

УДК 543.42.062

Г. М. МКРТЧЯН, М. Т. БОЯДЖЯН

К МЕТОДИКЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ
ЖЕЛЕЗА В МАГНЕТИТАХ

(Сообщение 2-ое)

Факторы, влияющие на закономерности распределения элементов-примесей в минералах, и в частности в магнетитах, весьма разнообразны. Выявление этих факторов может оказать существенную помощь при изучении условий и особенностей эндогенного минералообразования. При этом очень важно иногда выявлять даже незначительные колебания в содержании элементов-примесей в минералах, т. к. роль этих факторов, в зависимости от условий минералообразования, может проявляться с различной интенсивностью. И поэтому при изучении закономерностей распределения элементов-примесей в минералах зачастую требуется высокая точность аналитических исследований.

С этой целью нами были проведены дополнительные исследования к ранее опубликованной методике количественного спектрографического определения элементов группы железа в магнетитах (Г. М. Мкртчян, С. Б. Абовян, 1968).

Проведенными ранее исследованиями были определены оптимальные условия экспрессного анализа:

Спектрограф дифракционный, ДФС-13, с решеткой 600 штр./мм; магнетиты перед анализом смешиваются с буфером (угольным порошком) в отношении 1:2 и помещаются в кратеры верхнего и нижнего электродов, имеющих форму узких трубочек с наружным диаметром 3 мм и внутренним—1,5 мм. Съемка спектров производится при силе тока 15 а на фотопластинках СП тип I чувствит. I по ГОСТУ до полного испарения образцов (4—4,5 мин.). Аналитические графики строятся в координатах $S; \lg C$, где S —почернение спектральной линии, C —концентрация. В качестве эталонов используются в основном стандарты ВНИИСО, которые смешиваются между собой и с карбонильным железом особой чистоты для получения набора необходимых концентраций.

Для повышения точности анализа были изучены физико-химические свойства и характер поведения в дуговом спектральном источнике анализируемых элементов. На фиг. 1 приведены кривые испарения элементов: $Cu, V, Ti, Ni, Cr, Fe, Mn, Ag, Ge, Co, Zn, Sc$, из которых следует, что V, Ti, Ni, Cr, Fe и Sc испаряются идентично; это позволяет предположить возможность использования скандия в качестве внутреннего стандарта для определения указанных элементов.

Характер испарения марганца близок к таковому для германия. Кобальт в этом отношении занимает промежуточное положение между скандием и германием. Испарение Zn, Ag и Cu существенно отличается от скандия и германия.

Путем статистической обработки результатов специально спланированного эксперимента был количественно обоснован выбор внутренних стандартов и гомологичных пар линий. Эксперимент подтвердил целесообразность использования скандия и германия в качестве внутренних стандартов (табл. 1). Для обеспечения нормального почернения линий сравнения, скандий вводится в буфер в виде Sc_2O_3 , в количестве 0,01%, а германий в виде GeO_2 , в количестве 0,008%.

Таблица 1

Стандартные отклонения (σ) для различных элементов-примесей в магнетитах при использовании в качестве аналитических критериев: а) абсолютного почернения линий (S), б) разности почернений аналитической линии и линии скандия (ΔS), в) разности почернений аналитической линии и линии германия (ΔS)

Элемент и линия сравнения в Å	Определяемый элемент и аналитич. линия в Å								
	Ti I 3186,45	V I 3183,41	Cr I 3014,92	Mn II 2933,06	Co I 3453,51	Ni I 3414,77	Cu I 3273,96	Zn I 3302,59	Ag I 3280,68
а) Не использовано (абсолютные почернения)	0,098	0,083	0,086	0,096	0,070	0,085	0,10	0,065	0,084
б) Скандий I 3273,63	0,026	0,032	0,057	0,11	0,057	0,063	0,14	0,11	0,13
в) Германий I 3039,06	0,073	0,058	—	0,058	0,051	—	0,073	0,076	0,082

Разброс результатов анализа при использовании различных аналитических критериев (табл. 1) позволяет выбрать для каждого элемента наиболее точный способ оценки (табл. 2). Как следует из табл. 1, использование указанных внутренних стандартов не повышает точности определения цинка по сравнению с абсолютными почернениями линий, которые и использовались в качестве аналитических критериев при определении данного элемента.

При необходимости повышения точности определения цинка следует вводить в буфер дополнительный внутренний стандарт—кадмий в количестве 0,06—0,08% в виде водного раствора уксуснокислого его соединения $Cd(CH_3COO)_2$. Из таблицы 3 можно сделать вывод о высокой степени гомологичности линий Zn I 3302,6 Å и линии Cd I 3403,7 Å; помимо этого линия кадмия в принятых аналитических условиях свободна от помех.

Для определения серебра используются абсолютные почернения линий ввиду большей простоты расчетов, несмотря на то, что использование германия в качестве внутреннего стандарта несколько повышает воспроизводимость анализа (табл. 1).

Методически интересен вопрос возможности использования в каче-

Таблица 2

Аналитические критерии, использованные при построении градуированных графиков для каждого элемента и соответствующие им: интервалы определяемых концентраций, тангенсы угла наклона графиков (K) и коэффициенты вариации определения концентрации (V)

Аналитический критерий				Интервал определяемых концентраций в %	K*	V
определ. элемент	аналит. линия, Å	элемент сравнения	линия сравнения, Å			
Ti	I 3186,45	Sc	I 3273,63	0,01 — 0,5	1,60	3,7
V	I 3183,41	Sc	I 3273,63	0,001 — 0,1	1,60	4,6
Cr	I 3014,92	Sc	I 3273,63	0,01 — 0,3	1,54	8,7
Mn	II 2933,06	Ge	I 3039,06	0,005 — 0,5	1,38	9,5
Co	I 3453,51	Ge	I 3039,06	0,001 — 0,03	1,96	5,8
Ni	I 3414,77	Sc	I 3273,63	0,001 — 0,03	1,13	8,5
Cu	I 3273,96	Ge	I 3039,06	0,0003 — 0,03	1,54	11,0
Zn	I 3302,59	не использ.	не использ.	0,01 — 0,3	1,33	12,0
Ag	I 3280,68	.	.	0,0001 — 0,005	1,28	14,0

Примечание: коэффициент вариации рассчитывался по формуле:

$$K = 2,3 \frac{\sigma \cdot 100\%}{K} \quad (\text{Налимов, 1960}).$$

где σ — стандартное отклонение, выраженное в единицах почернения (табл. 1), K — тангенс угла наклона графика.

* Приводимые данные относятся к прямолинейной части графиков; нижняя часть графиков имеет меньший наклон за счет наложения на аналитические линии сплошного фона.

Таблица 3

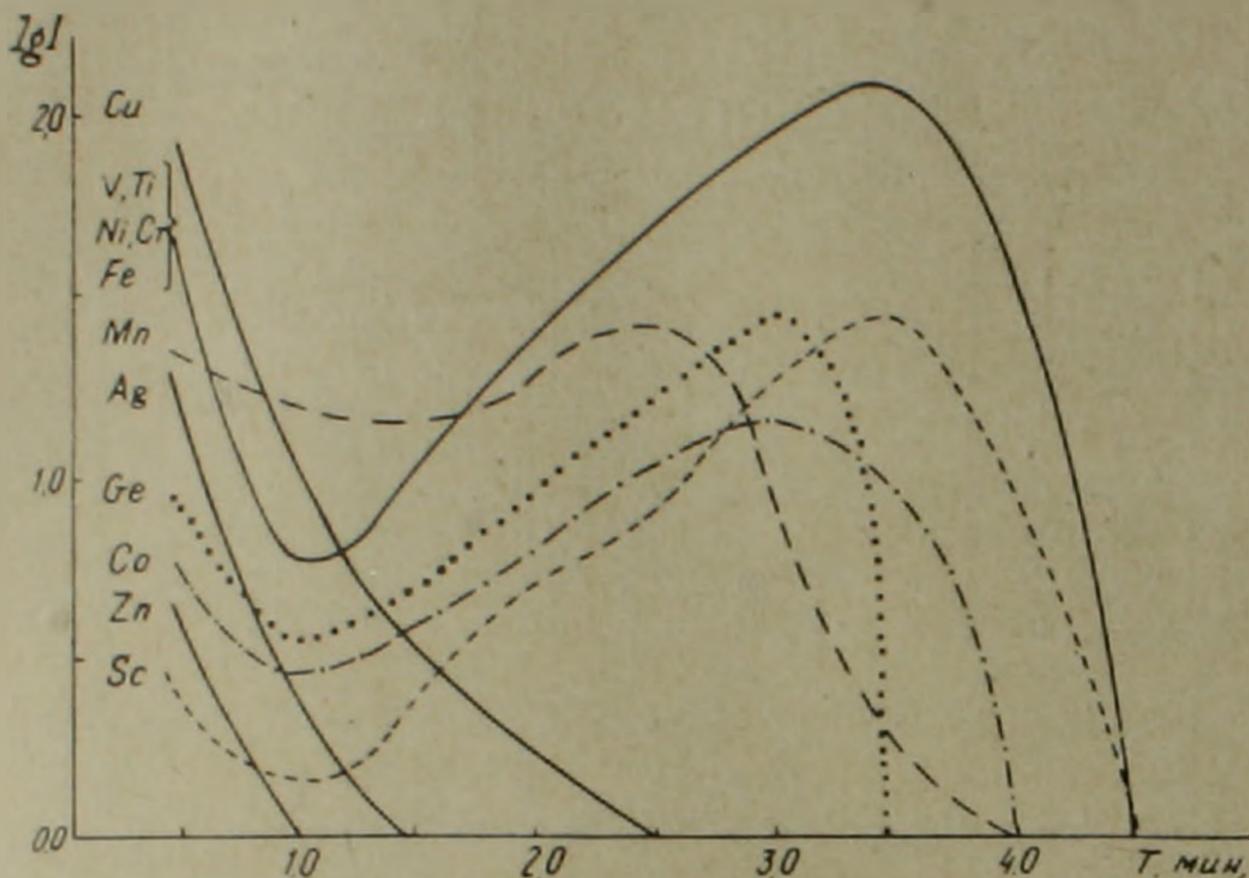
Физико-химические характеристики линий кадмия и цинка

Элемент	Потенц. иониз. в эл.-вольт.	Длина волны Å	Потенц. возбужд. в эл.-вольт
Zn	9,39	I 3302,69	7,78
Cd	8,99	3403,65	7,37

стве внутреннего стандарта элемента основы — железа. Это тем более важно, что наряду с идентичностью характера испарения (фиг. 1) и другими физико-химическими свойствами, в этом случае обеспечивается большая гомогенность анализируемых проб; последняя достигается значительно труднее при введении малых количеств посторонних внутренних стандартов, что может служить источником дополнительных погрешностей анализа (С. А. Боровик, 1942).

Для выяснения этого вопроса был проведен статистический дисперсионный анализ. С этой целью буфер (угольный порошок, содержащий 0,01% скандия) рассыпался ровным слоем на лист бумаги с последующим отбором по площади 20 навесок по 60 мг каждая. Аналогичным

образом было отобрано столько же навесок магнетита (стандартный образец ВНИИСО № 25-б) по 30 мг; каждая пара навесок магнетита и буфера тщательно перемешивалась в агатовой ступке путем перетирания в присутствии спирта с целью обеспечения максимальной однородности в пределах навески.



Фиг. 1. Кривые испарения элементов-примесей из магнетита, смешанного в отношении 1:2 с буфером (угольный порошок), содержащим 0,008% германия и 0,01% скандия.

По каждой такой навеске производилось два параллельных замера почернения спектральных линий скандия и железа, а также Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn. Результаты проведенных подсчетов, приведенные в таблице 4, показывают значительно большую дисперсию (меньшую одно-

Таблица 4
Результаты дисперсионного анализа однородности распределения скандия в буфере и железа в магнетите при 5% уровне значимости ($F_{0,05} \cong 2$)

Элемент	Линия, Å	F	$\sigma_{\text{воспронзн.}}$	$\sigma_{\text{однородность}}$
Скандий	I 3273,63	4,15	7,9	9,9
	II 2552,37	6,54	4,9	8,1
Железо	I 3014,18	2,07	7,1	5,2
	II 2692,84	1,92	7,4	5,0

$\sigma_{\text{воспронзн.}}$ — стандартная погрешность метода в единицах почернения, умноженная на сто.

$\sigma_{\text{однородность}}$ — стандартная погрешность, характеризующая гетерогенность.

F — критерий Фишера, показывающий значимость гетерогенности по сравнению с погрешностью метода.

родность распределения) скандия в буфере по сравнению с железом в магнетите. Степень неоднородности распределения остальных элементов

в пределах магнетита различна (табл. 5); значимое преобладание геохимической дисперсии над методической ($F > F_{0,05}$) наблюдается для ванадия, титана и никеля, в то время как марганец, кобальт, хром и цинк на уровне погрешности анализа распределены гомогенно.

Таблица 5

Гетерогенность распределения элементов в магнетите и ее нивелирование при использовании скандия и железа в качестве внутренних стандартов ($F_{0,05} \cong 2$)

Элемент	Линия, Å	F	$\sigma_{\text{воспр.}}$	$\sigma_{\text{одн.}}$	Элемент сравнения					
					скандий			железо		
					F	$\sigma_{\text{в.}}$	$\sigma_{\text{одн.}}$	F	$\sigma_{\text{в.}}$	$\sigma_{\text{одн.}}$
Титан	II 2764,82	2,4	4,8	4,0	17,1	2,2	6,2	1,2	4,5	1,5
Ванадий	II 2683,09	5,5	4,7	7,3	3,4	2,9	3,2	1,8	4,6	2,8
Хром	I 3015,19	1,3	8,2	3,4	8,1	4,2	8,0	2,8	2,2	2,0
Марганец	I 3044,57	1,3	8,6	3,3	6,3	2,1	3,5	2,0	5,6	3,9
Кобальт	I 3044,01	1,3	4,9	3,0	2,4	8,6	10,1	1,4	6,0	2,7
Никель	I 2992,60	5,0	4,8	10,0	4,1	4,1	5,1	1,7	2,9	1,7
Цинк	I 3302,59	1,6	9,3	5,1	2,6	12,0	11,0	1,9	9,5	6,3

Примечание: условные обозначения те же, что и в таблице 4.

Установленный факт находит свое отражение при сопоставлении воспроизводимости анализа указанных элементов с использованием в качестве внутреннего стандарта соответственно скандия и железа (табл. 5). При использовании скандия дисперсия гетерогенности с 5% уровнем значимости для всех элементов преобладает над аналитической дисперсией, в то время как при использовании железа это наблюдается лишь для одного элемента.

Таблица 6

Коэффициенты вариации определения концентрации элементов-примесей в магнетитах экспрессным методом по абсолютным почернениям (I) и при использовании внутренних стандартов (II)

Вариант метода	Элементы					
	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni
I. Из 3-х параллельн. определений	6,0	10,5	14,4	22,0	14,4	13,8
II. Из 2-х параллельн. определений	3,7	4,6	8,7	9,5	5,8	8,5

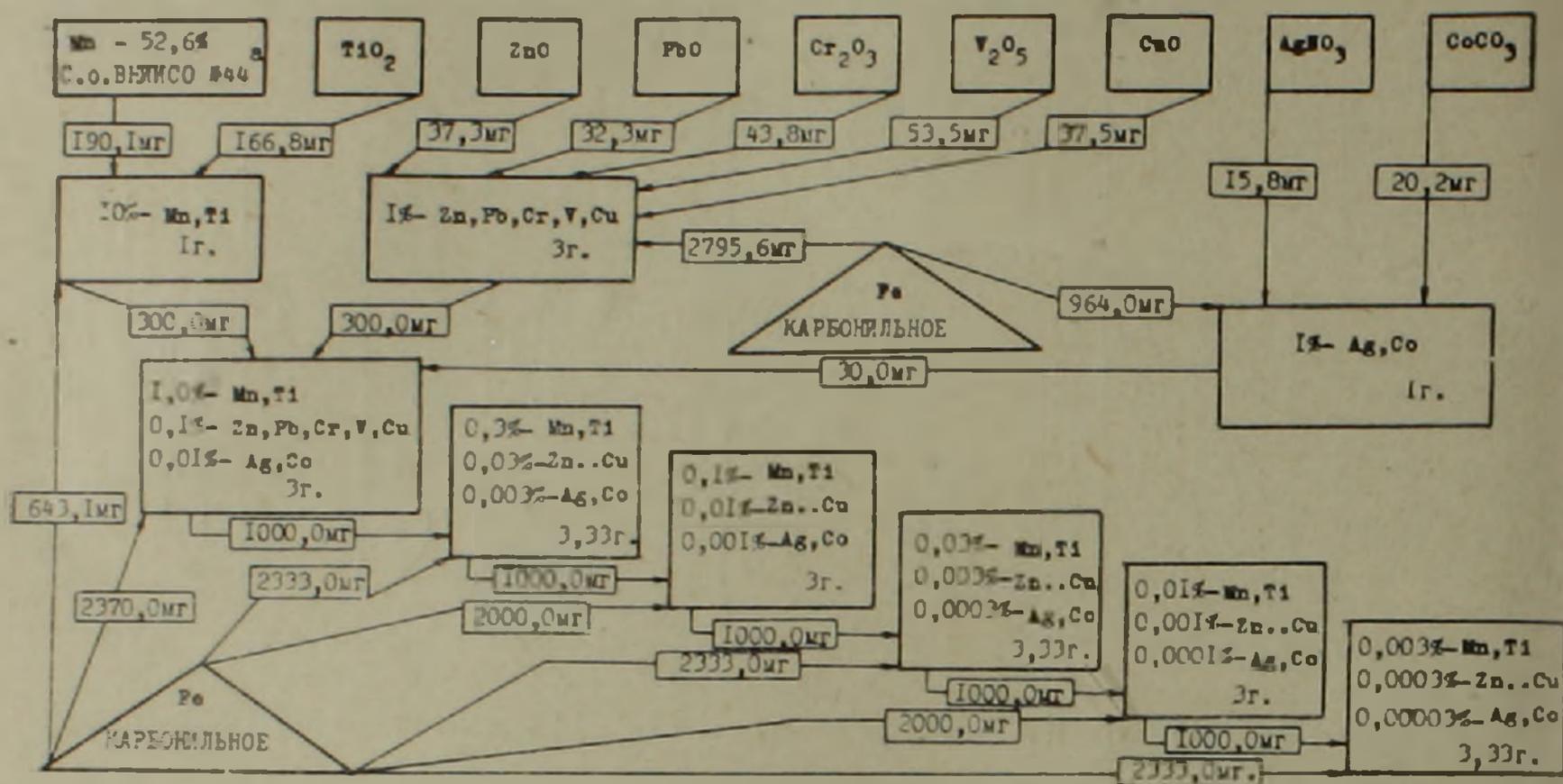
Использование железа в качестве внутреннего стандарта возможно лишь при условии нивелирования его содержания в пробах и эталонах, например, путем введения в буферную смесь особо чистого химического реактива, соблюдая при этом известную осторожность (тщательность) в определении чистоты последнего.

Предложенная методика определения гомогенности распределения

элементов, помимо использования в рассмотренных чисто методических целях, может найти самостоятельное применение при широких минералого-геохимических исследованиях.

Для работы по методу трех эталонов число эталонных концентраций сведено к минимуму рациональным сочетанием эталонируемых элементов (фиг. 2). Эталоны готовились введением окислов соответствующих элементов в карбонильное железо особой чистоты.

С Х Е М А
рационального изготовления эталонов для определения 9-ти элементов-примесей в магнетитах



Фиг. 2. Последовательность приготовления и рациональное сочетание эталонных концентраций для элементов-примесей в магнетитах, обеспечивающее возможность работы по методу „трех эталонов“.

Поскольку карбонильное железо содержало сотые доли процента никеля, эталон для него готовился отдельно на кварцевой основе, а положение градуировочного графика корректировалось стандартом Института геологии УФАН СССР. При определении никеля использован метод твердого графика.

Необходимо также учитывать, что определению свинца в магнетитах по наиболее чувствительной его линии (2833,06 Å) мешает линия железа (2833,10 Å).

Широкий интервал определяемых концентраций приводил к необходимости использования также малых почернений аналитических линий, лежащих в области недодержек. Для выпрямления градуировочных графиков в этой области мы отказались от трудоемкого классического метода перехода от почернений линий к логарифмам их интенсивностей и использовали для этой цели экспрессный графический метод, описанный В. К. Прокофьевым (Бабушкин и др. 1962). С этой целью предварительно статистически сопоставлялась точность обоих методов исправления почернений. Результаты сопоставления показали, что графический метод не уступает по точности методу перехода к логарифмам интенсивностей.

В табл. 6 приводится сопоставление точности по коэффициенту вариации, изложенного (II) и ранее опубликованного (I) (Г. М. Мкртчян, С. Б. Абовян) вариантов метода.

В ы в о д ы

1. Проведенные дополнительные исследования показывают возможность повышения точности группового определения элементов-примесей в магнетитах путем подбора для каждого элемента оптимального внутреннего стандарта.

2. Гомогенность распределения и близость физико-химических свойств определяемых элементов и элемента основы железа создают перспективу дальнейшего повышения точности использованием последнего в качестве внутреннего стандарта.

3. Предложенная методика определения степени гомогенности распределения элементов в магнетите может найти самостоятельное широкое применение при минералого-геохимических исследованиях.

Институт геологических наук
АН Армянской ССР

Поступила 26.XII.1968.

Գ. Մ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Մ. Բ. ԲՈՅԱԶՅԱՆ

ՄԱԳՆԵՏԻՏՆԵՐՈՒՄ ԵՐԿԱԹԻ ԽՄԲԻ ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ՔԱՆԱԿԱԿԱՆ
ՍՊԵԿՏՐՈԳՐԱՖԻԿ ՈՐՈՇՄԱՆ ՄԵԹՈԴԻ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հոդվածում բերված են հեղինակների ուսումնասիրությունների արդյունքները մագնետիտներում էլեմենտ-խառնուրդների իմբային որոշման նախկինում մշակված մեթոդի (Գ. Մ. Մկրտչյան, Մ. Բ. Աբովյան, 1968) ճշտության բարձրացման վերաբերյալ՝ ամեն մի էլեմենտի համար օպտիմալ ներքին ստանդարտների ընտրության ճանապարհով: Ցույց է տրված, որ Ti, V, Cr և Ni համար ամենալավ համեմատական էլեմենտն է սկանդիումը, Mn և Co համար՝ գերմանիումը, իսկ ցինկի համար՝ կադմիումը:

Ծրկաթի բաշխման միատարրությունը, ինչպես նաև նրա ֆիզիկա-քիմիական հատկությունների նմանությունը որոշվող էլեմենտների մեծամասնությանը, բնդյայնում է այդ էլեմենտների որոշման ճշտության հետագա բարձրացման հնարավորությունները, օգտագործելով որպես ներքին ստանդարտ հիմնական էլեմենտը: Այդ դեպքում անհրաժեշտ է ձեռնարկել որոշակի միջոցներ նմուշներում և էտալոններում հիմնական էլեմենտի պարունակությունների հավասարեցման համար:

Մագնետիտներում էլեմենտների բաշխման միատարրության աստիճանի որոշումը սպեկտրալ ձևապարհով կարող է ունենալ լայն ինքնուրույն կիրառություն միներալոգիական և գեոքիմիական ուսումնասիրությունների ժամանակ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабушкин А. А., Бажулин П. А., Королев Ф. А., Левшин Л. В., Прокофьев В. К., Стриганов А. Р. Методы спектрального анализа. Изд. МГУ, 1962.
2. Боровик С. А. Использование фона для количественных спектральных анализов минерального сырья. ДАН СССР, т. 36, № 6, 1942.
3. Мкртчян Г. М., Абовян С. Б. Количественное спектрографическое определение элементов группы железа в магнетитах, Известия АН Арм. ССР, Науки о Земле, 1—2, 1968.
4. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества, Физматгиз, М., 1960.