

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-1-II-48-57>

МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ ГОРНЫХ ПОРОД, ПОЧВ И ЗОЛЫ РАСТЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДУГОВОГО АРГОНОВОГО ДВУХСТРУЙНОГО ПЛАЗМОТРОНА И МНОГОКАНАЛЬНОГО АНАЛИЗАТОРА ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ

© Алла Саввична Черевко*, Анна Александровна Морозова

Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 8/2;
*e-mail: ascherevko@ya.ru

*Статья поступила 9 октября 2021 г. Поступила после доработки 10 ноября 2021 г.
Принята к публикации 24 ноября 2021 г.*

Предложена методика одновременного определения 23 микро- (Ba, Be, Cu, Co, Cr, Ga, La, Mo, B, Ni, Pb, Sc, Sn, Sr, V, Y, Yb, Zn, Zr, Fe, Mn, P, Ti) и 6 макроэлементов (Mg, Al, Si, Na, K, Ca) в почвах, горных породах и золе растений методом атомно-эмиссионной спектрометрии с использованием для возбуждения спектров дугового аргонового двухструйного плазмotronа. Анализируемые пробы вводили в струю плазменного потока путем вдувания аэровзвеси мелкодисперсного порошка под давлением газа (аргона). Для регистрации спектров использовали многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС). В качестве образцов сравнения служили государственные стандартные образцы почв, горных пород и золы растений различного состава и генезиса. Найдены оптимальные условия возбуждения, регистрации спектров и обработки полезного сигнала, минимизирующие случайные и систематические погрешности определений. Оценка метрологических характеристик методики, проведенная с применением природных стандартных образцов, показала отсутствие значимой систематической погрешности. Относительное стандартное отклонение методики колеблется в интервале 0,07 – 0,15, а расчетное значение критерия Стьюдента для всех элементов меньше табличного.

Ключевые слова: двухструйный плазмotron; плазменная струя; многоканальный анализатор эмиссионных спектров; полезный аналитический сигнал; матричные помехи; критерий Стьюдента; погрешность анализа.

MULTIELEMENT ATOMIC EMISSION ANALYSIS OF ROCKS, SOILS, AND ASH OF PLANTS USING ARGON ARC TWO-JET PLASMOTRON AND MULTICHANNEL ANALYZER OF EMISSION SPECTRA (MAES)

© Alla S. Cherevko*, Anna A. Morozova

Institute of Soil Science and Agrochemistry SB RAS, 8/2, prospr. Akademika Lavrentieva, Novosibirsk, 630090, Russia;
*e-mail: ascherevko@ya.ru

Received October 9, 2021. Revised November 10, 2021. Accepted November 24, 2021.

A method of quantitative simultaneous determination of 23 trace elements (Ba, Be, Cu, Co, Cr, Ga, La, Mo, B, Ni, Pb, Sc, Sn, Sr, V, Y, Yb, Zn, Zr, Fe, Mn, P, Ti) and 6 macronutrients (Mg, Al, Si, Na, K, Ca) in soils, rocks and ash of plant material using atomic emission spectrometry is described. A two-jet argon arc plasmatron is used as the source of spectra excitation. The samples to be analyzed are introduced into the plasma flow jet by injection of an air suspension of a finely dispersed powder under gas (argon) pressure. A multichannel analyzer of emission spectra (MAES) is used for spectra recording. State standard samples of soils, rocks, and plant ash of various compositions and genesis are used as reference samples. The optimal conditions for excitation, registration of spectra and processing of the useful signal were determined to minimize the random and systematic errors of element determinations. Evaluation of the metrological characteristics, carried out using natural standard samples, revealed no significant systematic error. The relative standard deviation of the method ranges from 0.07 to 0.15, and the calculated value of the Student's criterion for all the elements considered was shown to be less than the tabular value.

Keywords: two-jet plasmatron; plasma jet; multichannel analyzer of emission spectra; useful analytical signal; matrix interferences; Student's *t*-test; analysis error.

Введение

В настоящее время для анализа разнообразных объектов окружающей среды, биологических образцов и высокочистых веществ наряду с другими многоэлементными методами анализа используют метод атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) с дуговым аргоновым двухструйным плазмотроном (ДДП) [1 – 6]. Метод АЭС с ДДП относительно прост, характеризуется низкими пределами обнаружения, слабыми матричными помехами, высокой стабильностью плазменной струи и широким диапазоном линейности градуировочных графиков. Благодаря высокой мощности источника света (10 – 12 кВт) он позволяет непосредственно анализировать твердую пробу в виде мелкодисперсного порошка.

Ранее нами подробно описаны методики атомно-эмиссионного спектрографического определения микропримесей в горных породах [1], почвах [2] и золе растений [3] с применением ДДП в качестве источника возбуждения спектров. В связи с модернизацией спектроаналитического оборудования валидирована и в 2018 г. аттестована методика атомно-эмиссионного определения 23 элементов (Ba, Be, Cu, Co, Cr, Ga, La, Mo, B, Ni, Pb, Sc, Sn, Sr, V, Y, Yb, Zn, Zr, Fe, Mn, P, Ti) в почвах и почвообразующих (осадочных) породах¹.

Отличительной особенностью данной методики (по сравнению с описанными в цитируемых работах) являются: 1) фотоэлектрическая регистрация спектров; 2) применение постоянных градуировочных зависимостей, построенных с использованием природных стандартных образцов состава почв и почвообразующих пород; 3) автоматическая подача анализируемого материала в плазменную струю.

Цель настоящей работы заключалась в следующем: во-первых, ориентируясь на аттестованную методику (назовем ее базовой) и не изменяя условий регистрации и возбуждения спектров, дополнить ряд одновременно определяемых 23 микроэлементов макрокомпонентами (Mg, Al, Si, Na, K, Ca), а во-вторых, расширить круг анализируемых природных объектов, включив в него горные породы и материалы растительного происхождения.

¹ Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 301/1018-01.00115-2013 Методика количественного спектрального анализа для определения массовых долей 23 микроэлементов в твёрдых порошкообразных пробах почв и почвообразующих (осадочных) пород методом атомно-эмиссионной спектрометрии. Дата выдачи 31 июля 2018 г. Аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563–2009 и ОСТ 41-08-205-04.

Экспериментальная часть

Оборудование. Плазмотрон состоит из катодной и анодной плазменных горелок, расположенных друг относительно друга под углом 120°. Рабочий газ — аргон. Плазменные струи, истекающие из сопел горелок, сливаются в единый плазменный поток под углом 60°. Мелкодисперсный анализируемый порошок «взмучивают» высокочастотным разрядом и автоматически вводят в виде твердой аэровзвеси под давлением газа (аргона) между струями в основной поток плазмы, генерируемой ДДП. Источник питания плазмотрона — стандартный выпрямитель с напряжением холостого хода 300 В. Более подробно конструкция плазмотрона и распылителя порошка рассмотрена в работе [1].

Для регистрации спектров использовали спектрометр PGS-2, оснащенный многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) в комплекте с программным обеспечением (ПО) «Атом» [7 – 9]. Изображение спектра, получаемое на выходе спектрометра, формируется на фоточувствительной поверхности многокристальной сборки линеек твердотельных детекторов излучения. Полученные сигналы с помощью 16-разрядного АЦП преобразуются в цифровые значения, которые передаются в компьютер и подвергаются дальнейшей обработке ПО «Атом». Многофункциональный пакет «Атом» обеспечивает управление всеми стадиями анализа: выполнение измерений, построение градуировочной зависимости, статистическая обработка аналитического сигнала, вычисление концентрации.

Широкий динамический диапазон анализатора МАЭС (65 000) позволяет работать со спектральными линиями разной интенсивности и проводить анализ одновременно по нескольким линиям одного элемента. Из этого очевидна возможность одновременного определения микропримесей и макроэлементов анализируемой пробы при одних и тех же условиях возбуждения и регистрации спектров. Используемый аналитический комплекс по аналогии с базовой методикой назовем ДДП-PGS-МАЭС.

Методика исследований. Для исследований использовали коллекцию государственных стандартных образцов (ГСО) горных пород, почв и растений (табл. 1). Комплекс подобранных ГСО включает различные по составу и генезису экземпляры, охватывающие широкий диапазон концентраций микро- и макроэлементов. С использованием данных ГСО планировали построить постоянные градуировочные зависимости, подвергаемые лишь периодической корректировке.

К сожалению, в нашем распоряжении было только пять стандартных образцов (СО) биоты — СБМТ-02, СБМП-02, ЛБ-1, ЭК-1, Тр-1, что явно недостаточно для построения градуировочной за-

висимости и достоверного определения элементного состава материалов растительного происхождения разных типов. Поэтому важно было определить степень согласованности градуировочных

Таблица 1. Характеристика используемых ГСО состава пород, континентальных рыхлых отложений, почв и растительных материалов [10]

Table 1. Characteristics of SSS of the composition of rocks, continental loose sediments, soils and plant materials [10]

Номер СО	Номер по реестру	Индекс	Тип СО
Почвы			
1	2498–83	СДПС-1	Дерново-подзолистая супесчаная почва
2	2499–83	СДПС-2	Дерново-подзолистая супесчаная почва
3	2500–83	СДПС-3	Дерново-подзолистая супесчаная почва
4	2507–83	СЧТ-1	Почва чернозема типичного
5	2508–83	СЧТ-2	Почва чернозема типичного
6	2509–83	СЧТ-3	Почва чернозема типичного
7	2504–83	ССК-1	Почва серозема карбонатного
8	2505–83	ССК-2	Почва серозема карбонатного
9	2506–83	ССК-3	Почва серозема карбонатного
10	2501–83	СКР-1	Красноземная почва
11	2502–83	СКР-2	Красноземная почва
12	2503–83	СКР-3	Красноземная почва
13	901–76	СП-1	Курский чернозем
14	902–76	СП-2	Московская дерново-подзолистая почва
15	903–76	СП-3	Прикаспийская светло-каштановая почва
Осадочные породы			
16	3483–86	СГХМ-1	Карбонатно-силикатные отложения
17	3484–86	СГХМ-2	Алюмосиликатные рыхлые отложения
18	3485–86	СГХМ-3	Карбонатно-силикатные отложения
19	3486–86	СГХМ-4	Алюмосиликатные рыхлые отложения
Горные породы			
20	520–84П	СГ-1А	Гранит альбитизированный
21	521–84П	СГД-1А	Габбро эсекситовое
22	3333–85	СГ-3	Гранит щелочной
23	8671–2005	СТ-2	Трапп
24	8670–2005	СГД-2	Габбро эсекситовое
25	6104–91	ССВ-1	Святоносит
26	2272–82	СБР-1	Руда бора
27	2299–80	GM	Гранит
28	2300–80	ВМ	Базальт
29	2301–80	ТВ	Сланец глинистый
Растения			
30	3170–85	СБМТ-02	Злаковая травосмесь
31	3171–85	СБМП-02	Зерно пшеницы
32	8923–2007	ЛБ-1*	Лист березы
33	8921–2007	ЭК-1*	Элодея канадская
34	8922–2007	Тр-1*	Травосмесь

* Каталог стандартных образцов. Сайт ИГХ СО РАН. <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3412-standardnye-obraztsy-sostava?Itemid=746>

зависимостей для золы СО биоты и СО горных пород и почв.

Условия регистрации и возбуждения спектров аналогичны приведенным в базовой методике (табл. 2), однако набор образцов сравнения (ОС) более широкий. Сохраняются также выбранные аналитические линии микроэлементов (табл. 3) и «настройки анализа» для их использования. Это относится к выбору спектральной линии элемента сравнения, параметров поиска и вычисления пиков аналитических линий и линии сравнения, способам построения градуировочных графиков, учета фона, сопутствующих спектральных помех, вычисления интенсивности линии (концентрации) элемента, а также статистической обработке полученных результатов и др.

В табл. 3 жирным шрифтом выделены длины волн основных аналитических линий, другие линии использовали, если содержание компонента оказалось выше верхней границы определяемых содержаний, или для уточнения содержания компонента в сомнительных случаях. Диапазон определяемых содержаний элементов установлен, исходя из их аттестованных содержаний в используемых ГСО.

«Настройку анализа» проводили, изучая градуировочные графики, построенные ПО «Атом» для различных аналитических линий, критерием выбора которых были: отсутствие спектральных помех, высокая чувствительность определения микроэлементов, а также отсутствие насыщения сигнала для линий макроэлементов, однако линия должна обеспечить верхнюю границу определяемых содержаний, сопоставимую с содержанием элемента в исследуемых объектах.

При выборе «настроек анализа» проверяли отсутствие значимого разброса точек градуировочных кривых.

Обсуждение результатов

Матричные помехи. Известно, что плазменная струя ДДП находится в частичном локальном термодинамическом равновесии (чЛТР) [11, 12]. Нарушение ЛТР приводит к аномальному соотношению ион-атомной эмиссии (по сравнению с равновесной системой) и создает принципиальную основу для благоприятных аналитических свойств ДДП (в частности, ослабление матричных помех). Минимизировать помехи можно путем выбора условий возбуждения и регистрации спектров (расход рабочего газа, используемая аналитическая зона плазменной струи, дли-

Таблица 2. Аппаратура и условия возбуждения и регистрации спектров

Table 2. Equipment and conditions for excitation and registration of spectra

Спектрометр PGS-2

Ширина щели спектрометра, мм

Освещение щели спектрометра

Сила тока, А

Расход плазмообразующего газа (аргона), л/мин

Расход газа (аргона), транспортирующего пробу в плазму, л/мин

Область плазмы

Состав рабочей буферной смеси

Аналитическая навеска

Регистрация спектра

Координаты градуировочного графика

Элемент сравнения, длина волны, нм

Дисперсность (размер частиц) анализируемого материала, мм

Угол между плазменными струями/горелками, град.

Расстояние между плазменными горелками, см

Время экспонирования, с

Образцы сравнения (ОС)

Решетка 900 штр/мм, обратная линейная дисперсия 0,74 нм/мм, спектральное разрешение 0,02 нм, рабочий спектральный диапазон 200 – 350 нм

0,015

Однолинзовое, конденсор $F = 150$ мм, высота отверстия промежуточной диафрагмы 3,2 мм

80

3,0

1,5

Зона основного потока плазмы, расположенная на расстоянии 10 – 15 мм от «точки» слияния струй*

Графитовый порошок, содержащий 0,01 % Pd в виде $PdCl_2$

20 мг пробы + 40 мг буферной смеси

Фотоэлектрическая, анализатор МАЭС

$\lg I_n/I_{\text{эл.ср}} - \lg C$

Pd I 342,124

≤0,03

60/120

1

30

СО почв, горных пород, золы растений

* За «точку» слияния струй принят участок области слияния струй с максимальным фоном.

на волны аналитической линии, сила тока, масса навески пробы, учет дрейфа сигнала и др.), а также корректной математической обработки спектрограмм. ПО «Атом» предлагает различные варианты исключения спектральных помех и фона от сопутствующих матричных компонентов. Грамотное использование указанных приемов способно практически полностью исключить погрешности, связанные с изменением эффективности распыления и переноса в плазму анализируемого порошкового материала, имеющего различную структуру и физические свойства. При разработке методики мы использовали методические рекомендации, предложенные в работе [13].

Существует другой тип матричных помех: они возникают в самом плазменном источнике,

когда изменение концентрации матричных элементов в широком диапазоне влияет на процессы возбуждения и, следовательно, на выходной сигнал. Это так называемые плазмосвязанные матричные помехи. Они влияют на механизм возбуждения спектров и такие важнейшие параметры плазмы, как температура и электронная плотность. При рутинном анализе природных объектов различного химического состава такие помехи невозможно контролировать. Для их ослабления немаловажную роль играют «буферирование» пробы (например ее разбавление спектрально чистым графитовым порошком) и «внутренняя стандартизация» (использование элемента сравнения и переход к измерению относительной интенсивности двух спектральных линий). Для минимизации плазмосвязанных матричных помех важен близкий матричный состав образцов сравнения и анализируемых проб.

Благоприятные аналитические возможности ДДП в совокупности с оперативным управлением всем аналитическим процессом с помощью МАЭС позволили подобрать условия регистрации спектров и обработки полезного сигнала, при которых стало возможным использование природных СО в качестве образцов сравнения.

На рис. 1 показаны примеры согласованности градуировочных зависимостей для определения B, Co, Cr, Mn, V, Ti, Ca, Na, построенных с использованием различных по основному составу и генезису ГСО. Индекс ГСО растений на градуировочных зависимостях выделен в рамку. Каждая точка на графиках соответствует усредненному значению относительной интенсивности для трех определений (спектрограмм). Некоторый имеющийся разброс точек не превышает значения абсолютной погрешности аттестации используемых ГСО. Значения интенсивности для всех определяемых элементов (в том числе и не приведенных), полученные при анализе образцов почв и горных пород, хорошо укладываются на единый график. Для 26 определяемых компонентов (из 29 рассматриваемых) также имеет место хорошая согласованность градуировочных зависимостей, построенных с использованием СО почв, пород и биоты (СБМТ-02, СБМП-02, ЛБ-1, ЭК-1, Тр-1). Исключением являются Ba, Sr и Al, градуировочные зависимости для которых, построенные с использованием разных ОС, приведены на рис. 2: а — ОС почв и пород; б — ОС растений. Аномальный характер зависимостей для этих элементов требует уточнения: пять экземпляров биоты для этого недостаточно. Важно также наличие других видов СО материала растительного происхождения. Однако для анализа золы растений приведенных видов достаточно использовать соответствующую градуировочную зависимость (см. рис. 2, б).

Таблица 3. Элементы, аналитические линии, диапазон определяемых содержаний

Table 3. Elements, analytical lines, and ranges of determined contents

Элемент	Длина волны, нм	Диапазон определяемых содержаний, мг/кг
Ba	233,526 , 234,861	20 – 1500
Be	313,107 , 313,042	0,5 – 30
Cu	327,395 , 223,008, 282,437	10 – 300
Co	345,351	1 – 200
Cr	284,324 , 284,984, 286,511	10 – 250
Ga	294,363	5 – 50
La	324,513, 333,749	5 – 300
Mo	287,151	1,5 – 40
B	249,677	10 – 90000
Ni	305,081, 349,295	6 – 400
Pb	283,305	8 – 1500
Sc	335,372	0,5 – 50
Sn	317,504	10 – 400
Sr	346,446	8 – 5500
V	310,229 , 311,837	5 – 3000
Y	321,669 , 332,788	5 – 60
Yb	228,937	0,3 – 7
Zn	334,502 , 330,258	10 – 2000
Zr	313,868 , 327,305 , 343,053	15 – 700
Fe	282,328	2500 – 100000
Mn	258,430, 293,305	20 – 15000
P	255,492 , 214,91	60 – 200000
Ti	284,194 , 295,615	50 – 9500
Mg	277,66, 278,29	300 – 80000
Al	237,21 , 265,25	1000 – 110000
Si	243,88 , 244,34	15000 – 5000000
Na	330,24	300 – 40000
K	344,64	15000 – 30000
Ca	300,68 , 292,37	1500 – 250000

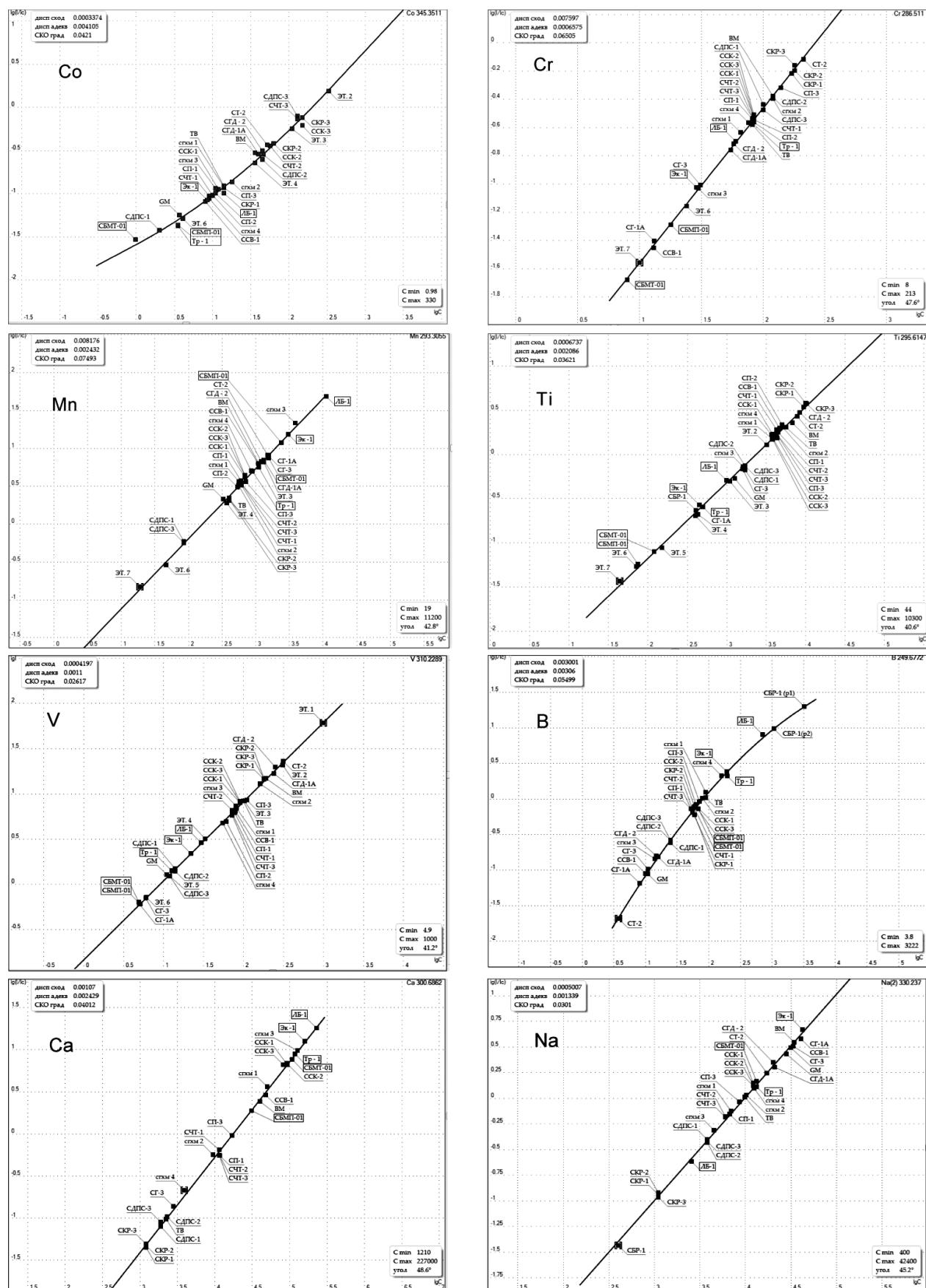


Рис. 1. Градуировочные зависимости для определения Co, Cr, Mn, Ti, V, B, Ca, Na, построенные с использованием стандартных образцов почв, горных пород, растений

Fig. 1. Calibration curves for the determination of Co, Cr, Mn, Ti, V, B, Ca, and Na plotted using reference materials of soils, rocks, plants

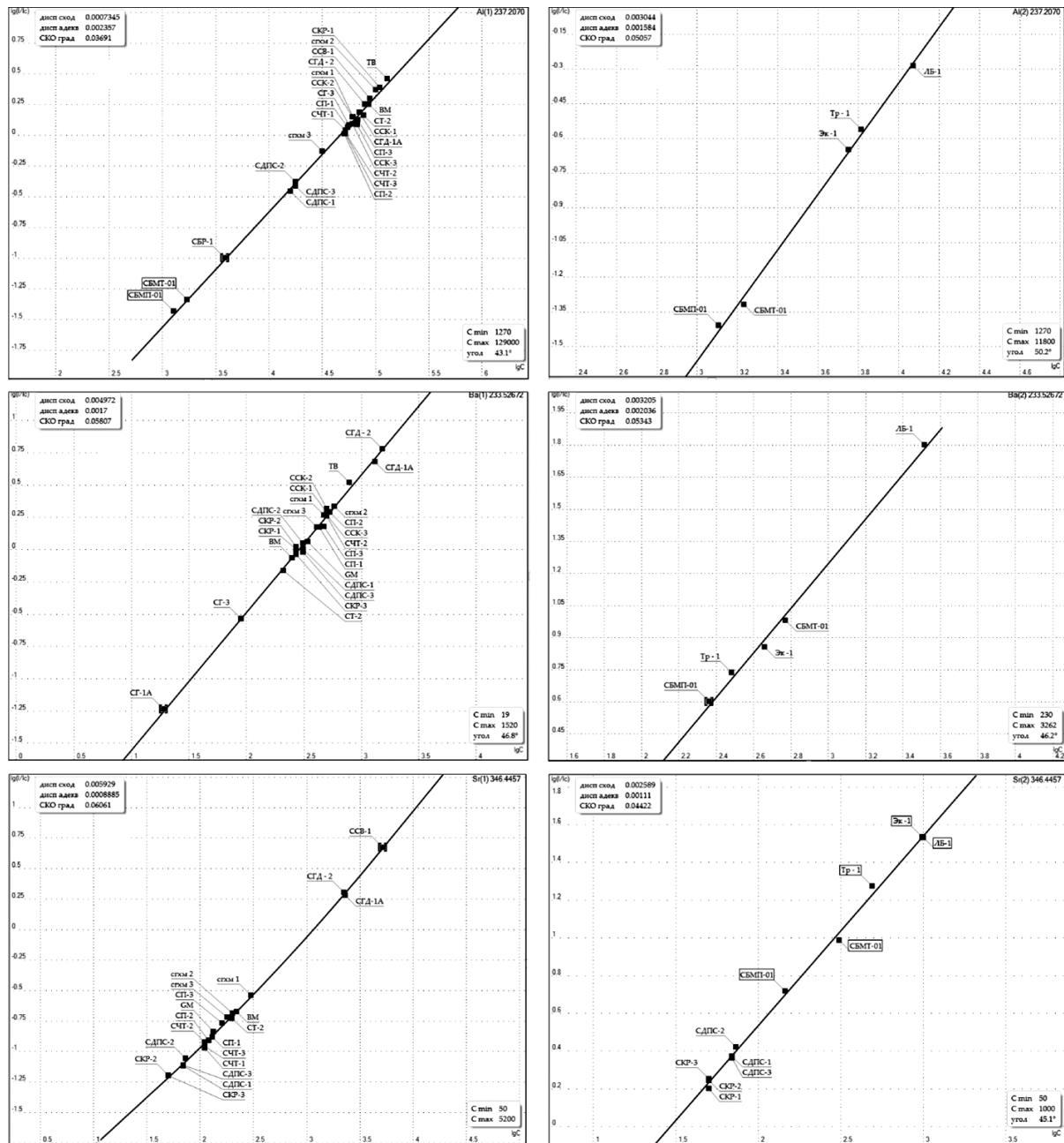


Рис. 2. Градуировочные зависимости для определения Al, Ba и Sr, построенные с использованием стандартных образцов почв, горных пород (*a*) и золы растений (*b*)

Fig. 2. Calibration curves for the determination of Al, Ba, and Sr, plotted using reference materials of soils, rocks (*a*) and plant ash (*b*)

Метрологические характеристики. Метрологические характеристики методики устанавливали, анализируя ГСО горных пород, почв и золы растений, которые не использовали для построения градуировочных зависимостей. Значимость погрешности анализа оценивали с помощью критерия Стьюдента (t -критерия). Результаты анализа и оценка значимости погрешности определений показаны в табл. 4.

Таблица 4 демонстрирует хорошую воспроизведимость определений и отсутствие значимой

систематической погрешности: S_r колеблется в интервале 0,07 – 0,15, а расчетное значение t -критерия для всех элементов меньше табличного. Базовая методика аттестована как «количественная» третьей категории. Для нее показатель внутрилабораторной прецизионности (учитывающий временную погрешность определений) находится в интервале 11 – 20 %. Таким образом, в предлагаемой методике имеющийся «запас» для величины S_r позволяет проводить массовый анализ на количественном уровне.

Таблица 4. Результаты определения микро- и макроэлементов в стандартных образцах методом АЭС с ДДП, мг/кг ($n = 10$, $P = 0,95$, $t_{\text{табл}} = 2,26$)

Table 4. Results of the determination of micro- and macroelements in standard samples by TJP AES, mg/kg ($n = 10$, $P = 0,95$, $t_{\text{table}} = 2.26$)

Элемент	СДПС-1	СЧТ-3	ССК-2	СГХМ-1	СГ-1А	ТВ	ВМ	СБМП-01	СБМТ-01	ЛВ-1	S_r , %	$t_{\text{расч}}$
Ba	310	500	500	470	19	780	250	225	586	3194	8,0	2,24
	360	577	441	415	16,5	811	238	242	615	3172		
Be	1,1	24	8,0	2,0	10	4,1	1,3	0,46	0,55	(0,69)	10	1,91
	0,8	33	6,2	2,5	12	4,8	1,5	0,54	0,62	0,74		
Cu	9,0	270	120	48	31	49	43	277	28	101	8,0	1,18
	5,7	255	129	42	32,3	43	41,7	267	31	111		
Co	2,0	130	57	14	1,4	14	36	3,47	0,73	11	10	2,21
	2,4	141	51	11	1,7	14,5	33,2	4,40	0,55	12		
Cr	100	83	84	66	12	82	121	18	9,8	60	9,4	0,97
	112	78	77	58	13	75	128	15,7	11	59		
Ga	5,0	11	13	12	40	25	16	н/д	н/д	6,7	9,8	1,25
	6,3	8,8	15	9,3	43,3	27,7	14,8			6,0		
La	10	36	29	32	32	61	9,0	н/д	22	11,4	11	1,59
	11,3	30	33	29	37,7	55	10,3		17,5	12,7		
Mo	1,5	11	6,0	(15)	1,0	(2)	н/д	16	35	(2,27)	7,6	2,17
	2,0	9	9,3	11	0,85	3		17	33,5	3,3		
B	30	56	63	(90)	10	90	н/д	69	58,6	(694)	7	0,87
	25	61	57	100	8,8	102		77	54,8	715		
Ni	10	300	130	33	11	40	57	41	8,5	81	8,6	1,93
	11	312	135	38	7,8	43	52	37	10	77		
Pb	8,0	260	100	16	230	8,0	13	11	16	51	9,8	1,09
	7,4	301	93	20	241	10	10,4	10	14,8	47		
Sc	2,6	11	14	9,0	5	16	34	н/д	н/д	4,2	11	1,83
	3,3	9,3	15	8,1	6,2	18	36,5			4,5		
Sn	1,9	60	20	3,7	11	6,0	2,0	1,85	1,8	(2,64)	12	2,26
	2,2	55	26	4,3	13	7,5	2,5	2,20	1,7	3,33		
Sr	69	110	310	300	20	160	220	127	305	1000	11	0,85
	74	137	347	344	16,8	163	231	115	332	935		
V	14	72	90	90	5	107	190	6,36	4,9	29	7,7	1,12
	16,3	79	98	107	5,7	101	211	5,21	4,4	35		
Y	13	31	26	23	62	39	27	н/д	н/д	9,58	10	2,23
	10	27	34	17	56	42	31			9,33		
Yb	1,5	4,1	3,3	2,5	12	3,3	3,0	н/д	н/д	1,03	10	2,05
	1,1	5,0	3,8	3,0	15	4,0	2,4			1,11		
Zn	10	460	170	50	270	94	120	1792	415	1306	10	1,22
	12,3	501	164	41	301	101	114	1880	433	1278		
Zr	350	470	190	140	690	180	100	17	18	76	8,8	2,27
	290	495	184	153	655	173	95	22	23	87		
Mn	85	612	689	565	1549	403	1084	2370	1318	12917	10	0,77
	91	587	715	601	1633	372	1143	2305	1287	13901		
Ti	1739	4436	3837	3777	432	5575	6834	75	122	819	4,4	1,18
	1785	4256	4017	3500	377	5471	7011	68	150	759		
Fe*	0,69	2,43	3,20	3,22	1,09	4,82	6,77	0,51	0,24	1,01	4,0	0,93
	0,73	2,49	3,15	3,14	1,00	4,77	7,00	0,52	0,23	0,91		
P*	0,16	0,079	0,074	0,070	0,057	0,042	0,046	20,8	4,20	2,14	6,7	2,22
	0,17	0,086	0,079	0,066	0,071	0,035	0,043	21,1	4,15	2,05		
Mg*	0,078	0,57	1,80	3,51	0,030	1,16	4,50	8,09	4,03	6,11	12	1,49
	0,082	0,59	1,75	3,44	0,022	1,11	4,58	7,44	3,88	6,57		
Al*	0,18	5,19	6,07	6,14	7,32	10,92	8,59	0,13	0,18	1,15	15	2,15
	0,17	5,12	6,17	6,02	7,21	10,77	8,41	0,11	0,20	1,00		
Si*	42,6	33,4	24,6	21,3	34,29	28,15	23,10	1,21	1,95	(6,40)	14	2,25
	43	33,8	24,3	21,5	34,20	28,00	23,31	1,13	1,81	7,55		
Na*	0,38	0,6	1,22	0,65	4,05	0,98	3,45	0,38	1,32	0,25	11	2,22
	0,40	0,57	1,14	0,69	3,89	0,93	3,33	0,42	1,27	0,21		
K*	1,02	2,00	1,74	2,46	3,44	3,21	≤2,0	24,28	29,2	9,86	15	1,88
	0,98	1,95	1,80	2,55	3,23	3,28		23,79	28,5	9,22		
Ca*	0,19	1,14	8,20	5,04	0,10	0,23	4,62	3,06	10,7	22,2	11	2,21
	0,17	1,18	8,01	4,90	0,085	0,17	4,55	2,88	10,2	23,5		

При меч ани е. Для каждого элемента верхнее значение — аттестованное содержание, нижнее значение — содержание, полученное данным методом. Приведены усредненные значения S_r для всех анализируемых СО. Содержания элементов, отмеченных * (Fe, P, Mg, Al, Si, Na, K, Ca), приведены в %.

Следует отметить, что метод АЭС с ДДП уже более 20 лет (а в модернизированном виде — более 7 лет) успешно используется для проведения разнообразных эколого-агрохимических исследований [14, 15].

Заключение

Таким образом, предложена экспрессная универсальная методика анализа почв, почвообразующих пород, горных пород и золы растений методом АЭС с ДДП и МАЭС. Методика позволяет с высокой точностью (подтвержденной анализом государственных стандартных образцов) одновременно определять в означенных объектах валовое содержание 23 микропримесей и все макроэлементы (Mg, Al, Si, Na, K, Ca) без химической пробоподготовки.

Постоянные градуировочные зависимости для определения всех элементов были построены с использованием единых образцов сравнения — природных стандартных образцов разнообразного состава и генезиса. Коррекцию градуировочной зависимости проводят для каждой партии анализируемых проб с использованием 2–3 СО. Построение новой градуировочной зависимости необходимо при любых изменениях условий регистрации спектров или при проведении профилактической обработки плазменной установки (чистка горелок плазмотрона, замена резиновых прокладок, ремонт распылителя порошков и др.), а также после ремонта помещения, перемещения прибора и отрицательных данных контроля стабильности градуировочной характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

- Yudelevich I. G., Cherevko A. S., Engelsh V. S., et al.** A two-jet plasmatron for the spectrochemical analysis of geological samples / Spectrochim. Acta, Part B. 1984. Vol. 39. N 6. P. 777 – 785. DOI: 10.1016/0584-8547(84)80086-5
- Черевко А. С., Полякова Г. Е.** Многоэлементный атомно-эмиссионный анализ почв с дуговым аргоновым двухструйным плазмотроном / Агрохимия. 2000. № 6. С. 73 – 77.
- Черевко А. С., Полякова Г. Е.** Одновременное атомно-эмиссионное спектрографическое определение с дуговым аргоновым двухструйным плазмотроном макро- и микроэлементов в золе растительных материалов / Агрохимия. 2000. № 10. С. 75 – 82.
- Заксас Н. П., Шелпакова И. Р., Герасимов В. А.** Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в порошковых пробах разной природы с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазмотроне / Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 3. С. 254 – 260.
- Zaksas N. P., Veryaskin A. F.** Solid sampling in analysis of soils by two-jet plasma atomic emission spectrometry / Anal. Sci. 2017. Vol. 33. N 5. P. 605 – 609. DOI: 10.2116/analsci.33.605
- Shelpakova I. R., Zaksas N. P., Komissarova I. N., Kovalevskij S. V.** Spectral methods for analysis of high purity gallium with excitation of spectra in the two-jet arc plasmatron / J. Anal. At. Spectrom. 2002. Vol. 17. N 3. P. 270 – 273. DOI: 10.1039/B109229B
- Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р.** Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
- Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петренко Д. В., Смирнов А. И.** «Атом» — программное обеспечение анализатора МАЭС / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 116 – 125.
- Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В. и др.** Программное обеспечение атомного спектрального анализа «Атом» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 103 – 111. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-103-111
- Лонцих В. П., Петров Л. Л.** Стандартные образцы состава природных сред. — Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1988. — 273 с.
- Черевко А. С., Морозова А. А.** К вопросу о нарушении локального термодинамического равновесия в плазменной струе дугового аргонового двухструйного плазмотрона / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 145 – 150. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-145-150
- Zaksas N. P., Gerasimov V. A.** Consideration on excitation mechanisms in a high-power two-jet plasma / Spectrochim. Acta. Part B. 2013. Vol. 88. P. 174 – 179. DOI: 10.1016/j.sab.2013.06.013
- Пупышев А. А.** Спектральные помехи и их коррекция в атомно-эмиссионном спектральном анализе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 15 – 32. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-15-32
- Sironlya T. I., Zagurskaya Yu. V., Bayandina I. I.** The elemental composition of Hypericum perforatum plants sampled in environmentally different habitats by the example of West Siberia / Botanica Pacifica. 2020. Vol. 9. N 2. P. 127 – 132. DOI: 10.17581/bp.2020.09217
- Syso A. I., Boyarskikh I. G., Junwei H., Syromlya T. I.** Influence of Soil Conditions on the Manifestation of Chlorosis and Parthenocarpny in *Lonicera caerulea* L. / Contemp. Probl. Ecol. 2021. Vol. 14. N 5. P. 525 – 537. DOI: 10.1134/S1995425521050164

REFERENCES

- Yudelevich I. G., Cherevko A. S., Engelsh V. S., et al.** A two-jet plasmatron for the spectrochemical analysis of geological samples / Spectrochim. Acta, Part B. 1984. Vol. 39. N 6. P. 777 – 785. DOI: 10.1016/0584-8547(84)80086-5
- Cherevko A. S., Polyakova G. E.** Multielement atomic emission analysis of soils with an argon arc two-jet plasmatron / Agrokhimiya. 2000. N 6. P. 73 – 77 [in Russian].
- Cherevko A. S., Polyakova G. E.** Simultaneous atomic emission spectrographic determination with an argon arc two-jet plasmatron of macro- and microelements in the ash of plant materials / Agrokhimiya. 2000. N 10. P. 75 – 82 [in Russian].
- Zaksas N. P., Shelpakova I. R., Gerasimov V. A.** Determination of trace elements in different powdered samples by atomic emission spectrometry with spectral excitation in two-jet arc plasmatron / J. Anal. Chem. 2004. Vol. 59. N 3. P. 222 – 227. DOI: 10.1023/B:JANC.0000018963.03529.e0
- Zaksas N. P., Veryaskin A. F.** Solid sampling in analysis of soils by two-jet plasma atomic emission spectrometry / Anal. Sci. 2017. Vol. 33. N 5. P. 605 – 609. DOI: 10.2116/analsci.33.605
- Shelpakova I. R., Zaksas N. P., Komissarova I. N., Kovalevskij S. V.** Spectral methods for analysis of high purity gallium with excitation of spectra in the two-jet arc plasmatron / J. Anal. At. Spectrom. 2002. Vol. 17. N 3. P. 270 – 273. DOI: 10.1039/B109229B
- Labusov V. A., Garanin V. G., Shelpakova I. R.** Multichannel Analyzers of Atomic Emission Spectra: Current State and Analytical Potentials / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 7. P. 632 – 641. DOI: 10.1134/S1061934812070040

8. **Garanin V. G., Neklyudov O. A., Petrenko D. V., Smirnov A. V.** Atom — program software for MAES analyzer / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 2. P. 116 – 125 [in Russian].
9. **Garanin V. G., Neklyudov O. A., Petrochenko D. V., et al.** "Atom" Software for atomic spectral analysis / Zavos. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 1. Part II. P. 103 – 111 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-103-111
10. **Lontsikh S. V., Petrov L. L.** Reference materials of natural environments. — Novosibirsk: Nauka, 1988. — 273 p. [in Russian].
11. **Cherevko A. S., Morozova A. A.** On the violation of local thermodynamic equilibrium in the plasma jet of an argon arc two-jet plasmatron / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 1. Part II. P. 145 – 150 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-145-150
12. **Zaksas N. P., Gerasimjv V. A.** Consideration on excitation mechanisms in a high-power two-jet plasma / Spectrochim. Acta. Part B. 2013. Vol. 88. P. 174 – 179.
DOI: 10.1016/j.sab.2013.06.013
13. **Pupyshev A. A.** Spectral interferences and their correction in atomic emission spectral analysis / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 1. Part II. P. 15 – 32.
DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-15-32
14. **Siromlya T. I., Zagurskaya Yu. V., Bayandina I. I.** The elemental composition of Hypericum perforatum plants sampled in environmentally different habitats by the example of West Siberia / Botanica Pacifica. 2020. Vol. 9. N 2. D. 127 – 132.
DOI: 10.17581/bp.2020.09217
15. **Syso A. I., Boyarskikh I. G., Junwei H., Syromlya T. I.** Influence of Soil Conditions on the Manifestation of Chlorosis and Parthenocarpy in *Lonicera caerulea* L. / Contemp. Probl. Ecol. 2021. Vol. 14. N 5. P. 525 – 537.
DOI: 10.1134/S1995425521050164