

УДК 543.423

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ДУГОВОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ИТТРИЯ И СКАНДИЯ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

© Н. Л. Чумакова, О. В. Зарубина¹

Статья поступила 13 января 2017 г.

Представлены результаты определения редкоземельных элементов (РЗЭ) La, Ce, Nd, Eu, Sm, Gd, Yb, а также Y и Sc в геологических пробах с повышенным содержанием лантаноидов методом дугового атомно-эмиссионного анализа с применением многоканального анализатора спектров. Точность результатов определения РЗЭ оценивали сравнением с данными анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Правильность результатов, полученных для иттрия и скандия, подтверждается согласованностью с характеристиками, принятыми в международной программе профессионального тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектрометрия; дуговой источник возбуждения спектра; редкоземельные элементы; определение; иттрий; скандий; геологические объекты; программа GeoPT.

Для решения многих задач геологии и геохимии часто ограничиваются определением La, Ce, Nd и Yb, вносящих основной вклад в суммарное содержание РЗЭ (около 85 %). При этом используют экспрессный и дешевый атомно-эмиссионный анализ, обеспечивающий пределы обнаружения названных элементов, достаточные для их определения в большинстве типов горных пород, почв и донных грунтов [1, 2].

¹ Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Иркутск, Россия;
e-mail: zarub@igc.irk.ru

В породах с повышенным содержанием лантаноидов, таких как сиениты, редкометальные граниты, карбонатиты и фоскариты, методом атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым возбуждением спектра можно помимо указанных четырех РЗЭ также определять Sm, Gd, Eu и одновременно с ними Y и Sc.

Условия анализа. Вследствие того, что все лантаноиды имеют низкую энергию ионизации, в плазме дуги происходит возбуждение большого числа энергетических уровней атомов и ионов, следствием чего является очень сложный спектр, в котором затруд-

нительно идентифицировать аналитическую линию искомого химического элемента. Помехи вносит также и молекулярный спектр радикала CN, образующегося в плазме разряда в атмосфере воздуха при испарении углерода из электродов. Самые плотные полосы циана, располагающиеся в области длин волн 350 – 420 нм, перекрывают интенсивные линии La, Ce, Sm, Eu и Yb, поэтому выбор аналитических линий весьма ограничен. На спектрографах с высокой дисперсией (0,2 – 0,27 нм/мм) для определения РЗЭ выбраны области длин волн 300 – 350 нм и 420 – 470 нм. Но и на этих участках спектра имеются отдельные молекулярные полосы CN и C₂, налагающиеся на аналитические линии. Для уменьшения таких помех используют легионизируемую добавку NaCl, которая снижает температуру плазмы до 5600 °K на оси разряда, препятствуя появлению молекулярных полос, проявляющихся при более высокой температуре. Для того, чтобы натрий находился в плазме разряда в течение всего времени испарения вещества, применяют ступенчатый электрод, в нижний канал которого (размером 0,9 × 2 мм) набивают смесь графита и NaCl (в массовом отношении 1:1), а в верхний канал (размером 3 × 4 мм) помещают пробу [1, 2].

Подготовка пробы к анализу сводится к разведению представленного геологического материала графитовым порошком (в отношении 1:1), содержащим 0,04 мг/кг оксида туллия. Приготовленную таким образом пробу испаряют в плазму дугового разряда с силой тока 10 А. В течение 120 с происходит полное выгорание аналита из канала электрода. Стабильность горения дуги обеспечивает генератор «FireBall 40». Изображение столба дуги фокусируется на щелях спектрографов с помощью трехлинзовой системы. Детекторами сигналов являются фотодиодные линейки, расположенные в фокальных частях спектрографов: 5 линеек на спектрографе ДФС-8 (обратная линейная дисперсия 0,2 нм/мм) и 14 в приемном блоке спектрографа PGS-2 (обратная линейная дисперсия 0,27 нм/мм). Программное обеспечение «Атом» управляет режимами работы комплекса и обработкой спектральной информации [3]. Результат определения рассчитывается по двум параллельным измерениям сигнала.

В табл. 1 представлена информация об аналитических линиях и интервалах определяемых содержаний. Для атомных аналитических линий Eu I 462,724 нм и Sc I 327,36 нм внутренним стандартом является атомная линия Tm I 435,993 нм, для ионных линий остальных определяемых элементов — линия Tm II 424,215 нм.

При наложении полосы CN непосредственно на аналитические линии, как в случае линий Sm II 428,078 нм и Eu I 462,724 нм, предлагается вычитать из зарегистрированной интенсивности сигнала на длине волны аналитической линии интенсивность канта полосы циана на длине волны вблизи аналити-

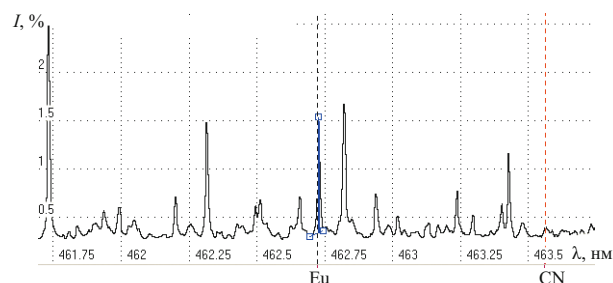


Рис. 1. Область спектра с линией Eu I 462,72 нм и пиком канта молекулярной полосы CN 463,6 нм

ческой линии. Для Sm II 428,078 нм это пик полосы CN 424,89 нм, для Eu I 462,72 нм — CN 463,6 нм, выбранные ранее авторами в работе [2].

На рис. 1 показаны линия европия и кант молекулярной полосы циана, интенсивность которой вычитается из сигнала Eu + CN.

Метрологические характеристики методики. Так как стандартных образцов с повышенным содержанием редкоземельных элементов немного, в качестве основного для построения градуировочной характеристики мы использовали стандартный образец состава редкоземельной руды НФС-23 (ВИМС им. Н. М. Федоровского) [4], который последовательно разбавляли чистым кварцем в соотношениях 1:10 (НФС-23/1), 1:5 (НФС-23/2), 1:3 (НФС-23/3).

Предел обнаружения рассчитывали по 3σ-критерию при обработке 20 спектров «холостой» пробы, в качестве которой использовали кварц, содержащий ультрамалые концентрации лантаноидов и подготовленный по методике [1, 2]. Пределы обнаружения (мг/кг) составили: La — 9,0; Ce — 20; Nd — 15; Sm — 12; Eu — 1,2; Gd — 19; Yb — 0,5; Y — 1,0; Sc — 0,9.

Относительную погрешность воспроизводимости ($S_{r,v}$) методики определения РЗЭ дуговым атомно-

Таблица 1. Аналитические линии элементов и интервалы определяемых содержаний

Элемент	Длина волны, нм [2]	Интенсивность, отн. ед. [2]	Интервал определяемых содержаний, мг/кг
La	II 433,374	800	5 – 900
	II 333,749	800	150 – 3000
Ce	II 424,867	60	40 – 2000
	II 439,166	40	300 – 4000
Nd	II 425,24	30	100 – 4000
	II 430,357	100	20 – 1000
Sm	II 428,078	200	10 – 500
Eu	I 462,722	50	0,7 – 150
Gd	II 335,865	100	10 – 300
Yb	II 328,937	500	2 – 75
Sc	I 327,36	35	2 – 60
Y	II 321,669	40	15 – 100
	II 437,493	150	25 – 700
Tm	I 435,993	300	Линии сравнения
	II 424,215	500	

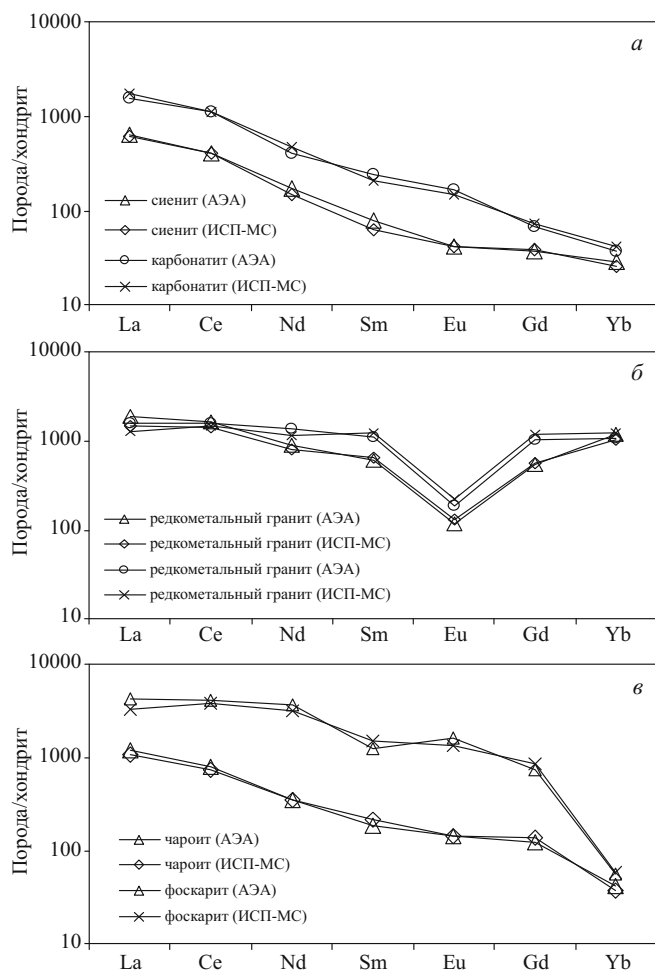


Рис. 2. Нормированное по хондритам распределение РЗЭ для сиенита и карбоната (а); редкометалльных гранитов (б); чаронита и фоскарита (в)

эмиссионным методом оценивали по результатам внутрилабораторного контроля в соответствии с ОСТ 41-08-205-04, как и в работе [1]. Для определяемых элементов La, Ce, Nd, Sm, Yb, Eu, Y и Sc $S_{r,v}$ лежит в интервале 10 – 20 %. Такие значения погрешности воспроизводимости возможны при учете наложения молекулярных полос циана на аналитические линии и корректном учете фона вблизи аналитических линий [2].

Представленный геологический материал также анализировали методом ИСП-МС, обеспечивающим наиболее достоверные результаты при определении лантаноидов в геологических пробах. В таком источнике излучения, как индуктивно-связанная плазма, происходит увеличение интенсивности ионных линий элементов за счет появления новых по сравнению с дуговым разрядом механизмов возбуждения атомов и ионов [5].

Оптимальным способом перевода проб в раствор для карбонатов и кислых пород, имеющих в своем составе цирконы, гранаты, магнетиты, шпинели и другие тугоплавкие минералы, считается сплавление [6]. Навеску анализируемого образца (100 мг) смешивали с безводным метаборатом лития (осч) в соотношении 1:4 и сплавляли в стеклоглеродных тиглях в высокочастотной индукционной печи ВЧГ-4. Затем плавленый разлагали смесью конц. HNO_3 и HF (осч), которые перегоняли в дистилляционных системах для субперегонки. Для всех разбавлений использовали воду, очищенную с помощью аппарата Millipore-ELIX-3 (Millipore SA, Франция). Полученные растворы проб (окончательный фактор разбавления — 10 000) анализировали с использованием масс-спектрометра с ИСП NexION 300D (PerkinElmer, США).

Результаты определения РЗЭ, иттрия и скандия в породах разного состава оценивали статистически:

а) сравнением данных, полученных двумя разными методами анализа;

б) сравнением с характеристиками, полученными при участии в Программе профессионального тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT). В табл. 2 представлены результаты определения группы РЗЭ двумя методами анализа. Систематическое расхождение полученных данных атомно-эмиссионного и масс-спектрометрического анализа было оценено по t -критерию. Видно, что систематическое расхождение незначимо ($t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$ для $n = 10$).

Достоверность полученных инструментальными методами результатов определения РЗЭ в геохимических исследованиях оценивают сравнением распределения лантаноидов в исследуемых пробах с их рас-

Таблица 2. Результаты определения РЗЭ (мг/кг) в различных породах атомно-эмиссионным (1) и масс-спектрометрическим (2) методами анализа

Определяемый элемент	Сиенит		Карбонатит		Редкмет. гранит		Редкмет. гранит		Фоскарит		Чаронит		$t_{\text{расч}}^*$
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
La	150	145	370	410	450	343	370	299	1000	786	280	253	1,40
Ce	250	252	670	687	1000	876	980	888	2500	2310	480	451	1,60
Eu	2,4	2,4	9,6	8,6	6,9	7,6	11	13	93	76	8,2	8,4	1,03
Gd	7,7	8	14	15	110	114	210	240	150	178	25	28	1,40
Nd	81	69	190	218	410	379	630	528	1700	1467	160	164	1,06
Sm	12	9,7	37	32	91	100	170	185	190	228	28	33	1,18
Yb	4,9	4,3	6,3	7	200	175	180	207	9,5	10,0	7	6,3	1,03

* $t_{\text{табл}} = 2,26$ при $P = 0,95$.

пространенностью в хондритах, которые считаются наиболее стабильными геологическими материалами из всех известных [7]. На рис. 2 в виде графиков показано нормированное к хондритам распределение РЗЭ в исследуемых пробах.

Для сиенита и карбонатита (см. рис. 2, а) нормированный спектр распределения РЗЭ является существенно дифференцированным (на что указывает отношение La/Yb), гладким, со слабо выраженной отрицательной аномалией по европию для карбонатита.

Для редкометалльных гранитов (см. рис. 2, б) распределение РЗЭ обогащенное, близкое к равноплечному, что подчеркивается близкими уровнями накопления легких и тяжелых РЗЭ. Легкая и тяжелая части спектра дифференцированы слабо. Отрицательный европиевый минимум выражен резко.

В случае чароита (см. рис. 2, в) нормированный спектр распределения относительно гладкий, резко дифференцированный, обогащенный легкими РЗЭ относительно тяжелых лантаноидов. Отрицательная европиевая аномалия выражена крайне слабо. Спектр распределения РЗЭ для фоскарита резко дифференцированный, обогащенный как легкими, так и средними лантаноидами (La/Sm). Обедненность тяжелыми РЗЭ выражена резким изломом линии нормированного спектра (Gd/Yb).

Для всех пород, представленных на рис. 2, кривые распределения РЗЭ (по хондритам) указывают на достоверность результатов определения лантаноидов в геохимическом материале, полученных методами АЭА и ИСП-МС.

Участие в Международной программе профессионального тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT) также дает возможность оценить правильность полученных результатов. Мы оценили содержания скандия и иттрия в пробе, определенные методом АЭА по градуировочным характеристикам, построенным с использованием стандартных образцов разного состава — от гранитов до осадочных пород.

Согласно протоколу Программы GeoPT результаты анализа оценивают с помощью критерия Z' : $Z' = [X - X(a)]/2H(a)$, где X — результат анализа; $X(a)$ — принятое содержание в исследуемом образце (assigned); $H(a)$ — допустимая погрешность результата (target). По условиям Программы, если $Z' \leq \pm 2$, то результаты считаются удовлетворительными.

В табл. 3 представлены результаты определения скандия и иттрия в породах разного макросостава, полученные для некоторых раундов Программы. Как видно из табл. 3, для всех выбранных типов пород результаты АЭА согласуются с требованием Программы.

Таким образом, метод атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым возбуждением спектра позволяет определять повышенные содержания РЗЭ, иттрия и скандия с достаточной для геохимических исследований степенью точности.

При этом время, затраченное на анализ одной геологической пробы методом АЭА (подготовка одной пробы, испарение в дуговой разряд, регистрация сигнала, расчет содержаний) составляет не более 20 мин, тогда как в случае метода ИСП-МС аналитический цикл (сплавление, перевод пробы в раствор, регистрация сигнала, расчет содержаний) занимает примерно 24 ч рабочего времени.

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chumakova N. L., Smirnova E. V. Determination of Lanthanum, Cerium, Neodymium, Ytterbium and Yttrium in Geological Samples with the Use of a Multichannel Analyzer of Atomic Emission Spectra / Inorg. Mater. 2011. Vol. 47. N 14. P. 1522 – 1528.
2. Чумакова Н. Л., Зарубина О. В., Смирнова Е. В. Атомно-эмиссионный анализ в геохимии. Современные аналитические возможности. — LAP LAMBERT Academic Publishing Germany, 2013. — 80 с.
3. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петровиченко Д. В. Программное обеспечение для автоматизации атомно-эмиссионного спектрального

Таблица 3. Критерии правильности результатов определения скандия и иттрия (мг/кг) методом дугового атомно-эмиссионного анализа для Программы GeoPT

Номер раунда	Порода	Скандий				Иттрий			
		X	$X(a)$	$H(a)$	Z'	X	$X(a)$	$H(a)$	Z'
24	Песчаник	14	11	1,25	1,22	245	21	1,04	1,44
27	Андезит	12	12	1,31	0,046	14	12	0,66	1,52
29	Нефелин	25	22	2,25	0,66	33	29	1,42	1,24
31	Речной осадок	8,8	8,2	0,48	0,63	48	41	1,87	1,90
32	Базальт	21	19	0,99	0,7	24	21	1,055	1,51
33	Глина	14	17	0,90	–1,80	27	26	1,29	0,25
36	Габбро	43	38	1,78	1,26	10	9,50	0,54	0,46
36а	Обогащенный осадок	5,4	4,8	0,53	0,57	33	33	1,55	0,08
37	Риолит	8,1	7,3	0,43	0,93	66	71	2,98	0,80
37а	Осадок	4,5	5,6	0,34	–1,59	56	55	2,39	–0,20
38	Габбро	28	29	1,42	–0,53	23	24	1,21	–0,62

- го анализа — пакет «Атом» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 18 – 25.
4. <http://vims-geo.ru/wp-content/uploads/2013/09/Otraslevoj-reestr-3-kvartal-2015.pdf> (дата обращения 13.01.17).
 5. **Thompson M., Walsh J. N.** Handbook of Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. — Viridian Publishing, 2003. — 316 p.
 6. **Николаева И. Н., Палесский С. В., Козьменко О. А., Аношин Г. Н.** Определение редкоземельных и высокозарядных элементов в стандартных геологических образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / Геохимия. 2008. № 10. С. 1085 – 1091.
 7. **McDonough W. F., Sun S. S.** The composition of the Earth / Chem. Geol. 1995. Vol. 120. P. 223 – 253.

UDC 543.423

IMPROVEMENT OF ARC ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY (AAES) FOR DETERMINATION OF RARE-EARTH ELEMENTS, YTTRIUM AND SCANDIUM IN GEOLOGICAL SAMPLES

© N. L. Chumakova and O. V. Zarubina

Submitted January 13, 2017.

New data on determination of rare-earth elements (La, Ce, Nd, Eu, Sm, Gd, Yb), Y and Sc in geological samples with an increased lanthanide content are presented. The results are obtained using arc atomic emission spectrometry using a multichannel spectrum analyzer capable of recording atom and ion radiation on photodiode crystals. The accuracy of REE content determination is assessed by comparison with ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) data. Correctness of the results obtained for yttrium and scandium is confirmed by consistency with the characteristics adopted in the International Program for Professional Testing of Geoanalytical Laboratories GeoPT. The study is carried out on scientific equipment of the Center for Isotope-Geochemical Studies of the Institute for Geochemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences.

Keywords: atomic emission spectrometry; arc excitation source; rare earth elements; determination; yttrium; scandium; geological samples; GeoPT.

REFERENCES

1. **Chumakova N. L., Smirnova E. V.** Determination of Lanthanum, Cerium, Neodymium, Ytterbium and Yttrium in Geological Samples with the Use of a Multichannel Analyzer of Atomic Emission Spectra / Inorg. Mater. 2011. Vol. 47. N 14. P. 1522 – 1528.
2. **Chumakova N. L., Zarubina O. V., Smirnova E. V.** Atomic emission analysis in geochemistry. — LAP LAMBERT Academic Publishing Germany, 2013. — 80 p. [in Russian].
3. **Garanin V. G., Neklyuov O. A., Petrochenko D. V.** Software “Atom” for automatization of atomic emission spectral analysis / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. Special issue. P. 18 – 25 [in Russian].
4. <http://vims-geo.ru/wp-content/uploads/2013/09/Otraslevoj-reestr-3-kvartal-2015.pdf> (accessed 13.01.17).
5. **Thompson M., Walsh J. N.** Handbook of Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. — Viridian Publishing, 2003. — 316 p.
6. **Nikolaeva I. N., Palevskii S. V., Koz'menko O. A., Anoshin G. N.** Analysis of geologic reference materials for REE and HFSE by inductively coupled plasma-mass spectrometry / Geochem. Int. 2008. Vol. 46. N 10. P. 1016 – 1022.