

Современные методики атомно-эмиссионного спектрального анализа природных сред

Чумакова Н.Л., Смирнова Е.В., Кузнецова А.И., Одар
еева Л.Н., Зарубина О.В.

*Институт геохимии им.А.П.Виноградова СО РАН, Иркутск,
ninach@igc.irk.ru*

В 60-70 гг, атомно-эмиссионный спектральный анализ начал широко применяться в геологии, в атомной промышленности и в металлургии. Курирует это научное направление Комиссия по спектроскопии АН СССР, возглавляемая С.Л.Мандельштамом.

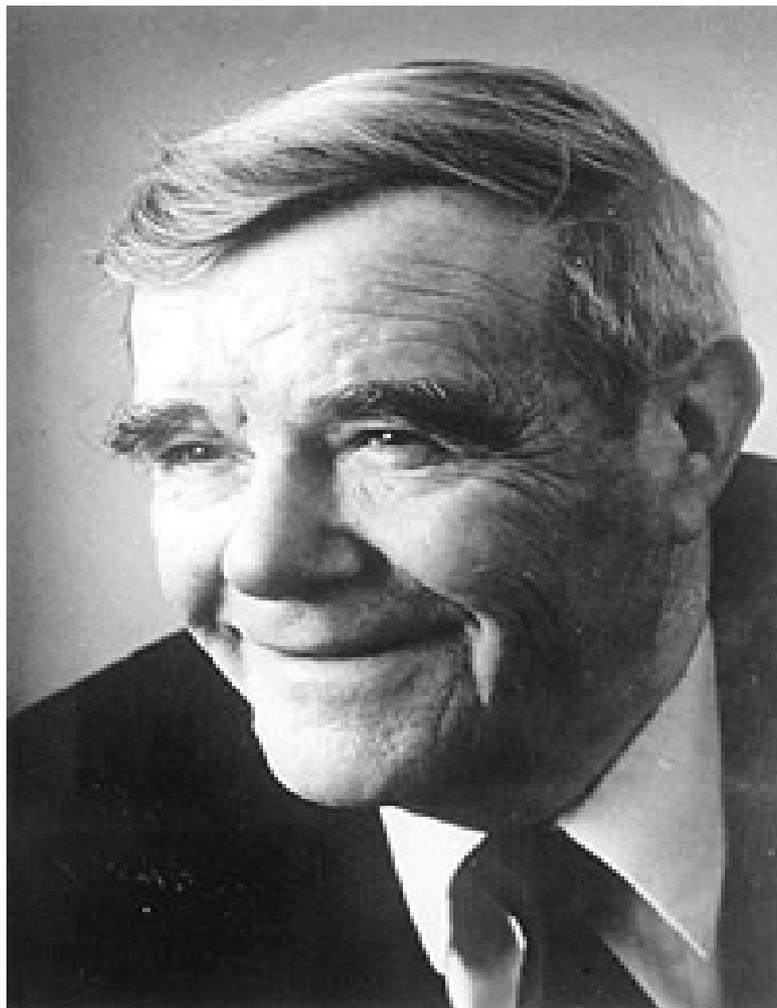
На слайде представлены корифеи спектрального анализа страны, внесшие огромный вклад в развитие теории и практики этого метода анализа вещества.



1.Белянин В.Б. - секретарь Комиссии по спектроскопии АН СССР, 2. Стриганов Б.Р. 3. Зильберштейн Х.И., 4. Русанов А.К., 5.Юделевич И.Г., 6.Недлер В.В., 7. Лонцих С.В. Июнь 1981 год , п. Листвянка, берег Байкала Иркутск, Листвянка, 1981 г.



Одним из ведущих ученых в области атомно-эмиссионного анализа того времени был и [Яков Давыдович Раймбаум](#)



Поэтому, основатель нашего Института, Лев Владимирович Таусон, уделявший особое внимание аналитике, пригласил профессора Якова Давыдовича Райхбаума руководить аналитической службой ИГХ СО РАН

Сотрудниками лаборатории стали выпускники физического факультета Иркутского госуниверситета. Основными направлениями исследовательской работы выбраны: изучение физических явлений в плазме дуги и физико-химических процессов, протекающих в канале дугового электрода. Результатом этих исследований явилось создание эффективных методик количественного атомно-эмиссионного анализа геологических объектов

Количественный АЭА – в понимании школы Райхбаума – это метод определения содержания химических элементов в геологических объектах, когда для проб и стандартных образцов, согласно теории и практике спектрального анализа, унифицируются параметры процессов, протекающих в плазме дуги и канале электрода.

Согласованность аналитического сигнала для проб и СО создают так называемые буферные смеси (модификаторы). Они могут выполнять различные роли в управлении параметрами плазмы.

С помощью легкоионизируемых элементов **Na** или **K** можно управлять температурой и электронной плотностью в аналитической зоне дуги. Если ввести в модификатор 10% солей **Na** или **K**, то *вне зависимости от состава анализируемой пробы*, в плазме дуги установится температура и электронная плотность, необходимая для возбуждения атомов определяемых элементов.

Применение модификаторов позволяет корректировать и физико-химические процессы, подверженные влиянию химических реакций в канале электрода

Особенно сказывается влияние процессов испарения и диссоциации. При химических реакциях в канале электрода анионы могут образовывать труднолетучие и малодиссоциирующие соединения (*фосфаты, карбонаты, силикаты, бораты*), которые снижают интенсивность спектральных линий.

Модификаторы создают легкоионизируемые катионы и препятствуют образованию карбидов определяемых элементов в канале электрода, что приводит к улучшению метрологических характеристик.

Внутренний стандарт, являясь составной частью модификатора, дает возможность снижать относительное стандартное отклонение **Sr**, при изменении условий испарения вещества и возбуждения спектра в процессе проведения анализа.

В настоящее время в ИГХ СО РАН работают **пять методик** количественного атомно-эмиссионного анализа на установке, состоящей из спектрографов ДФС-8, ДСФ-13, PGS-2. Для всех представленных методик излучение от одного источника света, через трехлинзовые системы освещения, может фиксироваться тремя приборами одновременно.



В кассетных частях спектрографов, там где ранее размещались фотопластинки, находятся регистрирующие блоки многоканального анализатора эмиссионных спектров - МАЭС.

Источником электрического разряда высокой надежности и стабильности является генератор «Шаровая молния», как составная часть комплекса МАЭС

Синхронизация регистрации и компьютерная обработка спектров осуществляется программой «АТОМ», разработанной в для комплекса МАЭС

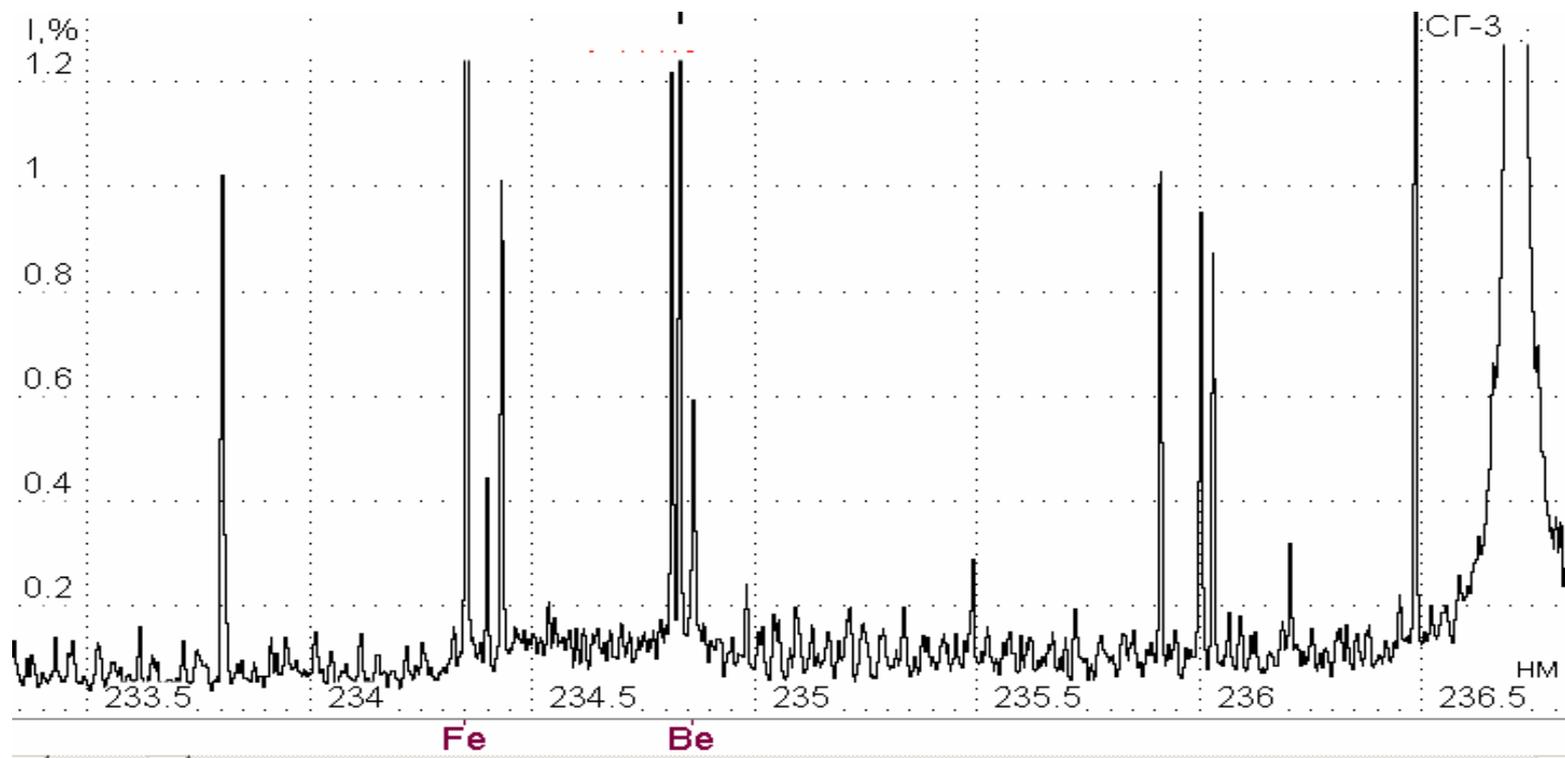
ВМК Оптоэлектроника, Новосибирск

На этом современном комплексе проводится атомно-эмиссионный анализ геохимических проб по методикам, разработанным сотрудниками лаборатории

Методика определения элементов средней летучести: Be, Co, Ni, Cr, V, Sc, Ba, Sr. была разработана в начале 70 гг. А.Д. Глазуновой и Л. Н.Одареевой.

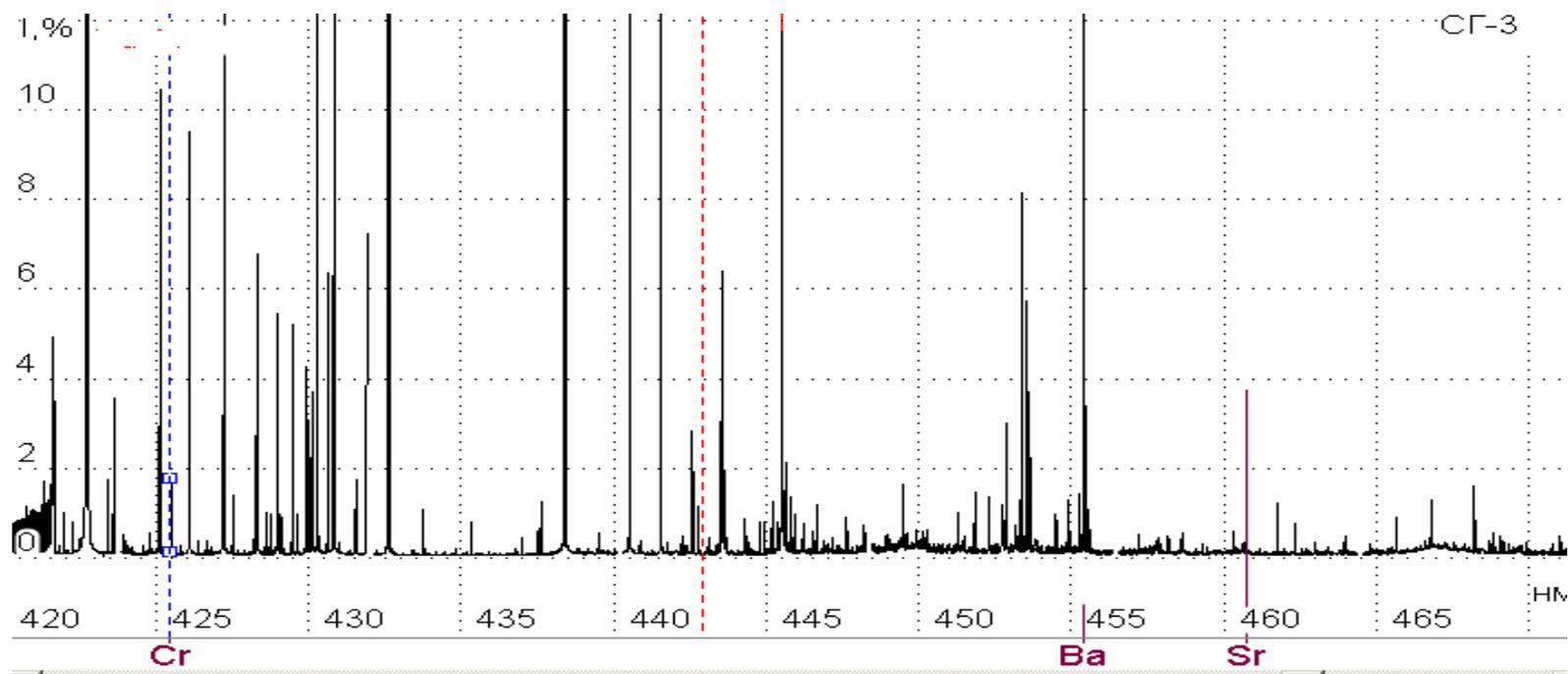


На основе этой методики и была сделана современная версия с регистрацией сигнала на фотодиодных линейках.

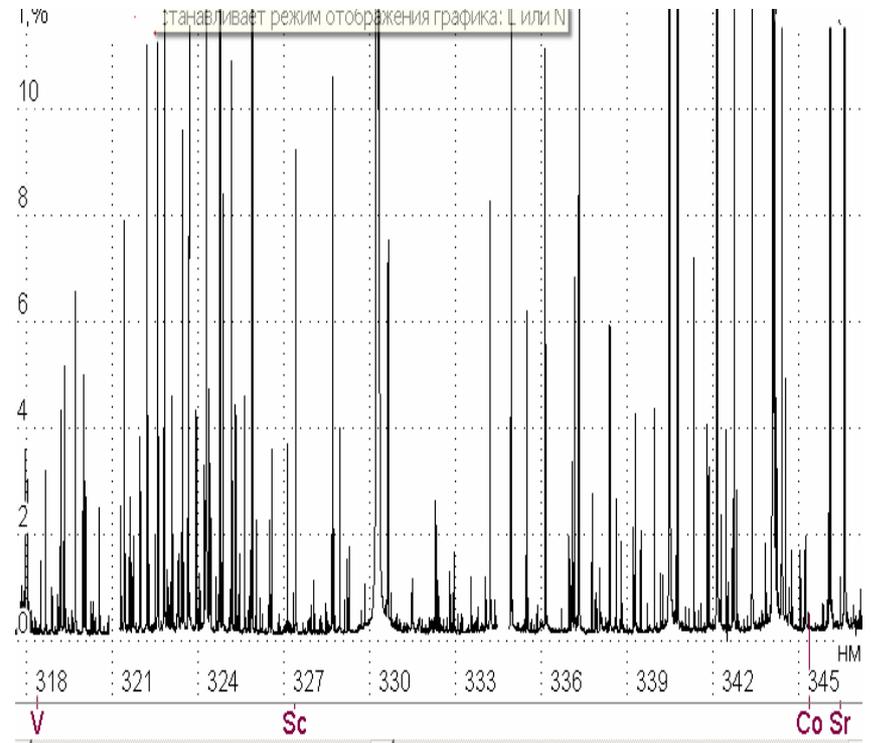
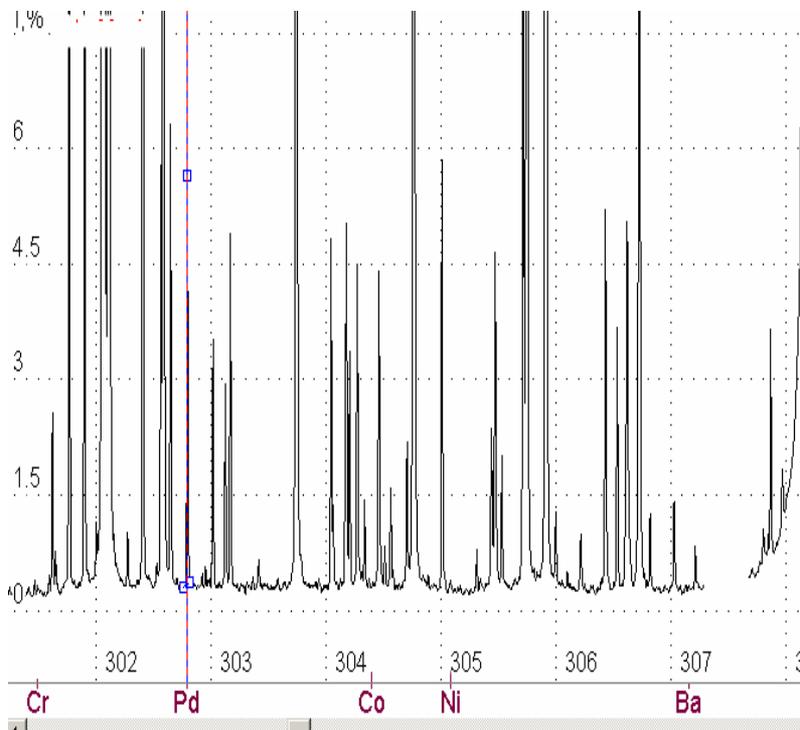


На спектрографе ДФС - 8 регистрируется линия Be 234,8 нм, которая разрешается с мешающей линией Fe II 234.830 нм, при обратной линейной дисперсии прибора 0,2 нм/мм.

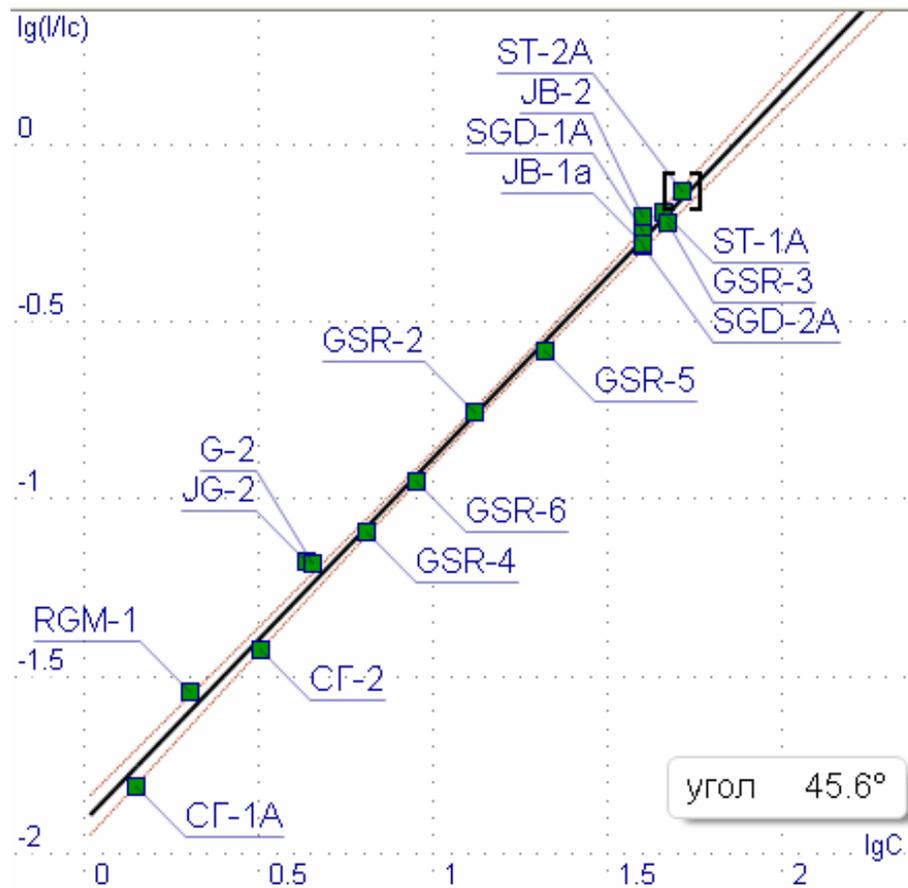
Спектрограф PGS-2 (0,27 нм/мм), применяется для определения Cr, Ba, Sr по самым чувствительно линиям 425,4нм, 455,4 нм, 460,7 нм, соответственно.



На ДФС-13 (0,4 нм/мм), определяются Sr 346.4 нм, Co 345,3 нм, Ni (341.4 и 305,0 нм), Sc (327.2 нм). V 318.4 нм, Ba 307.1 нм (при содержании в пробе > 100 мг/кг), Cr 301.4 нм (при содержании в пробе > 10 мг/кг). Pd 302.7 нм – внутренний стандарт



Для снижения влияния физико-химических процессов в канале электрода на результаты анализа используется электрод с отверстием под дном канала, уменьшающий теплоотвод в тело электрода. Применение обдува дуги потоком воздуха (15 л/мин.) - по способу Сталлвуда, способствует удалению периферийной части дугового столба, его стабилизации, и охлаждает электрод. Способ позволяет снизить погрешность сходимости результатов и уменьшить время регистрации спектра до 60 с (по сравнению с полным выгоранием навески для методики Глазуновой-Одареевой).



Графики зависимости величины аналитического сигнала от содержания элемента в пробе строятся по стандартным образцам состава горных пород почв, зол и донных отложений, разработанными в ИГХ СО РАН, геологическими службами США, Японии, Китая. В качестве примера показан график для линии $\text{Co I } 345,3 \text{ нм}$.

Метрологические характеристики методики

Элемент	Линия, нм	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых содержаний ,мг/кг	Погрешность содимости S ^{гв} %
Ba	455,4	3	от 5 до 150	15
	307,1		От100 до2500	25
Be	234,8	0,7	от 0,8 до25	20
Co	345,3	1	от 2до 130	15
Cr	301,4		от 10 до 2000	25
	425.4	1	от 3 до 200	20
Ni	341,4	2	от 3 до 300	15
	305,1		от 10 до 800	25
Sr	460,7	3	от 5 до150	20
	346,4		от100до2500	27
Sc	327,4	1	от 3 до 50	22
V	318,3	3	от 4 до 650	18
Pd	302,7	Элемент сравнения		

Правильность результатов контролируется путем сравнения с данными, полученными другими методами анализа и в международной программе GeoPT. В качестве примера представлено сопоставление результатов АЭА при определении содержаний Ni и принятого значения в Программе. По условию Программы, если критерий $Z \leq \pm 2$, то результаты считаются удовлетворительными.

Состав	Z	C _{ass} МГ/КГ	C _{АЭА} , МГ/КГ
Микро-диорит	-0,51	21	20
Сланец	-0,34	39,8	39
Морской осадок	1,55	43,8	50
Серпентинит	-0,04	2240	2235
Щелочной гранит	1,25	15	17
Песчаник	-0,16	17,7	17
Базальт	1,58	22,1	26
Андезит	0,09	62,5	63

Методика определения содержаний фтора разработана Огнёвым В.Р. и Петровым Л.Л. в начале 70-х.

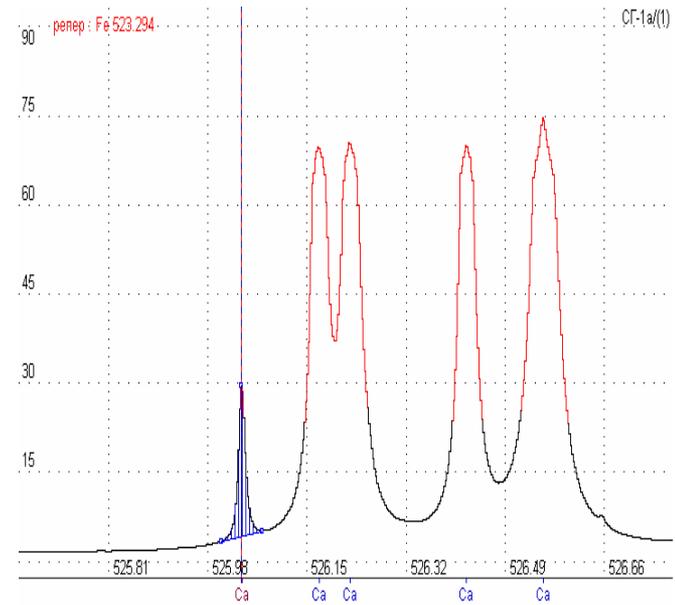


Предложены два варианта атомно-эмиссионного спектрального анализа:

а) для ореольной геохимической тематики предлагался способ просыпки вдувания;

б) для обеспечения исследований по отдельным вопросам геохимии фтора - метод испарения из канала электрода.

При изменении способа регистрации аналитического сигнала сохранены многие параметры методики Огнёва- Петрова.



На слайде показан вид и расположение канта молекулярной полосы CaF 529,286 нм для спектра образца гранита с содержанием фтора 1800 мг/кг и линии Ca 526.0388 нм.

Обратная линейная дисперсия 0,2 нм/мм, позволяет достаточно четко выделять аналитический сигнал. Использование линии кальция, в качестве внутреннего стандарта, позволяет снижать погрешность сходимости результатов.

Предел количественного определения фтора по предложенной методике рассчитанный по 10σ критерию равен **100 мг/кг**.

Контроль правильности осуществлялся сравнением результатов анализа партии проб, полученных по нашей методике, с данными электрохимического метода. Электрохимический метод анализа – потенциометрия - наименее подвержен влиянию макросостава пробы на результаты определения в нем фтора и может являться контрольным методом анализа

По критерию Стьюдента, $t = d \sqrt{n} / S_r$, рассчитывался коэффициент для данных, полученных методами потенциометрии и атомно-эмиссионного анализа

Потенциометрия.	АЭА	$t = d \sqrt{n} / S_r.$
620	760	$t_{расч} = 0,78$
290	250	$t_{табл} = 2,14$
190	190	
420	410	
600	870	
540	550	
320	290	
340	350	
150	120	
270	250	
620	600	
490	470	
500	470	
380	400	

Так как расчетный коэффициент меньше табличного, то систематическая ошибка считается незначимой .

Методика определения вольфрама, разработана тоже в 70-х гг,
Кузнецовой А.И



Основана на использовании химических реакций, протекающих в канале угольного электрода, для перевода присутствующих минеральных форм вольфрама в летучие соединения. В качестве модификатора выбран природный антимонит, Sb_2S_3 (реактивный сульфид сурьмы).

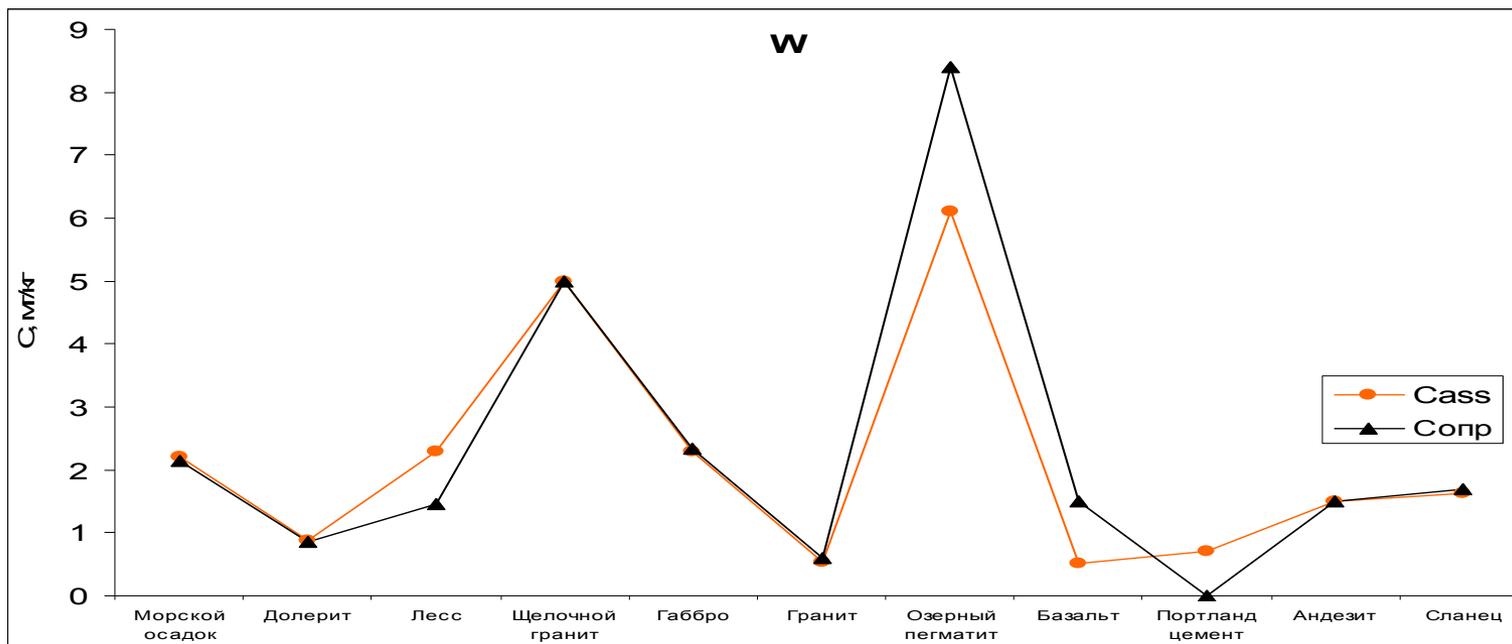
При переходе на регистрацию сигнала фотодиодами параметры методики сохранены. Образующийся с помощью антимонита оксид вольфрама испаряется в дуге постоянного тока силой 10 А из навески пробы 30 мг, помещенной в канал нижнего электрода (*катода*), в течение 25 с. Сигнал регистрируется на ДФС-8 с обратной линейной дисперсии 0,2 нм/мм



Показана область спектра аналитической линии вольфрама. Пик W I 429.461 нм на крыле линии Fe I 429.125 нм и мешающая линия Mo I 429.459 нм

Предел обнаружения методики по 3б критерию составил *0,2 мг/кг*

Контроль правильности результатов атомно-эмиссионного определения вольфрама выполнен сравнением с данными, полученными по GeoPT.



Расхождение результатов в некоторых раундах можно объяснить тем, что большинство данных Программы получено методом ICP-MS, в котором при химической подготовке пробы возможна неполнота её вскрытия, а в случае с портланд цементом методика АЭА дает результат ниже предела определения методики.

Методика определения La, Ce, Nd, Yb, Y в горных породах разработана Смирновой Е.В..



Основная трудность при определении лантаноидов методом АЭА заключается в сложности их спектров. Все РЗЭ имеют низкую энергию ионизации, вследствие чего возникает очень большое число ионных линий в спектре, из которых трудно найти приоритетную, свободную от спектральных наложений. Дополнительные помехи вносит молекулярный спектр радикала CN, образующийся при горении угольной дуги в воздухе.

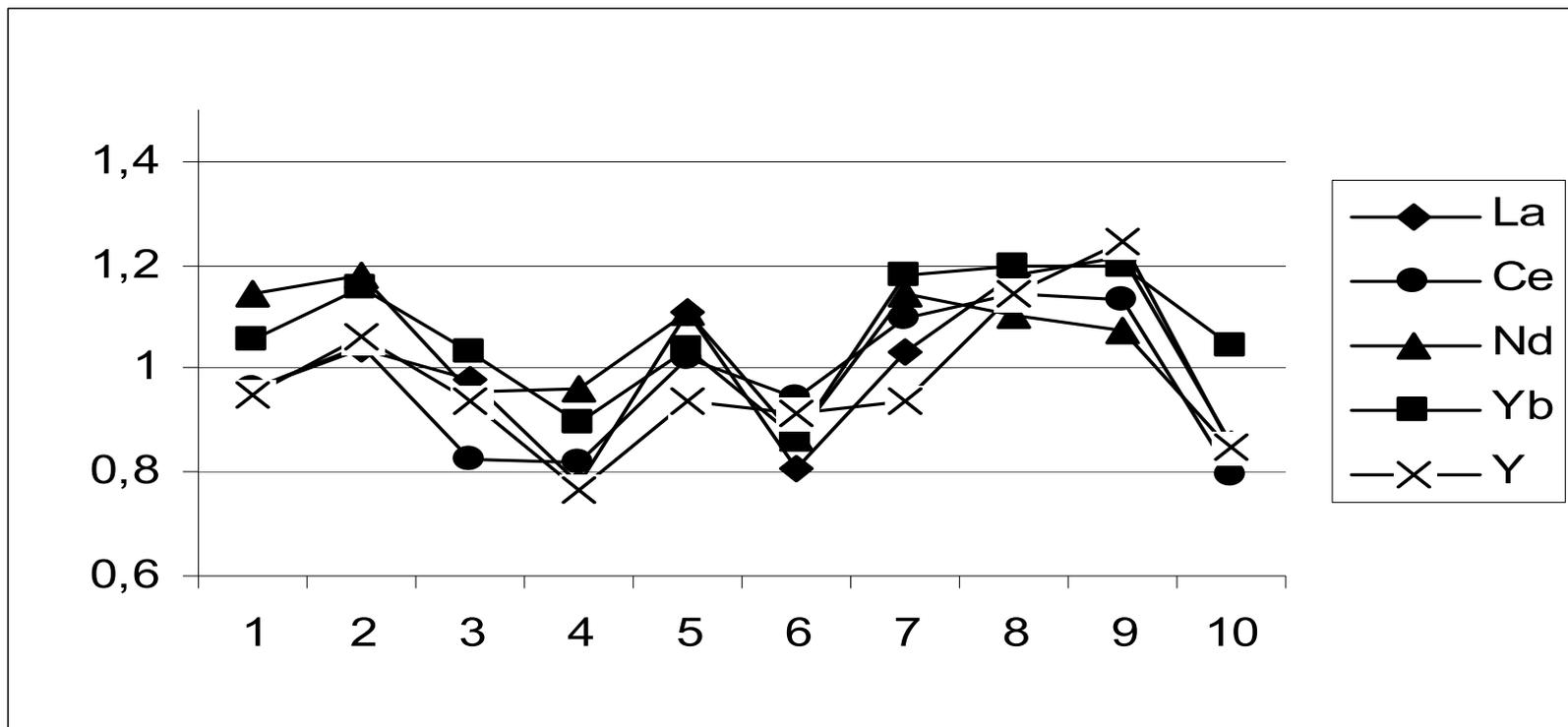
Для частичного подавления циановых полос применяли легкоионизируемую добавку – хлорид натрия. Учитывая, что РЗЭ и Na имеют разную кинетику испарения, для одновременного поступления в плазму дуги этих элементов использовали ступенчатый электрод. В нижний канал такого электрода помещали модификатор (NaCl+ угольный порошок). Навеска пробы испаряется из анода в разряд дуги постоянного (10А), практически до полного выгорания: в течение всей экспозиции в плазме присутствует достаточное количество атомов легкоионизируемой добавки.

Перевод методики на регистрацию сигнала фотодиодными кристаллами дал возможность снизить пределы количественного определения в два – пять раз по сравнению с фоторегистрацией.

C, мг/кг	La	Ce	Nd	Yb	Y
C_{3σ маэс}	1,8	5,8	1,6	0,3	0,6
C_{10σ, маэс}	5	15	4	0,5	1
C_{фото}	7	30	7	0,7	1

Правильность результатов определения La, Ce, Nd, Yb, Y проверялась также сравнением с данными, полученными методом ICP-MS.

Показаны соотношения $S_{\text{АЭА}}$ и $S_{\text{ICP-MS}}$ для пород разного состава: 1 -5 гнейсы; 6,7 - амфиболиты; 8,9 – граниты; 10 - габбро



Отношения $S_{\text{АЭА}} / S_{\text{ICP-MS}}$ для большинства пород близки к 1 и не выходят за интервал $1 \pm 0,2$ (20% погрешности).

Группа элементов повышенной летучести Zn,Pb,Sn,Mo,Cu,Ag,Ge,B,Tl. Совместное определение этой группы элементов диктуется требованиями геохимических исследований.

В середине 70 гг Яков Давыдович отдал дань модному тогда направлению - моделированию аналитического сигнала. В диссертационной работе, выполненной под его руководством, была предложена модель коррекции сигнала при вдувании порошковых проб в плазму. Проведённый в дальнейшем внутрилабораторный контроль выявил значительные систематические погрешности в методике определения Zn,Pb,Sn способом просыпки. На возможность подобных ошибок Яков Давыдович указывал и в последней работе, которая им не была дописана из-за скоростной кончины в 1979 г. Заканчивали книгу его ученики. Из печати работа вышла в 1980 г.

В работе говорится, что

«основное ограничение способа просыпки-вдувания заключается в зависимости величины сигнала и его формы от скорости и полноты испарения элементов-примесей в частицах пробы. Это ограничение является источником расхождения между результатами, полученными при вдувании проб и при испарении из канала электрода Необходимы дальнейшие исследования для выяснения влияния нелинейных связей процессов возникновения и формирования сигнала на интенсивность аналитических линий».

Поскольку *основное ограничение* не устранено, способ просыпки-вдувания остается приближенно-количественным при геохимических исследованиях, а для элементов группы летучих была разработана методика количественного атомно-эмиссионного анализа.

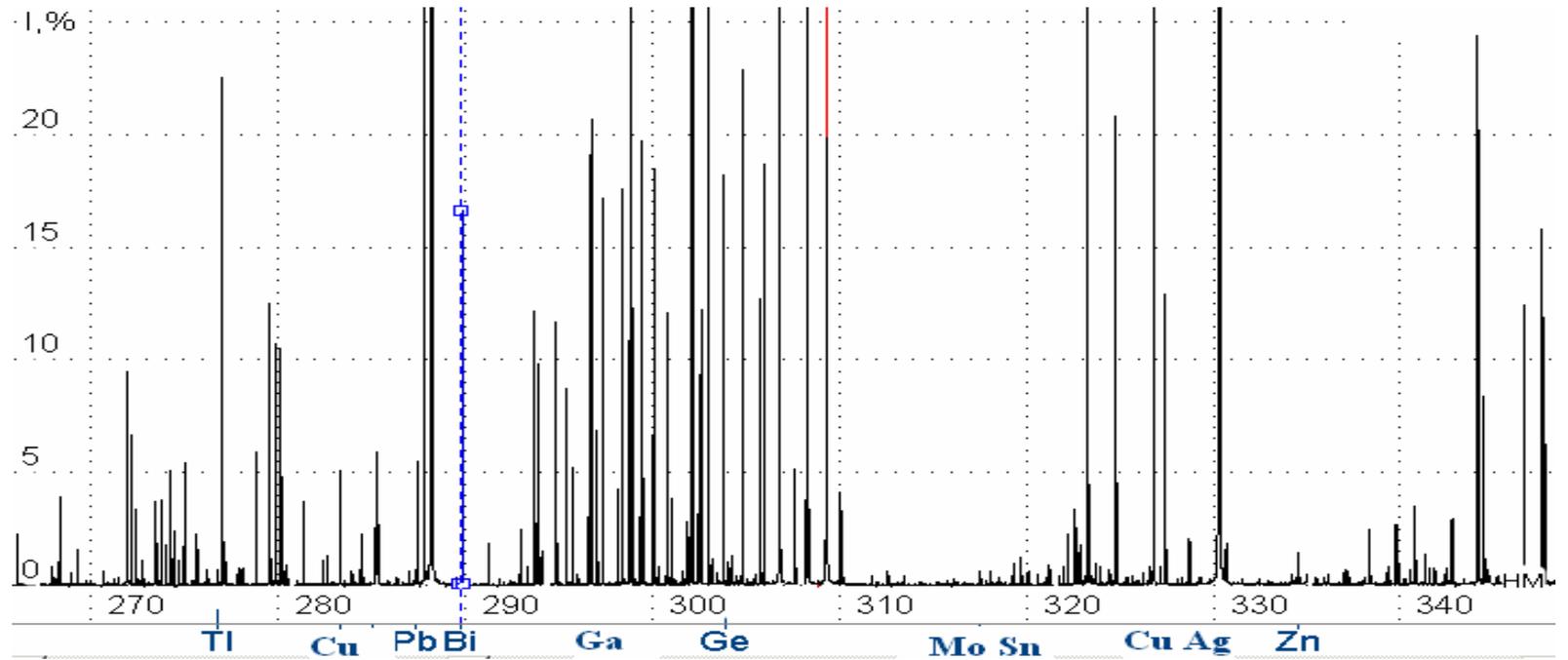
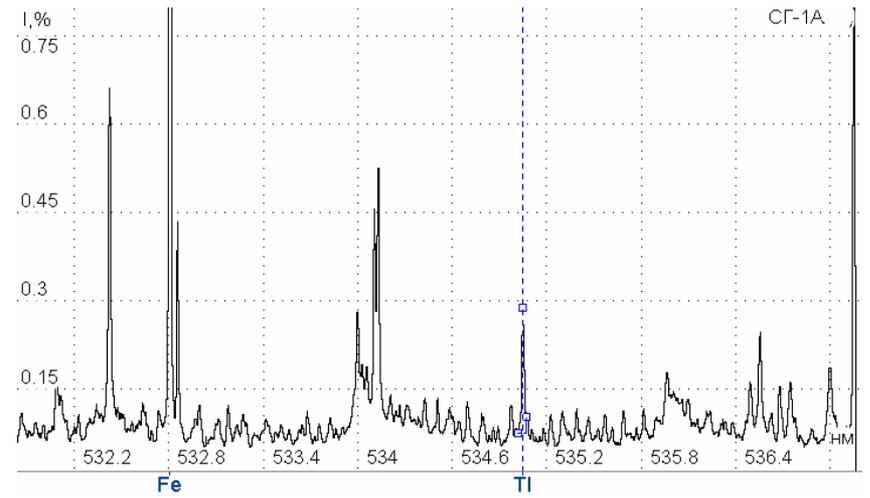
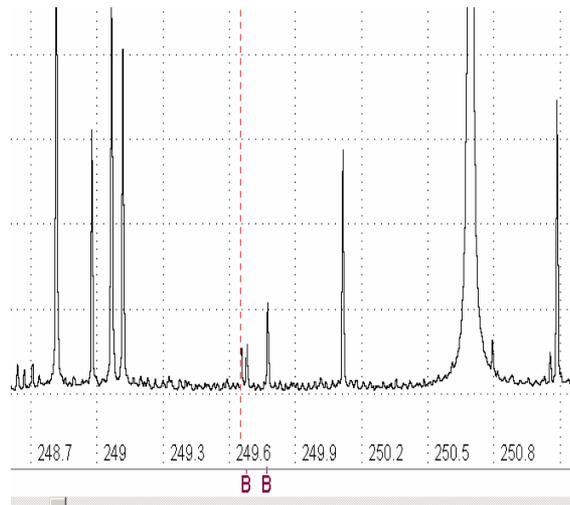
В методике применяется модификатор, содержащий оксид алюминия, сульфид сурьмы, хлорид натрия (8:1:1) с введенным в качестве внутреннего стандарта висмутом. Такой модификатор работает как «плавень», превращая пробу в канале электрода в каплю расплава, из которого и происходит испарение вещества в плазму в течение 30 с. Дуга постоянного тока, силой тока 10 А, обдувается потоком воздуха для стабилизации параметров разряда.

На аналитической установке используются все три спектрографа.

ДФС-8 регистрирует аналитические линии В 249,7 и 249,8 нм.

PGS-2 применяется для регистрации Тl 535.0 нм

ДФС-13 фиксирует линии Zn. Pb, Sn ,Ag. Mo. Ge, Cu



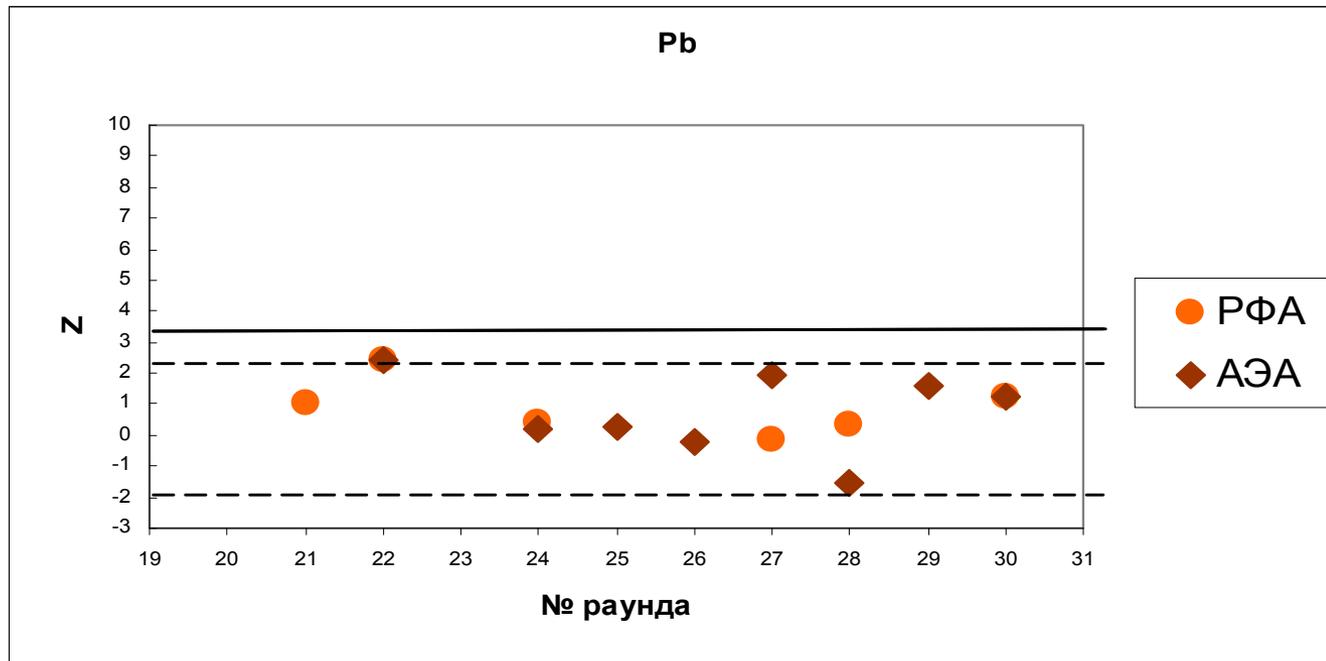
Метрологические характеристики методики рассчитывались стандартными способами

Элемент	B	Mo	Ag	Sn	Tl	Ge	Pb	Cu	Zn	Ga
ПрО, мг/кг	2	0,3	0,03	0,8	0,3	0,8	2	5	10	5
Содержания	2-150	0,3-30	0,3-5	0,8-370	0,3-20	0,8-10	0,8-700	5-500	10-1000	7-65
S _{г,в}	9-18	20-25	17-35	19-27	29-31	16-19	13-20	11-17	13-25	15-20

Для бора и молибдена пределы ограничены наличием этих элементов в угольных электродах.

При определении серебра особенно остро возникает проблема неоднородности его распределения в породах, вследствие чего возрастает общая ошибка анализа из-за непредставительной (30 -50 мг) навески.

Точность полученных результатов оценивалась также, как и для четырех предыдущих методик количественного атомно-эмиссионного анализа.

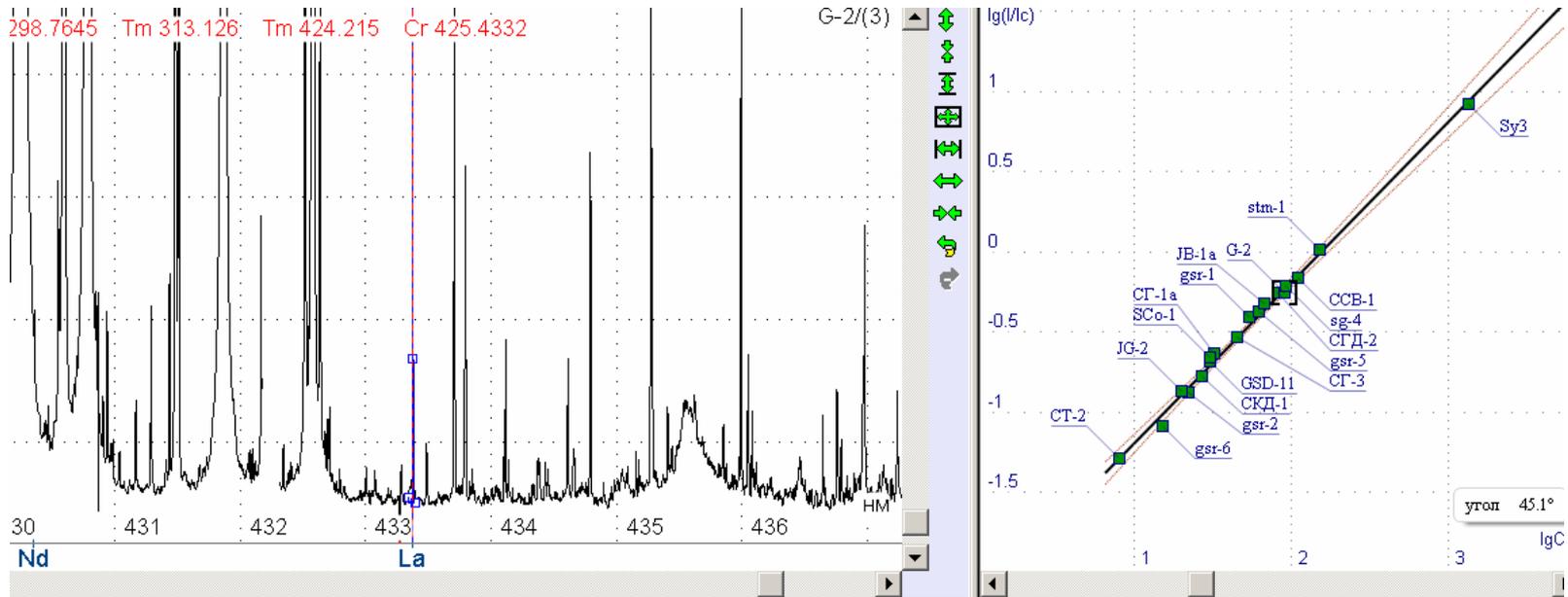


Сравнение результатов определения свинца методами АЭА и РФА с Z' – критерием Программы GeoPT

В настоящее время возникла еще одна проблема при анализе геологических объектов на микропримеси ***Очень сложно стало найти химически чистые от примесей реактивы для приготовления модификаторов.***

В некоторых случаях незначительные добавки определяемых элементов в модификаторе можно учесть, используя опцию «контрольный опыт» программы АТОМ. Способ учета «холостой» пробы позволяет сохранять прямолинейность графика на всем диапазоне определяемых содержаний элемента, при тангенсе угла наклона равным единице, необходимом условии количественного атомно-эмиссионного анализа.

Выполненные дополнительно исследования по условиям подготовки к атомно-эмиссионному анализу проб почв и донных отложений, обогащенных органикой, позволяют использовать методики для определения содержаний элементов атомно-эмиссионным методом в большинстве объектов окружающей среды .



Handbook icons | G-2 | La 433.374

	C	La 333.749		La 433.374		Nd 425.2434		Nd 430.358		Si 298.7645
		I/Tm	C	I/Tm	C	I/Tm	C	I/Tm	C	
GSS=2			150		150		210		210	
среднее										
ско, %										
G-2			89.0		89.0		55.0		55.0	
(1)		0.105	57	0.583	88	0.0486	33	0.181	51	10.9
(2)		0.102	54	0.535	81	0.0482	33	0.184	52	5.56
(3)		0.171	140	0.513	77	0.0455	29	0.136	38	8.37
(4)		0.193	180	0.610	92	0.0633	55	0.201	56	6.37
среднее				0.56	84	0.051	38	0.18	49	7.8
ско, %				7.9	7.8	16	31	16	16	30

Все представленные методики используются *при экогеохимических исследованиях в ИГХ СО РАН*, при аттестации стандартных образцов состава горных пород, почв, зол и донных отложений и **участвуют в международной программе профессионального тестирования геоаналитических лабораторий.**