выше. Из каждой суспензии было отобрано 5 независимых аликвот и приготовлено 5 параллельных излучателей.

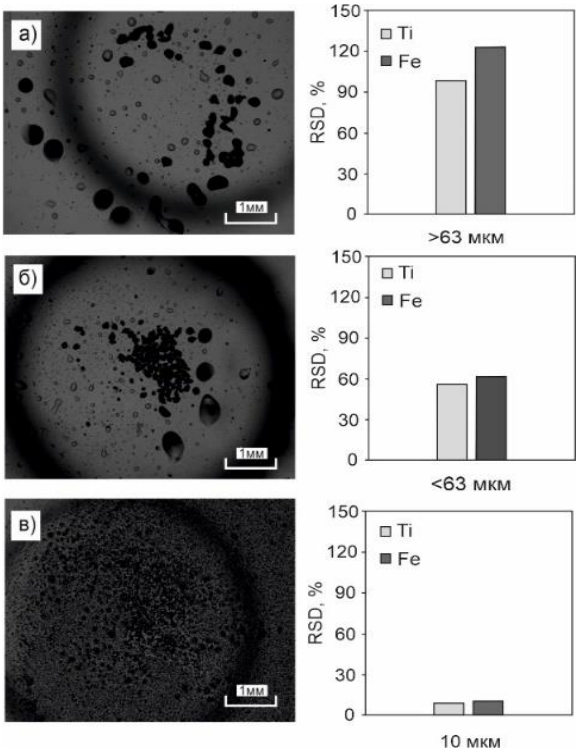

Рисунок 2. Изображения излучателей, минеральных фракций с размерами частиц: а)> 63 мкм, и б) <63 мкм и в) ~10 мкм и соответствующие значения RSD.

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 2 представлены изображения излучателей, полученные с помощью оптического микроскопа, и соответствующие значения RSD, расчитанные для суспензий с разным размером частиц. Можно отметить значительное увеличение числа частиц на подложке-отражателе с уменьшением их размера. Видно, что крупные частицы (Рис. 2 а, б) неравномерно распределяются на подложке. Для фракции> 63 мкм значения RSD достигают более 100 %. Уменьшение размеров частиц приводит к их более равномерному распределению (Рис. 2 в) и к уменьшению значений RSD.

Чтобы оценить влияние размера частиц на результаты РФА ПВО, для образцов разных типов руд провели предварительный гранулометрический анализ. Он показал, что распределение частиц по размерам находится в широком диапазоне, однако средний размер частиц составляет менее 20 мкм для всех порошков, выбранных для эксперимента: 3–8 мкм для железомарганцевых руд и конкреций, 11–19 мкм для железных, марганцевых и сульфидных медно-никелевых руд. Чтобы оценить повторяемость анализа суспензий, приготовленных из разных типов руд, выбрали порошки железной (KAZ.181–89), марганцевой (KAZ.5406–90), железомарганцевой (KAZ.5407–90), сульфидной медно-никелевой руды, а также железомарганцевую конкрецию (ООПЕ601). В качестве критерия оценки повторяемости выбрано RSD, характеризующее расхождение между параллельными результатами измерения одной суспензии, нанесенной на разные подложки-отражатели (n=10). Несмотря на то, что порошки СО, как правило, хорошо измельчены и однородны, значения RSD превышали 10-15 % для марганцевой (KAZ.5406–90), железной (KAZ.181–89) и сульфидной медно-никелевой руд (Рис. 3).

Минимальные значения RSD (менее 5 %) были получены для железомарганцевой конкреции (ООПЕ601) и железомарганцевой руды (KAZ.5407–90).

Добавление внутреннего стандарта в суспензии 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.

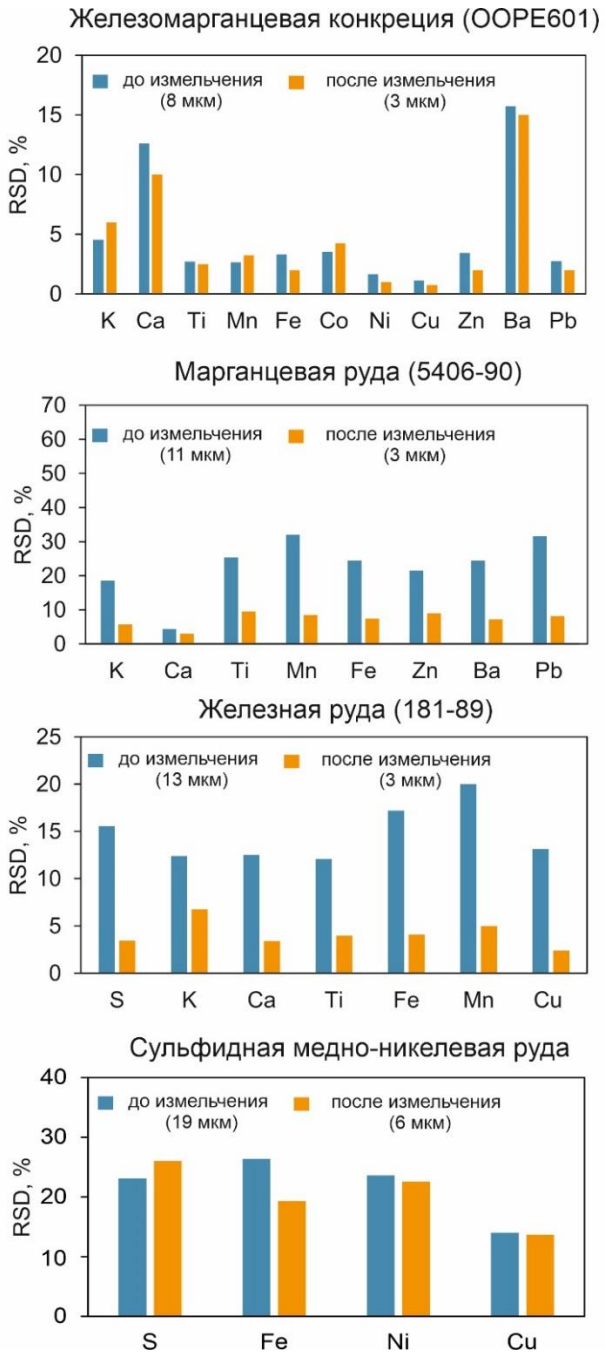

Рисунок 3. Расхождения между параллельными результатами измерения одной суспензии для разных типов руд.

Для изучения распределения Ga в порошках использовали электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ. На рисунке 4 представлены изображения, полученные путем сканирования в обратно-рассеянных электронах и в рентгеновских лучах для трех типов порошков: железомарганцевой конкреции, марганцевой руды и медно-никелевой сульфидной руды. Как показано на рисунке 4 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 (Рис. 4 б) и сульфидной медно-никелевой руды (Рис. 4 с) обнаружены довольно крупные частицы, среди которых Ga распределяется неравномерно, что также обосновывает высокие значения RSD для этих порошков (Рис. 3).

Для снижения значений RSD образцы марганцевых, железных и медно-никелевых сульфидных руд до измельчали в течение 20 минут в планетарной мельнице. На рисунке 3 показано сравнение значений RSD, полученных для образцов до и после дополнительного измельчения.

Средние размеры частиц до и после дополнительного измельчения образцов также представлены на рисунке 3. Как видно, дополнительное измельчение приводит к 3-4-кратному уменьшению среднего размера частиц (до 3 мкм) для СО марганцевой и железной руды и снижению значений RSD в 2-4 раза. Однако, для образца сульфидной медно-никелевой руды, несмотря на снижение среднего размера частиц, улучшение повторяемости анализа не наблюдалось. Высокие значения RSD (15-30 %) для сульфидных медно-никелевых руд предположительно связаны с их низкой смачиваемостью, и содержанием большого количества сульфидных минералов.

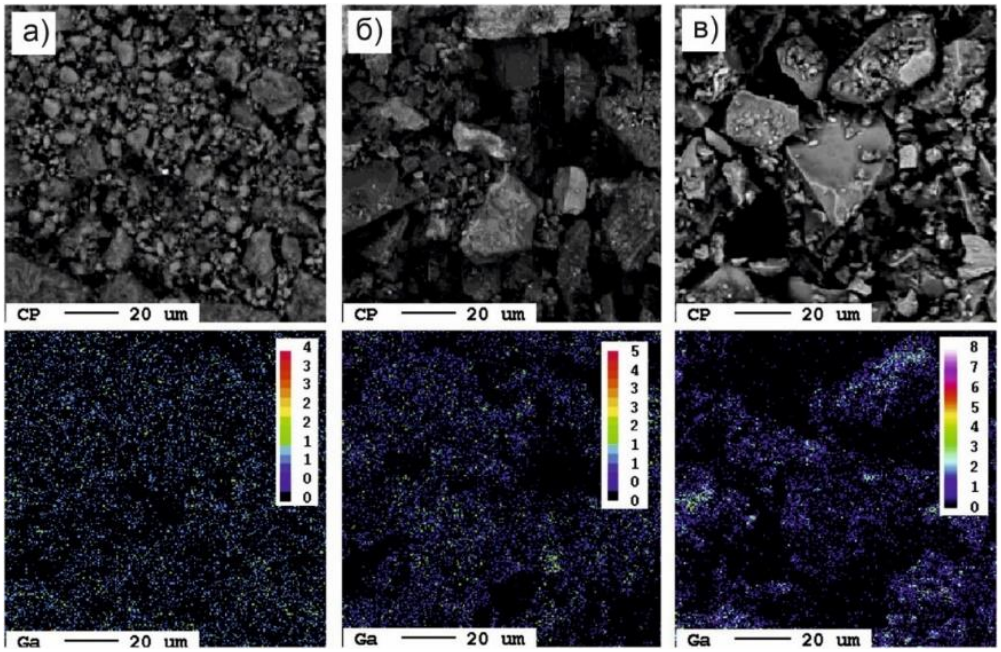

Рисунок 4. Изображения в обратно-рассеянных электронах (сверху), и рентгеновская флуоресценция GaKα (снизу) для железомарганцевой конкреции ООПЕ601 (а), марганцевой руды KZ.5406-90 (б), сульфидной медно-никелевой руды (в)

Для расчёта концентраций определяемых элементов использовали способ внутреннего стандарта:

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

где C_i и C_{is} – концентрации определяемого элемента и внутреннего стандарта в пробе соответственно, N_i и N_{is} – площади пиков определяемого элемента и внутреннего стандарта соответственно, S_i и S_{is} – относительные чувствительности, определенные с помощью стандартных растворов и заложенные в программное обеспечение спектрометра S2 PICOFOX.

В таблице 2 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 (OOPE 601). Для характеристики правильности результатов РФА ПВО рассчитывали относительное расхождение (δ_m, %) между полученными и известными значениями:

$$\delta_m = \frac{(C_i - C_0)}{C_0} * 100, \quad (3)$$

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). Модуль величины δ_m равный 25 отн. % был принят за удовлетворительный результат[2]. В таблице 2 показано, 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 OOPE 601 и KAZ.5406-90. Общая доля неудовлетворительных результатов, представленных в таблице 2, составляет 27 %, что свидетельствует о необходимости доработки методики анализа суспензий методом РФА ПВО.

[2] Innovative Technology Verification Report. XRF Technologies for Measuring Trace Elements in Soil and Sediment, 2006.

Таблица 2. Сравнение результатов, полученных из суспензий на основе ПАВ, и величины δ_m, отн. % для образцов железомарганцевой конкреции (ООРЕ 601), марганцевой (KAZ.5406-90), железной (KAZ.181-89) и сульфидной медно-никелевой руд (Nor6)

Образец	ООРЕ 601			KAZ.5406-90		
Элемент	C_0, масс. %	C_i, масс. %	δ_m, %	C_0, 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	26 ± 1	13	15,98 ± 0,2	17 ± 2	6
Fe	12,03 ± 0,12	13 ± 0,5	4	2,43 ± 0,03	2,26 ± 0,01	-7
Zn	770 ± 60*	625 ± 30*	-19	180 ± 10*	175 ± 20*	-3
Cu	0,51 ± 0,02	0,54 ± 0,01	5	н/а	71 ± 10*	–
Ni	0,84 ± 0,03	0,88 ± 0,02	5	н/а	–	–
Pb	710 ± 40*	750 ± 30*	-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_0, масс. %	C_i, масс. %	δ_m, %	C_0, масс. %	C_i, масс. %	δ_m, %
S	4,16 ± 0,06	3,9 ± 0,2	-7	*27,30***	30 ± 3	9
K	0,08 ± 0,01	0,06 ± 0,01	-25	*0,26*	0,35 ± 0,03	35
Ca	1,57 ± 0,06	1,8 ± 0,2	16	*0,29*	0,35 ± 0,03	21
Ti	420 ± 20*	700 ± 60*	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*	69 ± 6	38
Cu	460 ± 40*	520 ± 20*	-13	*3,05*	4,4 ± 0,4	44
Ni	н/а	–	–	*2,89*	3,4 ± 0,4	19
н/а – не аттестовано, * – мг/кг, ** – определено другими методами (курсив)						

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ СУСПЕНЗИЙ С ПОМОЩЬЮ МОКРОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

В третьей главе представлены аналитические аспекты разработки способа приготовления суспензий, основанного на одновременном мокром измельчении порошка пробы с раствором внутреннего стандарта с целью получения однородной стабильной суспензии. Известно, что измельчение в жидкой среде в присутствии большого количества мелких размольных шаров, имеющих большую поверхность, позволяет получить ультратонкий порошок. Пробоподготовка суспензий проводилась в вибромельнице Retsch MM400 (Германия), оснащенной размольной гарнитурой из оксида циркония. В стакан для измельчения объемом 10 мл помещали 20 г шариков диаметром 1 мм и навеску пробы массой 100 мг, добавляли 250 мкл раствора галлия с концентрацией 1 г/л в качестве внутреннего стандарта и 4–5 мл дистиллированной воды. Измельчение проводили при частоте, равной 20 Гц, в течение 10 минут. Готовую суспензию отделяли от шариков при помощи сита, промывая шарики 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. В таких условиях масса сухого вещества на подложке составляет 20 мкг.

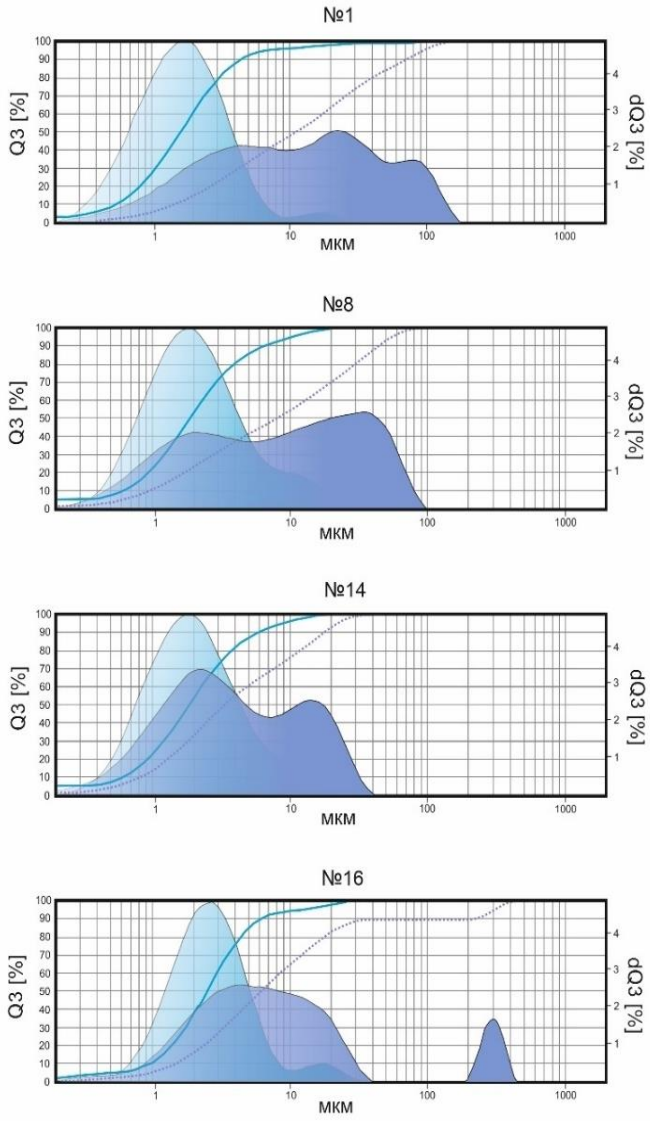

Рисунок 5. Распределение частиц по размерам для порошков после сухого измельчения (фиолетовое) и после мокрого измельчения (голубое): интегральная (Q3) кривая, дифференциальная (dQ3) кривая.

Для оценки эффективности предложенного способа сопоставили размер частиц для порошковых образцов после сухого измельчения в планетарной мельнице и после мокрого измельчения для сульфидных медно-никелевых руд. На рисунке 7 для образцов с различным содержанием сульфидных и силикатных минералов (№ 1, 8, 14, 16) приведены кривые распределения частиц по размерам.

Как показано на рисунке 5, 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 6 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.

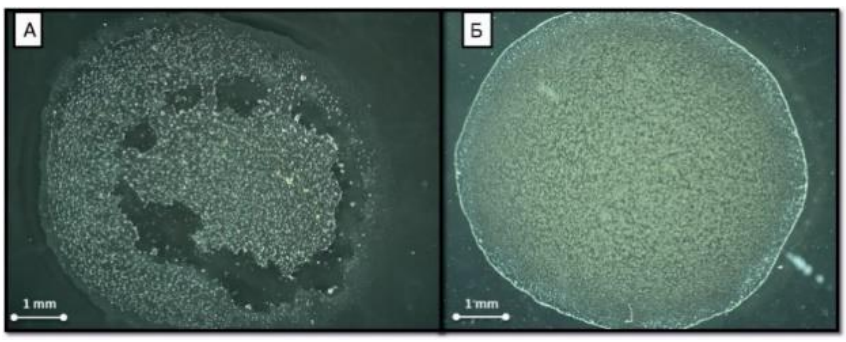

Рисунок 6. Изображения излучателей (А – сухое измельчение; Б –мокрое измельчение).

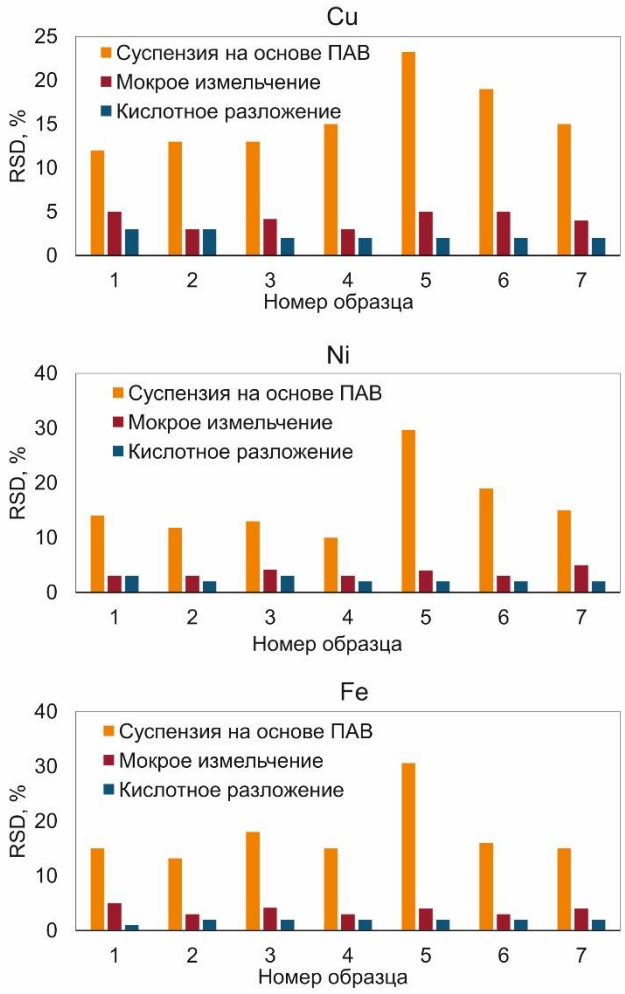

Рисунок 7. Относительное стандартное отклонение (RSD, %) результатов определения Cu, Ni, Fe

Как было показано в первой главе, размер частиц и распределение внутреннего стандарта являются ключевыми факторами, оказывающими влияние на повторяемость результатов РФА ПВО. На рисунке 7 приведено сравнение значений относительного стандартного отклонения (RSD, %) результатов определения Cu, Ni, Fe в сульфидных медно-никелевых рудах, полученных при использовании трех способов пробоподготовки к РФА ПВО.

Образцы сульфидных медно-никелевых руд готовили в виде:

1) суспензий на основе ПАВ;

2) суспензий, полученных с помощью мокрого измельчения;

3) растворов после открытого кислотного разложения в смеси HF, HNO_3 и $HClO_4$.

Минимальные значения RSD обеспечивает кислотное разложение за счет переведения 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.

Для трех способов пробоподготовки к РФА ПВО рассчитали концентрации элементов способом внутреннего стандарта (формула 2). Относительное расхождение между полученными и известными значениями ($\delta_{m.}$, отн. %) для 12 образцов сульфидных медно-никелевых руд представлено на рисунке 8. 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. Величина RSD, полученная при проведении параллельными измерений, не превышала 5 %.

Относительные расхождения ($\delta_{m.}$, отн. %) между полученными и аттестованными значениями концентраций элементов, рассчитанные по формуле 3 для каждого типа руд, приведены на рисунке 9.

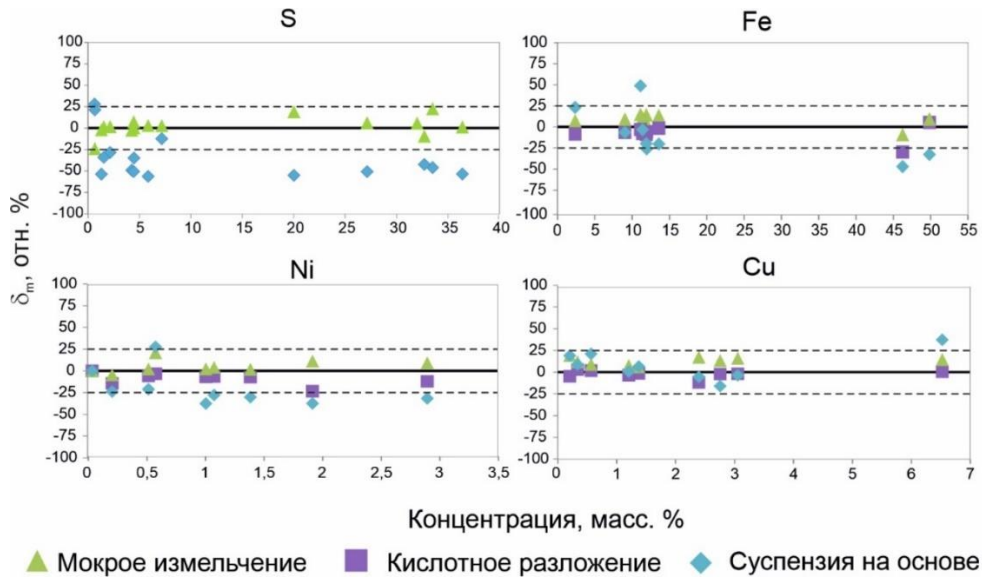

Рисунок 8. Относительное расхождение между полученными и известными значениями (δ_m, отн. %) для сульфидных медно-никелевых руд.

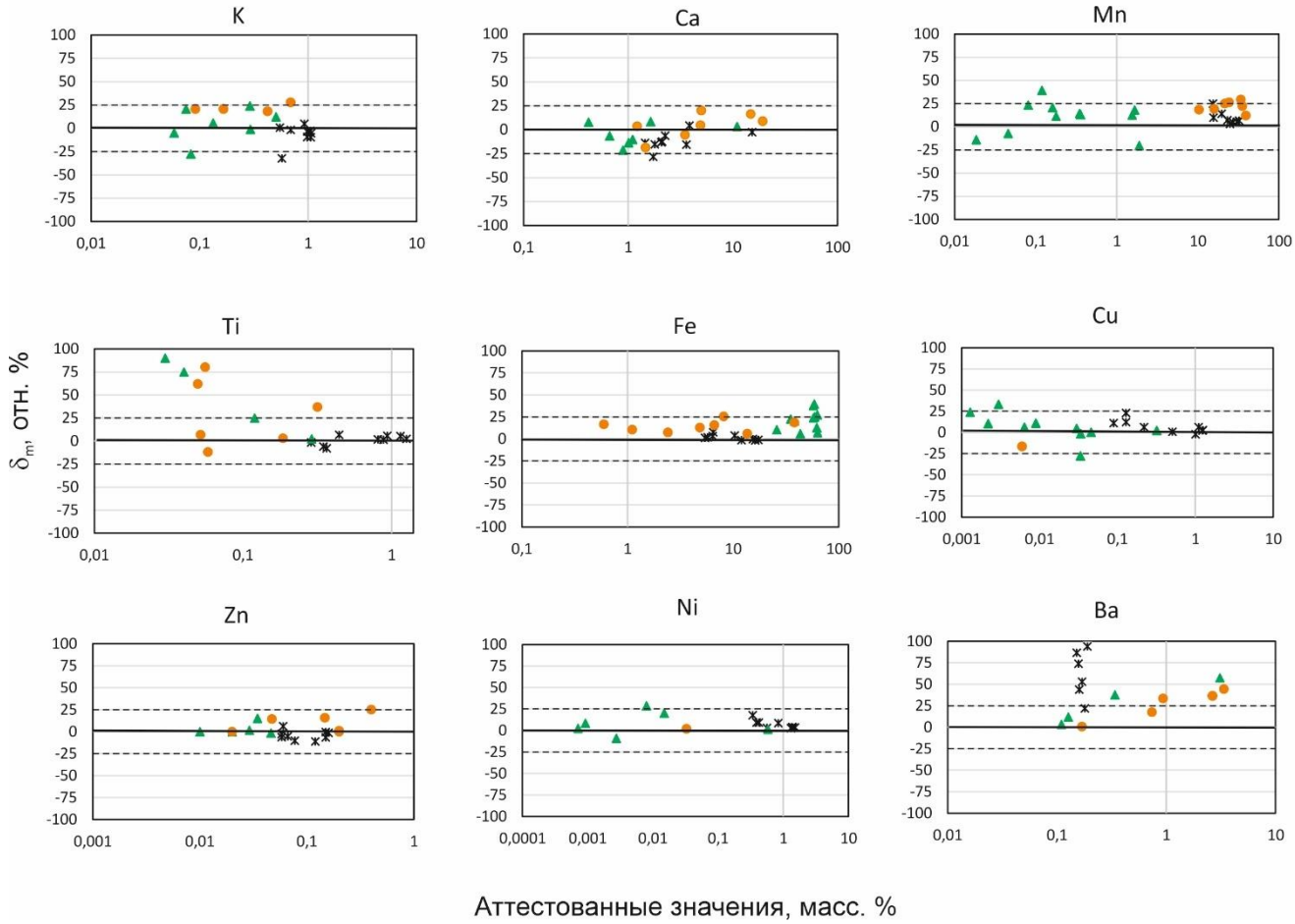

Рисунок 9. Относительное расхождение между полученными и аттестованными концентрациями (δ_m, отн. %) для железных (▲), марганцевых руд (●) и железомарганцевых конкреций (×).

Из рисунка 9 следует, 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 (δ_m = 30-40 отн. %). Также можно заметить, что содержания Mn на уровне 20-40 масс. % завышены (δ_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 FeKα линии, перекрывающейся с MnKα линией. Наибольшие отклонения результатов РФА ПВО от известных значений наблюдаются для Ba (δ_m= 45-90 отн. %), Ti (δ_m=50-90отн. %), особенно для их низких содержаний, что вероятно связано с прямым наложением аналитических линий BaLα/TiKα и некорректной деконволюцией спектра.

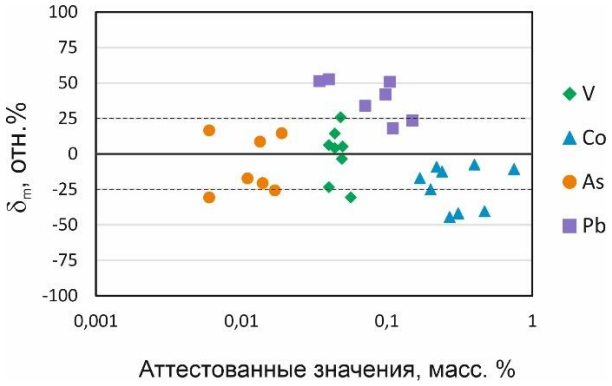

Рисунок 10. Относительное расхождение между полученными и аттестованными концентрациями (δ_m, отн. %) микроэлементов для железомарганцевых конкреций.

Железомарганцевые конкреции содержат большое количество микроэлементов, концентрации которых аттестованы; поэтому для этих СО представлены значения δ_m для Co, V, Pb и As (Рис. 10). Как видно, результаты определения As, Pb и Co менее надежны из-за наложений линий PbLα/AsKα и FeKβ/CoKα.

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.

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

В четвертой главе описаны методические подходы, предложенные для повышения точности определения ряда элементов, аналитические линии которых имеют наложения в энергодисперсионном спектре. Разрешающая способность полупроводникового детектора часто недостаточна для разделения пиков элементов, имеющих близкие по энергии аналитические линии. В качестве примера на рисунке 11 показана деконволюция спектра в диапазонах энергии от 3,5 до 13,0 кэВ, где видны прямые наложения линий BaLα-TiKα-LaLα, PbLα-AsKα, BaLβ-CeLα-TiKβ-VKα.

Возможными вариантами решения проблемы являются приемы разделения и концентрирования элементов, имеющих наложения линий в спектре, дополнительные градуировочные процедуры с помощью образцов сравнения, имеющих такие же диапазоны

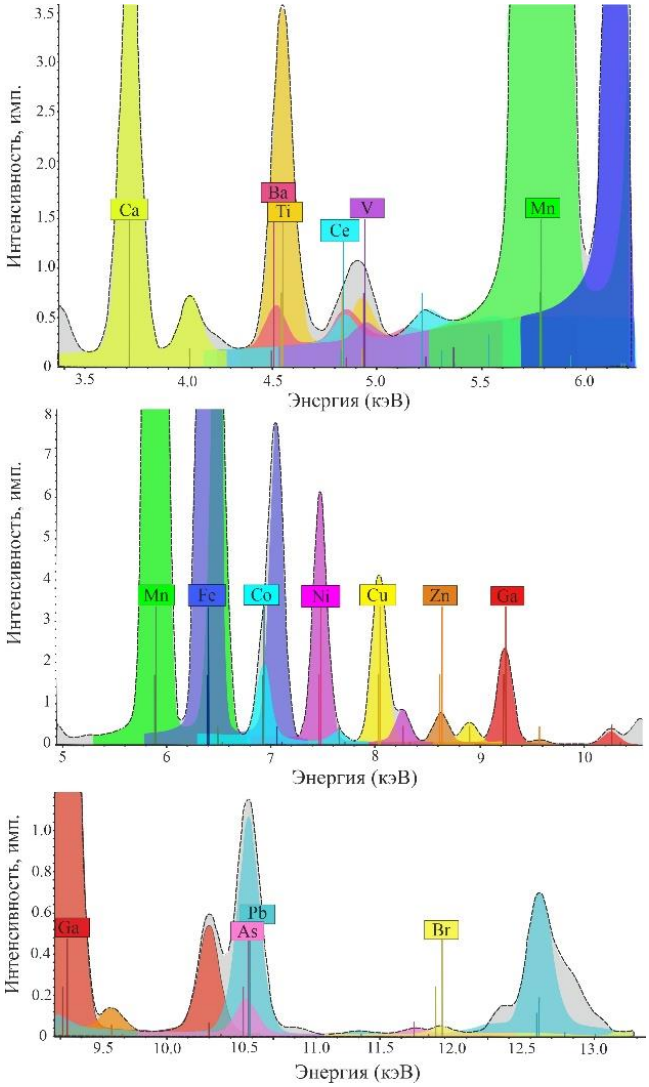

Рисунок 11. Наложение аналитических линий в спектре РФА ПВО

содержаний налагающихся элементов, как и пробы, а также разработка специализированных математических процедур для обработки спектральных данных и выделения пиков.

В железных рудах содержание железа изменяется от 25 масс. % до 65 масс. % и на несколько порядков превышает содержания других элементов. Для данного типа руд была апробирована процедура экстракции железа из пробы руды метилизобутилкетоном[3].

Для этого к навеске пробы 20 мг добавили 1 мл царской водки и нагревали на горячей плите при 170 ºС 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.

Таблица 3. Пределы обнаружения (мг/кг) и контрастность спектральных линий элементов для способов 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

На рисунке 12 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 ($N_{фон}$),

[3] Trace analysis of high-purity iron by total reflection X-ray fluorescence spectrometry/ J.S. Chen, H. Berndt, R. Klockenkamper, G. Tolg // Fresenius J. Anal. Chem. – 1990. – V. 338. – P. 891–894.

улучшению контрастности ($N_i/N_{фон}$) пиков близлежащих элементов и соответственно пределов обнаружения (Табл. 3).

В таблице 4 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:

$$R = \frac{C_i}{C_0} \cdot 100\ \%, \quad (4)$$

Таблица 4. 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
	1б	204 ± 20	254 ± 13	125	314 ± 16	154
	р3б	14928 ± 200	12780 ± 640	86	12660 ± 630	85
	р3б	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
	1б	*11 ± 0,1*	7,8 ± 0,4	72	н/д	-
	р3б	3137 ± 31	2760 ± 140	88	3470 ± 170	111
	р3б	*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
	1б	*15 ± 0,1*	11 ± 1	73	-	-
	р3б	*455 ± 46*	397 ± 20	87	441 ± 22	97
	р3б	*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
	1б	16654 ± 200	16650 ± 830	100	19760 ± 988	119
	р3б	1797 ± 40	1800 ± 90	100	2530 ± 130	141
	р3б	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	-
	1б	*16 ± 0,2*	19 ± 1	119	н/о	-
	р3б	*200 ± 20*	218 ± 11	109	н/о	-
	р3б	*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
	1б	*140 ± 14*	73 ± 4	52	98 ± 4	70
	р3б	*8,4 ± 0,1*	н/о	-	н/о	-
	р3б	*17 ± 2*	н/о	-	н/о	-
* - Аттестованные значения; **- Результаты, полученные методом ИСП-МС; *** - не обнаружено						

Из таблицы 4 следует, 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.

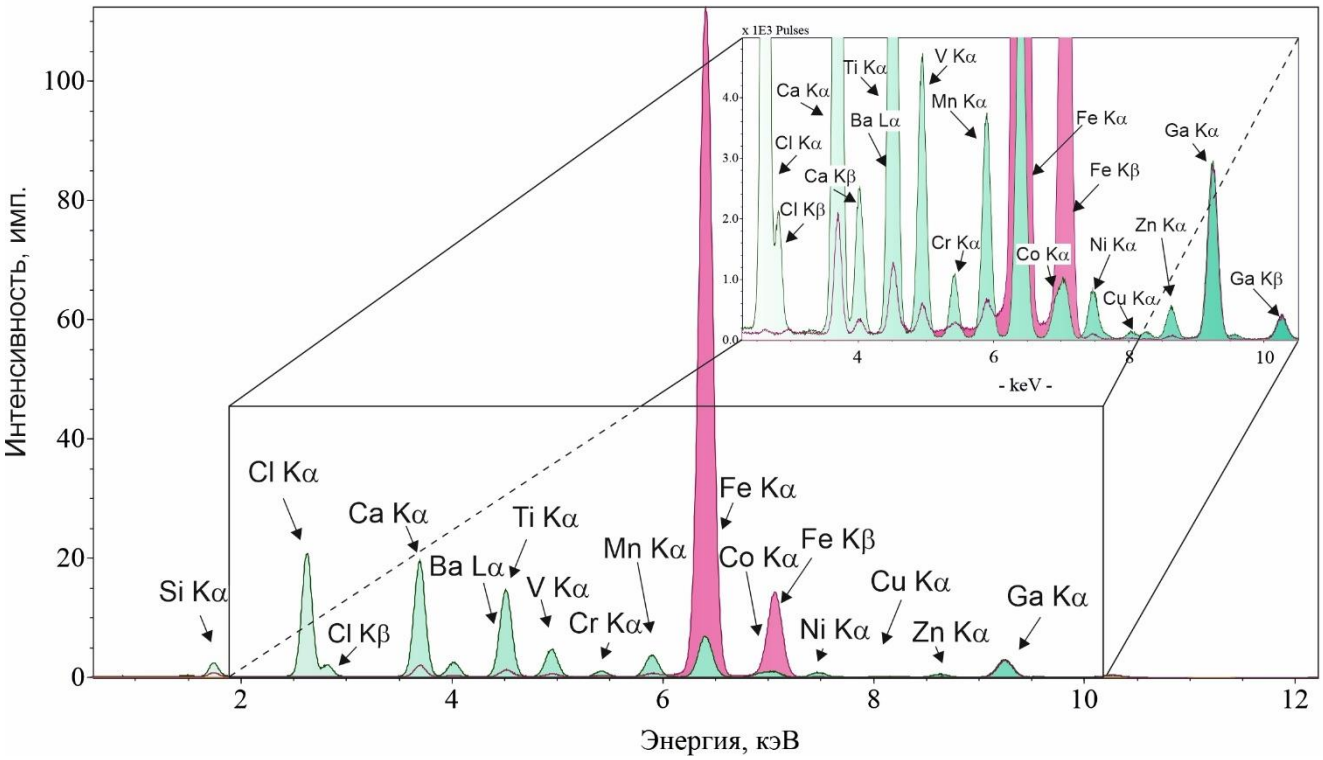

Рисунок 12. Спектры РФА ПВО для СО 1б: мокрое измельчение (розовый), экстракция (зеленый).

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. Наложение аналитических линий этих элементов представлены на рисунке 11. 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. Порошковые образцы были подготовлены в виде суспензий с помощью мокрого измельчения.

Для расчета содержаний определяемых элементов в образцах использовали три различных способа расчета.

Первый – это способ внутреннего стандарта, традиционно применяемый в РФА ПВО, где чувствительности для элементов определены с помощью растворов (формула 2).

Второй способ – градуирование по СО, где для расчета содержаний используются градуировочные графики, построенные с помощью трех СО конкреций (ООПЕ604, ЖМК-1, КМК-2) с широкими вариациями содержаний элементов (формула 5). 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:

$$C_i = a \cdot \frac{N_i}{N_{Ga}} + b \qquad (5)$$

Было получено, что 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 (декомпозиция спектра методом наименьших квадратов). В условиях ограниченного числа СО

рассмотрели возможность способа расчета концентраций, который предполагает использование только одного градуировочного образца (ООПЕ 601). Данный способ основан на разложении спектров (S) анализируемых образцов на сумму индивидуальных элементных спектров (s_i), отвечающих отдельным элементам:

$$S = \sum w_i s_i, \tag{6}$$

В результате такого разложения определялись веса (w_i) индивидуальных элементных спектров методом наименьших квадратов. Концентрация целевого элемента (C_i) определялась на основе веса его индивидуального спектра в анализируемом (w_i) и в стандартном образце (w_i^{st}):

$$C_i = C_i^{st} \cdot \frac{w_i}{w_i^{st}}, \tag{7}$$

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

В таблице 5 для разных способов расчета концентраций приведены показатели среднеквадратичной ошибки прогнозирования (*RMSEP*), рассчитанной по уравнению:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n}(C_0 - C_i)^2}{n}}, \tag{8}$$

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 5 следует, что LS-декомпозиция и градуировка по трем СО в большинстве случаев позволяют улучшить правильность способа внутреннего стандарта.

Таблица 5. Значения RMSEP (масс. %) для трех подходов количественной оценки содержаний 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 13 показаны значения относительных значений *RMSEP*, полученные путем деления на среднее значение диапазона концентраций. Как следует из таблицы 5 и рисунка 13, 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*~50 отн. %). Следует отметить, что с использованием деконволюции, заложенной в программное обеспечение, не удалось выделить пик линии LaLα, в то время как LS-декомпозиция позволила полуколичественное определение La (*RMSEP* 52 отн. %).

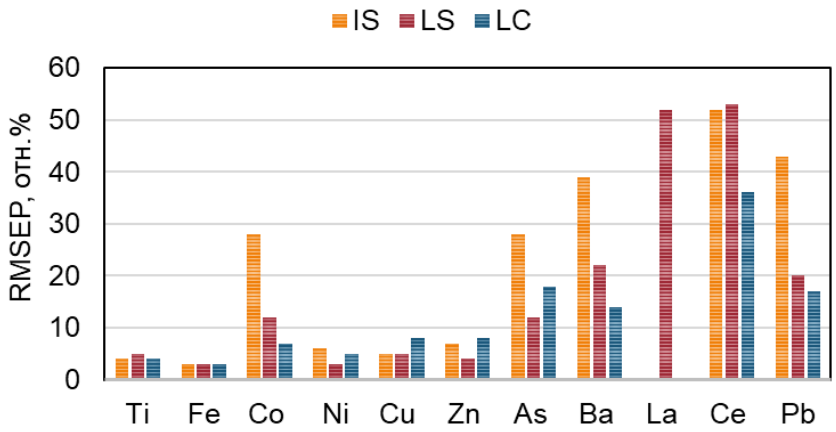

Рисунок 13. Относительный RMSEP для способов внутреннего стандарта (IS), LS-декомпозиции (LS) и градуировки по СО (LC).

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

В пятой главе представлена оценка качества результатов определения S (2,8-36 масс. %), Ni (0,4-5,3 масс. %) и Cu (0,7-26 масс. %) методом РФА ПВО в образцах сульфидных медно-никелевых руд, предоставленных в рамках программы межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ). Одиннадцать образцов руд были приготовлены в виде суспензий с использованием мокрого измельчения с добавлением раствора Ga.

Для установления инструментальной погрешности измерения выбрали образцы с минимальным и максимальными содержаниями аналитов в исследуемых рудах.

Таблица 6. Значения относительных СКО.

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

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.

Значения относительных СКО, которые характеризуют разброс результатов измерения 10 параллельных излучателей, приготовленных из одной суспензии, составляют не более 5 отн. % (Табл. 6)

Рассмотрели два способа расчета концентраций элементов: 1) способ внутреннего стандарта с использованием чувствительностей элементов, заложенных в программное обеспечение (формула 2), 2) градуирование по образцам сравнения (формула 5) с использованием 13 образцов сульфидных медно-никелевых руд, элементный состав которых был ранее определен с помощью аттестованных методик.

На основании значений RMSEP, рассчитанных по формуле 8 для тестовой выборки и представленных в таблице 7, сделан вывод, что дополнительная градуировка позволяет получить более точные результаты, поэтому этот способ выбран для расчета содержаний элементов в образцах

Таблица 7. Значения RMSEP для разных способов расчета концентраций.

Элемент	Диапазон содержаний, масс. %	*RMSEP*, 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

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

$$\sigma_{\text{в}m,r} = 100\% \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m}[(C_{i1} - C_{i2})/\bar{C}]^2}{2m}}, \quad (9)$$

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.

Показатели внутрилабораторной прецизионности рассчитывали для всего диапазона определяемых концентраций элементов из-за небольшого количества образцов.

Допустимые относительные СКО $\sigma_{\text{д}.r}$ результатов анализа, выполняемые методами III категории точности[4] , а также рассчитанные значения относительных СКО $\sigma_{\text{в}m,r}$, приведены в таблице 8.

[4] ОСТ 41-08-212-04. 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.

Таблица 8. Рассчитанные значения экспериментальных относительных средних квадратических отклонений

Элемент	Диапазон содержаний по ОСТ 41-08-212-04, масс. %	Шифр образца	$\sigma_{д.r}$ (%)	$\sigma_{вm.r}$ (%)
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 следует из таблицы 8, значения относительных СКО для всех определяемых элементов составляют близкую величину (~3%). При анализе методом РФА ПВО, как правило, случайная погрешность менее 5 отн. % считается приемлемой. Сравнивая величины $\sigma_{д.r}$ и $\sigma_{вm.r}$ можно сделать вывод, что для Ni значение $\sigma_{вm,r}$, не превышает допустимого СКО для всех диапазонов содержаний, для S и Cu обеспечить требуемую точность не удается 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)[5].

$$Z = \frac{C_i - C_0}{\sigma_д}, \quad (10)$$

где C_i – результат испытаний, полученный в лаборатории, C_0 – приписанное значение показателя, $\sigma_д$ – допустимое СКО.

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

При |Z|≤ 2,0 характеристика функционирования для лаборатории признается удовлетворительной, при 2,0 <|Z|≤ 3,0 характеристика функционирования сомнительна, требуется выполнение предупреждающих действий, значение |Z|> 3,0 указывает на неудовлетворительную характеристику функционирования, требуется выполнение корректирующих действий. В таблице 9 для каждого элемента приведены рассчитанные значения Z-индекса.

Неудовлетворительные результаты для трех образцов при определении S могут быть связаны с тем, что характеристические рентгеновские линии S находятся в низкоэнергетической области спектра, где влияние размера частиц и матричных эффектов на результаты РФА ПВО возрастает.

[5] ГОСТ Р 50779.60-2017 «Статистические методы. Применение при проверке квалификации посредством межлабораторных испытаний»

Таблица 9. Значения Z-индексов

Шифр образца	S				
	C_0, масс. %	C_i, масс. %	$\sigma_д$	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. %	$\sigma_д$	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. %	$\sigma_д$	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

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, отн. %) по формуле 3. Получено, что величина δ_m для S, Ni и Cu составляет не более 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/см^2.

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 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 среднего 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_mварьируют 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 метилизобутилкетоном позволила улучшить точность определения V, Mn и Co при наличии наложения их аналитических линий. 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 способ экстракция железа не приводит к существенному улучшению точности.

7. Проведено сравнение количественного определения Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Ba, La, Ce и Pb в СО железомарганцевых конкреций методом РФА ПВО для следующих способов расчета концентраций: 1) способ внутреннего стандарта; 2) градуирование с использованием трех СО; 3) способа, основанного 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 для Co, As, Ba и Pb (RMSEP менее 20 отн. %). Описанные способы расчета концентраций могут быть использованы в случае значительного перекрывания спектральных линий.

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%.

Список публикаций по теме диссертации

1. ***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

2. ***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

3. *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.

4. *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.

Иные публикации

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, Новосибирск, 16-20 августа 2021 г. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2021. – 248 с.

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, University of Bari (Italy), 2021 г. С. 51

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 г. – Иркутск: Издательство ИГУ, 2020. – Вып. 23. – 314 с.