

ТРАДИЦИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ГЕОАНАЛИЗА В ИГХ СО РАН

Васильева И.Е.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: vasira@igc.irk.ru

Специфические трудности анализа геологических проб, так называемого геоанализа – одного из разделов аналитической химии, связаны: (1) с широчайшим разнообразием исследуемых типов природных образцов, находящихся в разных физических состояниях; (2) с необходимостью, желательного одновременного, определения элементов в диапазонах от кларковых до рудных содержаний; (3) при условии экспрессного получения достоверного и экономически приемлемого по стоимости результата. В настоящее время к объектам геоанализа также отнесены все техногенные среды (отходы переработки руд, шламы, шлаки, сточные воды и т.д.), присутствие которых значительно меняет природный ландшафт и условия жизни общества. Методы атомной спектromетрии – атомно-эмиссионный (АЭА), атомно-абсорбционный (ААА), рентгенофлуоресцентный (РФА), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой – наиболее часто используются в геоанализе. Благодаря экономически выгодному соотношению цена–объём и качеству информации, атомно-эмиссионная спектromетрия традиционно является наиболее распространённым методом анализа в сфере природопользования.

Традиции. По словам Л.В. Таусона одной из существенных причин, почему в Иркутске, а не в Новосибирске, в 1957 году был организован Геохимический институт, стало наличие в городе сильной школы аналитиков – физиков и химиков, без которых геохимические исследования были бы невозможны [Шмакин, 2008]. В это же время в богатом природными минерально-сырьевыми ресурсами Восточно-Сибирском регионе иркутские геологи начали осваивать и применять геохимические методы поисков, которые на обширных, покрытых лесами и болотами территориях могли бы оказаться результативными.

Более 40 лет организатором и «генератором идей» иркутской школы аналитиков-спектроскопистов был профессор Я.Д. Райхбаум. Основные направления исследований были посвящены применению атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии в геоанализе и способам улучшения качества аналитических результатов. Под его руководством проводилось изучение: процессов массообмена и переноса паров в электрических разрядах; их влияния на интенсивность спектральных линий, форму и свойства аналитического сигнала, поведения градуировочных графиков; способов учёта влияния минерального и гранулометрического составов для повышения надёжности аналитических данных [Лончих и др., 1969; Эмиссионный ..., 1976; Райхбаум, 1980]. Деление аналитического сигнала во времени было использовано при разработке теоретических основ и аппаратурного воплощения сцинтилляционного атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа, что позволило существенно снизить пределы обнаружения прямого определения олова, вольфрама, а затем золота и платиноидов. Это резко увеличило производительность получения аналитических данных на этапе поисковых геологоразведочных работ на благородные металлы. Я.Д. Райхбаум, понимая важность обеспечения достоверности аналитических данных, поддержал работы по созданию первых в СССР природных многокомпонентных стандартных образцов состава горных пород и руд как средств для градуирования методик и контроля правильности результатов. Характерной чертой научной деятельности Я.Д. Райхбаума, его соратников и учеников являлось обязательное применение результатов теоретических исследований на практике, в разрабатываемых методиках АЭА геологических проб и продуктов их технологического обогащения. Эрудиция в различных отраслях знания (математика, физика, моделирование, математическая статистика, метрология и др.), глубокое понимание метода и дар научного предвидения позволили Я.Д. Райхбауму предсказать, что развитие атомно-эмиссионного анализа (АЭА) будет связано не только с развитием спектрального оборудования, но,

главное, с интеллектуальной его компонентой – применением при обработке спектров теории информации и кибернетики [Райхбаум, 1980]. Сегодня мы являемся очевидцами того, что предсказание полностью сбылось.

Современное состояние и применение АЭА в ИГХ СО РАН. Благодаря автоматизации и компьютеризации, АЭА, по-прежнему, является одним из наиболее универсальных, экспрессных и недорогих методов анализа проб в любом физическом состоянии, так как обеспечивает пределы обнаружения большинства типоморфных элементов на уровне и ниже кларковых содержаний и высокую геохимическую информативность данных, как о валовом содержании, так и о формах присутствия элемента в пробе. В АЭА для атомизации вещества и возбуждения атомов используют пламя, дуговой и искровой разряды (ДР и ИР), индуктивно связанную плазму (ИСП) или лазер (Л). Разнообразие вариантов атомизации позволяет широко использовать прямые методики анализа различных по составу и свойствам проб. Для прямых методик отсутствуют погрешности процедур перевода проб из одного физического состояния в другое, при этом пределы обнаружения элементов удовлетворяют требованиям большинства практических задач. Аналитические возможности прямых методик АЭА постоянно расширяются за счёт создания оригинальных технических устройств и разработки программного обеспечения с использованием хемометрических приёмов обработки аналитических сигналов, что обеспечивает экспрессное получение надёжных и информативных результатов по минимальной стоимости [Васильева, Шабанова, 2012]. Особенности состава и свойств объектов геоанализа влияют на формирование парка оборудования для АЭА в ИГХ СО РАН, разработку и аттестацию конкретных аналитических методик.

АЭА с дуговым разрядом. В лаборатории оптического спектрального анализа и стандартных образцов для неохарактеризованных проб горных пород, руд, осадков, почв и минералов выполняется полуколичественный АЭА (50-60 элементов) при испарении проб из канала электрода и визуальной интерпретации зарегистрированных на фотопластинку спектров. Три спектральных комплекса для ДР АЭА по способам испарения из канала графитового электрода и вдувания-просыпки порошковых проб модернизированы за счёт использования высокостабильных электродуговых генераторов «Шаровая молния» и «Везувий» и установки на дифракционные спектрографы анализаторов МАЭС для фотоэлектрической записи и обработки спектров (оборудование ООО «ВМК-Оптоэлектроника») [Сайт ООО «ВМК-Оптоэлектроника»]. На новую приборную базу переведены методики количественного атомно-эмиссионного определения микроэлементов в горных породах, почвах, рыхлых и донных отложениях, использующие для минимизации матричных и спектральных помех модификаторы и внутренние стандарты: Ag, B, Ge, Cu, Mo, Pb, Sn, Zn и Tl; Ni, Co, V, Cr, Sc, Ba, Sr, Be и Ga; W; La, Ce, Nd, Yb, Eu, Gd и Y; F. Разработаны прямые методики количественного определения 12-22 элементов-примесей в диатомовых водорослях, кристаллическом кремнии различных сортов, природных и обогащённых кварцитах; 25 примесей в трихлорсилане и тетрахлориде кремния; макросодержаний Cu и Pd в углеродистых сорбентах; до 35 элементов в пробах с содержанием органического вещества до 70-90 мас.% (донные отложения, сапропели); до 15-20 элементов в Ta-Nb-редкометалльных рудах; Au, Ag, As, Sb, Bi, Cd, Pd и Pt в рудах и выделенном из них нерастворимом углеродистом веществе.

Для учёта спектральных помех и матричных влияний в методиках прямого АЭА на основе разработанной информационной модели компьютерной интерпретации дуговых атомно-эмиссионных спектров был создан и зарегистрирован интегрированный программный продукт «Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров» – ИПП АРДЭС [Интегрированный ..., 2006]. Принципиальной особенностью программы АРДЭС является использование методов многомерного статистического анализа данных для учёта спектральных и неспектральных помех при обработке спектров. Разработанная методика количественного химического анализа (КХА) геологических проб методом АЭА по

способу вдувания-просыпки аттестована и зарегистрирована в Госреестре РФ [ФР.1.31.2008.05150]. Применение ИПП АРДЭС при компьютерной обработке спектров разнообразных по составу градуировочных образцов и проб обеспечило повышение точности результатов по сравнению с одномерными градуировками коммерческой программы АТОМ. Результаты соответствуют III-IV категориям Классификации методов лабораторного анализа по точности [ОСТ 41-08-212-04, МПР]. Пределы определения улучшены в 2-10 раз для 12 из 22 определяемых элементов. Методика КХА использована для получения новых данных по геохимии пород и руд золоторудных месторождений «Погромное» (Восточное Забайкалье), «Озёрное» (Республика Бурятия), при изучении осадконакопления оз. Котокель и др.

Сцинтилляционный АЭА. Аналитические работы при определении драгоценных металлов в природных объектах (рыхлые отложения, горные породы, в том числе чёрные сланцы, руды, технологические продукты их переработки) весьма специфичны и имеют высокую стоимость. При поисках благороднометалльных руд незаменимыми оказываются прямые методики сцинтилляционного ДР-АЭА с пределами обнаружения благородных металлов на уровне их кларков [Шабанова и др., 2012]. Выполнена оценка аналитических возможностей новых аппаратно-программных средств для сцинтилляционного ДР-АЭА, созданных по заказу ИГХ СО РАН. Разработаны методики определения валовых содержаний и распределения частиц Au и Ag, Pt и Pd по крупности. Результаты сопоставимы с данными пробирного анализа, атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии.

Проведённая модернизация спектрального оборудования обеспечила улучшение метрологических характеристик результатов ДР-АЭА и повышение производительности аналитических работ. Получение аналитических данных в электронном виде облегчило создание баз данных, геологических и геохимических построений.

АЭА с индуктивно связанной плазмой. Изучение последствий влияния деятельности человека на природу предполагает определение в сопряжённых природных средах загрязняющих веществ, поступающих в почву и воду с атмосферными выбросами, из отстойников и хвостохранилищ предприятий. Дуговой разряд позволяет анализировать пробы почв без их предварительного переведения в раствор, а для анализа жидкостей (поверхностных, глубинных, сточных вод, технологических растворов и вытяжек из твёрдых проб) оптимальным оказывается ИСП-АЭА. Поэтому в решении геоэкологических задач и контроле за состоянием окружающей среды используется комплексование нескольких аналитических методик АЭА. Для определения вклада «подвижных» форм элементов в почвах разработана методика определения токсичных и биофильных элементов в аммонийно-ацетатных вытяжках с использованием оптического ИСП-спектрометра (iCAP 6300 Duo, Thermo Fisher Scientific, США) в сочетании с приставкой IsoMist для введения органических жидкостей в плазму. В работе [Шабанова и др., 2011] предложена схема определения As и Pb в сопряжённых средах «вода-почва-растение» и показано эффективное сочетание многоэлементного экспрессного ДР- и ИСП-АЭА со стандартной и гидридной системами ввода проб в плазму.

Обеспечение аналитических исследований средствами для градуирования методик и контроля правильности результатов в сфере природопользования, включая геологоразведочные работы, промышленное и сельскохозяйственное производство, экологический мониторинг, – проблема, которой ИГХ СО РАН занимается более 40 лет. Для улучшения точности результатов и повышения достоверности геохимической информации создано более 38 государственных стандартных образцов состава природных и техногенных сред [Каталог ..., 2012] и 10 стандартных образцов предприятия. Коллекция включает уникальный кластер веществ озера Байкал (горные породы, осадки, водная и наземная растительность, мышечная ткань байкальского окуня). Планируется дальнейшее расширение коллекции.

Перспективы развития АЭА для геоанализа. Сформулированы направления дальнейшего развития компьютерных способов обработки сцинтилляционных спектров на

основе теоретического развития и экспериментального уточнения модели сцинтилляционного АЭА. Комплексование методик прямого *сцинтилляционного ДР-АЭА* и *методик ИСП-АЭА* с предварительным концентрированием и определением в групповых экстрактах золота, серебра и элементов платиновой группы облегчит детальное изучение процессов рудообразования благороднометалльных месторождений. Несмотря на существующие проблемы, в перспективе развитие получит *АЭА с плазмой, индуцированной лазером* (ЛАЭА), обеспечив снижение затрат при анализе, как традиционных для геоанализа образцов, так и проб с высоким содержанием органического вещества (растения, почвы и др.). Сегодня такие методики чаще используются в анализе космического, а не земного вещества. Тем не менее, в будущем компактные автоматизированные полевые и лабораторные спектрометры, требующие минимального количества расходных материалов для пробоподготовки и анализа объектов разнообразного состава в любом физическом состоянии, займут достойное место, в том числе и в инструментарии аналитиков ИГХ СО РАН. Использование АЭА в современных реализациях спектрометров крайне затруднено из-за отсутствия компьютерной обработки данных, обеспечивающей требуемые погрешности результатов анализа. Поэтому, в первую очередь, совершенствование АЭА связано с *новыми способами обработки спектральной информации*. Трансформация накопленных за 1.5 века опыта и знаний в атомной спектроскопии, математике и кибернетике в информационные модели управления, включающие элементы искусственного интеллекта и адекватно описывающие процессы в плазме, и последующая реализация таких моделей в коммерческих программных продуктах способны принципиально изменить положение в АЭА.

Таким образом, аналитические возможности атомно-эмиссионной спектрометрии в решении геолого-геохимических задач не исчерпаны и по сей день. Современная научная и практическая деятельность сотрудников лаборатории оптического спектрального анализа и стандартных образцов ИГХ СО РАН направлена на развитие теории, совершенствование методического, метрологического и программного обеспечения при автоматизации и компьютеризации атомно-эмиссионного анализа, повышение качества и производительности аналитических работ.

Литература

Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78 № 1(2). С. 14-24.

Интегрированный программный продукт «Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров» (ИПП АРДЭС) / Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Павлов С.М. / Реестр программ для ЭВМ Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и торговым знакам РФ (Св-во № 2006610490 от 01.02.2006 г.)

Каталог стандартных образцов ИГХ СО РАН [Электронный ресурс]: <http://www.igc.irk.ru/Innovation/roster.html>.

Лончих С.В., Недлер В.В., Райхбаум Я.Д., Хохлов В.В. Спектральный анализ при поиске рудных месторождений. Л.: Недра, 1969. 296 с.

Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа. М.: Наука, 1980. 158 с.

Сайт ООО «ВМК-Оптоэлектроника» [Электронный ресурс]: <http://www.vmk.ru/produce.html> (дата обращения: 05.05.2012).

Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Пройдакова О.А., Васильева И.Е. Определение мышьяка в сопряженных средах «вода–почва–растение» атомно-эмиссионным методом / Геология Западного Забайкалья. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского ГУ, 2011. С. 134-137.

Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Бусько А.Е. Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78 № 1(2). С. 24-33.

Шмакин Б.М. Дороги московского сибиряка. Иркутск. 2008. 200 с.

Эмиссионный спектральный анализ в геохимии / Под ред. Я.Д. Райхбаума. Новосибирск: Наука, 1976. 280 с.