Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института, том XXVII, вып. II, 1952 г.

ОБ УСКОРЕННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ КОЛИЧЕСТВЕННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ МЕДИ В КОЛЧЕДАННЫХ РУДАХ

Ассистент *В. В. Хохлов*

Благодаря созданию высококачественной отечественной аппаратуры для исследования минералов и руд методы спектрального анализа приобретают все большее значение как при изучении вещественного состава месторождений, вмещающих пород, зон оруденений и т. д., так и при количественной оценке содержания в них рудных компонентов.

Особую ценность спектральный анализ представляет в полевых условиях, увеличивая оперативность геологоразведочных работ и позволяя произвести предварительную оценку исследуемых объектов.

Экспериментальные исследования, проведенные нами на материале изучения медных колчеданных руд, позволили разработать методику быстрого количественного спектрального определения меди в полевых условиях без применения сложной дополнительной аппаратуры.

Методы количественного спектрального анализа базируются на однозначной зависимости между интенсивностью спектральных линий элементов и концентрацией этих элементов в исследуемом веществе. Эта зависимость устанавливается сравнением спектров проб и эталонов визуально или микрофотометром по измерению почернений спектральных линий.

В металлургии, например, при анализе металлов и сплавов, где основная масса пробы постоянна по составу, интенсивность линий примесей сравнивается с интенсивностью определенно выбранных линий основы (подбор гамологичных пар). В этом случае достигается большая точность количественного определения примесей спектральным анализом (ошибки составляют первые единицы процентов определяемой величины).

Для исследования руд и минералов, где, как правило, пробы обладают большим разнообразием состава, также разработаны методы количественного спектрального определения примесей, например, метод введения внутреннего стандарта, суть которого заключается во введении в каждую исследуемую пробу определенной навески вещества (элемента), не содержащегося в пробе [1].

Выбирается пара линий, одна из которых принадлежит исследуемому элементу, другая — элементу, введенному в качестве стандарта. По разности почернений между этими линиями и по заранее составленному эталонному графику устанавливается искомая концентрация. Существуют и другие методы количественного спектрального анализа, но все они в значительной степени трудоемки и требуют сложной дополнительной аппаратуры [2], [3].

В геологоразведочном деле (в геофизических полевых партиях) с целью поисков ореолов рассеяния редкого компонента применяется производительный количественно-ориентировочный метод спектрального анализа [1]. В этом случае составляются эталоны нужных концентраций исследуемого элемента, выбираются аналитические спектральные линии с таким расчетом, чтобы каждой концентрации по возрастанию соответствовало появление или усиление новой линии. Таким образом, по эталонным смесям составляется таблица появления и усиления линий, разделяющая интервалы концентраций элемента.

По появлению линий исследуемого элемента в сфотографированном спектре пробы устанавливаются интервалы концентрации. Этот метод обладает большой производительностью, не требует сложной дополнительной аппаратуры. Появление линий определяется визуально. Однако этот метод для количественной оценки является в значительной степени приближенным [2].

В 1950 г. кафедрой разведочного дела Ленинградского горного института (группой Н. В. Иванова) был применен спектральный анализ при проведении экспериментального опробования сульфидных руд. Эти работы открыли более широкие возможности спектрального анализа в геологоразведочном деле.

Непосредственно на месторождении выполнялись качественные анализы на ряд элементов по определению вещественного состава руд. Кроме того, были сделаны количественно-ориентировочные анализы на отдельные рудные элементы. Определения велись кварцевым спектрографом ИСП-22 с трехлинзовой системой освещения выпуска 1950 г. Для расшифровки использовался измерительный микроскоп МИР-12.

Дальнейшее изучение вещественного состава руд и вмещающих пород в комплексе с химическими анализами позволило установить характер примесей и основы в рудах и породах. Оказалось, в частности, что основные элементы — железо, кремний, алюминий и магний, составляющие основу проб, — имеют сравнительно равномерное распределение для всей массы исследованных руд. Это обстоятельство, по нашему представлению, может быть благоприятно использовано для решения вопроса количественного определения примесей в пробах методами спектрального анализа без применения сложной вспомогательной аппаратуры.

Применение в геологоразведочном деле быстрых и дешевых методов количественных определений в значительной степени облегчит изучение вещественного состава рудных тел, а в ряде случаев увеличит оперативность разведки. Применение же сложной дополнительной аппаратуры в полевых условиях, наоборот, осложнит производство спектральных анализов и сделает спектральный анализ мало эффективным. Поэтому проведенные нами экспериментальные работы по количественному определению меди базировались на простых и доступных приемах спектрального анализа. Для количественной оценки меди по спектру пробы мы использовали ступенчатый ослабитель в комплексе с методом появления и усиления линий. Наиболее интересующие нас концентрации составляли следующие интервалы: 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 и 1%. Для этих концентраций были составлены эталоны меди. Исходным продуктом эталонов служила колчеданная руда с содержанием меди 2,13%, установленным неоднократным химическим анализом. Путем последовательного разбавления «пустой» породой были получены нужные концентрации.

---

[1] Так называемый экспресс-анализ (чаще на один элемент).

[2] Впервые метод появления и усиления линий был разработан в ГОИ для анализа олова под руководством проф. В. К. Прокофьева.

Экспериментальным подбором силы тока, экспозиции, температуры и времени проявления для одних и тех же пластинок (диапозитивных, чувствительность 30 ХиД), а также выбором спектральных линий меди были установлены следующие условия съемки спектров проб в угольных электродах на спектрографе ИСП-22 с применением ступенчатого ослабителя: генератор ПС-39 с добавочной катушкой, электрическая дуга переменного тока силой 15 *а*, экспозиция съемки спектра, равная одной минуте, угли спектрально чистые диаметром 6 *мм*, с диаметром и глубиной канала 3 *мм*. Аналитические линии меди для установления концентраций: 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 и 1% выбраны в разных областях спектра. Чувствительность выбранных линий также различна. В порядке чувствительности линии меди расположены следующим образом: 2824, 38Å; 2618, 38Å и 3010, 84Å.

При выборе линий учитывалась вероятность совпадения их с линиями других элементов. Так как состав проб ориентировочно известен и относительно однороден, то такой выбор для конкретного случая не труден. В частности, линия меди 2824, 38Å совпадает со слабой линией серебра, присутствие же серебра в исследуемых пробах ограничивается незначительными содержаниями. Следовательно, и появление слабых линий серебра мало вероятно. Также мало вероятно влияние тантала на определение меди по линии 3010, 84А. В случае же совпадения одной из выбранных линий с линиями какого-либо элемента, случайного в пробах, это перекрытие определится по изменению относительной интенсивности между выбранными линиями меди.

В зависимости от концентрации появляется та или иная из выбранных линий меди, а их усиление фиксируется появлением новых площадок ступенчатого ослабителя [1]. Опытами установлено, что при должном соблюдении выбранных условий сжигания и фотографирования проб каждой концентрации соответствует определенная интенсивность линий, наблюдаемая на пластинке в спектре пробы по числу ступеней (площадок) ослабителя.

По спектрам эталонных проб (снятых семь раз на разных пластинках) получена таблица [1] зависимости интенсивности линий от концентрации (табл. 1).

Таблица 1

Концентрация меди,	Линии меди и число ступеней ослабителя			Характеристика относительности
	2824,4	2618,4	3010,8	
0,1	1 слабо	—	—	Появляется линия 2824,4
0,3	4	3 слабо	1 слабо	Появляется линия 3010,8. Разница в интенсивности по 2824,4 на 3 ступени
0,5	5,6 намек	4	3	Разница в интенсивности по линии 3010,8 на 2 ступени
0,7	6	5	4	По всем линиям интенсивность отличается на 1 ступень
1,0	7 слабо	6	5	По всем линиям разница в интенсивности менее 1 ступени

Графическая зависимость табл. 1 представлена на рис. 1. По таблице и графику видно, что зависимость изменения интенсивности линий меди закономерна и в выбранном масштабе графиков выражается прямолинейными параллельными линиями.

[1] Стандартный ослабитель ГОСЗ.

Следовательно, если такая закономерность постоянна, то возможно и обратное решение вопроса — определение процентного содержания меди по спектрам проб, полученным в тех же условиях, что и эталонные пробы. Так, например, появление в спектре 6-й ступени линии 2824,4Å; 5-й ступени — линии 2618,4Å и 4-й ступени — линии 3010,8Å соответствует концентрации меди 0,7%.

Пользуясь при интерпретации табл. 1, мы выполнили 69 количественных определений в пробах сульфидных руд. Эти же пробы дважды проверены на содержание меди химическим анализом. Сравнение результатов спектрального и химического анализов позволило установить соотношение величин определений спектрального анализа по отношению к химическому. Подсчет вероятной ошибки для этих 69 случаев составил величину $\pm 25\%$, причем оказалось, что абсолютное большинство определений спектрального анализа выше химического.

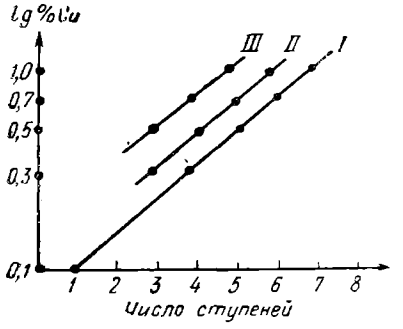


Рис. 1. Зависимость ослабления линий меди от концентрации:

I — для линий меди 2824,38Å; *II*—для линий меди 2618,38Å; *III*—для линий меди 3010,84Å

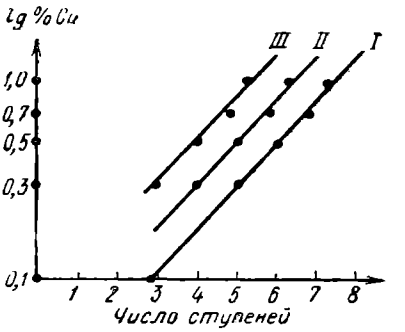


Рис. 2. Градуировочные кривые для линий меди с учетом систематической ошибки:

I — для линий меди 2824,38Å; *II* — для линий меди 2618,38Å; *III*—для линий меди 3010,84Å

Этот факт указывает на постоянную систематическую ошибку метода. Очевидно, эта ошибка выражается в неполном соответствии состава основы эталонов и проб. Повидимому, в этом сказывается влияние той «пустой» породы, которой разбавлены эталонные смеси до нужной концентрации. В частности, в использованной породе-разбавителе (пегматите) содержался значительный процент натрия, который понижал температуру горения дуги и снижал, следовательно, интенсивность линий эталонных спектров. При съемке же спектров проб (равнозначных концентраций с эталонными) интенсивность спектров проб оказалась больше, что и обусловило завышенную оценку результата [1], [2]. Так, например, сравнение с химическим анализом (табл. 2) полученных опре-

Таблица 2

Определено спектральным анализом, %	Определено химическим анализом, %
0,3	0,12; 0,12; 0,24; 0,19; 0,19; 0,22; 0,22; 0,22; 0,18; 0,18
0,4	0,24; 0,19; 0,22; 0,35; 0,25; 0,30; 0,30; 0,18; 0,25
1,0	0,78; 0,63; 0,84; 0,48; 0,84; 0,92

делений по началу графика (нижний предел таблицы) и по концу графика (верхний предел таблицы) дает следующее соотношение полученных результатов.

Как показывают данные табл. 2, чем меньше содержание меди, тем больше относительное отклонение, а меньшему содержанию соответствует большее разбавление «пустой» породой. Это обстоятельство свидетельствует о том, что ход градуировочного графика должен быть более крутым (рис. 2). Выявление наличия систематической ошибки при сопоставлении результатов спектрального и химического анализов дает возможность до некоторой степени произвести учет этой ошибки путем введения корректуры в табл. 1.

По спектральным и химическим определениям в табл. 1 введены поправки. Исправленная таблица может быть использована в качестве рабочей для введения количественного определения меди спектральным анализом в пробах сульфидных руд.

Таблица 3

Содержание меди, %	Линии меди и число ступеней ослабителя			Примечание
	2824,4	2618,4	3010,8	
0,1	3 слабо	2 слабо	1 намек	Намек — едва видимое начертание линии
0,3	5	4	3	
0,5	6	5	4	
0,7	7 слабо	6 слабо	5 слабо	
1,0	7,8 намек	6,7 намек	5,6 намек	

Графическая зависимость изменения интенсивности линий меди от концентрации с учетом систематической ошибки (табл. 3) показана на рис. 2.

Основываясь на выбранных условиях получения спектров и исправленных графиках эталонирования, было выполнено 105 количественных определений меди по колчеданным рудам при условии съемки одного спектра. Для этих же проб выполнен химический анализ на содержание меди. Анализ и подсчет ошибок при составлении того и другого метода определил вероятную погрешность спектрального метода по сравнению с химическим, численно равную $\pm 20\%$.

Подсчет ошибок определения меди производился по выражению

$$\sigma = \pm 0{,}67 \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n-1}},$$

где Δ — разность между известной и найденной концентрацией элемента в пробах;

n — общее число контрольных анализов [2], [4].

Помимо сравнения результатов химического и спектрального анализов, произведен подсчет погрешности, возникающей при фотографировании спектров и интерпретации результатов. Подсчет сделан по материалам двукратных и трехкратных спектральных определений, выполненных на отдельных пластинках и в разное время. В расчет брались отклонения от среднего арифметического определения для одной пробы. Для 203 случаев таких отклонений ошибка составляет $\pm 12\%$. Разница между вероятной ошибкой метода и ошибкой, возникающей при съемке спектров и интерпретации, повидимому, падает в основном на влияние

неоднородности состава проб. Кроме того, учет ошибки химического анализа не производился.

Изложенным выше методом при условии трехкратного фотографирования спектра для каждой пробы получены практические результаты количественного определения меди (табл. 4).

Таблица 4

Определение спектральным анализом				Химический анализ	Ошибки определения	
	2	3	среднее		Δ	
1	1,2	1,2	1,10	0,95	+0,15	+15,7
0,2	0,2	0,3	0,23	0,15	+0,08	+53
0,3	0,3	0,4	0,33	0,27	+0,06	+23
0,3	0,5	0,5	0,43	0,44	−0,01	− 2,4
0,2	0,4	0,4	0,33	0,40	−0,07	−17,5
0,5	0,5	0,4	0,46	0,26	+0,20	+77
0,7	1,0	0,8	0,85	1,05	−0,20	−19
0,8	0,9	0,8	0,85	1,10	−0,25	−23
0,4	0,5	0,4	0,43	0,40	+0,03	+ 7,5
0,4	0,6	0,7	0,60	0,84	−0,24	−28
0,2	0,2	0,3	0,23	0,19	+0,04	+21
0,2	0,2	0,3	0,23	0,22	+0,01	+ 4,6
0,1	0,2	0,2	0,16	0,12	+0,04	+33
0,3	0,4	0,5	0,40	0,47	−0,07	−17
0,3	0,6	0,6	0,50	0,66	−0,16	−24
0,5	0,6	0,7	0,60	0,63	−0,03	− 4,7
0,5	0,4	0,5	0,46	0,41	+0,05	+12
0,3	0,4	0,5	0,40	0,38	+0,02	+ 6,5
0,3	0,2	0,3	0,26	0,22	+0,04	+18
0,2	0,2	0,2	0,20	0,19	+0,01	+ 5,2
0,2	0,2	0,3	0,25	0,22	+0,03	+14
0,1	0,2	0,2	0,16	0,18	−0,02	−11
0,2	0,2	0,2	0,20	0,28	−0,08	−28,5
0,7	0,7	1	0,80	0,84	−0,04	− 5
0,3	0,2	0,2	0,23	0,22	+0,01	+ 4,5
0,5	0,4	0,5	0,46	0,38	+0,08	+21
0,1	0,2	0,2	0,17	0,12	+0,05	+41
0,2	0,2	0,1	0,16	0,16	0,00	0,0
0,2	0,2	0,2	0,20	0,15	+0,05	+33
0,7	0,7	0,7	0,70	0,75	−0,05	− 7
1	1	1	1	0,90	+0,10	+11
0,3	0,3	0,3	0,30	0,25	−0,05	+20
0,5	0,6	0,4	0,50	0,57	−0,07	−14

Вероятная ошибка ± 15,3%.
Средняя арифметическая ошибка | 18,845 |.

ВЫВОДЫ

1. В результате проведенного исследования разработана методика ускоренного спектрального количественного определения меди в колчеданных рудах. Методика основывается на общедоступных приемах спектрального анализа без применения приборов фотометрирования.

Определение концентрации меди устанавливается при помощи ступенчатого ослабителя путем сравнения абсолютной интенсивности спектральных линий меди разной чувствительности в эталонных и анализируемых пробах.

Важным условием применимости методики является наличие сравнительной однородности состава проб.

2. Разработка методики велась посредством экспериментальных определений на составленных смесях при фотографировании их спек-

тров при различных условиях. Попутно с этим сделано большое количество определений меди в естественных образцах колчеданных руд.

Выработанные условия съемки спектров проб и аналитические линии меди (в порядке чувствительности) 2824,38Å, 2618,38Å и 3010,84Å позволяют вести разделение концентраций 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 и 1%.

При интерпретации интенсивности линий создается возможность определения промежуточных концентраций.

3. При условии трехкратного фотографирования спектра для каждой пробы вероятная ошибка (частного определения) в пределах концентрации 0,1—1% составляет $\pm$ 15%. При этом производительность анализов может составить до 8—10 определений в час на один прибор.

4. В геологоразведочном деле эта методика может быть использована для количественного определения меди с целью:

а) поисков и оценки новых рудопроявлений медноколчеданных месторождений вплоть до проведения подсчета запасов;

б) определения границ рудных залежей в тех случаях, когда, кроме сплошных рудных тел, встречаются вкрапленные сульфидные руды с промышленным содержанием меди (особенно, если вкрапленность постепенно переходит в пустые породы);

б) объединения проб перед проведением химических анализов с целью их сокращения. Группировка может быть произведена в пределах заданных содержаний (кондиций).

ЛИТЕРАТУРА

1. Русанов А. К., Спектральный анализ руд и минералов, Госгеолиздат, 1948.
2. Мандельштам С. Л., Введение в спектральный анализ, Гостехиздат, 1946.
3. Шейбе Г., Спектральный химический анализ, ОНТИ, 1938.
4. Райский С. М., О практике и оценке точности аналитических методов, Заводская лаборатория, 1937, № 2.
5. Смирнов В. И., Подсчет запасов минерального сырья, Госгеолиздат, 1950.

Поступило 20.IX. 1951 г.
