

И.И. Неустроева, Ю.А. Волченко

Метрологическое исследование методики «Спектрофотометрический метод определения осмия и рутения в силикатных, сульфидных и оксидных рудах»

Большинство методов определения платиновых металлов трудоемкие и дорогостоящие, поэтому на практике часто отдается предпочтение комбинированным методам,

позволяющим определять не один элемент, а группу элементов в различных по химическому составу материалах. Для раздельного определения платиновых металлов приходится применять несколько избирательных дополняющих друг друга методик на разные группы платиновых металлов [2, 3]. Для этой цели нами используется методика «Спектрофотометрический метод определения осмия и рутения в силикатных, сульфидных и оксидных рудах», в основе которой лежит метод определения ультрамикрочислеств осмия и рутения с реактивом ДМАС [5]. Методика позволяет экономически выгодно и достаточно быстро анализировать из одной навески различные по составу пробы на Os и Ru с нижней границей содержаний 0.013 г/т. Поэтому нами выполнено исследование этой методики для определения ее метрологических характеристик с установлением категории точности по классификации НСАМ. Нами были применены близкие по составу к анализируемым объектам государственные стандартные образцы (ГСО): 1703-79 ХО-1 хвосты обогащения и 1702-79 КН-1 концентрат никелевый. Аттестованные характеристики (г/т) для осмия — массовая доля, погрешность и интервал содержаний: 0.014; 0.015; 0.010—0.049 и 0.06; 0.04; 0.050—0.099 (соответственно); для рутения — 0.029; 0.013; 0.020—0.099 и 0.34; 0.06; 0.20—0.49 (соответственно).

Планирование эксперимента по метрологической аттестации методики проводили в соответствии с ОСТ 41-08-205-81 [7]. Для каждого стандартного образца в разное время и разными исполнителями были выполнены серии определений осмия и рутения (см. таблицу). Статистическая обработка полученных результатов проведена в соответствии с требованиями ГОСТ 8.207-76 сотрудником центра метрологии УрО РАН Загряевой Р.Р.

Экспериментальные данные, полученные для каждого стандартного образца, исследовались на наличие «промахов» [1, 6] и использовались для установления вида распределения. Статистическая обработка данных показала, что на такой объем выборки в трех случаях из четырех приходится по одному «промаху», и подтвердила непротиворечивость остальных результатов нормальному закону распределения. Результаты определения элементов, выявленные как «промахи», далее исключались при расчете метрологических характеристик.

По каждому элементу для каждого интервала определяемых содержаний для каждого ГСО рассчитывались метрологические характеристики [6, 7]: 1) воспроизводимость методики (случайная составляющая погрешности методики выполнения измерений); 2) составляющая неисключенной систематической погрешности результатов анализа. Оценка ее значимости производилась по критерию Стьюдента и «ничтожной погрешности». Поскольку для всех платиновых металлов отсутствуют нормативы допусков на погрешности анализа, для осмия и рутения в определяемых интервалах содержаний допустимое среднее квадратическое отклонение принято равным 30% [7], что соответствует нормативу количественного анализа для III категории точности по классификации НСАМ; 3) суммарная погрешность, характеризующая точность определения элементов в данном интервале содержаний с помощью аттестуемой методики; 4) запас точности методики. Найденные метрологические характеристики методики представлены в таблице.

Из-за отсутствия стандартных образцов с аттестованными содержаниями Ru < 0.34 г/т, но более 0.029 г/т остается частично неперекрытый ГСО интервал содержаний [0.10—0.19] г/т. Для определения категории точности в неперекрытом диапазоне содержаний была проведена оценка однородности дисперсий по критерию Фишера для интервалов [0.20—0.49] г/т. Результаты расчетов показали, что дисперсии однородны, следовательно, можно расширить область действия исследуемой методики (при V категории точности определения рутения) на весь диапазон содержаний от 0.020 до 0.49 г/т.

Следует отметить, что использованные ГСО позволили определить метрологические характеристики методики для нескольких интервалов, но в пределах одного порядка содержаний и, кроме того, очень близко к нижней границе определяемых содержаний, особенно для осмия. Даже в этих условиях для осмия систематическая составляющая погрешности оказалась незначимой по двум критериям, а суммарная погрешность в этом случае, определяемая случайной составляющей, оказалась стабильной во всех исследованных интервалах содержаний и близкой к нормативу точности IV категории количественного анализа.

Метрологические характеристики методики определения Os и Ru
спектрофотометрическим методом
в силикатных, сульфидных и оксидных рудах

Определяемый элемент	Интервал содержания, г/т	Тип ГСО	Аттест. содержание и погрешность, г/т	Содержание, г/т	n	$\bar{\sigma}_{\text{в.р.}}$, отн. %	$\bar{d}_r$, отн. %	$\bar{\sigma}_{\Sigma r}$, отн. %	$\bar{\sigma}_{\text{д.л.}}$, отн. %	Запас точности Z	Категория анализа
Os	0.010-0.049	ХО-1	0.014 ± 0.015	0.013	30	49.1	5.7	49.1	30	0.60	IV
	0.050-0.099	КН-1	0.060 ± 0.040	0.061	21	48.9	1.7	48.9	30	0.60	IV
Ru	0.020-0.099	ХО-1	0.029 ± 0.013	0.045	21	86.7	55.2	131.8	30	0.23	V
	0.20-0.49	КН-1	0.34 ± 0.06	0.215	17	89.3	36.8	111.2	30	0.26	V

$\bar{\sigma}_{\text{в.р.}}$ — относительное среднее квадратическое отклонение, случайная составляющая погрешности анализа;

$\bar{d}_r$ — относительная систематическая составляющая погрешности анализа;

$\bar{\sigma}_{\Sigma r}$ — суммарная погрешность;

$Z = \bar{\sigma}_{\text{д.л.}} / \bar{\sigma}$ — запас точности;

n — число измерений;

$\bar{\sigma}_{\text{д.л.}}$ — допустимое относительное среднее квадратическое отклонение.

Для рутения наблюдается больший по сравнению с осмием разброс экспериментальных данных, даже для содержаний, значительно отличающихся от содержаний нижней границы, который сохраняется для всех исследованных интервалов, и поэтому величина случайной составляющей погрешности и в этом случае также остается стабильной (см. таблицу). Однако в отличие от осмия для рутения оказалась значимой систематическая составляющая погрешности, которая в диапазонах, близких к содержаниям нижней границы, приводит к получению завышенных (относительно аттестованного в стандартных образцах содержания), а для более высоких содержаний — заниженных результатов.

Наличие значимой систематической составляющей погрешности при определении рутения увеличивает суммарную погрешность методики и резко снижает категорию точности анализа до V (полуколичественный).

Определение осмия и рутения проводили из одной аналитической навески, а расхождение величин случайной составляющей погрешности определения для осмия и для рутения при этом значительно. Это позволяет сделать предположение о том, что в использованных стандартных образцах на воспроизводимость результатов анализа оказывают влияние формы нахождения этих элементов в материале стандартных образцов.

Формы нахождения платиновых металлов в рудах, которые использованы для создания стандартных образцов (норильские сульфидные медно-никелевые руды), изучены рядом авторов [8]. Результаты воспроизводимости определений осмия и рутения, полученные при метрологической аттестации, говорят о том, что осмий в материале стандартных образцов находится преимущественно в рассеянной форме, а рутений связан с редкими акцессорными минералами [4].

Переизмельчение анализируемого материала, как рекомендуется в работе [8], не всегда может привести к желаемым результатам, если преобладают плохо растираемые собственно минеральные формы и зерна минералов платиновых металлов имеют размеры более 70 мкм.

Выполненное метрологическое исследование методики «Спектрометрический метод определения осмия и рутения в силикатных, сульфидных и оксидных рудах» показало ее пригодность для геохимических исследований, а также необходимость продолжения этой работы на других ГСО с более высокими содержаниями Os и Ru для решения задач рудноформационного анализа.

Список литературы

1. Бурдин Г.Д., Марков Б.Н. Основы метрологии. М.: Изд-во стандартов, 1985. С. 128—129.
2. Кривенко А.Н., Лапухов А.С., Глотов А.И. и др. Геохимия благородных металлов в медно-никелевых и колчеданно-полиметаллических рудах // Тр. Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР. 1991. № 778. С. 110—132.
3. Курский А.Н., Витоженц Г.Ч., Здорова Э.П. и др. Комплекс методов определения содержаний металлов платиновой группы // Руды и металлы. 1992. С. 129—139.
4. Надежность анализа горных пород. Факты, проблемы, решения / Под ред. В.И. Рехарского. М.: Наука, 1985.
5. Сильниченко В.Г., Долинина Ю.В. Спектрофотометрическое определение ультрамикрочисел рутения и осмия в горных породах // Зав. лаб. 1969. Т. 35, № 10. С.1161.
6. ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения. ГОСТ 8.207-76. М., 1983.
7. Управление качеством аналитической работы. Порядок и содержание работы по аттестации методик количественного анализа минерального сырья. Отраслевой стандарт. ОСТ 41-08-205-81. М.: ВИМС. 1982.
8. Abstracts VII International Platinum Symposium. Russia. 1—4 Aug. M., 1994.