

УДК 543:(225+423.1)

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ МНОГОКАНАЛЬНОГО СПЕКТРОМЕТРА «КОЛИБРИ-2» ПРИ АНАЛИЗЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

© А. А. Зак, Е. В. Шабанова, И. Е. Васильева¹*Статья поступила 4 октября 2016 г.*

Предложен способ пробоподготовки геологических образцов разнообразного состава для определения кларковых содержаний цезия одновременно с другими щелочными металлами (Na, K, Li и Rb) на многоканальном спектрометре «Колибри-2» методом пламенной фотометрии. Диапазоны определяемых содержаний с усовершенствованной пробоподготовкой и градуированием методики по природным стандартным образцам состава горных пород, почв, рыхлых отложений, донных осадков и золы углей составили (% масс.): Na 0,025 – 7,4; K 0,085 – 15,0; Li 0,00025 – 0,33; Rb 0,0005 – 0,15; Cs 0,0002 – 0,0070. Правильность результатов определения цезия подтверждена при анализе СО и методом добавок. Снижение временных затрат на выполнение каждого этапа анализа по сравнению с существующими методиками позволяет говорить об экономической эффективности предложенной пламенно-фотометрической методики определения щелочных элементов на спектрометре «Колибри-2» и сокращении времени выполнения классического силикатного анализа.

Ключевые слова: пламенная фотометрия; спектрометр «Колибри-2»; цезий; щелочные металлы; геологические образцы.

В исследованиях геохимических образцов широко применяется так называемый классический «силикатный» анализ [1], представляющий совокупность методик и методов препаративной химии, включая определение щелочных металлов методом атомно-эмиссионной пламенной фотометрии (ПФ). Щелочные металлы выделяют в отдельную аналитическую группу в связи с низкими ионизационными потенциалами, обусловленными наличием на внешней *s*-орбитали одного электрона; оптические спектры этих элементов относительно просты, состоят из небольшого числа линий, наиболее интенсивные из которых расположены в видимой и инфракрасной областях спектра [2, 3].

Определение щелочных металлов в силикатном анализе требует высокой точности, так как полученные данные используются для классификации горных пород, и петрохимической интерпретации результатов химических анализов [1 – 5]. Надежное определение щелочных металлов в техногенных образцах помогает оценить степень и выделить источники загрязнения окружающей среды [6].

Существующие методики определения Na, K, Li, Rb и Cs в геохимических объектах методом ПФ [2, 3, 7 – 9] являются одноэлементными (для каждого аналита применяется специфический буфер; спектры регистрируются с помощью ФЭУ) для градуировки используют водные растворы. В перечисленных методиках минимизация химических влияний, вызванных взаимодействием атомов аналита с компонентами конденсированной или газовой фаз, достигается такими

приемами, как: оптимизация условий атомизации — выбор типа пламени и скорости подачи раствора; введение в раствор спектроскопического буфера или модифицирование основы; градуировка по стандартным образцам (СО), близким по химическому составу к анализируемым пробам, или применением метода добавок. Кроме того, при расчете аналитического параметра каждой линии используют амплитуду сигнала без учета интенсивности фона в окрестности этой линии.

Применение многоканальных детекторов в современной аппаратуре для атомно-эмиссионной спектрометрии позволяет одновременно регистрировать широкий спектральный диапазон, и надежно измерять интенсивности спектральных линий, что улучшает точность результатов анализа [10, 11].

Модернизация прибора Perkin-Elmer (модель 303) многоканальным спектрометром «Колибри-2» с программным обеспечением «Атом» [12] позволила одновременно регистрировать спектры щелочных элементов в растворах геохимических образцов. Была разработана методика [13, 14] совместного определения Na, K, Li и Rb с помощью спектрометра «Колибри-2», которая на практике позволила снизить временные и экономические затраты на анализ. Особенности данной методики являются:

использование низкотемпературной плазмы, в которой атомизация щелочных элементов составляет около 100 %, а их ионизация — не больше 10 % [15];

применение градуировочных зависимостей (ГЗ), построенных по природным СО разнообразного состава, минимизирует матричные эффекты, вызывае-

¹ Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия; e-mail: shev@igc.irk.ru

Таблица 1. Список СО природного состава, используемых при обучении и тестировании

Номер	Индекс	Содержание аналитов										
		Na	K	Ca	Mn	Li	Rb	Cs	Sr	10 ⁻⁴ % масс.		
		% масс.										
Горные породы												
4319-88	ДВА	2,39 ± 0,04	0,70 ± 0,02	5,7 ± 0,1	0,132 ± 0,004	7 ± 2	11 ± 2	н/д				480 ± 20
4318-88	ДВБ	2,73 ± 0,04	1,74 ± 0,03	4,7 ± 0,1	0,116 ± 0,004	10 ± 2	37 ± 2	2 ± 1				420 ± 20
4322-88	ДВГ	2,83 ± 0,04	2,76 ± 0,05	0,54 ± 0,04	0,062 ± 0,002	3300 ± 200	1500 ± 100	40 ± 10				140 ± 10
4320-88	ДВД	2,22 ± 0,04	1,97 ± 0,03	3,41 ± 0,04	0,147 ± 0,004	33 ± 4	130 ± 10	60 ± 10				200 ± 10
4317-88	ДВМ	0,13 ± 0,01	0,087 ± 0,004	3,2 ± 0,1	0,132 ± 0,004	9 ± 2	12 ± 2	2 ± 1				35 ± 5
4321-88	ДВР	2,61 ± 0,04	3,01 ± 0,05	2,1 ± 0,1	0,043 ± 0,002	40 ± 5	200 ± 10	70 ± 10				160 ± 10
4323-88	ДВТ	2,84 ± 0,04	3,89 ± 0,05	0,32 ± 0,04	0,011 ± 0,001	38 ± 4	450 ± 20	5 ± 2				6 ± 4
520-84П	СГ-1А	4,05 ± 0,04	3,44 ± 0,05	0,10 ± 0,02	0,151 ± 0,008	390 ± 20	1100 ± 100	12 ± 1				20 ± 3
8670-2005	СГД-2А	2,02 ± 0,52	2,57 ± 0,09	7,6 ± 0,1	0,129 ± 0,006	12 ± 2	80 ± 10	3,3 ± 0,5				12 ± 2
4233-88	СДУ-1	0,026 ± 0,004	0,0083 ± 0,0008	1,1 ± 0,1	0,100 ± 0,008	2,0 ± 0,3	н/д	н/д				2,0 ± 0,3
813-89П	СИ-1	0,059 ± 0,021	0,28 ± 0,01	21,1 ± 0,1	0,042 ± 0,004	н/д	н/д	н/д				90 ± 20
3193-85	СИ-2	0,36 ± 0,04	0,41 ± 0,01	27,5 ± 0,3	0,22 ± 0,02	н/д	15 ± 1	0,7*				500 ± 100
3192-85	СИ-3	1,03 ± 0,04	2,27 ± 0,03	15,3 ± 0,2	0,224 ± 0,008	40*	58 ± 3	н/д				46 ± 4
1345-78	СНС-2	7,38 ± 0,07	4,93 ± 0,04	1,0 ± 0,1	0,170 ± 0,008	31 ± 2	н/д	н/д				2000 ± 300
3191-85	ССЛ-1	0,06 ± 0,01	2,96 ± 0,03	0,06 ± 0,01	0,100 ± 0,008	60*	150 ± 10	7*				39 ± 5
10171-2012	ССн-1	0,88 ± 0,06	14,9 ± 0,2	0,35 ± 0,01	0,007 ± 0,001	4 ± 0,3	776 ± 99	20 ± 3				564 ± 56
Рыхлые отложения и осадки												
3132-85	СГХ-1	0,39 ± 0,02	1,88 ± 0,04	5,5 ± 0,1	0,232 ± 0,008	96 ± 4	61 ± 3	4 ± 1				250 ± 40
3483-86	СГХМ-1	0,65 ± 0,04	2,46 ± 0,06	5,0 ± 0,1	0,057 ± 0,002	100 ± 10	90 ± 10	н/д				300 ± 40
3486-86	СГХМ-4	1,24 ± 0,04	1,84 ± 0,03	0,37 ± 0,03	0,085 ± 0,008	150 ± 10	190 ± 30	17 ± 4				200 ± 30
5372-90	СДО-9	2,6 ± 0,1	2,32 ± 0,04	2,17 ± 0,04	1,37*	13 ± 3	90 ± 2	5*				290 ± 100
7126-94	БИЛ-1	1,45 ± 0,05	1,83 ± 0,07	1,3 ± 0,1	0,31 ± 0,02	37 ± 4	93 ± 5	6 ± 1				266 ± 30
7176-95	БИЛ-2	2,31 ± 0,07	1,25 ± 0,04	5,1 ± 0,2	0,093 ± 0,008	8,5 ± 1,6	39 ± 1	н/д				578 ± 38
Почва												
5359-90	СП-1	0,59 ± 0,02	1,9 ± 0,1	1,2 ± 0,1	0,060 ± 0,002	25 ± 6	84 ± 7	н/д				130 ± 20
5360-90	СП-2	0,85 ± 0,04	2,05 ± 0,04	0,58 ± 0,03	0,054 ± 0,002	16*	72*	2,3*				120 ± 20
5358-90	СП-3	0,86 ± 0,04	2,08 ± 0,01	2,04 ± 0,04	0,071 ± 0,002	24 ± 7	85*	5*				160 ± 3
2498-83	СДПС-1	0,38 ± 0,02	1,02 ± 0,03	0,19 ± 0,02	0,009 ± 0,001	3,5 ± 0,8	32*	1,6*				69 ± 8
2501-83	СКР-1	0,11 ± 0,02	0,81 ± 0,03	0,12 ± 0,03	0,040 ± 0,002	50 ± 10	80*	9*				50 ± 10
2504-83	ССК-1	1,22 ± 0,04	1,73 ± 0,03	8,19 ± 0,07	0,069 ± 0,002	32 ± 7	81*	5*				310 ± 30
Зола												
7177-95	ЗУА-1	0,10 ± 0,01	0,49 ± 0,02	3,5 ± 0,2	0,046 ± 0,003	96 ± 9	22 ± 3	3,3*				403 ± 33
7125-94	ЗУК-1	0,16 ± 0,02	0,42 ± 0,02	14,9 ± 0,2	0,073 ± 0,004	32 ± 4	15 ± 2	1,1*				3300 ± 300
9237-2008	ЗУК-2	0,50 ± 0,04	0,30 ± 0,02	31,0 ± 0,4	0,170 ± 0,008	9*	13 ± 3	1,2*				8300 ± 700

* Рекомендованное содержание.

Примечание. «н/д» — нет данных.

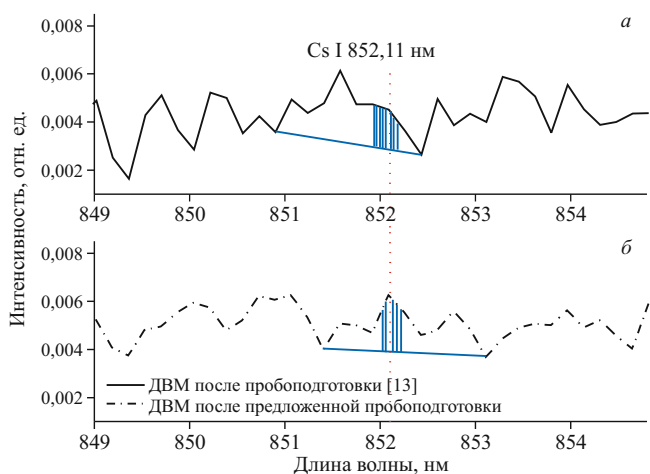


Рис. 1. Участок спектра СО ДВМ (Cs 0,0002 ± 0,0001 % масс.) в окрестности линии Cs I 852 нм: *а* — раствор подготовлен в соответствии с рекомендациями [13], минеральный состав разбавлен в 10 раз; *б* — предложенная пробоподготовка без разбавления минерального состава

мые взаимодействием атомов определяемого элемента с компонентами конденсированной или газовой фаз (табл. 1);

определение четырех аналитов (Na, K, Li и Rb), начиная с их кларковых содержаний, проводят одновременно, без дополнительного буферирования, что ведет к сокращению трудоемкости и стоимости аналитических работ;

невозможность определения Cs ниже 0,048 мг/дм³ или 0,0012 % масс., хотя среднее содержание в литосфере этого элемента не превышает 0,0004 % масс. [4, 5].

Ограничение этой методики обусловлено в первую очередь особенностями пробоподготовки. В связи с этим цель исследования заключалась в изменении способа пробоподготовки для анализа на многоканальном спектрометре «Колибри-2», при котором определение Cs на уровне кларков и ниже будет возможно одновременно с другими щелочными металлами (Na, K, Li и Rb) из растворов геологических образцов разнообразного состава.

На практике пробоподготовка твердых порошковых геохимических образцов для определения щелочных элементов методом ПФ представляет собой кислотное разложение [7–9, 16]. От каждого образца отбирают массу 0,20 г, которую помещают в платиновую чашку, смачивают водой и последовательно приливают концентрированные кислоты: 5 см³ HClO₄ (осч.) и 15 см³ HF (осч.). Смесь выпаривают до состояния влажных солей, смачивают водой, снова выпаривают до прекращения выделения белых паров. Затем остаток смачивают дистиллированной водой и приливают 5,0 см³ раствора HCl (осч.) (1 : 1), количественно переносят в мерные полипропиленовые колбы на 50 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Для учета содержания определяемых элементов в используемых реактивах с каж-

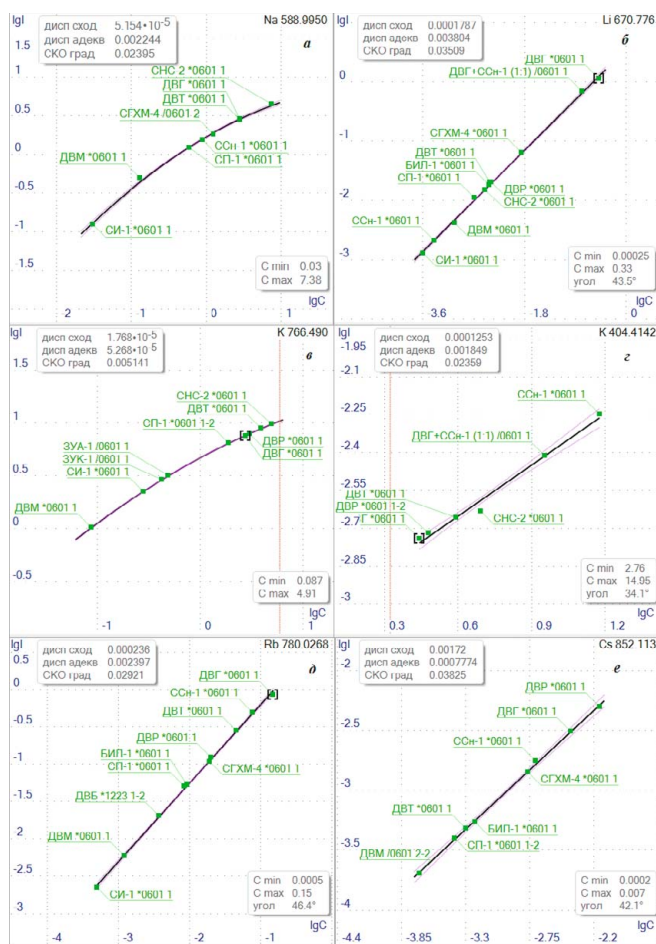


Рис. 2. Типичные градуировочные графики для определения щелочных металлов по линиям: *а* — Na I 589,0 нм; *б* — Li I 670,8 нм; *в* — K I 766,5 нм; *г* — K I 404,4 нм; *д* — Rb I 780,0 нм; *е* — Cs I 852 нм

дой партией проб параллельно проводят контрольный опыт. Концентрация HCl в полученных исходных растворах составляет 0,5 М, а исходная общая минерализация варьирует от 0,02 до 0,18 г/дм³. Для снижения влияния анионного эффекта на эмиссию щелочных элементов [3, 13] 5 см³ исходного раствора количественно переносят в колбы на 50 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Таким образом, в растворах концентрация соляной кислоты составляет 0,05 М при общей минерализации от 0,002 до 0,018 г/дм³.

В указанном диапазоне солевого состава рабочих растворов возможно определение Na, K, Li и Rb с содержаний 0,03, 0,09, 0,00025, 0,0005 % масс. соответственно, а в образцах с кларковым содержанием цезия величина аналитического сигнала Cs на линии 852 нм сопоставима с уровнем шума (рис. 1, *а*). Для сохранения исходной минерализации анализируемого раствора при установленной оптимальной концентрации кислоты влажные соли после кислотного разложения предложено переводить в раствор 5 %-ной HCl. Концентрация соляной кислоты в приготовленных таким образом рабочих растворах составляет

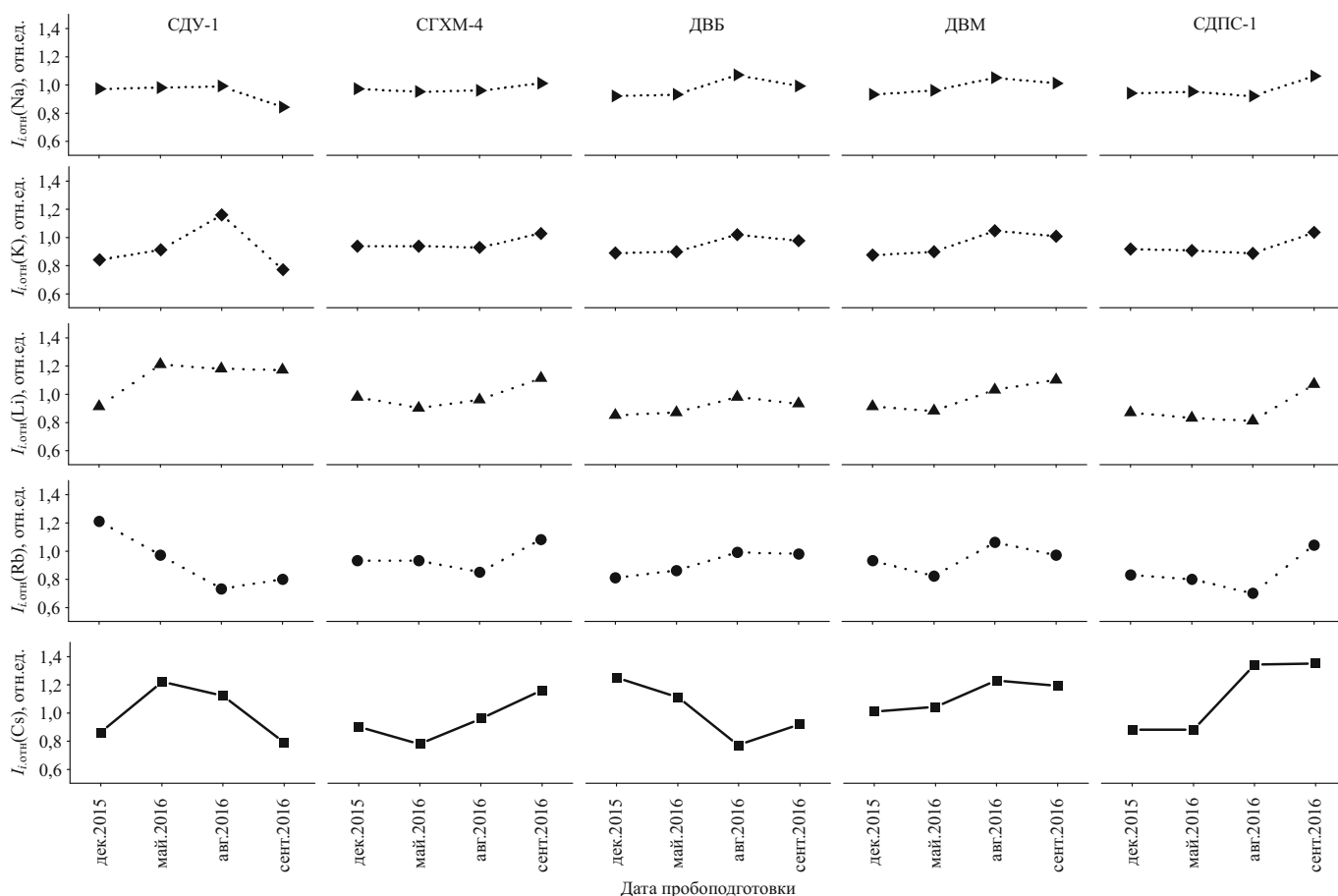


Рис. 3. Флуктуация интенсивности аналитических сигналов аналитов во времени

0,05 М, а общая минерализация 0,02 – 0,18 г/дм³. При описанной пробоподготовке образцов с кларковым содержанием Cs, аналитический сигнал хорошо выделяется на уровне спектрального фона (рис. 1, б).

Градуировочные зависимости (ГЗ) построены в билогарифмических координатах с использованием эмпирической формулы Ломакина – Шайбе [3]. ГЗ для определения Na и K (рис. 2, а, в) аппроксимированы методом наименьших квадратов 2-й степени, а ГЗ для Li, Rb и Cs (рис. 2, б, д, е) — 1-й степени, т.е. линейные. Предложенная пробоподготовка не ухудшает характеристик получаемых градуировочных зависимостей по сравнению с [13]. Диапазон определяемых содержаний цезия составил от 2 до 70 · 10⁻⁴ % масс. Среднее квадратичное отклонение градуировки для всех ГЗ не превышает 5 %, угол наклона линейных ГЗ близок 45°, что свидетельствует об удовлетворительном учете процессов атомизации, проходящих в пламени [17]. Использование высокоминерализованных растворов для анализа дает возможность регистрировать аналитический сигнал калия на линии К I 404,41 нм (рис. 2, з), что позволяет расширить диапазон определяемых содержаний за счет увеличения верхней границы без дополнительного разбавления рабочих растворов. Нередко близкие к кларковым содержания цезия аттестованы в СО с большими погрешностями или указаны только как ориентировоч-

ные значения в связи с трудностями его определения для большинства аналитических методов. Поэтому для подтверждения правильности найденных содержаний цезия, рассчитанных по градуировочной зависимости, определения были выполнены также методом добавок (МД). Для этого был приготовлен головной раствор, содержащий 1000 мг/дм³ цезия. В зависимости от аттестованного или ориентировочного содержания Cs в СО расчетные добавки составляли от 50 до 150 % и соответствовали объему от 5 до 30 мкл головного раствора. Добавка таких объемов в аликвоты (10 см³) подготовленных растворов геохимических образцов с содержанием вблизи нижней границы диапазона определений цезия по ГЗ не приводила к изменению солевого состава исследуемых растворов.

Таблица 2. Содержание цезия в СО (10⁻⁴ % масс.)

Образец	Аттестовано	Найдено	
		ГЗ	МД
ДВБ	2,0 ± 1,0	2,5 ± 0,4	2,4 ± 1,4
ДВМ	2,0 ± 1,0	2,5 ± 0,6	2,5 ± 0,1
СДПС-1	1,6*	2,1 ± 0,4	1,7 ± 0,3
СП-2	2,3*	2,0 ± 0,3	2,1 ± 0,1
ЗУК-1	1,1*	1,4 ± 0,4	1,1 ± 0,4

* Рекомендованные значения содержания.

Таблица 3. Диапазоны изменения интенсивности аналитического сигнала определяемых элементов во времени

СО	Na			K			Li			Rb			Cs		
	$A \pm \Delta$, % масс.	Интенсивность $\Delta I_{i, \text{отп}} / I_{i, \text{отп}} \%$		$A \pm \Delta$, % масс.	Интенсивность $\Delta I_{i, \text{отп}} / I_{i, \text{отп}} \%$		$A \pm \Delta$, % масс.	Интенсивность $\Delta I_{i, \text{отп}} / I_{i, \text{отп}} \%$		$A \pm \Delta$, % масс.	Интенсивность $\Delta I_{i, \text{отп}} / I_{i, \text{отп}} \%$		Интенсивность $\Delta I_{i, \text{отп}} / I_{i, \text{отп}} \%$		
		min	max		min	max		min	max		min	max	min	max	
ДВБ	$2,73 \pm 0,04$	3,05	5	$1,74 \pm 0,03$	5,77	14	10 ± 2	0,00691	24	37 ± 2	0,0237	21	2 ± 1	0,000193	28
		3,21			6,59			0,00919			0,0394			0,000369	
ДВГ	$2,83 \pm 0,04$	3,0	7	$2,76 \pm 0,05$	7,43	8	3300 ± 200	1,14	18	1500 ± 100	0,869	25	40 ± 10	0,00295	25
		3,24			8,1			1,39			1,12			0,00396	
ДВМ	$0,13 \pm 0,01$	0,68	13	$0,087 \pm 0,004$	0,934	14	9 ± 2	0,00379	21	12 ± 2	0,00461	33	2 ± 1	0,000127	32
		0,78			1,07			0,00485			0,00652			0,000187	
СГД-2А	$2,02 \pm 0,05$	2,75	2	$2,57 \pm 0,09$	7,61	4	12 ± 2	0,00695	17	80 ± 10	0,057	26	$3,3 \pm 0,5$	0,000298	10
		2,79			7,94			0,00844			0,0736			0,00033	
СДУ-1	$0,026 \pm 0,004$	0,374	7	$0,0083 \pm 0,0008$	0,107	20	$2,0 \pm 0,3$	0,00102	27	н/д	0,000451	23	н/д	0,000149	17
		0,40			0,131			0,00137			0,000592			0,000178	
СИ-1	$0,030 \pm 0,004$	0,369	8	$0,28 \pm 0,01$	2,05	11	н/д	0,00111	17	н/д	0,00224	32	н/д	0,000121	21
		0,398			2,29			0,00131			0,00303			0,000148	
СНС-2	$7,38 \pm 0,07$	4,79	3	$4,93 \pm 0,04$	9,9	7	31 ± 2	0,0154	14	н/д	0,117	17	н/д	0,000204	24
		4,96			10,6			0,0176			0,14			0,00027	
ССн-1	$0,88 \pm 0,06$	1,78	5	$14,9 \pm 0,2$	0,0055	15	$3,9 \pm 0,3$	0,00209	14	776 ± 99	0,462	8	20 ± 3	0,00178	6
		1,86			0,0063			0,0024			0,498			0,00188	
БИЛ-1	$1,45 \pm 0,05$	2,25	3	$1,83 \pm 0,07$	6,03	10	37 ± 4	0,0208	23	93 ± 5	0,0529	27	6 ± 1	0,000545	25
		2,33			6,67			0,0264			0,0727			0,000724	
СГХ-1	$0,39 \pm 0,02$	1,27	1	$1,88 \pm 0,04$	6,33	4	96 ± 4	0,0523	22	61 ± 3	0,0403	22	4 ± 1	0,000413	11
		1,28			6,61			0,0652			0,0516			0,000464	
СГХМ-1	$0,65 \pm 0,04$	1,59	2	$2,46 \pm 0,06$	7,6	2	100 ± 10	0,0517	21	90 ± 10	0,0571	23	н/д	0,000309	24
		1,62			7,74			0,0651			0,0744			0,000409	
СГХМ-4	$1,24 \pm 0,04$	2,04	7	$1,84 \pm 0,03$	6	13	150 ± 10	0,0787	22	190 ± 30	0,124	26	17 ± 4	0,00142	13
		2,18			6,88			0,102			0,168			0,00162	
СДО-9	$2,6 \pm 0,1$	2,86	6	$2,32 \pm 0,04$	6,55	12	13 ± 3	0,0274	32	90 ± 2	0,0503	36	5^*	0,000477	45
		3,03			7,39			0,0403			0,0791			0,000868	
СДПС-1	$0,38 \pm 0,02$	1,21	8	$1,02 \pm 0,03$	4,58	8	$3,5 \pm 0,8$	0,00229	27	32^*	0,0186	8	$1,6^*$	0,0000975	40
		1,31			4,99			0,00317			0,0201			0,000163	
СКР-1	$0,11 \pm 0,02$	0,666	4	$0,81 \pm 0,03$	4,08	4	50 ± 10	0,0249	18	80^*	0,0463	7	9^*	0,00068	25
		0,692			4,25			0,0299			0,0495			0,00917	
СП-1	$0,59 \pm 0,02$	1,46	8	$1,9 \pm 0,1$	5,99	10	25 ± 6	0,0113	27	84 ± 7	0,0451	19	н/д	0,000259	29
		1,58			6,65			0,015			0,0573			0,000367	
СП-2	$0,85 \pm 0,04$	1,8	7	$2,05 \pm 0,04$	6,64	7	16^*	0,00982	35	72^*	0,0472	9	$2,3^*$	0,000191	25
		1,93			7,19			0,0152			0,0517			0,000255	
ССК-1	$1,22 \pm 0,04$	2,12	4	$1,73 \pm 0,03$	6,14	6	32 ± 7	0,0147	15	81^*	0,0495	8	5^*	0,000374	26
		2,2			6,5			0,0171			0,0533			0,000496	
ЗУА-1	$0,10 \pm 0,01$	0,76	23	$0,49 \pm 0,02$	3,23	10	96 ± 9	0,0517	28	22 ± 3	0,0133	31	$3,3^*$	0,000093	41
		0,983			3,55			0,0714			0,0192			0,000157	

* Рекомендованное содержание. Примечание. $A \pm \Delta$ — аттестованное содержание; «н/д» — нет данных.

В табл. 2 указаны средние значения содержаний цезия, найденных по ГЗ для четырех независимых пробоподготовок ($n = 4$) и по методу добавок для трех независимых пробоподготовок ($n = 3$). Доверительный интервал рассчитан для каждого варианта получения результатов (доверительная вероятность $P = 0,95$). Полученные результаты согласуются между собой: доверительные интервалы средних значений результатов определения Cs, полученные разными способами, перекрываются.

Как было показано в работе [13], для надежного одновременного определения щелочных металлов рекомендуется градуировочные растворы готовить из порошковых СО разнообразного состава. Для оценки возможности работы по способу постоянного градуировочного графика проверена воспроизводимость процедуры пробоподготовки. На рис. 3 по оси абсцисс указаны даты проведения пробоподготовки, а по оси ординат отложены относительные интенсивности аналитических сигналов ($I_{i, \text{отн}}$). Для каждого образца выполнены четыре независимых процедуры пробоподготовки. Каждый аналит во времени был охарактеризован набором измеренных аналитических сигналов (I_i , где $i = 1 - 4$), и вычислена усредненная интенсивность (\bar{I}). Величина единичного измерения интенсивности аналитического сигнала нормирована на усредненную интенсивность $I_{i, \text{отн}} = I_i / \bar{I}$. Переход к относительным интенсивностям, т.е. изменение шкалы, позволяет сравнить аналитические сигналы при изменении содержания элемента в широких концентрационных диапазонах. Из рис. 3 видно, что стабильность предложенной пробоподготовки зависит от массы представительной навески для каждого образца и содержания в нем аналита. При содержаниях аналита, соответствующих нижней границе определяемого диапазона, расхождение интенсивностей аналитических сигналов больше 20 % (СДУ-1, СДПС-1). Для образца СДУ-1 большое отклонение усредненных интенсивностей (>20 %) может быть связано с использованием непродставительной навески для анализа

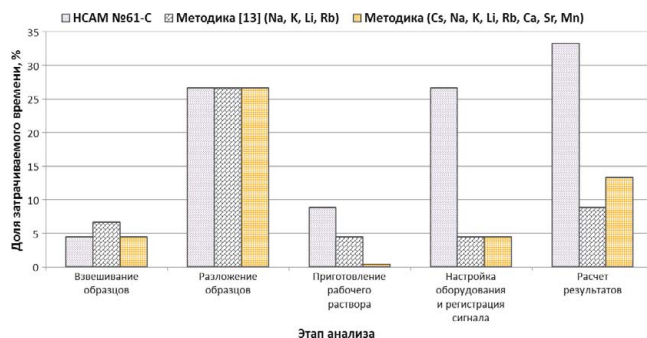


Рис. 4. Затраты времени на каждый этап анализа

(представительная навеска — 0,3 г). Для образцов ДВБ, ДВМ и СГХМ-4 (см. рис. 3) флуктуация интенсивности аналитических сигналов аналитов во времени не более 20 %, что говорит об устойчивости описанной пробоподготовки при условии использования представительной навески.

Для сокращения времени, затрачиваемого на приготовление градуировочных растворов согласно описанным процедурам, исследовали стабильность аналитических сигналов щелочных элементов в течение полугодия. Было приготовлено две серии растворов СО, которые хранились в полипропиленовых колбах в холодильнике. Для каждого аналита был зарегистрирован набор аналитических сигналов (I_j , где $j = 3 - 5$), вычислено относительное среднее значение интенсивности. Расхождение между максимальным и минимальным значениями ($\Delta I_{j, \text{отн}}$) для каждого аналита в каждом СО представлено в табл. 3. Наибольшее значение $\Delta I_{j, \text{отн}}$ присуще аналитам с содержанием на уровне нижней границы определения. В целом флуктуация интенсивности аналитического сигнала во времени незначительна, что позволяет использовать градуировочные растворы неоднократно. Об экономической эффективности предложенной пламенно-фотометрической методики определения щелочных элементов свидетельствует снижение суммарных затрат времени на выполнение каждого этапа анализа по

Таблица 4. Результаты определения Ca, Mn и Sr в СО разнообразного состава (% масс.)

СО	Ca		Mn		Sr	
	Аттестовано	Найдено	Аттестовано	Найдено	Аттестовано	Найдено
БИЛ-1	1,3 ± 0,1	<1	0,31 ± 0,02	*	0,027 ± 0,003	0,03 ± 0,01
БИЛ-2	5,1 ± 0,2	5,1 ± 1,0	0,09 ± 0,01	<0,16	0,058 ± 0,004	0,064 ± 0,02
ДВА	5,7 ± 0,1	5,2 ± 0,9	0,132 ± 0,004	<0,16	0,048 ± 0,002	0,026 ± 0,003
ДВБ	4,7 ± 0,1	4,3 ± 0,8	0,116 ± 0,004	<0,16	0,042 ± 0,002	0,036 ± 0,002
ДВД	3,41 ± 0,04	2,4 ± 0,3	0,147 ± 0,004	0,16 ± 0,02	0,020 ± 0,001	<0,02
ДВМ	3,2 ± 0,1	*	0,132 ± 0,004	<0,16	0,004 ± 0,001	<0,02
СГД-2А	7,6 ± 0,1	7,4 ± 1,6	0,13 ± 0,01	0,18 ± 0,06	0,22 ± 0,01	*
СИ-2	27,5 ± 0,3	35 ± 2	0,22 ± 0,02	*	0,05 ± 0,01	0,03 ± 0,01
СП-3	2,04 ± 0,04	1,2 ± 0,1	0,071 ± 0,002	<0,16	0,016 ± 0,003	<0,02
ССК-1	8,19 ± 0,07	9,0 ± 0,4	0,069 ± 0,002	<0,16	0,031 ± 0,003	0,03 ± 0,01
СТ-1А	7,4 ± 0,1	7,2 ± 1,1	0,16 ± 0,01	0,17 ± 0,06	0,027 ± 0,003	0,03 ± 0,01

* Содержание не определялось.

сравнению с методиками НСАМ № 61-С [8] и [13] (рис. 4), что также сокращает время выполнения классического силикатного анализа.

Высокая минерализация растворов и многоканальная регистрация спектра позволяют одновременно с группой щелочных металлов регистрировать аналитические сигналы других элементов на линиях (нм): Ca I 422,673, Mn I 403,075 и Sr I 460,733. Градуировочные зависимости, построенные по растворам СО различного состава для определения этих элементов, характеризуются диапазонами определяемых содержаний 1 – 31; 0,16 – 1,37; 0,02 – 0,83 % масс. при СКО градуировки 4,2; 5,1; 9,5 % соответственно. Результаты контроля правильности определения Ca, Mn и Sr в стандартных образцах, не использованных при градуировке, приведены в табл. 4. Информация о содержании Ca, Mn и Sr оказывается полезной при выполнении химического силикатного анализа геологических проб. Например, определение кальция с содержанием более 1 – 3 % дает возможность предварительно классифицировать исследуемые объекты и выбрать оптимальную навеску для титриметрического определения CO₂ [1]; а определение Sr и Mn одновременно с группой щелочных металлов не требует дополнительного использования метода атомно-абсорбционной спектроскопии [18].

Таким образом, усовершенствована методика одновременного определения группы щелочных металлов методом атомно-эмиссионной пламенной фотометрии в горных породах, минералах, рудах, донных и терригенных отложениях, почвах и золе энергетических углей благодаря изменению условий пробоподготовки для анализа с помощью многоканального спектрометра «Колибри-2».

ЛИТЕРАТУРА

- Hillebrand W. F., Lundell E. F., Bright H. A., Hoffman J. I. Applied inorganic analysis. 2nd ed. — New York: Wiley and Sons, 1953. — 1034 p.
- Определение бериллия, щелочных и щелочноземельных элементов в минеральном сырье / под ред. Г. В. Остроумова. — М.: Недра, 1984. — 174 с.
- Полуэктон Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. — М.: Химия, 1967. — 308 с.
- Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры / Геохимия. 1962. № 7. С. 555 – 571.
- Taylor S. Abundance of chemical elements in the continental crust; a new table / Geochim. Cosmochim. Acta. 1964. Vol. 28. N 8. P. 1273 – 1285.
- Морис П. Поверхность и межфазные границы в окружающей среде от наноразмера к глобальному масштабу. — М.: Бинном. Лаборатория знаний, 2013. — 540 с.
- Каленчук Г. Е. Об определении калия, натрия, лития, рубидия и цезия в горных породах и минералах методом фотометрии пламени. Химический анализ минералов и их химический состав. — М.: Наука, 1964. С. 3 – 15.
- НСАМ № 61-С. Определение лития, натрия, калия, рубидия, цезия в силикатных горных породах и в минералах-силикатах пламенно-спектрофотометрическим методом. — М.: ФГУП «ВИМС», 2006. — 24 с.
- СТП ИГХ-009-97. Горные породы, почвы и донные отложения. Методика выполнения измерений массовой доли калия, натрия, лития, рубидия и цезия методом фотометрии пламени. — Иркутск: ИГХ СО РАН, 1997. — 18 с.
- Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Саушкин М. С. и др. Многоканальный спектрометр «Колибри-2» и его использование для одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 1. Ч. II. С. 35 – 39.
- Зарубин И. А., Гаранин В. Г., Лабусов В. А. Применение малогабаритного спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном анализе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 86 – 89.
- Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В. и др. Современное программное обеспечение для проведения АЭС анализа. Программа «Атом» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 124 – 130.
- Шабанова Е. В., Зак А. А., Погудина Г. А. и др. Использование спектрометра «Колибри-2» для определения Na, K, Li и Rb в геохимических объектах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 98 – 104.
- Зак А. А., Шабанова Е. В., Меньшиков В. И. Определение содержания щелочных элементов в геохимических объектах с помощью спектрометра «Колибри-2» / Вопросы естествознания. 2015. № 2(6). С. 40 – 43.
- Петров А. А., Пушкарева Е. А. Корреляционный спектральный анализ веществ. Кн. 2: Анализ конденсированной фазы. — СПб.: Химия, 1993. — 344 с.
- Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Пер. с англ. В. А. Трофимова. — М.: Химия, 1984. — 428 с.
- Пупышев А. А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. — М.: Техносфера, 2009. — 784 с.
- Пройдакова О. А., Васильева И. Е. Способ совершенствования схем пробоподготовки и атомно-абсорбционного анализа геохимических проб / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 4. С. 6 – 15.

REFERENCES

- Hillebrand W. F., Lundell E. F., Bright H. A., Hoffman J. I. Applied inorganic analysis. 2nd ed. — New York: Wiley and Sons, 1953. — 1034 p.
- Ostroumov G. V. (ed.). Opredelenie berilliya, shchelochnykh i shchelozhnykh elementov v mineral'nom syr'e [Determination of beryllium, alkaline and alkaline-earth elements in the mineral raw material]. — Moscow: Nedra, 1984. — 174 p. [in Russian].
- Poluektov N. S. Metody analiza po fotometrii plameni [Flame photometry analysis methods]. — Moscow: Khimiya, 1967. — 308 p. [in Russian].
- Vinogradov A. P. Srednie sodержaniya khimicheskikh elementov v glavnykh tipakh izverzhennykh gornykh porod zemnoi kory [The average content of chemical elements in the main types of igneous rocks of the crust] / Geokhimiya. 1962. N 7. P. 555 – 571 [in Russian].
- Taylor S. Abundance of chemical elements in the continental crust; a new table / Geochim. Cosmochim. Acta. 1964. Vol. 28. N 8. P. 1273 – 1285.
- Maurice P. A. Environmental surfaces and interfaces from the nanoscale to the global scale. — Wiley, 2009.
- Kalenchuk G. E. Ob opredelenii kaliya, natriya, litiya, rubidiya i tseziya v gornykh porodakh i mineralakh metodom fotometrii plameni. Khimicheskii analiz mineralov i ikh khimicheskii sostav [Determination of potassium, sodium, lithium, rubidium and cesium in rocks and minerals by flame photometry. Chemical analysis of minerals and their chemical composition]. — Moscow: Nauka, 1964. P. 3 – 15 [in Russian].
- NSAM N 61-S. Opredelenie litiya, natriya, kaliya, rubidiya, tseziya v silikatnykh gornykh porodakh i v mineralakh-silikatakh plammeno-spektrifotometricheskim metodom [Flame spectrophotometry determination of lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium into silicate rocks and silicates minerals]. — Moscow: Izd. FGUP "VIMS," 2006. — 24 p. [in Russian].
- STP IGKh-009-97. Gornye породы, pochvy i donnye otlozheniya. Metodika vypolneniya izmerenii massovoi doli kaliya, natriya, litiya, rubidiya i tseziya metodom fotometrii plameni [The rocks, soil and sediments. Flame photometry technique of measuring the content of potassium, sodium, lithium, cesium and rubidium]. — Irkutsk: Izd. IGKh SO RAN, 1997. — 18 p. [in Russian].
- Labusov V. A., Put'makov A. N., Saushkin M. S., et al. Mnogokanal'nyi spektrometr «Kolibri-2» i ego ispol'zovanie dlya odnovremennogo opredeleniya shchelochnykh i shchelozhnykh metallov metodom plammenoi fotometrii [Multichannel spectrometer "Kolibri-2" and its use for the simultaneous determination of alkali and alkaline earth

- metals by flame photometry] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2007. Vol. 73. N 1. Part II. P. 35 – 39 [in Russian].
11. **Zarubin I. A., Garanin V. G., Labusov V. A.** Primenenie malogabaritnogo spektrometra «Kolibri-2» v atomno-émisionnom analize [The use of small-sized spectrometer “Kolibri-2” in the atomic-emission analysis] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 86 – 89 [in Russian].
 12. **Garanin V. G., Neklyudov O. A., Petrochenko D. V., et al.** Sovremennoe programnoe obespechenie dlya provedeniya AÉS analiza. Programma «Atom» [Software for atomic emission spectral analysis. “Atom” software] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 124 – 130 [in Russian].
 13. **Shabanova E. V., Zak A. A., Pogudina G. A., Khmelevskaya I. M., Men'shikov V. I.** Ispol'zovanie spektrometra Kolibri-2 dlya opredeleniya Na, K, Li i Rb v geokhimicheskikh ob'ektakh [The use of a Kolibri-2 spectrometer in determination of Na, K, Li and Rb in geochemical objects] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 98 – 104 [in Russian].
 14. **Zak A. A., Shabanova E. V., Men'shikov V. I.** Opredelenie sodержaniya shchelochnykh élementov v geokhimicheskikh ob'ektakh s pomoshch'yu spektrometra «Kolibri-2» [Determination of alkaline elements in geological objects by spectrometer “Kolibri-2”] / *Vopr. Estestvozn.* 2015. N 2(6). P. 40 – 43 [in Russian].
 15. **Petrov A. A., Pushkareva E. A.** Korrelyatsionnyi spektral'nyi analiz veshchestv. Kn. 2: Analiz kondensirovannoi fazy [The correlation spectral analysis of substances. Book 2. Analysis of the condensed phase]. — St. Petersburg: Khimiya, 1993. — 344 p. [in Russian].
 16. **Bock R.** A handbook of decomposition methods in analytical chemistry. — International textbook company, 1972.
 17. **Pupyshev A. A.** Atomno-absorbtsionnyi spektral'nyi analiz [Atomic absorption spectral analysis]. — Moscow: Tekhnosfera, 2009. — 784 p. [in Russian].
 18. **Proidakova O. A., Vasil'eva I. E.** Method to improve schemes of preparation and atomic-absorption analysis of geochemical samples / *Inorg. Mater.* 2010. Vol. 46. N 14. P. 1503 – 1512.

УДК 543.089.68:661.666

СИНТЕЗ И ИСПЫТАНИЯ СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА ГРАФИТОВОГО КОЛЛЕКТОРА МИКРОПРИМЕСЕЙ

© Д. Г. Лисиенко, М. А. Домбровская, Е. Д. Кубрина¹

Статья поступила 11 октября 2016 г.

Обсуждены особенности синтеза материалов комплекта из шести стандартных образцов состава графитового коллектора микропримесей нового типа — СОГ-30. Приведены результаты установления состава основы СО — графита осч 8-4, исследований степени неоднородности, стабильности, взаимной согласованности СО. Представлены итоги испытаний СОГ-30, выполненных во ФГУП «УНИИМ» на государственном вторичном эталоне ГВЭТ 196-1–2012 методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (масс-спектрометр NexION-300D).

Ключевые слова: стандартный образец состава; графитовый коллектор; синтез материала; испытания.

Методы атомного эмиссионного спектрального анализа с применением дугового возбуждения спектров весьма эффективны при контроле состава чистых веществ. Они позволяют одновременно определять большое число элементов (до 20 – 40) с достаточно низкими пределами обнаружения (10^{-3} – 10^{-5} %) [1]. В настоящее время применение приборов, оснащенных анализаторами МАЭС, не только обеспечило существенное повышение экспрессности анализа, но и позволило применить современные компьютерные технологии для обработки и контроля качества результатов анализа [2]. Для снижения пределов обнаружения аналитов широко применяют предварительное концентрирование, в основном, методами экстракции (например, при определении примесей в урановых и плутониевых материалах [3, 4]) и дистилляции (например, при анализе материалов на основе оксида кремния, германия, серы, селена и ряда других) [5].

Практически всегда конечной аналитической пробой в таких химико-спектральных методиках измерений (МИЗм) является графитовый коллектор микропримесей — графитовый порошок особой чистоты, в который извлечены определяемые компоненты. Степень концентрирования, достигаемая при условии полного выделения элемента в коллектор, равна отношению масс исходной пробы и графита и часто составляет 10^2 – 10^4 . Это ведет к соответствующему снижению пределов обнаружения компонентов до 10^{-8} – 10^{-5} % [6].

Для градуировки химико-спектральных методик применяют синтетические образцы на основе графитового порошка (ОГ). В стандартизованных МИЗм прописывают алгоритмы приготовления таких образцов. Как правило, они достаточно сложны, поэтому при измерениях, которые относятся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, для контроля качества ОГ, а в некоторых случаях непосредственно при проведении градуировки средств измерений в соответствии с Законом

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия; e-mail: lis-dg@yandex.ru