

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СВЧ-ПЕЧИ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ С ПОСЛЕДУЮЩИМ АНАЛИЗОМ МЕТОДОМ ИСП-МС

Н.В. Чередниченко, Л.К. Дерюгина, С.Л. Вотяков

В настоящее время одним из прогрессивных методов анализа редких и рассеянных элементов в геологических объектах является масс-спектрометрический метод с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Важнейшим условием обеспечения корректности результатов ИСП-МС анализа является выбор эффективного способа разложения образцов без потерь вещества [Бок, 1984; Томпсон, Уолш, 1988].

Методы полного растворения проб смесями концентрированных кислот с использованием фтористоводородной кислоты реализуются, как правило, в одном из трех следующих вариантов: разложение в открытых сосудах, автоклавное разложение при повышенном давлении и температуре в бомбах из фторопласта с металлическими кожухами [Price, Whiteside, 1977] и разложение в микроволновых печах [Microwave-Enhanced Chemistry, 1977]. В практике лаборатории физико-химических методов анализа ИГГ УрО РАН используются закрытые системы разложения – автоклавы и СВЧ-печь. Они позволяют исключить внешнее загрязнение пробы и потери элементов вследствие образования летучих соединений. В том и другом случае обеспечивается полное вскрытие пробы и переводение всех ее компонентов в раствор.

С 2003 г. в лаборатории эксплуатируется СВЧ-печь фирмы «Гефест», предназначенная для разложения образцов с целью последующего определения концентраций редких и рассеянных элементов различными аналитическими методами.

Быстрый нагрев раствора позволяет при относительно небольшом потреблении электроэнергии получать внутри герметичных сосудов из фторопласта марки Teflon PFA (фирма Du Pont Company) высокое давление и температуру, достигающие 13 Бар и 200° С. Время разложения образцов в таких условиях уменьшается в 100 и более раз по сравнению с разложением в автоклавах.

За полгода работы нами апробировано разложение ряда горных пород и минералов, в их числе граниты, гранодиориты, габбро, дуниты, сланцы, аплиты, сиениты, риолиты, мусковиты, полевые шпаты. Процедура подготовки проб состояла в следующем. Навеску растертого в пудру образца 25-100 мг заливали смесью 1 мл концентрированной HNO_3 , 3 мл 0,6 М HCl и 1 мл 35 % HF , после чего выдерживали при комнатной температуре в течение 1-2 часов для растворения легковскрываемой части пробы. Затем сосуды герметично закрывали, помеща-

ли в «карусель», входящую в комплект поставки печи, позволяющую одновременно разлагать от одного до шести образцов, а контрольный сосуд подключали к датчику контроля давления. Разложение проводили по одной из пяти составленных нами программ, позволяющих управлять параметрами процесса разложения (давление, продолжительность отдельных этапов, скорость нагрева и охлаждения, мощность СВЧ-излучения во время опыта и т.д.). Одним из преимуществ СВЧ-разложения по сравнению с автоклавным методом является высокая степень стандартизации условий разложения, что позволяет ожидать снижения дисперсии результатов измерений.

Выбор программы конкретного опыта обусловлен минералогическим составом проб, поэтому допускается одновременное разложение навесок пород или минералов лишь сходного состава. В случаях, когда это не соблюдается, может возникнуть аварийная ситуация. При разложении гранитов, гранодиоритов, габбро, аплитов и других кислых силикатов нам пока не встретилось особых трудностей. Исключение составили метаморфические горные породы. В некоторых навесках сланцев содержалось повышенное количество органических примесей и трудноразложимых минералов, что потребовало в ряде случаев применения многостадийного разложения, изменения количества используемых реактивов и смены программы на более жесткую. В двух опытах после безуспешных попыток микроволнового вскрытия навесок сланцев нам пришлось перейти к работе автоклавным методом с добавлением в реакционную смесь 0,1 мл хлорной кислоты. Это существенно замедлило процедуру подготовки пробы к анализу. Работа в микроволновых печах с сосудами из Teflon PFA не может осуществляться с использованием многих органических соединений и кислот, обладающих высокими температурами кипения, таких как серная или хлорная [Instruction For Use Advanced Composite Vessels, 1994], а предварительный обжиг навески образца в муфельной печи может привести к потере ряда легколетучих компонентов.

После завершения программы и уменьшения давления в реакционных сосудах, «карусель» вынимали из рабочей камеры и охлаждали при комнатной температуре 30-40 минут. Затем раствор переводили в открытые тefлоновые стаканы объемом 10-15 мл, упаривали и

сухой остаток переводили в нитраты двукратной обработкой концентрированной азотной кислотой. После этого нитраты растворяли в 0,5 мл азотной кислоты для достижения кислотности, оптимальной для масс-спектрометрического измерения, и раствор переводили в мерный полипропиленовый контейнер. Измерения проводили на масс-спектрометре Elan-6000 DRC (фирмы Perkin-Elmer) методом ИСП-МС.

Таким образом, процедура одновременного разложения шести препаратов занимала 2-2,5 часа при микроволновом вскрытии, тогда как при автоклавном варианте разложение длилось от 8 до 50 часов. Время отгонки, перевода в нитраты и подготовки растворов для измерений в обоих методах одинаково.

Для предупреждения возможных перекрестных загрязнений и «памяти» от предыдущих опытов посуду после проведения испытаний подвергали очистке в жестких условиях кипячением в смесях кислот и трехкратным кипячением в дистиллированной воде.

Для контроля правильности анализа были проанализированы стандарты состава горных пород СГ-1 и СГД-1 [Лончих, Петров, 1988]. В качестве внутренних лабораторных стандартов нами были использованы образцы силикатных горных пород кислого состава, любезно предоставленные Г.Б. Ферштатером, которые ранее были проанализированы в лаборатории проф. Ф. Беа университета г. Гранада (Испания) методом ИСП-МС.

Сравнение полученных результатов приведено на рис. 1-4.

Сопоставление результатов измерения содержания микроэлементов в СГ-1 с аттестованными значениями (рис. 1) показало достаточно хорошее совпадение во всем представленном диапазоне концентраций. Коэффициент парной линейной корреляции логарифмов содержания элементов (R) составил 95,6 %. В то же время отчетливо проявлено систематическое занижение десятичных логарифмов измеренных значений в СГ-1 по отношению к аттестованным. Рассмотрена зависимость его от аттестованного значения концентрации в трех диапазонах – менее 10 г/т, от 10 до 100 г/т и свыше 100 г/т. В первом диапазоне систематическое отклонение отсутствует ($q=0,05$). Во втором диапазоне отклонение статистически значимо ($q=0,003$) и составляет $0,25 \pm 0,26$. В области высоких концентраций различий с аттестованными данными не обнаружено ($q=0,05$).

Измеренное значение, lgC

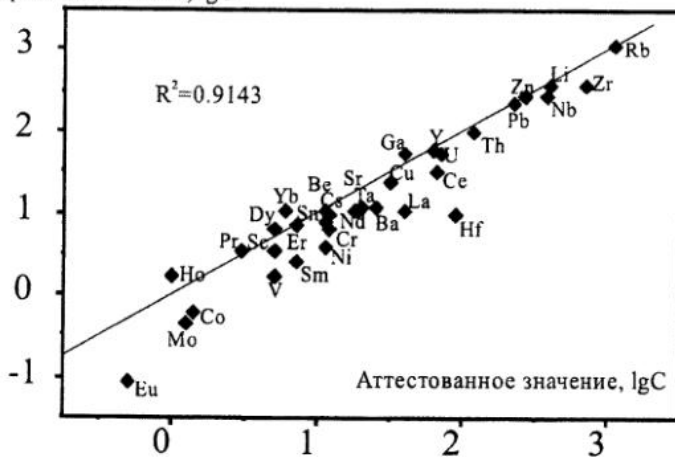
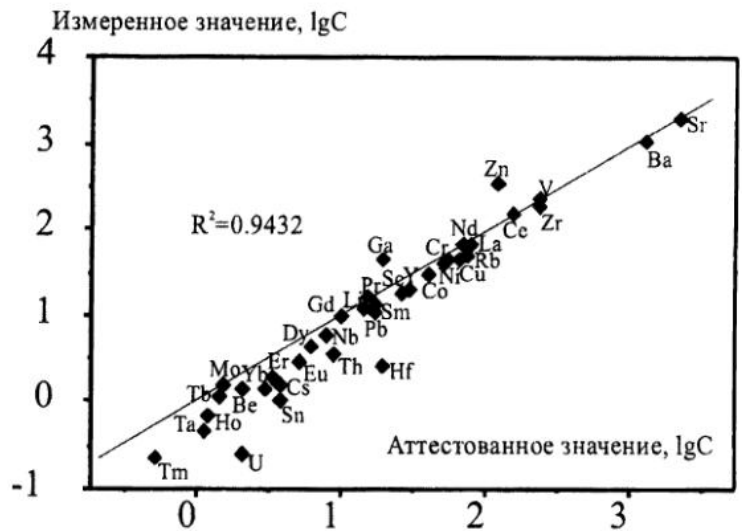


Рис. 1. Сопоставление результатов анализа стандартного образца СГ-1 (гранит альбитизированный).

Рис. 2. Сопоставление результатов анализа стандартного образца СГД-1 (габбро эссекитовое).



LgC (данные Ф.Беа)

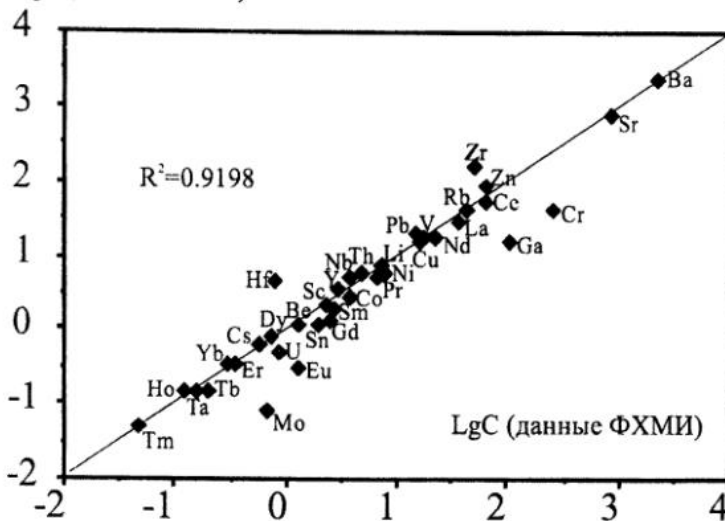


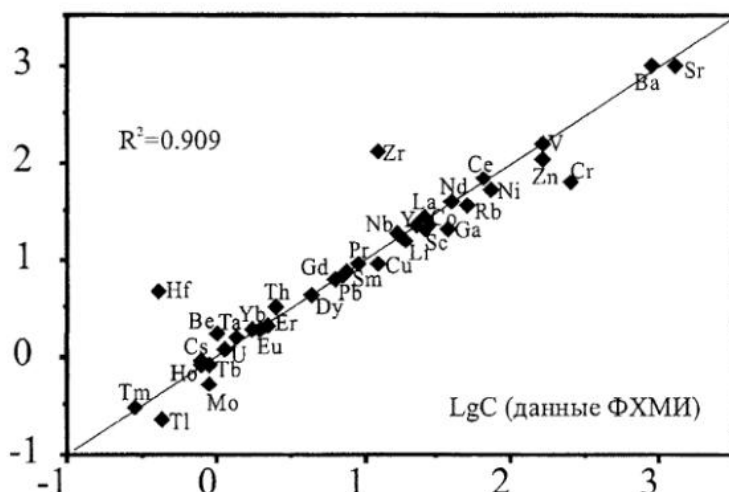
Рис. 3. Сопоставление результатов анализа внутреннего лабораторного стандарта С-52 (гранит) с результатами, полученными в лаборатории проф. Ф. Беа университета г. Гранада (Испания).

Сопоставление результатов измерения содержаний микроэлементов в СГД-1 с аттестованными значениями также показало достаточно хорошее совпадение во всем представленном диапазоне концентраций (рис. 2). Коэффици-

ент парной линейной корреляции логарифмов содержаний элементов составил 97,1 %. В то же время отчетливо проявлено систематическое занижение десятичных логарифмов измеренных значений в СГД-1 по отношению

Рис. 4. Сопоставление результатов анализа внутреннего лабораторного стандарта С-56 (диорит) с результатами, полученными в лаборатории проф. Ф. Беа университета г. Гранада (Испания).

LgC (данные Ф.Беа)



к аттестованным, что совпадает с данными по СГ-1. Детализация систематического отклонения осуществлена в трех диапазонах концентраций – менее 10 г/т, от 10 до 100 г/т и свыше 100 г/т. В области низких концентраций, в отличие от СГ-1, обнаружено статистически значимое систематическое отклонение ($q=0,001$), составившее $0,29 \pm 0,22$. Во втором диапазоне, наоборот, статистически значимых различий нет ($q=0,05$). В области высоких концентраций различий с аттестованными данными также не обнаружено ($q=0,05$).

Элементы, внесшие наибольший вклад в среднее значение систематического отклонения в области низких концентраций (СГД-1), перечислены в таблице. Во втором диапазоне резко занижено содержание Hf.

Эти же элементы представлены в СГ-1 во втором и третьем диапазонах концентраций (Hf в СГ-1 не аттестован). Это вполне объясняет то, что в СГ-1 статистически значимое систематическое отклонение зафиксировано во втором диапазоне концентраций. Очевидно, что и в том, и в другом случае причиной появления систематического отклонения результата измерения от стандарта послужили проблемы анализа вышеперечисленных элементов.

Сопоставление результатов анализа внутренних стандартов (пробы С-52 и С-56) приведено на рис. 3 и 4, иллюстрирующих весьма удовлетворительное совпадение (коэффициенты корреляции 0,959 и 0,953 соответственно). При этом результаты определения хрома в обоих случаях завышены относительно испанских, а гафния и циркония – занижены. Причиной этого также могут быть факторы технологического порядка (нелинейность градуировочных характеристик, загрязнение аналитической части масс-спектрометра и т.д.).

Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод о том, что в целом реализуемая методика характеризуется занижением результатов анализа относительно стандартных образцов СГ-1 и СГД-1 (средний коэффициент систематических различий 0,15). Однако относительно «испанских» анализов методика продемонстрировала статистически незначимые различия ($q=0,05$). Очевидно, дальнейшие исследования с использованием международных стандартов состава горных пород и минералов позволят повысить корректность выполнения анализов.

Список литературы

- Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984. 427 с.
- Лонцих С.В., Петров Л.Л. Стандартные образцы состава природных сред. Новосибирск: Наука, 1988. 277 с.
- Томпсон М., Уолли Д. Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой / Пер. с англ. М.: Недра, 1988. 288 с.
- Instruction For Use Advanced Composite Vessels. Issued: 9/2/94. P-N: 600214
- Microwave-Enhanced Chemistry. Fundamentals, Samples, Preparation and Application / Edited by H.M. Kingston and Stephen J. Haswell // Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1977. 772 p.
- Price W.J., Whiteside P.J. General method for analysis of siliceous materials by atomic-absorption spectrophotometry and its application to macro and micro samples // Analyst. 1977. V. 102. P. 664-671.