

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ, АТОМНОЙ ЭМИССИИ В ПЛАМЕНИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ПРИ АНАЛИЗЕ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

**Пройдакова О.А., Меньшиков В.И.**

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

Геологические и экогеологические работы базируются на аналитических данных, качество которых обуславливает уровень достоверности информации по всему комплексу работ. Основные требования для получения оптимального результата в кратчайший срок с минимальными затратами предполагают решение комплекса проблем химической пробоподготовки и инструментального окончания элементного анализа. Требуют решения проблемы определения текущих задач самоорганизации, составления алгоритмов достижения стратегической цели, разработки структуры аналитического комплекса, сравнения вариантов и выбор оптимального, сбор всей существующей информации по конкретной проблеме.

Применение на практике оптимальных аналитических схем позволяет повысить достоверность результатов, расширить диапазоны определяемых концентраций, уменьшить экономические затраты без потерь экспрессности, составить банк методик. Апробация схем анализа позволяет выявить области оптимального применения каждой методики к конкретным типам объектов. Типизированные схемы, включающие хорошо изученные аналитические операции, легко перенести на многоцелевые методики определения, которые и составляют методическое обеспечение, постоянно корректируемое для новых методов измерения.

Пробы природных объектов сложны для изучения. Они очень часто имеют неизвестный состав, поэтому при их исследованиях используется широкий комплекс методов и большой перечень стандартных образцов (СО). Наличие в химико-аналитической лаборатории ИГХ СО РАН большого парка аналитического оборудования позволяет проводить анализ различных природных объектов. В зависимости от поставленной задачи составляются схемы анализа [Кузьмин, 1996], которые включают различные варианты пробоподготовки и способ определения элементов.

Цель работы состояла в составлении оптимальных схем анализа различных природных объектов с использованием методов атомной и молекулярной спектроскопии. Типичными объектами исследований были горные породы, почвы, донные отложения, объекты растительного и животного происхождения. Из-за своего многообразия горные породы, в зависимости от кремнийкислотности (массовая доля  $\text{SiO}_2$  в образце), были разделены на однотипные по составу объекты: породы ультракислого, кислого, среднего, основного и ультраосновного составов. Как отдельный тип рассмотрены мономинеральные горные породы (кварциты, карбонатиты, магнетиты).

Определение содержаний элементов выполнены методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с различными способами атомизации: пламенная (ПлААС) (пламена – пропан-бутан-воздух, ацетилен-воздух, ацетилен-закись азота и электротермическая (ЭТААС) – электротермические атомизаторы – графитовая трубчатая печь и «печь-пламя»). Измерения проводили на атомно-абсорбционных спектрометрах фирмы Perkin-Elmer, модели 403 и 503, AAnalyst 200, 800 (Perkin Elmer, США). Использовались электротермические атомизаторы (ЭТА): графитовые печи HGA-72 и HGA-74, атомизатор «печь-пламя» (ПП), выполненный в виде съемного блока к атомно-абсорбционному спектрометру. Источниками резонансного излучения служили лампы с полым катодом. Для определения Al, P, Si и Ti использовали метод спектроскопии (СФ), для определения K, Na, Li, Rb, Cs – метод атомно-эмиссионной пламенной фотометрии (АЭПФ). Применяли спектрофотометр СФ-56

(ЛОМО, Россия) и многоканальный спектрометр «Колибри-2» («ВМК-Оптоэлектроника», Россия) соответственно.

Для выбора оптимального метода измерения было изучено влияние основы пробы на величину аналитического сигнала и способы его устранения, приемы снижения пределов обнаружения и определены коллекции СО для построения градуировочных графиков.

Минимизация систематической погрешности наблюдалась при ПЛААС в случае применения хлорида лантана для определения Al, Mn и V в горных породах кислого состава, магнетитах, почвах и донных отложениях и при определении Ca, Mg и Sr в различных типах анализируемых объектов, кроме карбонатных пород. При определении Al, Mn и V и концентрации кальция в анализируемом растворе более 0.5 % необходимость применения хлорида лантана отпадает. При ЭТААА определение Pb во всех типах анализируемых объектов в присутствии PdCl<sub>2</sub> и определение Cu в породах карбонатного состава в присутствии аскорбиновой кислоты приводит к уменьшению систематической погрешности результатов.

Использование добавки 15 об. % изо-пропилового спирта обеспечило снижение пределов обнаружения для Al с 1.2 до 0.39 мг/л, Ba – с 2.7 до 1.5 мг/л, Ti – с 6.7 до 1.7 мг/л, Cr – с 0.43 до 0.15 мг/л. При этом относительное стандартное отклонение определения Al и Ti уменьшилось в 1.5 раза, Ba – в 1.7 раза и Cr – в 2 раза.

При ПЛААА минимальные погрешности определения Cu, Zn, V, Cr, Mn и Sr достигаются градуировкой по водным градуировочным растворам (ГР), а определения Co и Ni – по стандартным образцам разнообразного состава; определения Cu, Cr и Ni в породах карбонатного состава – по СО, состава близкого к анализируемым пробам, а при электротермической атомизации для определения Co, Ni, Cr, Cu и Pb – градуировкой по единому набору СО разнообразного состава.

Для ЭТААА установлены индивидуальные температуры пиролиза проб при определении Co, Ni, Cr и Pb в образцах различного типа, использование которых привело к снижению погрешностей результатов на 10-40 % отн. (табл.1)

При использовании атомизатора «печь-пламя» для уменьшения влияния матричных помех были подобраны оптимальные условия фракционного испарения кадмия, серебра, висмута, теллура и сурьмы. Применение интегрального способа регистрации (расчета площади под пиком) уменьшило погрешности определения элементов в 5-15 раз. Прямолинейные зависимости аналитического сигнала определяемых элементов для навесок образца от 5 до 200 мг позволяют расширить диапазон определяемых содержаний.

Определение мышьяка проводили на гидридной установке с боргидридом натрия. Для градуировки использовали СО состава, причем при определении мышьяка в биоте градуировочную кривую строили по СО биологических веществ.

Ртуть определяли методом «холодного пара».

На основе обобщения литературных данных и выполненных исследований был предложен алгоритм построения или усовершенствования рациональных схем анализа различных природных объектов, который описан следующей последовательностью:

Таблица 1

Температура пиролиза при ЭТААА в зависимости от типа анализируемого объекта

Тип объекта		Температура пиролиза, °С			
		Co	Ni	Cr	Pb
Горные породы	кислого состава	950	1020	1190	520
	среднего состава	1080	1080	1135	520
	основного состава	1020	1080	1135	520
	карбонатного состава	1300	1346	950	570
Почвы и донные отложения		1020	1020	1135	570

- отнесение исследуемой пробы к типу объекта из списка блока «Объекты анализа»;
- оценка возможных уровней содержаний элементов в пробах, исходя из кларков данного геохимического типа;
- составление набора СО для градуировки и контроля правильности результатов анализа;
- составление процедур блока «Пробоподготовка»: опираясь на список определяемых элементов (одного или группы), выбирается один или несколько оптимальных способов разложения;
- составление блока «Измерения»: исходя из вероятных содержаний аналитов, выбираются один или несколько оптимальных методов, способов и условий измерения аналитического сигнала;
- оценка качества полученных результатов анализа;
- заключение о правильности выбора рациональной схемы анализа применительно к партии геохимических проб данного типа.

Разработаны рациональные схемы определения 29 элементов (Al, Ag, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Hg, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Si, Sr, Ti, Te, V и Zn) [Пройдакова, Васильева, 2009].

Схемы имеют формат таблиц (таб. 2), в которые включены объекты анализа, способы пробоподготовки, определяемые элементы и условия измерения аналитических сигналов.

Таблица 2

Рациональные схемы анализа различных природных объектов

Элемент	Метод анализа	Способ атомизации	модификаторХимический	Породы среднего состава			Биота		Донные отложения, почвы					
				сплавление	(3NO <sub>3</sub> + HCl) + HF	HClO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub> + HF	HNO <sub>3</sub> + HF	HNO <sub>3</sub> + HF	HNO <sub>3</sub> + HF	сплавление	(3HNO <sub>3</sub> + HCl) + HF	HFHClO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub> + HF	HNO <sub>3</sub> + HF	(HNO <sub>3</sub> + 3HCl) + HF
Al	ААС	ЗАА	ИПС	-	-	-	-	-	-	+	-	+	+	-
Al	ААС	ЗАА	La	-	-	-	-	+	+	+	-	+	+	-
Al	ААС	ЗАА		+	-	+	-	+	+	+	-	+	+	-
Al	СФ			+	-	-	-	-	-	+	-	+	+	-
Ca	ААС	АВ	La	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+
Co	ААС	АВ		-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	+
Co	ААС	ЭТА		-	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+
Co	ААС	ЭТА	Аск	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
Cr	ААС	АВ	ИСП	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	+
Cr	ААС	АВ		-	+	+	+	-	-	+	+	+	+	+
Cr	ААС	ЭТА		-	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+
K	ПФ	ПБВ		-	+	-	+	+	+	-	+	+	+	+
Li	ПФ	ПБВ	K,Na	-	+	-	+	+	+	-	+	+	+	+
Zn	ААС	АВ	La	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
Zn	ААС	АВ		-	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+
P	СФ			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Hg	ААС	МХП		Разложение смесью HNO <sub>3</sub> + 3HCl ("царская водка")										
Cd	ААС	ПП		Прямое определение из порошковых проб										

Примечание: Знак (+) – оптимальный вариант определения элемента; ИПС – изо-пропиловый спирт; Аск – аскорбиновая кислота; ПФ – пламенная фотометрия; СФ – спектрофотометрия; ПМ – потенциометрия; МХП – «метод холодного пара»; ПБВ – пропан-бутан-воздух; АВ – ацетилен-воздух; ЗАА – закись азота-ацетилен; ЭТА – электротермическая атомизация; ПП – «печь-пламя»; Отк – открытое, Авт – автоклавное,

MW – микроволновое разложение.

Каждая процедура аналитического процесса показана как отдельный набор методических приемов: в столбцах указаны способы пробоподготовки, строки соответствуют способу измерения аналита. Знак «+» характеризует набор оптимальных условий анализа. Сочетания вариантов пробоподготовки и инструментального метода, используемые при измерении содержания одного или группы элементов, зависят от типа анализируемых объектов, списка определяемых элементов и их содержания.

Сформированный банк рациональных схем анализа геохимических объектов постоянно пополняется за счет оптимизации всех блоков схемы, разработки и аттестации новых методик анализа. Применение предложенного алгоритма для выбора схем анализа, наиболее полно отвечающих решению геохимической задачи, уменьшает затраты времени на пробоподготовку и измерение концентраций примерно на 20-40 %, при повышении точности результатов анализа.

### **Литература**

Кузьмин Н.М. О построении схем анализа // Журнал аналитической химии. 1996. Т. 51. № 3. С. 262-269.

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.