

# **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ, АТОМНОЙ ЭМИССИИ В ПЛАМЕНИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ДЛЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

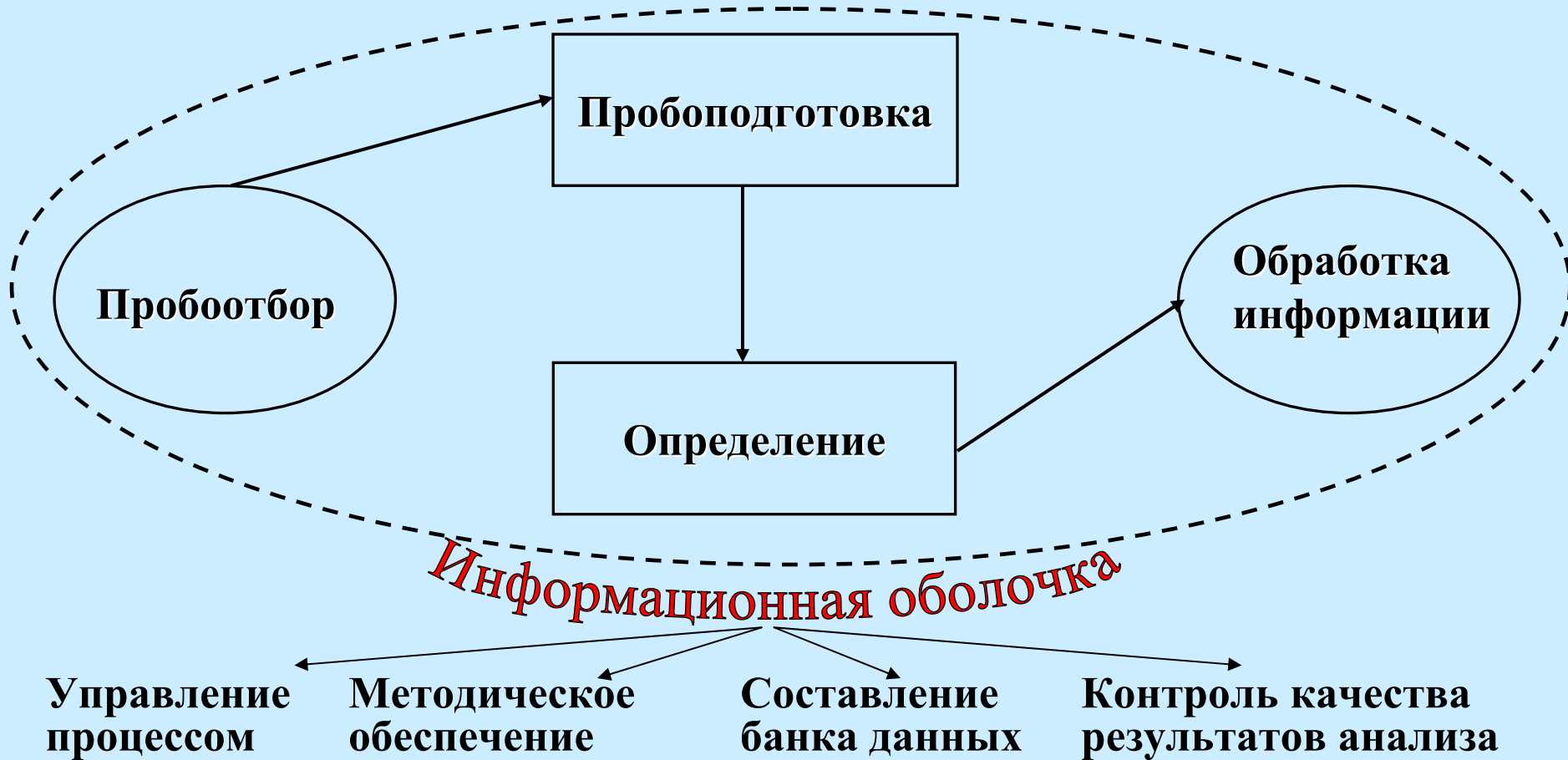
**Пройдакова О.А., Меньшиков В.И.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии  
им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Иркутск*

**Геологические и экогеологические работы базируются на аналитических данных, качество которых обуславливает уровень достоверности информации по всему комплексу работ. Основные требования для получения оптимального результата в кратчайший срок с минимальными затратами предполагают решение ряда вопросов, касающихся химической пробоподготовки и инструментального окончания элементного анализа. Требуют решения проблемы определения текущих задач самоорганизации, составления алгоритмов достижения стратегической цели, разработки структуры аналитического комплекса, сравнения вариантов и выбор оптимального, сбор всей существующей информации по конкретной проблеме.**

**Применение на практике оптимальных аналитических схем позволяет повысить достоверность результатов, расширить диапазоны определяемых концентраций, уменьшить экономические затраты без потерь экспрессности, составить банк методик.**

# Схема аналитического цикла



**Цель работы** состояла в составлении оптимальных схем анализа различных природных объектов с использованием методов атомной и молекулярной спектроскопии.

# Методы анализа и приборное обеспечение

## Измерение концентраций

**Спектрофотометрия** – СФ-56 (ЛОМО-Спектр)

**Атомно-эмиссионная пламенная фотометрия** –  
пламенный фотометр на основе спектрометра ДФС-12;  
многоканальный спектрометр "Колибри-2" (ВМК-Оптоэлектроника)

**Атомная абсорбция** – атомно-абсорбционные спектрометры модели  
403, 503, AAnalyst 200, 800 (Perkin-Elmer)

### атомизаторы:

пламена – ацетилен-воздух, ацетилен-закись азота;

графитовая печь (HGA-72 и HGA-74);

"печь-пламя" (установка лабораторного изготовления)

**Атомно-эмиссионный анализ с дуговым разрядом** –  
спектральный комплекс с анализатором МАЭС по способу испарения  
из канала графитового электрода порошковых проб (ВМК-  
Оптоэлектроника).

## Пробоподготовка

**Автоклавный комплекс** АНКОН АТ-2 (Россия)

**Микроволновая печь** (MULTIWAVE Anton Paar, Швейцария)

**Ультразвуковая установка** (УЗДН-А, Украина)

## Объекты анализа

- горные породы от кислого до ультраосновного состава;
- мономинеральные горные породы (магнетиты, кварциты, карбонатиты и др.);
- почвы, рыхлые и донные отложения;
- золы углей;
- биологические образцы животного и растительного происхождения.

### Определяемые элементы

**Al, Ag, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Hg, F, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Si, Sr, Ti, Te, V и Zn**

"Породообразующие элементы" (ПОЭ): **Al, Si, Ti**

"Щелочные элементы" (ЩЭ): **Cs, K, Li, Na, Rb**

«Щелочноземельные элементы» (ЩЗЭ): **Ba, Ca, Mg, Sr**

«Элементы группы железа» (ЭГЖ): **Co, Cr, Fe, Mn, Ni, V**

«Цветные металлы» (ЦМ): **Cd, Cu, Pb, Zn**

# Различные варианты способов пробоподготовки

Вариант	Состав реакционной смеси, мл				Способ разложения
	HCl	HNO <sub>3</sub>	HF	HClO <sub>4</sub>	
1	3	1	5	-	автоклав
2	1	3	5	-	
3	-	3	5	-	
4	-	5	10	-	открытое
5	-	3	10	3	
6	3	1	10	-	
7	1	3	10	-	
8	3	1	5	-	Multiwave
9	1	3	5	-	
10	3	1	-	-	УЗ-разложение
11	1	3	-	-	

# Оптимальные варианты пробоподготовки для кислых и средних горных пород

Тип объекта	Определяемые элементы	Способ разложения образца					
		Открытое				Автоклавное	
		HF+ HNO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub> + HF	(HNO <sub>3</sub> + 3HCl)+ HF	(3HNO <sub>3</sub> + HCl)+ HF	(3HNO <sub>3</sub> + HCl) +HF	HF+ HNO <sub>3</sub>
		4	5	6	7	2	3
Кислые породы	ЩЭ	++	+++	-	+	-	+
	ЩЗЭ	-	+++	+++	-	-	++
	ЭГЖ	-	-	-	+++	+++	++
	ЦМ	+++	+++	+	+	-	-
	Общая	++	+++	-	+	-	+
Средние породы	ЩЭ	-	+	+	+++	-	+
	ЩЗЭ	+	+++	-	+++	-	+
	ЭГЖ	+++	+++	-	+++	+	-
	ЦМ	++	++	-	++	-	++
	Общая	+	++	-	+++	-	+

# **Алгоритм оптимизации условий ААА**

- отнесение исследуемой пробы к типу объекта из списка блока "Объекты анализа" и составление партии однотипных проб;
- исходя из кларков данного геохимического типа оценка возможных уровней содержаний элементов в пробах;
- исходя из возможных уровней содержаний выбор способа атомизации для каждого (или группы) определяемого элемента в анализируемой пробе;
- составление набора СО для градуировки и контроля правильности результатов;
- выбор условий атомизации: при равновесном способе – тип пламени и высота просвечиваемой зоны; при электротермическом способе – объем пробы, вводимый в графитовую печь, и временно-температурная программа атомизации;
- оценка необходимости применения коррекции фона и выбор химического модификатора;
- разбавление анализируемого раствора или экстракционное концентрирование аналита в зависимости от его содержания в растворе;
- измерение аналитического сигнала аналита;
- построение градуировочной зависимости;
- расчет концентрации аналита в анализируемой пробе;
- оценка качества полученных результатов анализа и соответствия нормативам КХА;
- заключение о правильности выбора условий анализа применительно к партии геохимических проб данного типа.



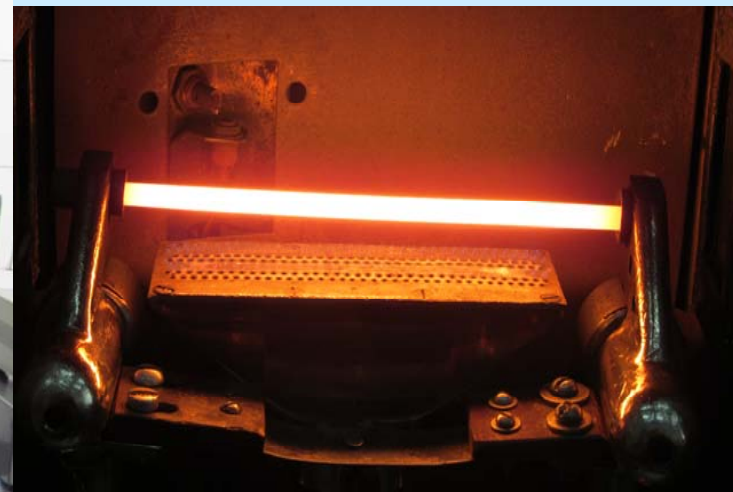
**Для оптимизации условий определения 30 элементов в геохимических объектах методами атомной спектрометрии требовалось решить следующие задачи:**

- Уменьшить влияние состава пробы;**
- Расширить диапазон определяемых содержаний;**
- Улучшить точность результатов анализа;**
- Сократить продолжительность анализа.**

**Для решения поставленных задач в соответствии с предложенным алгоритмом были использованы следующие приемы:**

- Отнесение исследуемой пробы к типу объекта;**
- Выбор коллекции градуировочных образцов, условий атомизации и способа регистрации аналитического сигнала;**
- Выбор буферных растворов и химических модификаторов основы анализируемой пробы;**
- Использование различных аналитических линий и аналитических навесок;**
- Разведение или концентрирование пробы;**
- Применение органических добавок;**
- Использование прямого анализа порошковых проб;**
- Обновление парка аналитического оборудования.**

# Атомизатор "печь-пламя"



Нагрев порошковой пробы приводит к ее плавлению, и из расплава летучие элементы поступают в пламя. Сочетание испарительной ячейки и пламени позволяет отдельно оптимизировать процессы селективного испарения и атомизации относительно летучих элементов из труднолетучей матрицы.



Испарительная ячейка длиной 144 мм изготовлена из графитового электрода диаметром 6 мм. Размер канавки для помещения пробы –  $110 \times 3,0 \times 3,0$  мм<sup>3</sup>.

# Оптимизированные условия проведения ПЛААА

(БР – буферный раствор, ИПС – изо-пропиловый спирт, ГР – градуировочные растворы, СО – стандартные образцы состава)

	Ca	Mg	Fe	Mn	Co	Ni	Cr	V	Cu	Zn	Sr	Al	Ti	Ba
<b>Горные породы кислого состава, почвы и донные отложения</b>														
БР	+	+	-	+	-	-	-	+	-	-	+	+	-	-/+
СО	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ГР	-	-	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-
ИПС	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	+	-
<b>Горные породы среднего и основного состава</b>														
БР	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-/+
СО	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ГР	-	-	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-
ИПС	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Горные породы ультраосновного состава</b>														
БР	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-/+
СО	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ГР	-	-	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-
ИПС	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-
<b>Карбонатные горные породы</b>														
БР	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-/+
СО	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ГР	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ИПС	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	+	-

# Оптимизированные условия проведения ЭТААА (Аск – аскорбиновая кислота)

Аналит	Химический модификатор	Предел обнаружения, г/г	Диапазон определяемых концентраций г/г	ОСКО	III стадия, атомизации	
					Т°С	t, сек
<b>Электротермический атомизатор HGA-72</b>						
Co	-	0,16	0,5-20	0,18-0,05	2600	7
Cr	-	0,34	0,7-20	0,25-0,05	2600	7
Ni	-	0,25	0,5-30	0,15-0,05	2600	7
Cu	Аск*	0,05	0,1-10	0,05-0,01	2600	5
Pb	Pd	0,05	0,1-20	0,10-0,25	2200	5
<b>Атомизатор "печь-пламя"</b>						
Ag	-	0,005	0,01-7,0	(0,36-0,49)С	2000	-
Bi	-	0,05	0,1-35	0,29С	1800	-
Cd	-	0,02	0,03-5,0	(0,30-0,40)С	1700	-
Sb	-	0,2	0,5-40	0,30С	1800	-
Te	-	0,2	0,5-40	0,25С	1800	-

# Алгоритм схемы анализа партии однотипных проб

- отнесение исследуемой пробы к типу объекта из списка блока "Объекты анализа";
- исходя из кларков данного геохимического типа оценка возможных уровней содержаний элементов в пробах;
- составление набора СО для градуировки и контроля правильности полученных результатов;
- составление процедур блока "Пробоподготовка": исходя из списка определяемых элементов, выбирается один или несколько оптимальных способов разложения;
- составление блока "Измерения": исходя из вероятных содержаний аналитов, выбираются один или несколько оптимальных методов, способов и условий измерения аналитического сигнала;
- оценка качества полученных результатов анализа;
- заключение о правильности выбора рациональной схемы анализа применительно к партии геохимических проб данного типа.

# Схемы анализа различных типов проб

Элемент	Метод анализа	Способ атомизации	Буферный раствор/ химический модификатор	Горные породы кислого состава				Горные породы среднего состава				Биологические пробы		
				сплавление	$\text{HNO}_3 + \text{HF}$	$(3\text{HNO}_3 + \text{HCl}) + \text{HF}$	$\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{HF}$	$\text{HNO}_3 + \text{HF}$	сплавление	$(3\text{HNO}_3 + \text{HCl}) + \text{HF}$	$\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{HF}$	$\text{HNO}_3 + \text{HF}$	$3\text{HNO}_3 + \text{HCl}$	$\text{HNO}_3$
					Отк	Отк	Отк	Авт		Отк	Отк	Авт	Авт	
Al	ААС	ЗАА	ИПС	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	ААС	ЗАА	La	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
Al	ААС	ЗАА	Не используется	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-
Al	СФ	Отсутствует		+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
Co	ААС	АВ		-	-	+	+	+	-	+	+	+	-	-
Co	ААС	ЭТА	-	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+
Cr	ААС	АВ	ИПС	-	-	+	+	+	-	+	+	+	-	-
Cr	ААС	АВ	Не используется	-	-	+	+	+	-	+	+	+	-	-
Cr	ААС	ЭТА		-	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+
Li	ПФ	ПБВ	К, Na	-	+	-	+	-	-	+	-	+	+	+
Hg	ААС	МХП	Не используется	Разложение смесью $\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$ (царская водка)										
P	СФ	Отсутствует		+	+	-	+	-	+	-	-	-	+	+
Ag	ААС	ПП		Прямое определение из порошковых проб									+	+
Cd	ААС	ПП		Прямое определение из порошковых проб									+	+

\* - экстракционное концентрирование

# Схема анализа мономинеральных горных пород

Элемент	Способ атомизации	Буферный раствор/ химический модификатор	Карбонаты			Магнетиты		Кварц
			Сплавление	$\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{HF}$	$\text{HNO}_3 + \text{HF}$	Сплавление	$(\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}) + \text{HF}$	$\text{HNO}_3 + \text{HF}$
				Открытое			Открытое	Автоклав
Al	ЗАА	La	-	-	-	+	+	+
Al	ЗАА	Не используется	-	+	+	-	-	-
Ca	АВ	La	-	-	-	+	+	+
Ca	АВ	Не используется	+	+	+	-	-	-
Co	ЭТААС	АК	-	+	+	-	+	+
Fe	АВ	Не используется	+	+	+	+	+	+
K	ПФ	Не используется	-	+	+	-	+	+
Mg	АВ	La	-	-	-	+	+	+
Mg	АВ	Не используется	+	+	+	-	-	-
Mn	АВ	La	-	-	-	+	+	+
Mn	АВ	Не используется	+	+	+	-	-	-
Ti	СФ	Не используется	+	+	+	+	+	+
Ti	ЗАА	Не используется	+	+	+	-	-	-
Ti	ЗАА	La	-	-	-	+	+	+
V	ЗАА	La	-	-	-	-	+	-
V	ЗАА	Не используется	-	+	+	-	-	-
ХАЭА (22 элемента)			-	-	-	-	-	+

**Молекулярная спектрофотометрия** – Si, Ti, P;

**Атомно-эмиссионная пламенная фотометрия** – K, Na,  
Li, Rb, Cs;

**Атомная абсорбция** – Ag, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn,

**пламенная атомизация** – Al, Ba, Ca, Mg, Sr, V,

**предварительная генерация гидридов** – As,

**метод "холодного пара"** – Hg,

**прямое определение** – Ag, Bi, Cd, Sb, Te;

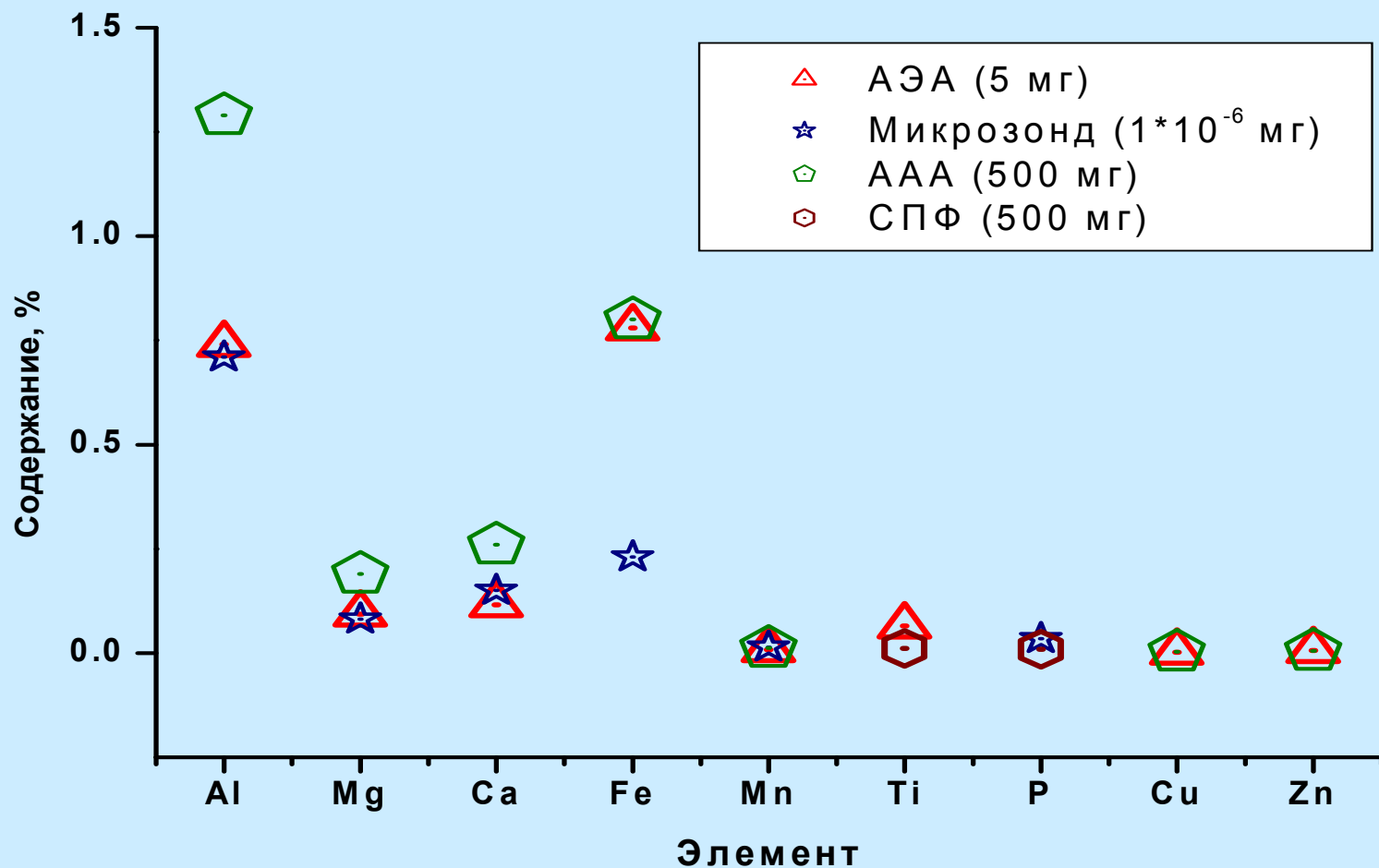
**Потенциометрия** – F;

**Атомно-эмиссионный анализ с дуговым разрядом** –

определение 22 примесей в кварце и диоксиде кремния после предварительного концентрирования примесей на графитовом порошке.



# Сравнение результатов определения микропримесей в створках ископаемых диатомовых водорослей



# **Выводы**

**Предложены алгоритмы выбора оптимального варианта пробоподготовки и измерения и построения схемы анализа.**

**Создан банк рациональных схем анализа для определения 30 элементов разнотипных геохимических объектов для оборудования, имеющегося в химико-аналитической лаборатории ИГХ СО РАН.**

**Построение рациональных схем анализа в виде отдельных блоков отработанных методических приемов обеспечивает:**

- ✓ **повышение достоверности результатов;**
- ✓ **расширение диапазонов определяемых концентраций;**
- ✓ **уменьшение экономических затрат.**

Спасибо за внимание