

# МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

## МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДИКИ «ХИМИКО-СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ, РОДИЯ, ИРИДИЯ И ЗОЛОТА В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ, В ОКСИДНЫХ И СУЛЬФИДНЫХ РУДАХ»

И.И. Неустроева, Ю.А. Волченко, О.А. Березикова, Ю.П. Любимцева

Метрологическое исследование методики выполнено в связи с истечением ее аттестованного срока действия и необходимостью переаттестации на новый, а также ее приведением в соответствие с требованиями нормативно-технической документации (НТД), действующей на момент переаттестации. Работа выполнена по программе, разработанной по НТД: ОСТ 41-08-205-81 [Управление..., 1982], ГОСТ Р 8.563-96 [Методики..., 1996], ОСТ 41-08-262-86 [Управление..., 1986], МИ 2334-95 [Смеси аттестованные..., 1995], МУ № 74 [Управление..., 1997].

Для метрологического исследования и аттестации методики были использованы близкие по составу к анализируемым объектам государственные стандартные образцы: ГСО № 928-76 "СО состава руды сульфидной медно-никелевой (Ж-3), ГСО № 929-76 "СО состава руды сульфидной медно-никелевой (ВТ-1), ГСО № 1702-79 "СО состава концентрата никелевого (КН-1), ГСО № 1703-79 "СО состава хвостов обогащения (ХО-1). Для каждого стандартного образца было выполнено в разное время определение содержаний платиновых металлов и золота в 18 – 22 навесках..

Статистическая обработка результатов выполнена по ГОСТ 8.207-76 [Прямые измерения..., 1976] сотрудником центра метрологии УрО РАН Загриевой Р.Р.

Целью метрологического исследования методики выполнения измерений (МВИ) являлось:

определение метрологических характери-

стик с применением дополнительно ранее неиспользованных для этого ГСО; установление закона распределения результатов анализа в выборках, использованных для расчета; определение временной стабильности и правильности аттестуемой МВИ.

Полученные результаты, с учетом опубликованных ранее [Неустроева и др., 2000], представлены в таблице 1.

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

$\bar{\sigma}_{в.}$  – относительное среднее квадратическое отклонение случайной составляющей погрешности характеризующее воспроизводимость МВИ;

$\bar{\sigma}_{\Sigma r}$  – суммарное относительное среднее квадратическое отклонение, характеризующее точность определения элементов в данном интервале содержаний аттестуемой МВИ;

$Z$  – запас точности аттестуемой методики,

рассчитанный по формуле  $Z = \frac{\sigma_{Dr}}{\bar{\sigma}_{\Sigma r}}$  (1),

где  $\sigma_{Dr}$  – допустимое среднее квадратическое отклонение.

Для платины, палладия и золота  $\sigma_{Dr} = 30\%$  в определяемых аттестуемой МВИ интервалах содержания. Для родия, иридия допустимое среднее квадратическое отклонение отсутствует, поэтому за норматив допуска на погреш-

Таблица 1

Результаты определения содержания платиновых металлов в ГСО и метрологические характеристики методики  
(Определение платиновых металлов выполнены в ИГГ УрО РАН)

Элемент	ГСО	Интервал концентраций, г/г	Аттестованное значение массовой доли $\pm$ погреш., %	$\bar{C}$ , г/г	n	$d_r$ , %	Относительное среднее квадратическое отклонение, %			Запас точности $\frac{\sigma_{Dr}}{\sigma_{\Sigma r}}$	Категория анализа (по классификации ИСАМ)
							$\tilde{\sigma}_{Br}$ , %	Фактическое $\tilde{\sigma}_{\Sigma}$ , %	Допустимое $\sigma_{Dr}$ , %		
Pt	ХО-1	0,20-0,49	0,43 $\pm$ 0,09	0,463	16	7,67	24,79	25,95	30,0	1,2	III
	Ж-3	0,50-1,9	1,16 $\pm$ 0,11	0,93	15	19,83	29,07	35,19	30,0	0,9	IV
	ВТ-1	2,0-4,9	2,55 $\pm$ 0,34	2,34	15	8,24	29,04	30,19	30,0	1,0	III
	КН-1	5,0-9,9	9,2 $\pm$ 2,2	7,13	16	22,5	33,37	40,25	30,0	0,8	IV
Pd	ХО-1	0,5-1,9	0,84 $\pm$ 0,17	0,91	17	8,45	21,95	23,52	30,0	1,3	III
	Ж-3	5,0-9,9	5,64 $\pm$ 0,30	6,2	20	9,88	20,62	22,86	30,0	1,3	III
	ВТ-1	5,0-9,9	6,40 $\pm$ 0,45	5,97	14	16,09	27,17	31,57	30,0	1,0	III
	КН-1	20,0-49,0	30 $\pm$ 2,2	22,87	19	4,2	22,65	23,04	30,0	1,3	III
Rh	ХО-1	0,05-0,19	0,096 $\pm$ 0,013	0,089	12	7,29	26,25	27,24	30,0	1,1	III
	ВТ-1	0,20-0,49	0,33 $\pm$ 0,05	0,30	15	8,79	24,65	26,17	30,0	1,2	III
	Ж-3	0,50-1,9	0,66 $\pm$ 0,07	0,59	18	10,61	36,75	38,25	30,0	0,8	IV
	КН-1	0,50-1,9	0,98 $\pm$ 0,09	0,89	15	17,39	47,93	51,00	30,0	0,6	IV
Ir	ВТ-1	0,020-0,049	0,041 $\pm$ 0,005	0,038	12	7,32	29,52	30,41	30,0	1,0	III
	Ж-3	0,050-0,19	0,054 $\pm$ 0,026	0,58	14	7,41	40,16	40,84	30,0	0,7	IV
	КН-1	0,050-0,19	0,11 $\pm$ 0,07	0,088	10	20,0	47,41	51,46	30,0	0,6	IV
Au	ХО-1	0,05-0,19	0,07 $\pm$ 0,01	0,052	10	25,71	30,67	40,02	30,0	0,8	IV
	КН-1	0,50-1,9	0,84 $\pm$ 0,09	0,76	15	9,52	24,92	26,68	30,0	1,1	III

Таблица 2

Устойчивость результатов анализа аттестуемой МВИ.

Элемент	ГСО	Аттестованное значение		$C_1$ , г/г	$C_2$ , г/г	$\tilde{\sigma}_{B1}$	$\tilde{\sigma}_{B2}$	$d =  C_1 - C_2 $	$\bar{C} = (C_1 + C_2) / 2$	$\Pi = d \cdot 100 / \bar{C}$ , %	Категория анализа (по классификации ИСАМ)
		массовой доли, г/г	$\pm$ погрешность, г/г								
Pt	ХО-1	0,43	$\pm 0,09$	0,42	0,46	25,82	24,79	0,04	0,44	1,76	III; III
	КН-1	9,2	$\pm 2,2$	9,13	7,13	18,69	33,37	2,0	8,13	24,6	III; IV
Pd	ХО-1	0,84	$\pm 0,84$	0,89	0,91	20,22	21,25	0,02	0,09	2,22	III; III
	КН-1	30,0	$\pm 2,2$	30,22	28,74	14,66	22,65	1,48	29,48	5,02	III; III
Rh	ХО-1	0,096	$\pm 0,013$	0,132	0,089	26,52	26,25	0,043	0,111	38,74	IV; III
	КН-1	0,98	$\pm 0,09$	1,50	0,82	19,0	47,9	0,68	1,16	58,6	IV; IV

 $C_1$  – содержание определяемого элемента, полученное при аттестации МВИ; $C_2$  – содержание определяемого элемента, полученное при переаттестации МВИ; $\tilde{\sigma}_{B1}$  – относительная средняя квадратическое отклонение случайной составляющей погрешности, полученное при аттестации МВИ $\tilde{\sigma}_{B2}$  – относительная средняя квадратическое отклонение случайной составляющей погрешности, полученное при переаттестации МВИ $\Pi$  – относительное расхождение между результатами анализа, полученными с интервалом в 14 лет.

Сравнение результатов анализов, выполненных в лабораториях: ИГГ УрО РАН (пробы 1-10, C<sub>1</sub>), (пробы 1-5, C<sub>2</sub>) и ЮАР (пробы 6-10, C<sub>2</sub>).

Элемент	Проба №	Содержание, г/т		d	П, %
		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>		
Pt	1	0,185	0,145	0,04	24,2
	2	0,54	0,30	0,24	57,1
	3	1,61	2,14	0,53	28,2
	4	0,12	0,19	0,066	42,6
	5	0,048	0,042	0,006	13,3
	6	0,38	0,13	0,25	98,0
	7	0,02	0,01	0,01	66,7
	8	0,27	0,21	0,06	25,0
	9	0,036	0,015	0,021	80,8
	10	0,033	0,01	0,023	104,5
Pd	1	0,003	< 0,001	не рассчит.	не рассчит.
	2	0,02	0,01	0,01	66,6
	3	0,009	0,007	0,002	25,0
	4	0,034	0,001	0,033	188,6
	5	0,006	< 0,001	не рассчит.	не рассчит.
	6	6,38	6,93	0,55	8,26
	7	0,25	0,07	0,18	112,5
	8	11,68	7,95	3,73	37,0
	9	0,006	< 0,01	не рассчит.	не рассчит.
	10	0,002	< 0,01	не рассчит.	не рассчит.

Примечание.  $d = |C_1 - C_2|$ ,  $P = 2d \times 100 / (C_1 + C_2)$

$P < D$  – результат удовлетворительный;

$P > D$  – результат не удовлетворительный;

$D = 2,77 \sigma_{Dr}$

Во всех проконтролированных пробах содержание Rh по результатам ИГГ УрО РАН < 0,005 г/т : по результатам лаборатории Бондар Клэгт (Канада) < 0,01 г/т (пробы 1-5); в лаборатории Голд Лэб Африка (ЮАР) родий не определялся (пробы 6-10).

ность анализа принято также  $\sigma_{Dr} = 30\%$ . [Управление..., 1997].

Экспериментальные данные, полученные для каждого стандартного образца, использовались для определения закона распределения и выявления «промахов». Исследование показало, что распределение всех результатов для всех СО подчиняются нормальному закону распределения. Для расчета метрологических характеристик МВИ из полученных выборок были исключены результаты измерений, отличающиеся от аттестованного значения в СО на  $3\sigma_{Dr}$ .

Распределение результатов в исправленных выборках описываются нормальным законом.

Оценка значимости неисключенной систематической составляющей погрешности анализа проводилась по критерию Стьюдента и «ничтожной погрешности» [Неустроева и др., 2000]. Для СО «Ж-3» не исключенная систематическая составляющая погрешности оказалась значимой для платины и золота, для «ВТ-1» для палладия и золота, для «КН-1» - платины и иридия, что увеличило суммарную погрешность определений и привело к снижению категории точности анализа до IV для этих элементов в

определяемых интервалах содержаний.

Одним из важнейших свойств МВИ используемых для получения аналитической информации, является стабильность воспроизведения результатов измерений. Это имеет значение не только в течение небольшого промежутка времени (время измерения одной партии проб месяц, год), но и более длительного. Стабильность получения достоверной информации устанавливается на стадии метрологической аттестации МВИ при установлении ее воспроизводимости. Предполагается, что она должна оставаться таковой на весь срок действия аттестуемой МВИ. Определение стабильности МВИ в течение более длительного времени связано с наличием СО, также стабильных в течение того срока, который нас интересует.

Процедура переаттестации действующей МВИ позволило подойти к этому, так как рассматривается период действия методики, а, следовательно, и объем полученной аналитической информации по результатам анализа СО и рядовых проб за достаточно длительный период времени – 20 лет. Такую оценку можно провести сравнением средних значений содержаний определяемых элементов, полученных для СО при первой аттестации МВИ и ее повторной переаттестации через определенный промежуток времени. Эта оценка представлена в таблице 2. Рассматриваемый период 14 лет. Как видно из таблицы, средние значения  $C_1$  и  $C_2$  хорошо согласуются с аттестованным значением для СО и почти не выходят за границы аттестованной погрешности для СО. Относительное среднее квадратическое отклонение, характеризующее воспроизводимость МВИ, оказалось стабильным. Подтвердилась, а для некоторых интервалов содержаний и улучшилась, категория точности анализа. Для «КН-1», где по данным аттестации получилась IV категория точности анализа, запас точности МВИ равен 0,8. Следовательно, можно говорить, что фактор времени не влияет на центры распределения результатов и их средние значения, а значит МВИ стабильна и стабильны использованные СО, не изменившиеся при длительном хранении.

Для рядовых проб о стабильности и правильности МВИ можно судить по результатам сравнения аналитической информации, получаемой при межлабораторном контроле, где используются другие аттестованные методики.

Контроль правильности результатов анализа, получаемых по аттестуемой МВИ, прово-

дился путем сравнения с результатом анализа этих же проб выполненных по аттестованным МВИ в лабораториях:

1. АО «Механобр-Аналит», г. С-Петербург (пробирно-спектральный метод);
2. Голд Лэб Африка (GA), компании Рок Лэбс, ЮАР (ICP с пробирной плавкой);
3. Бондар Клефт АЛС Кемекс, г. Ванкувер, Канада (аналитический метод: индуктивно-связанная плазма – атомно - эмиссионная спектроскопия с использованием пробирной плавки в качестве пробоподготовки).

Часть результатов опубликовано ранее [Неустроева и др., 2000; Ушинская, 1999]. Результаты сравнения с лабораториями ЮАР и Канады приведены в таблице 3. Также были привлечены архивные данные анализа рядовых проб на платиновые металлы (выполненные по аттестуемой методике в ИГГ УрО РАН и в аналитических лабораториях НИИ «Уралмеханобр», ПГО «Уралгеология» в г.Полевском). Эти данные подтверждают удовлетворительную сходимость результатов анализа с результатами определений по МВИ (см. таблицу 3).

Проведенные метрологические исследования МВИ «Химико-спектральный метод определения платины, палладия, родия, иридия и золота в силикатных горных породах и минералах, в оксидных и сульфидных рудах» установили:

- 1) метрологические характеристики:

III категория точности анализа по классификации НСАМ для платины в интервалах концентрации [0,05 – 0,49], [2,0 – 4,9] г/т; IV категория точности – в интервалах концентраций [0,50 – 1,9], [5,0 – 9,9] г/т; III категория точности анализа для палладия в интервале концентраций [0,5 – 49,0] г/т; III категория точности анализа для родия в интервале концентраций [0,05 – 0,49] г/т, IV категория точности для интервала [0,5 – 1,9] г/т; III категория точности анализа для иридия в интервале концентраций [0,020 – 0,049] г/т, IV категория точности для интервала [0,05 – 0,19] г/т; III категория точности анализа для золота в интервале концентраций [0,50 – 1,9] г/т, IV категория точности для интервала [0,5 – 1,9] г/т.

- 2) стабильность во времени метрологических характеристик аттестуемой МВИ;

- 3) удовлетворительную сходимость результатов анализа, полученных по этой методике, с определениями по другим методикам.

Данная методика может быть использо-

вана для геохимических исследований при определении платиноносности горных пород.

*Список литературы*

*ГОСТ 8.207 – 76. ГСИ.* Прямые измерения с многократными измерениями. Методы обработки результатов измерений. Основные положения.

*Методики выполнения измерений.* Методический материал в помощь метрологам. ГОСТ Р 8.563 – 96. ГСИ. Методики выполнения измерений.

*Неустроева И.И., Волченко Ю.А., Березикова О.А. и др.* К метрологической аттестации методик определения платиновых металлов // Ежегодник 1999 ИГТ. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. С.231-235.

*Смеси аттестованные.* Порядок разработки, аттестации и применения. Рекомендация ГСИ. МИ 2334 – 95. Екатеринбург: УНИИМ, 1995.

*Управление качеством аналитической работы.* Порядок и содержание работы по аттестации методик количественного анализа минерального сырья. ОСТ 41 – 08 – 205 – 81. М.: ВИМС, 1982. 79 с.

*Управление качеством аналитической работы.* Внутрिलाбораторный контроль качества правильности результатов рядовых количественных анализов твердых негорючих полезных ископаемых и продуктов их переработки. ОСТ 41 – 08 – 262 – 86. М.: ВИМС, 1986.

*Управление качеством аналитической работы.* Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик по точности результатов. МУ №74. М.: НСАМ, 1997

*Ушинская Л.А., Швырков Ю.Г., Копылова Т.Н. и др.* Определение платины, палладия, родия, иридия и золота в природных хромитах и продуктах их переработки // Обогащение руд. 1999. №5. С. 15-17.