Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LI, вып. 2, 1966 г.

УДК 550. 84

СРАВНЕНИЕ И ОЦЕНКА МЕТОДОВ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ПРИРОДНЫХ ВОД

Н. А. Асташкина, К. В. Лебедева

Выбор рационального метода концентрирования микрокомпонентов природных вод — один из основных вопросов при гидрогеохимических поисках рудных месторождений. Практически наиболее распространены несколько методов концентрирования микроэлементов: выпаривание до сухого остатка, соосаждение с сульфидом кадмия — метод Всесоюзного института техники разведки и Ленинградского технологического института и соосаждение с гидроокисью алюминия — метод Томского политехнического института. Для сравнения этих методов геохимической партией Ленинградского горного института в одном из оловорудных горнотаежных районов Дальнего Востока из 750 проб было отобрано 135 для параллельного анализа тремя методами и около 200 — для контрольных анализов различными методами концентрирования.

Опробовали подземные, поверхностные и рудничные воды. Анализы проводили в полевой лаборатории в соответствии с Методическим руководством [1961]. Полученные концентраты анализировали в спектральной лаборатории методом испарения из канала угольного электрода в строгом соответствии с Методическим руководством, кроме анализа сухих остатков весом от 10 *мг* (поверхностные воды) до 480 *мг* (рудничные воды). Результаты анализа расшифровывали с учетом веса сухого остатка. Для этого получены градуировочные графики для эталонных порошков весом 10, 20 и 30 *мг*. Они имеют наибольшее различие для Cu, Ni, Pb. Основа эталонов для анализа сухих остатков силикатно-карбонатная. Это примерно соответствовало природной основе. Анализируемые элементы вводили в виде окислов.

Число повторно проанализированных проб позволяет для оценки точности каждого метода анализа и сопоставления их между собой использовать статистическую обработку результатов. Сравнение контрольных анализов и различных методов концентрирования микроэлементов между собой проведено способом Е. М. Квятковского [1966], при котором учитывается логнормальное распределение ошибок анализа. Этот способ заключается в построении графиков накопленных частот отношений результатов одного анализа к другому по шкале вероятностей (рис. 1, по оси абсцисс откладывают отношения одного анализа к другому, а по оси ординат — накопленные частоты). При отсутствии систематического расхождения S между результатами первого C_1 и второго C_2 анализов график должен пройти через точку $\frac{C_1}{C_2} = 1$, лежащую на линии $\sum \% = 50\%$. Смещение накопительной кривой в ту или иную сторону указывает на систематиче-

ческое завышение или занижение одного из анализов. Наклон графика накопления частот определяется величиной случайных ошибок, допущенных как при первом, так и втором анализе. Случайные расхождения Δ между первым и вторым анализом в относительных единицах $\frac{C_1}{C_2}$ характеризуют вероятность 0,68 и могут быть сняты с графика так, как это показано на рис. 1. Иначе говоря, случайные расхождения между результатами первого C_1 и второго C_2 анализов с вероятностью 0,68 не выходят за пределы неравенства

$$\Delta \geqslant \frac{C_1}{C_2} \geqslant \frac{1}{\Delta}.$$

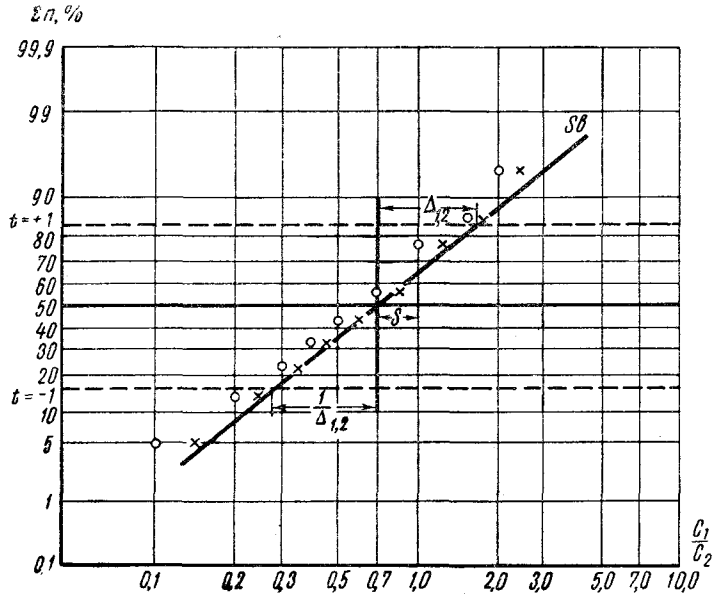


Рис. 1. Оценка точности спектрального анализа по шкале вероятностей.

При равноточности первого и второго анализов стандартная ошибка отдельного определения не будет превышать величины $\sigma = \Delta^{0,7}$, т. е. истинное значение измеряемой величины с вероятностью 0,68 будет лежать в интервале

$$C_{\text{изм}}\sigma \geqslant C_{\text{ист}} \geqslant C_{\text{изм}} \cdot \frac{1}{\sigma}.$$

За допустимую величину стандартной ошибки при равноточных анализах нами принята $\sigma = 2$, что соответствует трехкратному расхождению между повторными анализами для 75% дважды проанализированных проб, если их содержания превышают порог чувствительности в три раза. При оценке точности каждого метода анализа использовалось отношение $\frac{C_1}{C_2}$. При сравнении методов концентрирования за C_2, как правило, принимали результат анализа сухого остатка пробы. Накопительные кривые строили только для тех элементов, содержание которых выше порога чувствительности анализа. Для многих проб такими элементами являются: Sn, Pb, Zn, As, Sb, Cu, Ni, Co, V, Cr, Mo, Ag. Кроме этих элементов во всех пробах определялись также Be, In, Bi, W.

Методы концентрирования сравнивали по основным показателям.

Сравнение методов концентрирования по порогу чувствительности анализа и проценту встречаемости. Как видно из табл. 1, для Sn, Ni, Cu, Mo, V, Co, Cr, Be максимальная чувствительность получена методом выпаривания до сухого остатка, для Zn, As, Ag, Bi, W — методом ВИТР — ЛТИ, для Sb — методом ТПИ.

Таблица 1

Сравнение методов концентрирования по порогу чувствительности анализа и проценту встречаемости

Элемент	Метод выпаривания до сухого остатка (109 проб)		Метод ВИТР—ЛТИ (115 проб)		Метод ТПИ (118 проб)	
	Чувствительность (навеска 10 и 30 *мг*), *мкг/л*	Встречаемость, %	Чувствительность, *мкг/л*	Встречаемость, %	Чувствительность, *мкг/л*	Встречаемость, %
Sn	0,1—0,3	79	0,3	72	0,3	83
Pb	0,3—1,0	93	0,3	100	0,3	100
Zn	3—10	86	3	99	10	77
As	10	23	1	85	10	55
Sb	1—3	33	3	39	1	41,5
Ni	0,05—0,1	96	0,5	75	0,3	63
Cu	0,05	100	0,3	100	0,3	100
Mo	0,1	83,5	0,3	81,5	0,3	78
V	0,1	100	0,5	55	0,5	96,5
Ag	0,01—0,03	55	0,01	60		
Co	0,3	36	0,5	9	1	26
Cr	0,3	93			1	45
Bi	0,3—1	0	0,1	33	0,2	11
In	0,2	0	0,1	18	0,1	12
Be	0,03—0,1	28	0,1	0	0,1	30
W	1—3	6	1	10	3	5

Процент встречаемости не всегда пропорционален порогу чувствительности. Так, процент встречаемости мышьяка в сухих остатках занижен по сравнению с методом ТПИ, хотя чувствительность определения тем и другим методами одинакова. Вероятно, в процессе выпаривания мышьяк частично теряется. Для сурьмы также процент встречаемости в методе выпаривания до сухого остатка меньше, чем в методе ВИТР — ЛТИ.

Резко занижен процент встречаемости ванадия, кобальта и бериллия в методе концентрирования с сульфидом кадмия. Это, по-видимому, связано с различной формой нахождения этих элементов в природных водах и эталонных растворах, а также избирательной сорбцией различных форм сульфидом кадмия (метод ВИТР — ЛТИ) и гидроокисью алюминия (метод ТПИ).

По данным центральной лаборатории Дальневосточного геологического управления метод просыпки в спектральном окончании метода ВИТР — ЛТИ повышает чувствительность определения большинства элементов. Одновременно значительно возрастает и процент встречаемости, кроме цинка и молибдена, процент встречаемости которых больше при анализе методом испарения.

Таким образом, лучшие результаты по чувствительности анализа и проценту встречаемости дает метод ВИТР — ЛТИ, особенно способом просыпки в спектральном окончании метода. Исключение составляют лишь Cu, Mo, V, Co, Cr, Be, по которым чувствительность анализа выше для метода выпаривания до сухого остатка. Метод же ТПИ несколько уступает по чувствительности анализа методу ВИТР — ЛТИ.

Сравнение методов концентрирования по точности (воспроизводимости) анализа. Методы сравнивали по данным внутреннего контроля в целом (общий контроль) и его спектрального окончания. Общий контроль по 160 пробам проведен для метода выпаривания до сухого остатка и по 30 пробам — для метода соосаждения с сульфидом кадмия. Внутренний контроль спектрального окончания проведен для всех трех методов концентрирования по 30 пробам для каждого метода. Полученные построением накопительных кривых по шкале вероятностей величины стандартных и систематических ошибок приведены в табл. 2. По методу выпаривания до сухого остатка величина стандартной ошибки для Sn, Zn, V, Ag допустима, для Mo и Cr несколько выше допустимой, для Pb, Cu, Ni максимальна. Как указано выше, результаты анализа на эти элементы зависят от веса сухого остатка. Поэтому неточность в его определении, особенно для вод с минерализацией до 50 *мг/л*, может дать значительные ошибки в определении концентрации этих элементов. Контроль спектрального окончания метода выпаривания до сухого остатка дал вполне удовлетворительные результаты для всех элементов, кроме никеля. Большую случайную ошибку в определении никеля отчасти можно объяснить возможным попаданием в сухой остаток частичек скальпеля или безопасной бритвы, которые использовались для соскабливания остатка со стенок фарфоровой чашечки.

Таблица 2

Сравнение методов концентрирования по точности (воспроизводимости) анализа (внутренний контроль)

Элемент	Выпаривание до сухого остатка						ВИТР—ЛТИ						ВИТР—ЛТИ *			ТПИ		
	Общий контроль			Спектральное окончание			Общий контроль			Спектральное окончание методом испарения			$\frac{C_1}{C_2}$			Спектральное окончание		
	n	S	σ	n	S	σ	n	S	σ	n	S	σ	n	S	σ	n	S	σ
Sn	57	0,9	2,0	22	0,9	1,5	25	1,2	1,3	20	1,3	1,3	50	1,0	1,8	19	1,0	1,5
Pb	100	1,0	2,6	29	0,8	1,8	32	1,2	1,7	21	1,3	1,4	87	0,9	1,3	19	0,8	1,6
Zn	90	1,2	2,0	—	—	—	30	1,2	1,4	20	1,2	1,5	96	2,2	1,6	—	—	—
As	—	—	—	17	1,0	1,3	23	1,4	1,6	12	1,3	1,5	—	—	—	17	0,9	1,4
Sb	—	—	—	25	1,0	1,3	22	1,2	1,3	17	1,2	1,4	50	1,1	1,7	11	1,1	1,4
Ni	86	1,1	5,0	25	0,8	2,4	20	2,8	3,6	15	2,5	2,5	100	1,6	1,3	15	1,3	1,5
Cu	104	1,25	3,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mo	25	0,7	2,2	29	0,7	2,0	24	1,2	1,3	14	1,3	1,3	—	—	—	16	1,5	2,0
V	140	1,0	1,7	17	1,0	1,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21	1,4	1,4
Ag	54	1,1	1,5	15	0,9	1,3	—	—	—	12	1,0	1,2	80	1,4	1,6	—	—	—
Co	—	—	—	26	0,9	1,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12	1,0	1,5
Cr	125	1,1	2,2	21	0,9	1,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	0,8	1,8

Примечание. n—число проб, используемых при расчете; C_1—испарение; C_2—просыпка

* По данным геохимической партии Дальневосточного геологического управления, проводившей исследования в оловорудном районе Малого Хингана.

Как следует из сравнения общего контроля и контроля спектрального окончания, в самом процессе концентрирования (выпаривания) кроются существенные ошибки, обусловленные, по-видимому, малой минерализацией вод, неточностью взвешивания, потерями при выпаривании и возможностью механических загрязнений.

Анализ данных общего контроля метода концентрирования с сульфидом кадмия (табл. 2) показал, что ошибки определения всех элементов,

кроме никеля, меньше допустимых. Случайные ошибки, возникающие при анализе, связаны главным образом со спектральным окончанием. Случайные же ошибки анализа для никеля значительно выше допустимых и одинаково велики как при общем контроле, так и при контроле спектрального окончания.

Сравнение способа просыпки и испарения при спектральном окончании по методу анализа с сульфидом кадмия показало эффективность использования просыпки на все элементы, кроме цинка и молибдена.

Методы концентрирования ВИТР — ЛТИ и ТПИ более точны, чем метод выпаривания до сухого остатка для вод с минерализацией в широком диапазоне.

Сравнение точности методов концентрирования с сульфидом кадмия и гидроокисью алюминия с методом анализа сухих остатков (внешний контроль). Так как результаты анализов разными методами концентрирования нельзя считать равноточными, вычисление стандартной ошибки отдельного определения σ через стандартное расхождение Δ практически невозможно. Поэтому здесь определены лишь стандартные расхождения $\Delta_{1,2}$ между результатами анализов двумя методами, причем за допустимое стандартное расхождение принято значение $\Delta_{1,2} \leqslant 3$.

Как видно из табл. 3, существенные систематические ошибки методов концентрирования проявляются в относительном занижении результатов анализа сухих остатков по сравнению с методами ВИТР — ЛТИ и ТПИ для большинства элементов. Пересчет результатов анализа сухих остатков на суммарную минерализацию воды, полученную при общем химическом анализе проб, значительно снизил систематическую ошибку и несколько уменьшил случайные ошибки. Следовательно, на величину систематической ошибки существенно влияют неизбежные потери при выпаривании до сухого остатка, которые больше сказываются на мало минерализованных водах. На величине систематической ошибки, несомненно, сказывается также и некоторое несоответствие состава эталонов и анализируемых сухих остатков.

Таблица 3

Сравнение методов концентрирования по точности анализа (внешний контроль)

Элемент	$\frac{C_1}{C_2}$ *			$\frac{C_1}{C_2}$ **		
	n	S	Δ	n	S	Δ
Sn	36	4,1	4,5	51	2,6	3,0
Pb	82	2,0	4,2	76	4,0	7,5
Zn	61	3,0	2,3	51	1,6	4,0
As	19	2,3	1,7	20	2,0	3,7
Sb	22	2,8	2,3	24	1,4	3,3
Ni	62	4,0	5,5	57	7,0	10,1
Cu	76	1,0	15,3	65	1,5	9,0
Mo	71	3,5	5,0	69	1,7	2,8
V	43	2,8	2,5	93	3,0	2,6
Ag	19	0,6	2,5			
Co				20	5,0	3,9
Cr				42	2,1	3,1

* C_1 — методом ВИТР—ЛТИ, C_2 — методом выпаривания до сухого остатка.
** C_1 — методом ТПИ, C_2 — методом выпаривания до сухого остатка.

Стандартные расхождения между результатами анализа для многих элементов (Sn, Pb, Ni, Cu, Mo) оказались значительно больше допустимых, что объясняется в основном низкой точностью (воспроизводимостью)

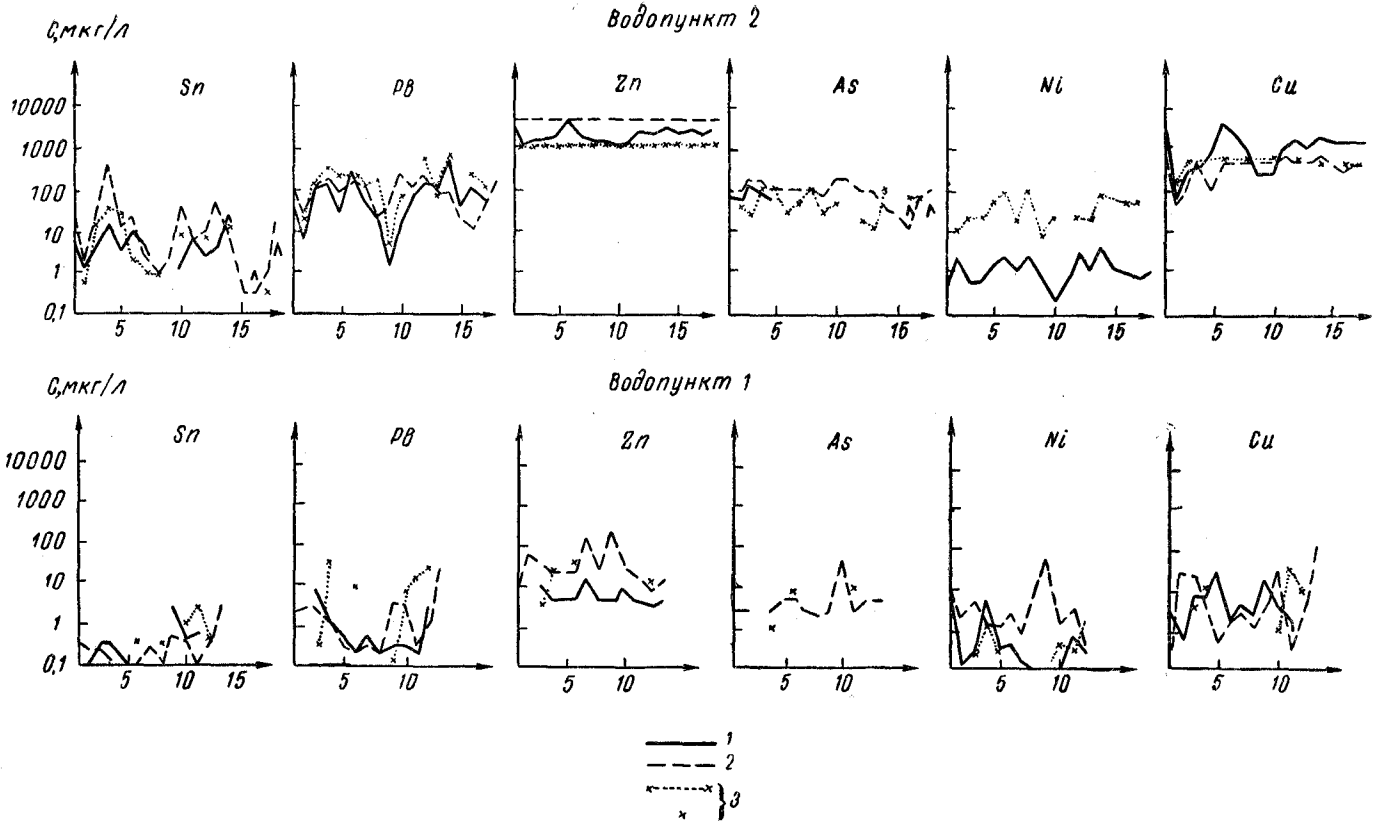


Рис. 2. Содержание элементов по данным методов концентрирования:

1 — выпаривания до сухого остатка; *2* — ВИТР — ЛТИ; *3* — ТПИ.

метода выпаривания до сухого остатка на эти элементы. Значительно большие стандартные расхождения по методу ТПИ (табл. 3) свидетельствуют о том, что воспроизводимость метода ТПИ ниже, чем метода ВИТР — ЛТИ.

Выводы

Для большинства рассмотренных элементов наиболее точен метод ВИТР — ЛТИ. Чувствительность его определения несколько выше метода ТПИ. Он дает вполне надежные результаты при анализе вод с минерализацией от 30 *мг/л* и выше.

На рис. 2 приведены графики содержаний элементов по трем методам концентрирования для двух водопунктов. Водопункт 2 (рудничные воды) характеризуется минерализацией 150—500 *мг/л*, при которой все методы концентрирования дают вполне надежные результаты. В водопункте 1 (поверхностные воды) вес сухих остатков колеблется от 10 до 20 *мг/л*. Наилучшие результаты при этом получены по методу ВИТР — ЛТИ. Только для никеля и меди разброс точек больше, чем при методе выпаривания до сухого остатка.

Основным недостатком методов соосаждения являются: а) непостоянство и неполнота соосаждения ряда микрокомпонентов; б) необходимость введения в анализируемые пробы различных реактивов, из которых многие часто загрязнены следами искомых металлов, а их очистка пока еще затруднена; в) необходимость применения свежеприготовленного раствора Na_2S, так как сульфид натрия, сильно подверженный гидролизу, применяется в обоих методах соосаждения и качество реактива очень сказывается на содержании концентрируемых элементов.

Определению концентраций элементов методом ТПИ мешает появление интенсивного фона, что особенно сказывается на определении цинка, на фон которого ложатся интенсивные линии кальция. Он, по-видимому, осаждается из раствора, вопреки утверждению П. А. Удодова [1962].

Метод выпаривания до сухого остатка для многих элементов характеризуется более высокой чувствительностью, но меньшей точностью, чем методы ВИТР — ЛТИ и ТПИ для вод с сухим остатком менее 30 *мг/л*. С увеличением веса сухого остатка (минерализации) чувствительность определения падает, а точность остается примерно одинаковой.

При региональных гидрохимических поисках метод выпаривания до сухого остатка нередко имеет большое значение, так как позволяет определять почти весь комплекс микроэлементов. Поэтому иногда более целесообразно, несмотря на ряд недостатков, использовать этот метод концентрирования вод. Ошибки в анализе вод с минерализацией до 50 *мг/л* могут быть частично исключены устранением возможных источников заражения проб и сведением до минимума потерь при выпаривании.

Рассмотренные методы позволяют определять большее число элементов. Здесь же выбраны лишь те элементы, определение которых необходимо для решения гидрохимических задач в связи с поисками олово-полиметаллических месторождений в условиях юга Дальнего Востока.

ЛИТЕРАТУРА

Квятковский Е. М. Оценка точности полуколичественного спектрального анализа с помощью графиков в «вероятностном» масштабе. Зап. ЛГИ, т. L, вып. 2, 1966.

Методическое руководство по определению микрокомпонентов в природных водах при поисках рудных месторождений. Госгеолтехиздат, 1961.

Удодов П. А., Онуфриенок И. П., Парилов Ю. С. Опыт гидрогеохимических исследований в Сибири. Методика и результаты работ. Изд-во «Высшая школа», 1962.