

Традиции и перспективы развития атомно-эмиссионной спектрометрии для геоанализа в ИГХ СО РАН

И.Е. Васильева

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН

e-mail: vasira@igc.irk.ru

Проблемы анализа геологических проб, так называемого геоанализа – одного из разделов аналитической химии – связаны со специфическими особенностями объектов исследования и требованиями к аналитическим данным наук о Земле, которым необходима информация об элементном, минеральном (формы) и изотопном составе образцов.

Выбор метода и методик анализа или их сочетаний осложняется:

- широчайшем разнообразием состава и свойств исследуемых природных образцов, находящихся в разных агрегатных состояниях;
- необходимостью определения элементов, желательного одновременного, в диапазонах от кларковых до рудных содержаний;
- жёсткими требованиями к достоверности результатов, экспрессности их получения (высокой производительности) и экономической привлекательности.

С одной стороны, для каждого образца помехи, вносимые в измеряемые сигналы за счёт изменения макросостава и влияний интерферентов, индивидуальны – это требует различных подходов и методических приёмов к анализу разных проб.

С другой стороны, соотношение "цена – объём и качество информации" оказывается важнейшим условием, так как на этапах геологоразведочных работ и при выполнении технологических исследований за короткий срок необходимо проанализировать сотни и тысячи проб на широкий круг элементов и компонентов.

В этих противоречивых условиях для многих практических задач геологии и геохимии атомно-эмиссионная спектрометрия – остаётся одним из наиболее универсальных, экспрессных и недорогих методов получения информации об элементном составе природных и техногенных образцов в любом агрегатном состоянии.



**Яков Давыдович
Райхбаум
(06.08.1913-20.03.1979) –
профессор,
доктор физико-
математических наук,
заслуженный деятель
науки РСФСР,
основоположник
(создатель,
руководитель и
«генератор идей»)
Иркутской школы
аналитиков-
спектроскопистов**



**Н.Ф. Лосев
профессор,
д.ф.-м.н.**



**С.В. Лонцих
профессор,
д.х.н.**



**Л.Л. Петров
д.х.н.**



Иргиредмет. Я.Д. Райхбаум с сотрудниками лаборатории



Иркутский госуниверситет. Ученики и коллеги Я.Д. Райхбаума



Институт геохимии СО АН СССР. Сотрудники лаборатории оптического спектрального анализа

Научные направления экспериментальных, теоретических и методических исследований школы Я.Д. Райхбаума

Моделирование процессов атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа

Изучение формы и свойств аналитического сигнала ⇒

⇒ **Сцинтилляционный анализ**

Метрология анализа вещества

Аналитические приложения в геологии, геохимии, материаловедении

Создание стандартных образцов состава природных сред

Атомно-эмиссионный анализ и теория информации

Автоматизация и компьютеризация анализа



Результаты исследований представлены в 4-х монографиях, почти 200-х статьях, 20 докторских и кандидатских диссертациях его соратников и учеников.

Эрудиция в различных отраслях знания (математика, физика, моделирование, математическая статистика, метрология и др.), глубокое понимание метода и дар научного предвидения позволили Я.Д. Райхбауму предсказать, что развитие атомно-эмиссионного анализа (АЭА) будет связано не только с развитием спектрального оборудования, но, главное, с интеллектуальной его компонентой – применением при обработке спектров теории информации и кибернетики.

Метод в ИГХ СО РАН развивается и востребован.

Причин для этого достаточно:

- высокая информативность анализа разнообразных образцов,
- приемлемая стоимость современного спектрального оборудования,
- возможность комплексирования нескольких прямых методик,
- улучшение точности и пределов обнаружения результатов,
- высокая производительность (экспрессность),
- доступная цена анализа.

Атомно-эмиссионный анализ (АЭА) в ИГХ СО РАН: объекты, прямые методики анализа, геохимические задачи

Разнообразие вариантов атомизации проб и возбуждения атомов (пламя – Пл, дуговой и искровой разряды – ДР и ИР, индуктивно связанная плазма – ИСП, лазер – ЛА) позволяет использовать **прямые многоэлементные методики для анализа природных и техногенных сред.**

Для **прямых методик** отсутствуют погрешности процедур перевода проб из одного состояния в другое, пределы обнаружения удовлетворяют требованиям большинства практических задач. Возможности прямых методик постоянно расширяются за счёт создания оригинальных технических устройств, применения информационных моделей и хемометрических приёмов обработки аналитических сигналов, автоматизации и компьютеризации метода.

Комплексирование нескольких прямых методик оптимизирует использование АЭА при решении конкретных аналитических задач:

- **Геохимические методы поисков месторождений комплексных и благороднометалльных руд; отработка технологий их обогащения.**
- **Изучение и экологический мониторинг состояния окружающей среды, исследование сопряженных сред " вода – порода – осадки – почва – растение".**
- **Создание стандартных образцов природных и техногенных сред.**

Сочетание современных спектральных приборов и способов обработки информации открыли новые аналитические возможности метода АЭС.

Что такое современный автоматизированный и компьютеризированный АЭА?

❖ Спектральное оборудование с многоканальным фотоэлектрическим регистратором + компьютер + ПО для получения и регистрации спектра	4 модернизированных спектральных комплекса для ДР- АЭА (ООО "ВМК-Оптоэлектроника"), ИСП- АЭ спектрометр iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific.Inc.)
❖ ПО для обработки оцифрованных спектров, основанное на физических и математических моделях	ПО АТОМ (ООО "ВМК-Оптоэлектроника"), ИПП АРДЭС ¹ (ИГХ СО РАН) iTEVA (Thermo Scientific.Inc.)
❖ Методическое обеспечение	АЭА-ДР – определение до 45 элементов из порошков: 7 методик (испарение из канала электрода)² 2 методики (вдувание-просыпка) ² 2 методики (сцинтилляция) ³ АЭА-ИСП – определение до 30 элементов из растворов: 3 методики (кислые растворы, органические групповые экстрагенты) ⁴
❖ Технология анализа	

+

- 1 Интегрированный программный продукт "Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров" (ИПП АРДЭС) / Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Павлов С.М. / Реестр программ для ЭВМ Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и торговым знакам РФ (Св-во № 2006610490 от 01.02.2006 г.)
- 2 Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78 № 1(2). С. 14-24.
- 3 Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Васильева И.Е. Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78 № 1(2). С. 24-33.
- 4 Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Пройдакова О.А., Васильева И.Е. Определение мышьяка в сопряженных средах "вода-почва-растение" атомно-эмиссионными методиками // Геология Западного Забайкалья: Материалы Всеросс. молодеж. науч. конф. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского государственного университета, 2011. С. 134-137.

Спектральные комплексы для дугового атомно-эмиссионного анализа порошковых образцов по способу испарения из канала электрода



Определение макро- и микроэлементов
до 40 элементов, включая Au, Ag, Pt, Pd, Re, As, Sb, B, Be, Cd, Bi, Ba, Sr, Zn, Pb, Sn, Tl, Ge, Cu, Co, Ni, Cr, V, Sc, Nb, Zr, La, Y и др. в твёрдых природных и техногенных образцах
Методики КХА:

➤ Прямой АЭА твёрдых природных и техногенных образцов (горные породы, руды, минералы, донные и рыхлые отложения, почвы, фракции и зола энергетических углей) без предварительной пробоподготовки, кроме измельчения проб.

➤ Химико-атомно-эмиссионное определение 16-26 примесей в кварцитах и кварце, различных сортах кристаллического кремния, силанах и четырёххлористом кремнии.

Определение микроэлементов*

Объекты анализа: горные породы, минералы, почвы, рыхлые и донные отложения, золы углей.

Методики КХА без предварительной химической пробоподготовки (буферирование, внутренний стандарт, химические реакции в электроде):

- Определение Zn, Pb, Sn, Tl, Ge, Ag, Mo, Cu, B (ПрО 0,03-10 ppm).
- Определение Co, Ni, Cr, V, Sc, Ga, Sr, Ba, Be (ПрО 0,03-10 ppm).
- Определение W (ПрО 0,2 ppm).
- Определение La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Yb, Pr и Y (ПрО 0,5-15 ppm).



*Эмиссионный спектральный анализ в геохимии / Отв. ред. Я.Д. Райхбаум. Новосибирск: Наука. 1976. 280 с.

Атомно-эмиссионный анализ при введении порошковых образцов в дуговой разряд по способу вдувания-просыпки с интегральной (1) и сцинтилляционной (2) регистрацией спектра



1

Спектральная установка: устройство ПОТОК+ встроенный электродуговой генератор "Шаровая молния", спектрограф ДФС-458+МАЭС из 10 линеек (без "мёртвых зон"); базовая экспозиция 100 мс.

Методики КХА порошковых геохимических проб:

1. Определение содержаний 20 элементов (P, B, Mn, Ni, Co, V, Cr, Mo, Sn, Pb, Cu, Zn, Ag, Au, Sb, As, Ge, Li, W, Tl, Bi, Cd, In и Hg).
2. Определение массовых долей F по молекулярной полосе CaF^+ .



2



Спектральная установка: устройство ПОТОК со встроенным электродуговым генератором "Шаровая молния", спектрограф СТЭ-1+ кассета с МАЭС из 4 линеек; базовая экспозиция 4 мс.

Методики сцинтилляционного анализа порошковых геохимических проб (горные породы, руды, продукты их переработки; минералы, почвы, осадки)

- Определение валовых содержаний и оценка гранулометрического состава частиц Au и Ag.
- Определение валовых содержаний и оценка гранулометрического состава частиц Pt и Pd.

Концептуальная модель и схема функционирования системы компьютерной интерпретации дуговых атомно-эмиссионных спектров

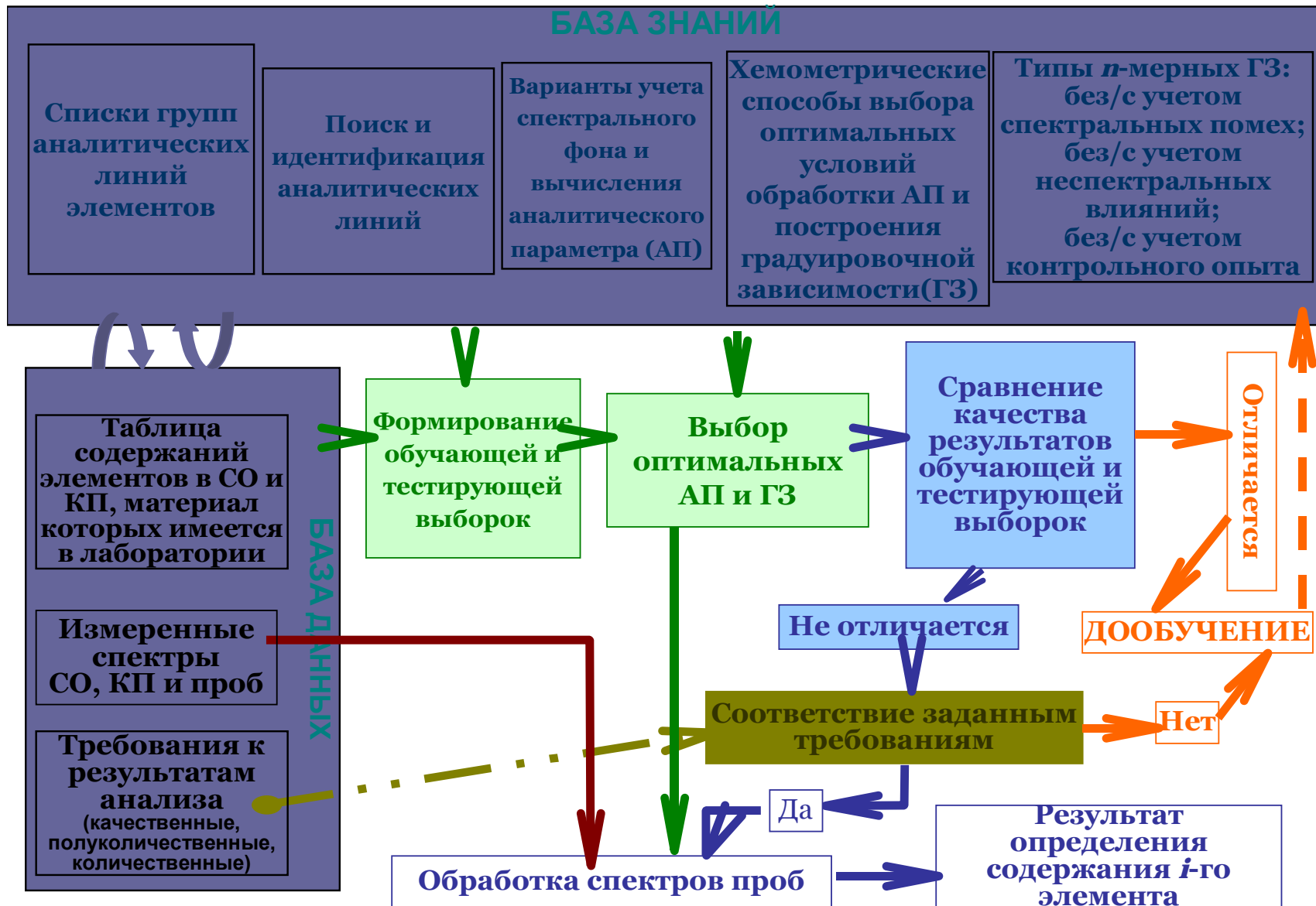
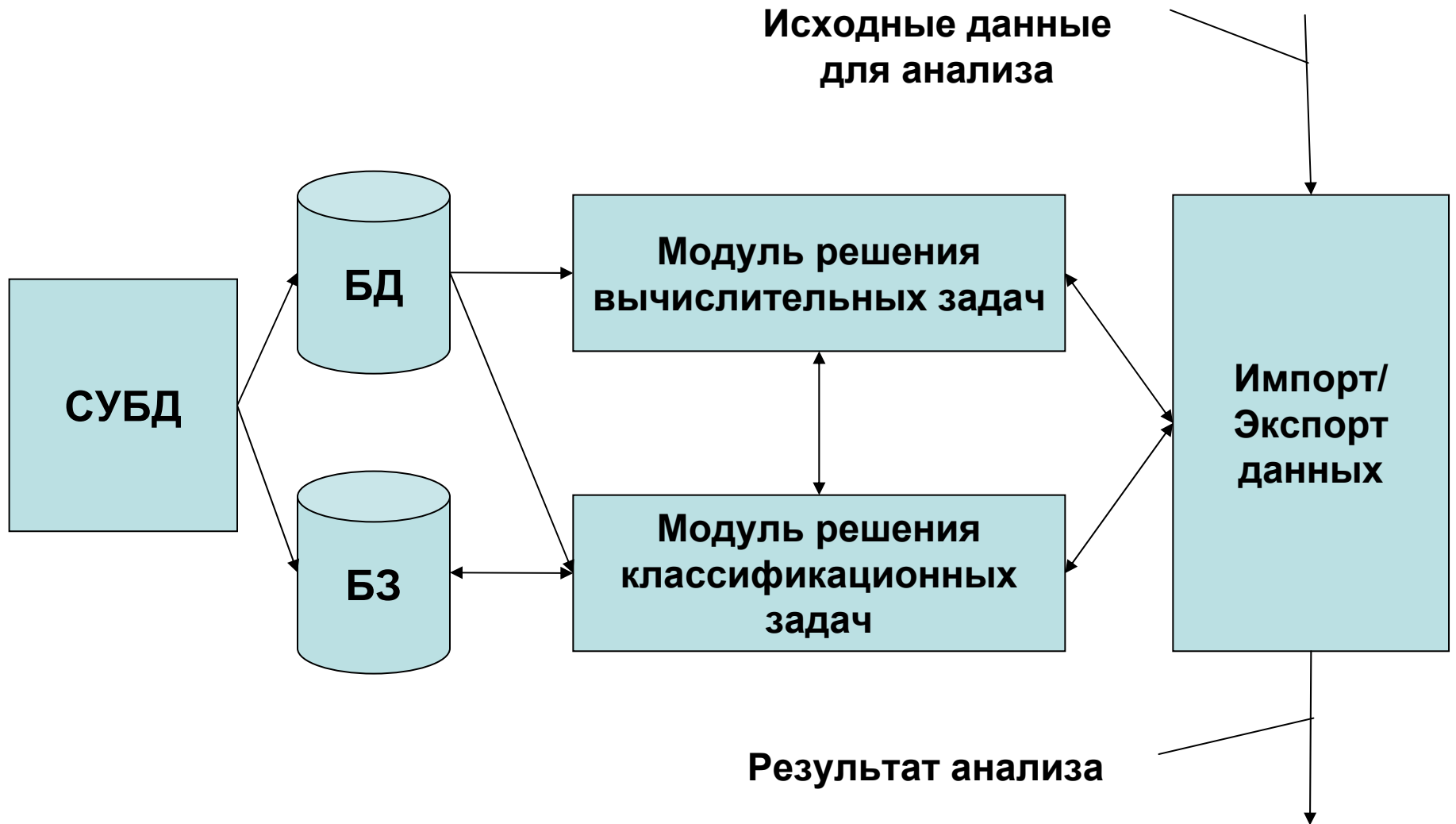


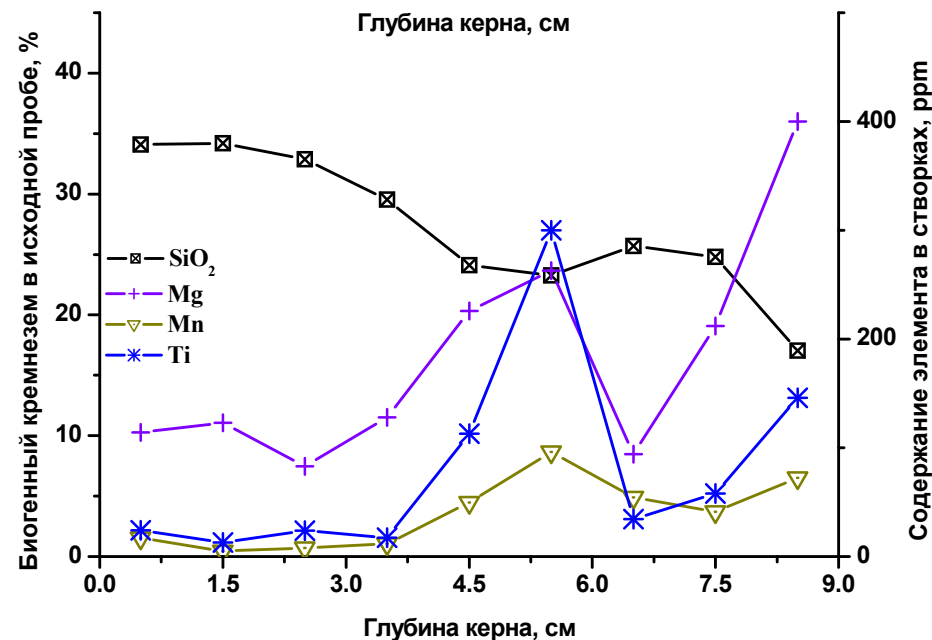
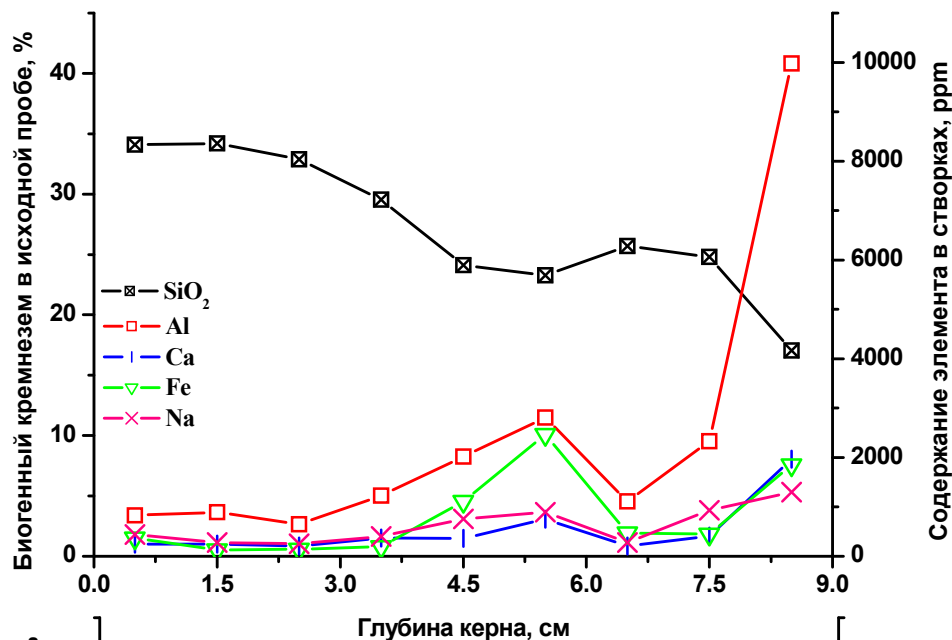
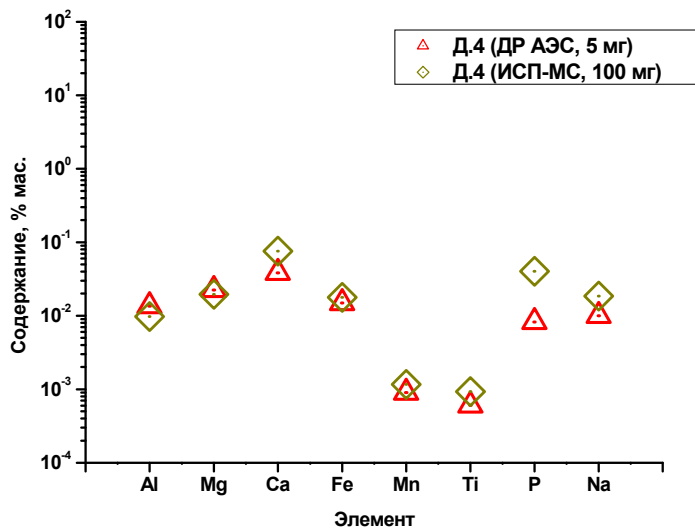
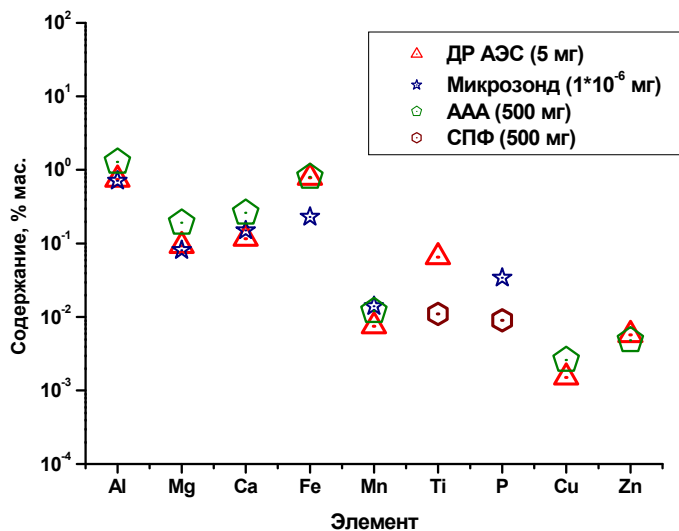
Схема взаимодействия элементов ИПП АРДЭС – интегрированного программного продукта "Автоматическая Расшифровка Дуговых Эмиссионных Спектров" *



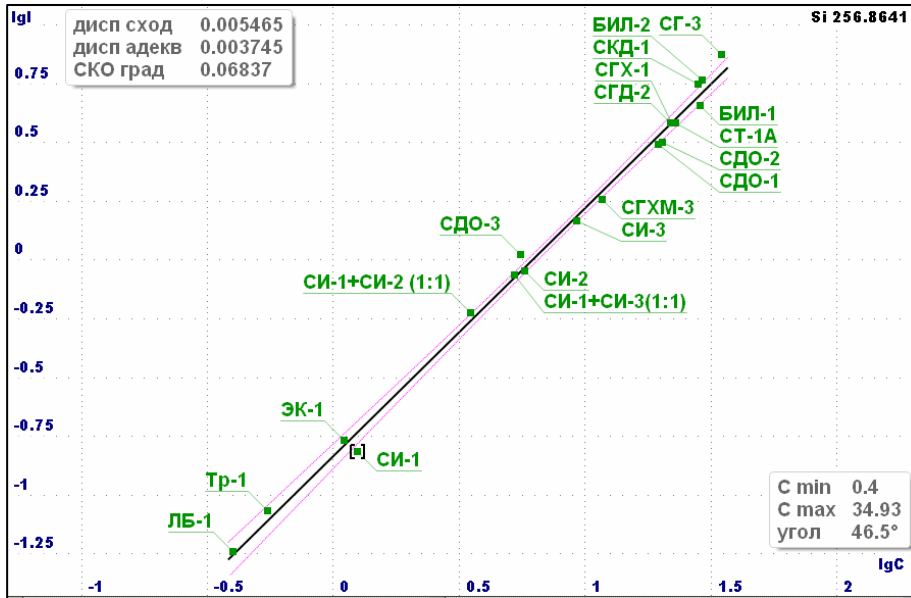
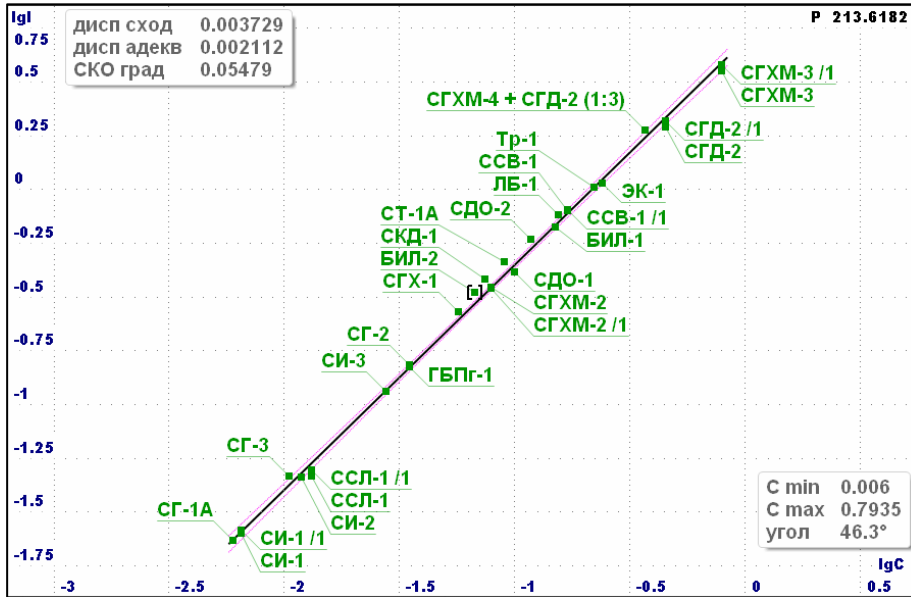
*Интегрированный программный продукт "Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров" (ИПП АРДЭС) / Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Павлов С.М. / Реестр программ для ЭВМ Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и торговым знакам РФ (Св-во № 2006610490 от 01.02.2006 г.)

Анализ диатомей из воды и донных отложений оз. Байкал:

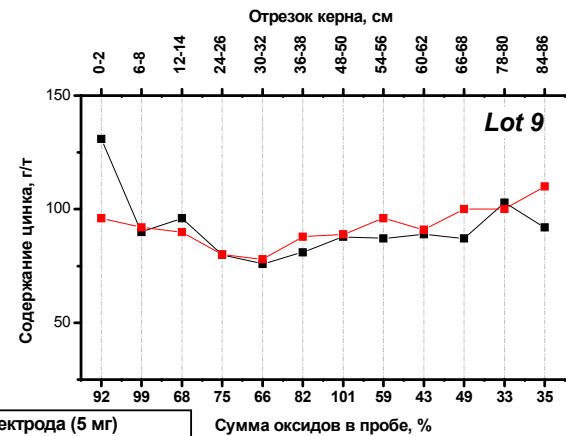
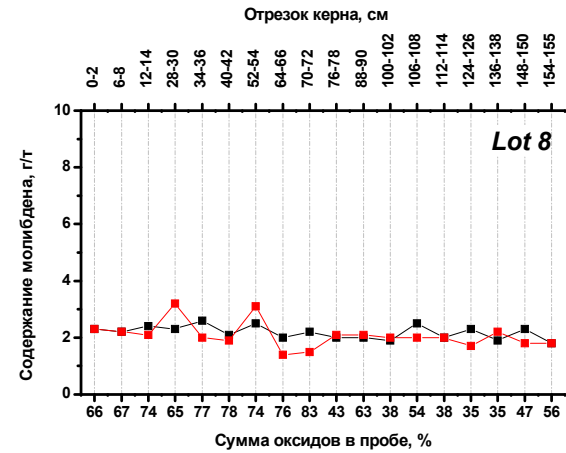
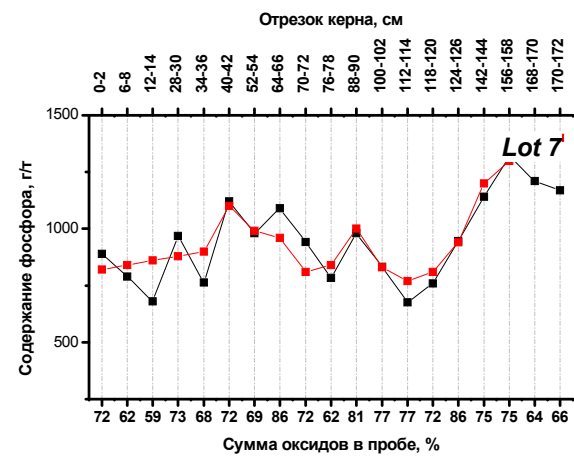
сравнение с результатами других аналитических методов



Анализ донных отложений оз. Котокель с содержанием сапропелей более 20 мас. %



■ Полное испарение из канала электрода (5 мг)
■ Вдувание-просыпка (50 мг)



Результаты прямого определения бора и фосфора в продуктах производства кремния для солнечной энергетики*

Элемент	Образец		Аттестованное значение	Прямой АЭА		Химико-АЭА, ПО АТОМ	ИСП-МС	ИНАА*	СПФ	
	Тип	Название		ПО АТОМ	ИПП АРДЭС					
В	Кварцит	<i>Кв-1</i>	2,4 ± 0,5	2,4 ± 0,1	2,5 ± 0,7	–	1,5 ± 0,1	–	Метод не используется для определения бора	
	Кварцевая крупка	<i>IOTA ST</i>	0,08 (0,10)**	< 2	0,09 ± 0,02	0,13 ± 0,06	0,08 ± 0,01	–		–
		<i>RS-1</i>	0,025 ± 0,005	2,4 ± 0,7	0,032 ± 0,002	–	–	–		
		КВ-1т	–	< 2	0,36 ± 0,16	0,88 ± 0,15	0,85 ± 0,12	–		
		БС	–	< 2	0,16 ± 0,05	–	0,35 ± 0,20	0,25		
		Уштобе	–	5 ± 2	0,23 ± 0,03	–	0,23 ± 0,17	–		
	Кремний	Si-1	–	> 50	380 ± 57	–	370 ± 90	–		
		Si-2	–	20 ± 5	24 ± 1	–	26 ± 9	–		
<i>Нижняя граница определения</i>				2	0,02	0,05	0,05	–		
Р	Кварцит	<i>Кв-1</i>	0,9 ± 0,1	< 20	3,5 ± 1,4	2,0 ± 0,4	1,2 ± 0,2	–	0,90 ± 0,18	
	Кварцевая крупка	<i>IOTA ST</i>	0,2	< 2	0,25 ± 0,04	0,40 ± 0,17	0,17 ± 0,05	–	0,15 ± 0,06	
		<i>RS-1</i>	не аттестован	< 2	0,22 ± 0,02	–	–	–	–	
		КВ-1т	–	< 2	0,62 ± 0,30	1,1 ± 0,3	0,48 ± 0,10	–	0,69 ± 0,14	
		БС	–	< 2	0,24 ± 0,10	–	0,30 ± 0,20	0,30	–	
		Уштобе	–	< 2	1,6 ± 0,5	–	–	–	–	
	Кремний	Si-1	–	30 ± 5	45 ± 10	25 ± 5	36 ± 9	–	–	
		Si-2	–	< 20	23 ± 2	–	21 ± 6	–	–	
<i>Нижняя граница определения</i>				2 (20)	0,1	0,1	0,05	–	0,1	

Методика прямого ДР-АЭА и использование хемометрических приемов при обработке аналитических сигналов обеспечили для прямых методик нижние границы определения сопоставимые с другими методами химического анализа

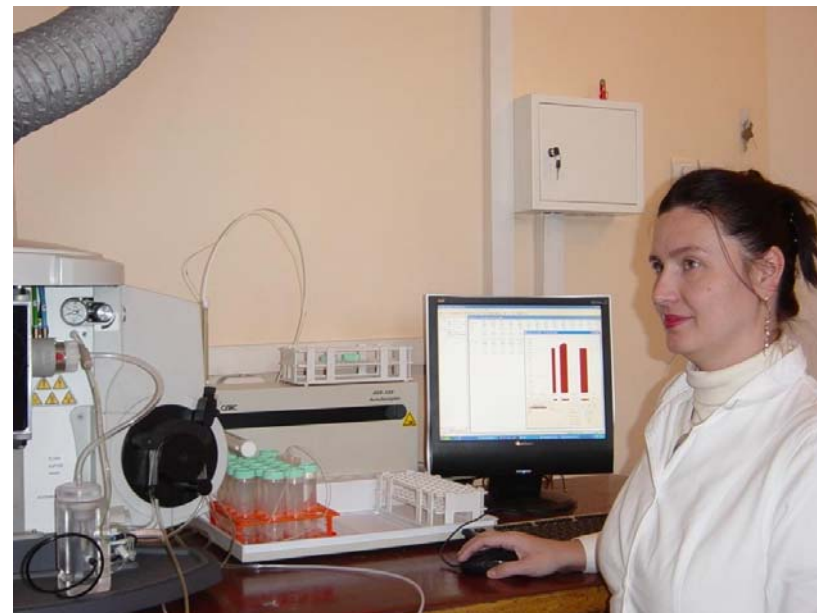
* Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Использование многомерных градуировок для атомно-эмиссионного определения бора и фосфора в продуктах производства кремния / Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 3. С. 353-362.

Оптический ИСП-спектрометр iCAP 6300 Duo

- прямой анализа жидких сред

доукомплектован

- гидридной системой,
- автосамплером,
- системой Isomist для ввода органических жидкостей в ИСП.



Аналитические задачи, для которых используется оптический ИСП-спектрометр iCAP 6300 Duo

(1) Прямой анализ жидких образцов:

- Определение содержаний подвижных форм токсичных и биофильных элементов в почвах при анализе аммонийно-ацетатных вытяжек (до 30 элементов, включая **S**, **Se**, **As**, **Bi**, **Cd**, **Pb** и т.д.),
- Анализ природных и сточных вод (макро- и микроэлементы), кислотных вытяжек для определения подвижных форм токсичных и биофильных элементов в почвах,
- Определение низких содержаний As, Se с использованием гидридной системы (ГС).

(2) Анализ биологических материалов (растения, животные ткани, СО биоты).

(3) Прямое определение благородных металлов (Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir) и других элементов (Cu, Ni, Co, Zn, Pb и т.д.) из групповых экстрактов.

Определение мышьяка и свинца в сопряженных средах "вода-почва-растение" атомно-эмиссионным и атомно-абсорбционным методами ^{1, 2}

Образец	Содержание As, г/т					Содержание Pb, г/т			
	Аттес- товано	АЭС			ГС-ААС	Аттес- товано	АЭС		ААС
		ДР	ИСП	ГС-ИСП			ДР	ИСП	
Почва контроль	–	2300 ± 20	–	–	2980 ± 30	–	420 ± 25	450 ± 22	–
Почва (гречиха Сахалинская)	–	2500 ± 10	–	–	2500 ± 130	–	720 ± 45	780 ± 50	–
Почва (топинамбур)	–	2100 ± 130	–	–	2000 ± 20	–	470 ± 20	530 ± 10	–
Гречиха Сахалинская (корневище)	–	–	12000 ± 140	–	12000 ± 840	–	–	285 ± 5	280 ± 23
Гречиха Сахалинская (корневище)	–	–	1700 ± 40	2000 ± 100	2100 ± 130	–	–	127 ± 5	133 ± 16
Гречиха Сахалинская (стебель)	–	–	55 ± 4	36 ± 2	37 ± 3	–	–	19 ± 2	14 ± 5
Гречиха Сахалинская (лист)	–	–	56 ± 3	60 ± 1	54 ± 2	–	–	3.3 ± 0.2	< 10
Вода р. Черемшанка	–	–	–	15 ± 1.0	10 ± 1.0	–	–	–	–
Вода р. Ангара (1.5 км выше Свирска)	–	–	–	< 0.8 ppb	< 0.5 ppb	–	–	–	–
СО ЛБ (лист березы)	0.23 ± 0.03	–	0.21 ± 0.07	–	–	3.7 ± 0.5	–	4.0 ± 0.2	–
СО Тр-1 (травосмесь)	0.16 ± 0.02	–	–	0.26 ± 0.08	–	0.42 ± 0.06	–	0.40 ± 0.11	–

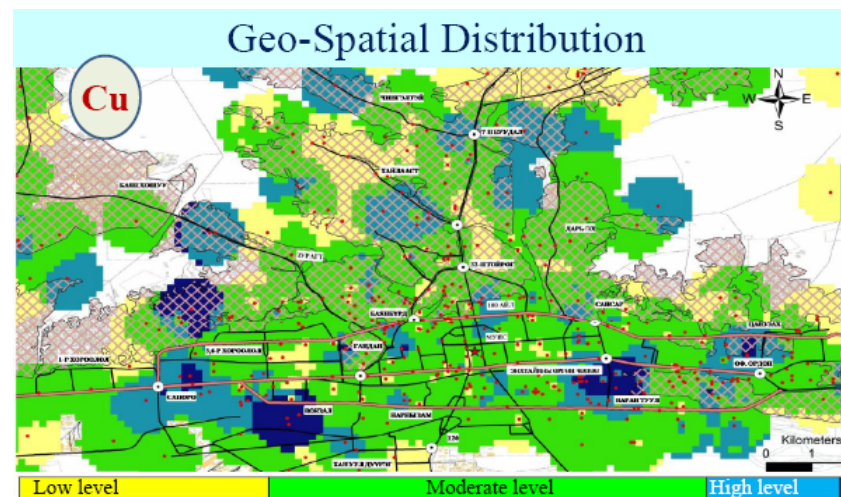
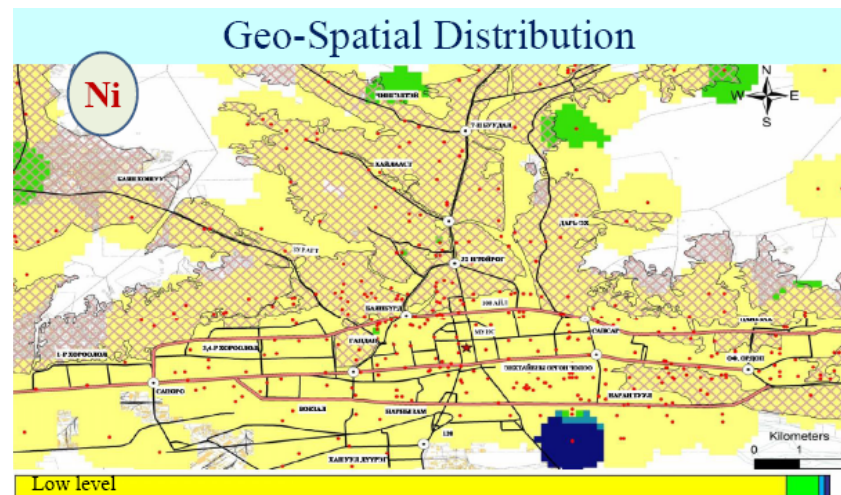
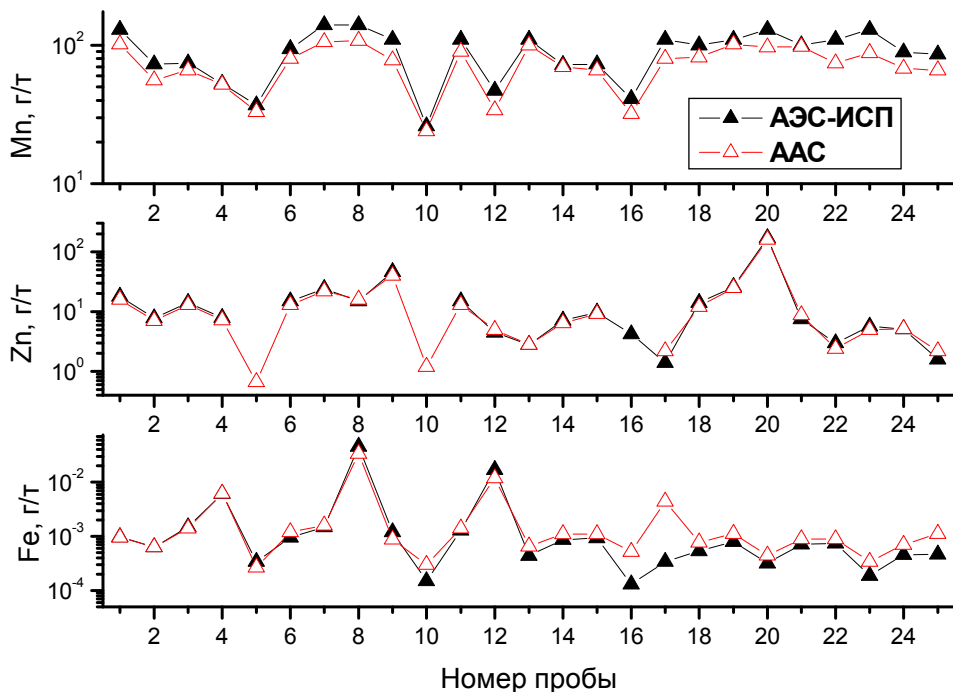
1 Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Пройдакова О.А., Васильева И.Е. Определение мышьяка в сопряженных средах "вода-почва-растение" атомно-эмиссионными методиками // Геология Западного Забайкалья: Материалы Всеросс. молодеж. науч. конф. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского государственного университета, 2011. С. 134-137.

2 Воронин В.И., Швецов С.Г., Осолков В.А., Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Фиторемедиация грунта, загрязненного мышьяком // Эволюция биогеохимических систем (факторы, процессы, закономерности) и природопользование. Геоэкологические, экономические и социальные проблемы природопользования. Материалы науч. конф. Чита: Изд. ЗабГГПУ, 2011. С. 21-23.

Результаты изучения загрязнения почвенного покрова г. Улаанбаатар, Монголия *

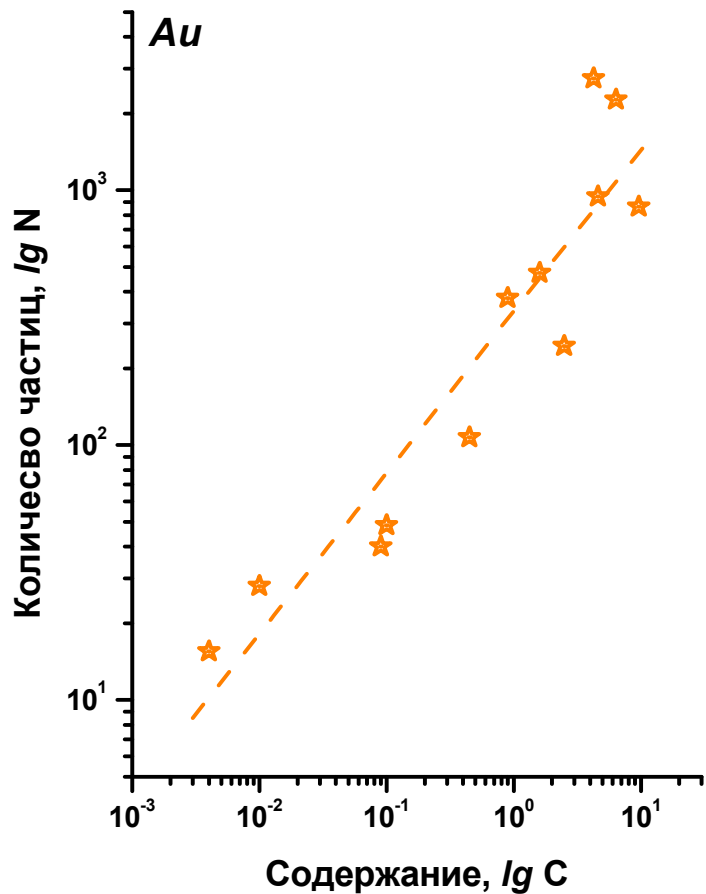
(валовые содержания и подвижные формы элементов)

Результаты определения содержания подвижных форм элементов в почвах

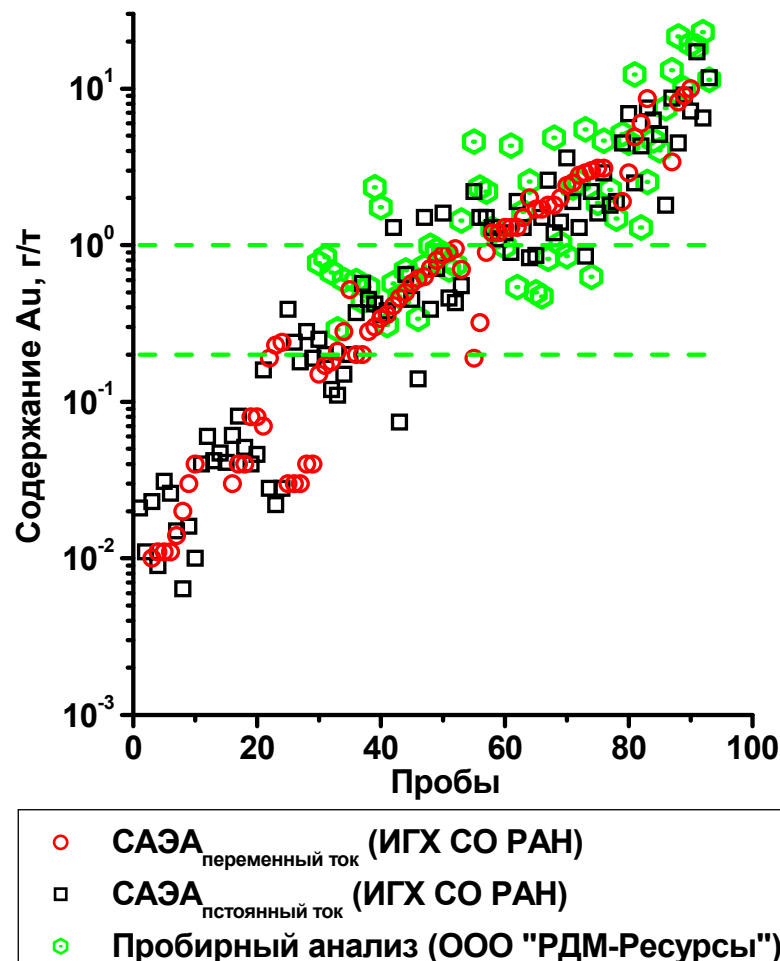


* Byambasuren Ts., Otgontuul Ts., Shabanova E.V., Proydakova O.A, Vasileva I.E., Khuukhenkhuu, Tsendenbaljir D. Spatial distribution of heavy metal contamination in urban soil of Ulaanbaatar // USMCA2012, 11th international symposium. Ulaanbaatar, October 2012.

Зависимость общего количества зарегистрированных частиц (N шт.) от валового содержания Au (г/т) в стандартных образцах



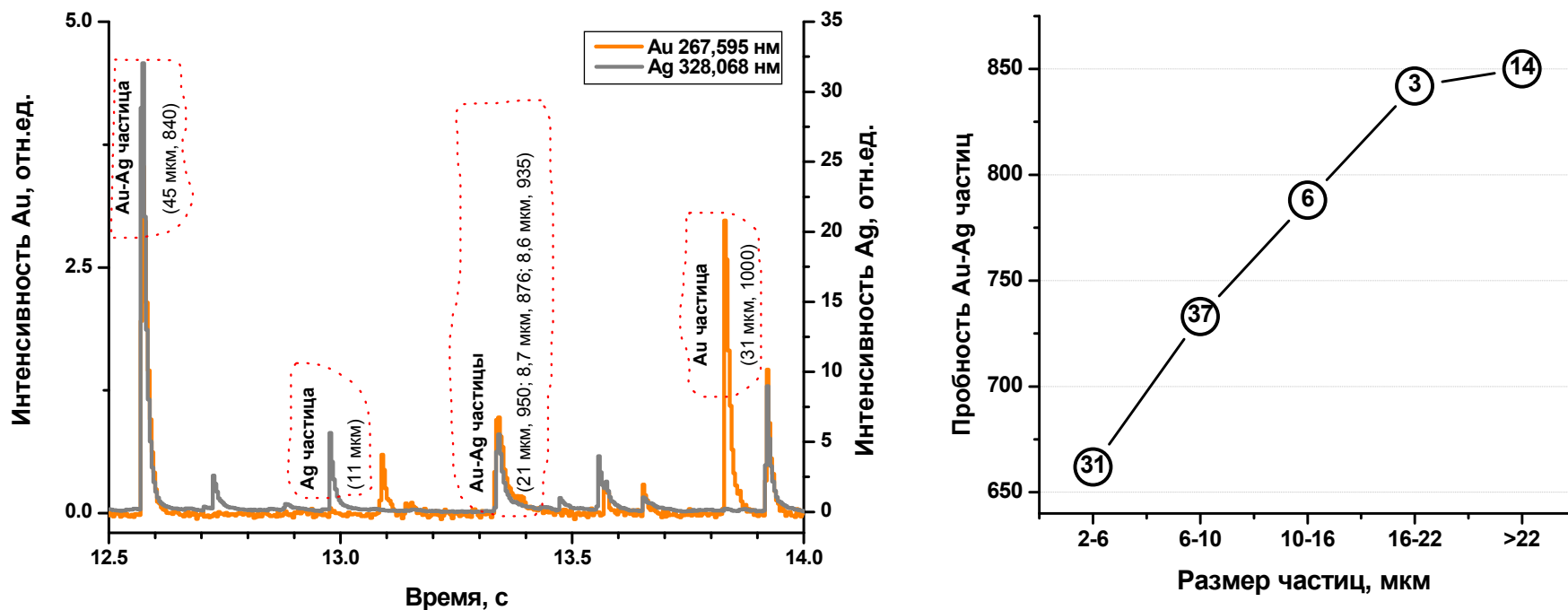
Сравнение результатов сцинтилляционного АЭА и пробирного анализа (золоторудное месторождение Белая Гора)



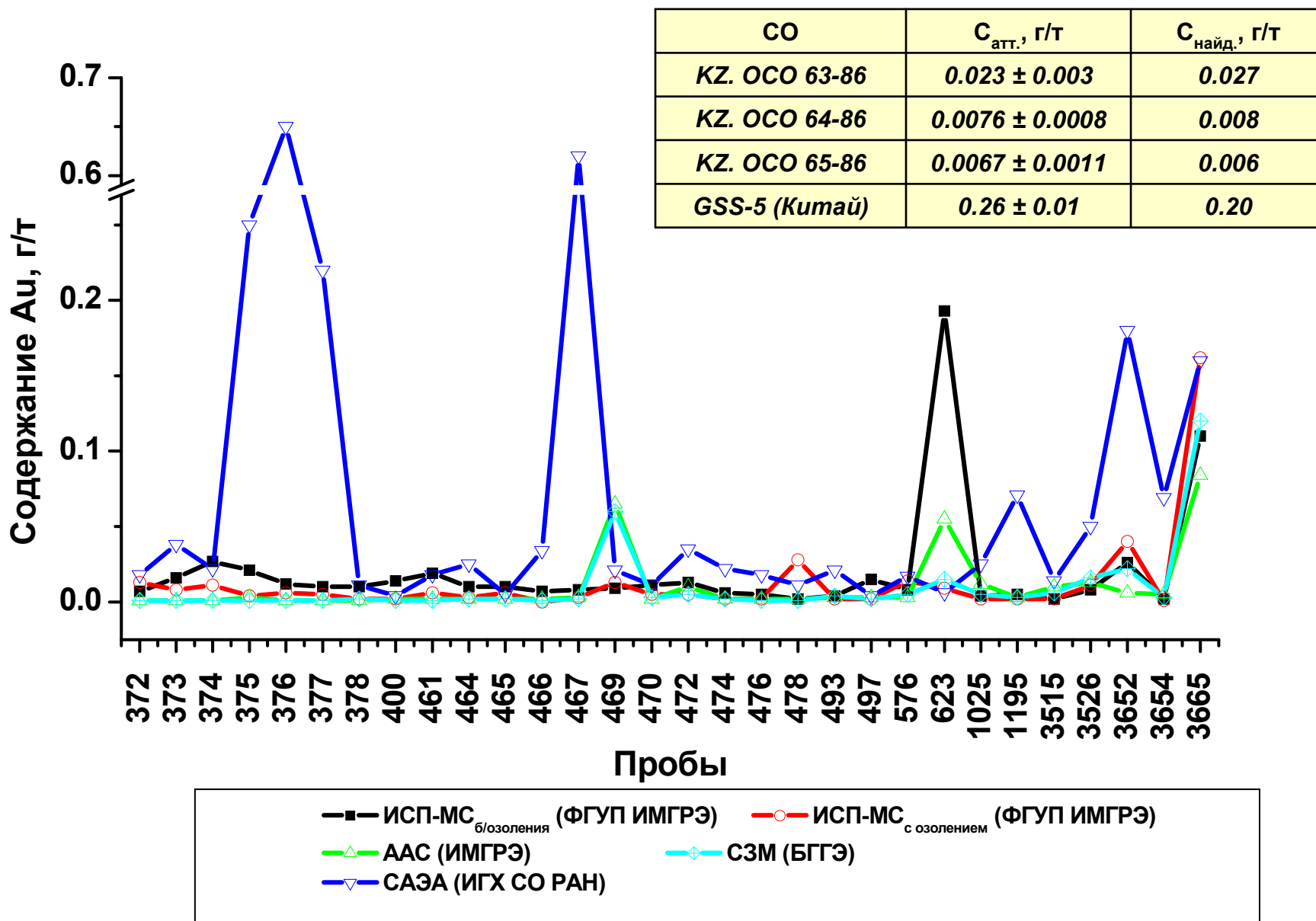
Распределение Au- и Ag-частиц по крупности в СЧС-1 (n=25) и СЛг-1 (n=30) (сцинтилляционный АЭА с высоким временным разрешением)

СО	Аналит	Среднее число частиц в 300 мг	Распределение частиц по размерам, %					Содержание, г/т	
			Классы размеров частиц, мкм					Аттестовано	Найдено
			2-6	6-10	10-16	16-22	>22		
СЧС-1 порода	Ag	1733±174	99,5	0,39	0,08	0,02	0,01	0,10±0,02	0,12±0,02
	Au	8 ± 4	71,9	9,9	11,4	4,9	1,9	0,10±0,02	0,11±0,02
СЛг-1 руда	Ag	1769 ± 86	97,60	1,70	0,48	0,14	0,08	0,47±0,08	0,41±0,05
	Au	42 ± 7	45,9	18,5	18,3	9,0	8,3	2,5 ± 0,3	2,6 ± 0,2

Пробность Au-Ag частиц из СЛг-1



Результаты определения золота в почвах разными методами



Аналитические возможности некоторых методик определения благородных металлов (БМ) в геологических пробах

Аналит	Кларк, г/т	ААС-ЭТА		АЭС-ИСП	МС-ИСП	АЭС-ДР-МАЭС		НАА	
		после разложения пробы					без разложения пробы		без разложения пробы
		экстракция в толуол+ ГХАА+ди-п-бутилсульфид	экстракция в АА+сульфиды нефти в о-ксилоле		сорбция-десорбция на смоле КУ-2	сорбция на ПСТМ-3Т	канал электрода	Сцинтилляция	
Au	0,004		0,07	0,04	0,001	0,0005	0,7	0,004	0,2-1
Ag	0,06			0,02			0,02	0,05	5
Pt	0,005	0,001	0,10	0,16	0,001	0,01	5	0,03	
Pd	0,01	0,0002	0,04	0,03	0,001	0,001	1	0,0013	
Rh	0,001	0,0002	0,05	0,02	0,0005		5	<i>теоретические возможности ~0,005-0,05</i>	
Ru	0,005		0,14	0,07	0,001		8		
Os	0,05						10		
Ir	0,001	0,001	0,12	0,13	0,0005		10		
Навеска, г		2,0	5,0		2,0	10	0,010	0,300	500
Организация		ВСНИИГГиМС	ИНХ СО РАН		ИГХ СО РАН				ИХ ДВО РАН

Аналитические работы при определении драгоценных металлов в природных и техногенных объектах (горные породы, рыхлые отложения, руды и технологические продукты их переработки) весьма специфичны и имеют наиболее высокую стоимость по сравнению с другими твердыми полезными ископаемыми.

При поисках месторождений БМ незаменимы и экономически выгодны прямые методики сцинтилляционного ДР-АЭА с пределами обнаружения БМ на уровне их кларковых содержаний.

Список разработанных в ИГХ СО РАН многоэлементных ГСО состава включает более 40 типов магматических и метаморфических горных пород; осадков; золотосодержащих руд и продуктов их переработки; летучей золы ТЭС и выделенных из неё фракций.

Уникален кластер коллекции – среды оз. Байкал

Значительна роль АЭА в продлении сроков годности вещества и постоянном пополнении списка новыми СО.



Сайты: www.comar.bam.de - международная база CRM COMAR
и <http://www.igc.irk.ru/Innovation/roster.html> - ИГХ СО РАН

Что же в перспективе?

Будущее несомненно за атомно-эмиссионной спектрометрией с использованием плазмы, индуцированной лазером. Сегодня эти приборы чаще используются в анализе космического вещества, чем земного.

Хочется надеяться, что в будущем компактные лазерные спектрометры, требующие минимального количества расходных материалов для пробоподготовки и анализа объектов разнообразного состава в любом агрегатном состоянии, займут достойное место в инструментарии аналитиков-спектроскопистов ИГХ СО РАН.

А пока... мы приглашаем к сотрудничеству геологов и геохимиков, заинтересованных в аналитических возможностях современной АЭС и новых результатах.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

Атомно-эмиссионный анализ развивается и широко применяется в промышленности и научных исследованиях, и снижение количества публикаций о методе не является показателем снижения его аналитического потенциала.

... Статистические данные об использовании разных методов полезны, но обманчивы. Одному методу посвящено множество публикаций, он на взлете..., но его могут практически не использовать в практике. Статистика публикаций дает в этом случае односторонний результат.

Наоборот, хорошо развитый метод может повсеместно и широко применяться, но в силу как раз его развитости публикаций о нем все меньше и меньше....

Золотов Ю.А. Аналитическая химия в начале XXI века // ЗЛ. 2002. Т. 68. №1. С. 14-21.