

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ С НЕПРЕРЫВНЫМ ИСТОЧНИКОМ СПЕКТРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ НАТРИЯ И КАЛИЯ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБАХ

Е. А. Галянина, Н. Г. Солошенко

В настоящее время появление новых конкурентоспособных схем атомно-абсорбционных измерений без применения индивидуального источника на каждый определяемый элемент, открыло ряд новых возможностей в технике исполнения традиционных атомно-абсорбционных и эмиссионных анализов, позволяя осуществлять последовательный многоэлементный количественный анализ. Интересным представляются исследование возможностей современного атомно-абсорбционного спектрометра высокого разрешения ContrAA 700, в котором используется один источник излучения, для генерации спектра от 190–900 нм [4], а также применение спектрометра для последовательного быстрого измерения низких содержаний натрия и калия в геологических пробах. Выбор калия и натрия в качестве объектов исследования для атомно-эмиссионного определения связан с ограничениями в области низких концентраций при использовании других методов: рентгенофлуоресцентный метод позволяет определять натрий при его содержании более 2%; в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой при количественном определении содержания калия возникают помехи, связанные с тем, что на аналитический сигнал $^{39}\text{K}^+$ существенное влияние оказывают ионы $^{40}\text{Ar}^+$, $^{38}\text{Ar}^+\text{H}^+$ [3].

Цели и задачи работы: исследование возможностей атомно-абсорбционного спектрометра высокого разрешения с непрерывным источником

спектра ContrAA 700 в пламенной технике, разработка методики последовательного многоэлементного анализа калия и натрия в геологических пробах. Для достижения поставленных целей были сформулированы следующие задачи: исследование зависимостей сигнала, характеристик градуировочного графика, чувствительности и пределов обнаружения от способа регистрации излучения, определение аппаратных условий для последовательного анализа калия и натрия в эмиссионном режиме определения.

Образцы и методы исследования. Для анализа использовались государственные стандартные образцы метаморфического сланца и дунита с содержанием Na_2O на уровне 0.05% и K_2O на уровне 0.01–5%, характеризующиеся повышенным содержанием кремния (до 63.4% и 39.58%, соответственно). Для перевода образцов в раствор к навеске пробы добавляли HCl и HF . Проводили микроволновое разложение в СВЧ-установке при давлении 450 кПа с последующим многократным выпариванием для отгонки кремниевой матрицы и перевода солей в хлориды. В готовые анализируемые растворы добавляли буферный раствор CsCl для подавления ионизации натрия и калия. В качестве образцов для градуировки использовали растворы натрия и калия с концентрациями 0.05–1 мг/л, приготовленные из навески солей NaNO_3 и KCl квалификации “чда”.

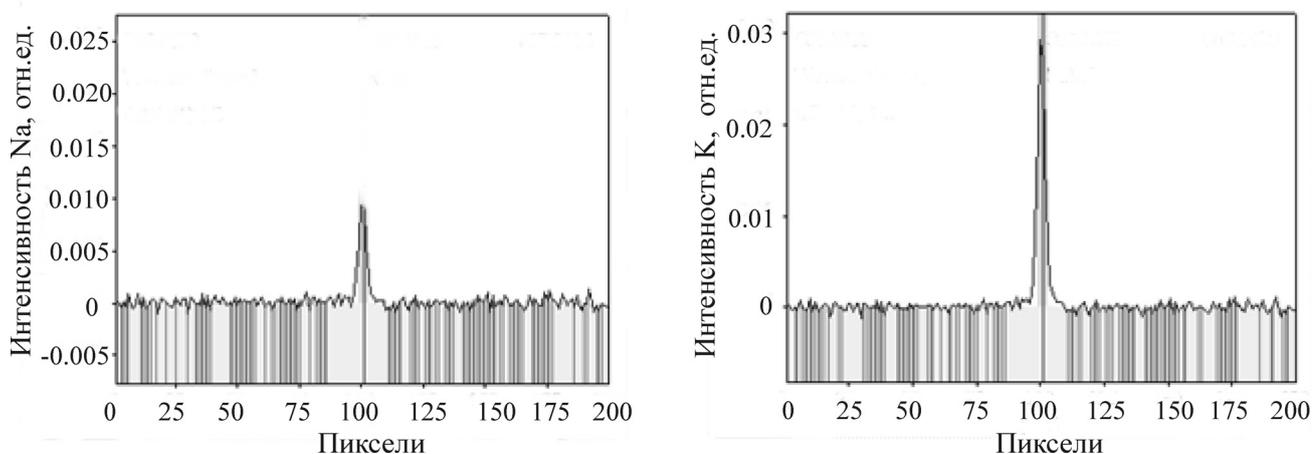


Рис. 1. Спектры натрия и калия анализируемых образцов ГСО дунита.

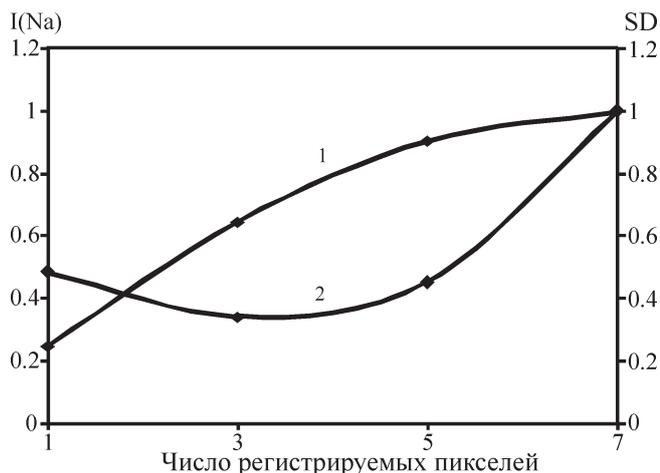


Рис. 2. Зависимость нормированного сигнала эмиссии натрия (1) и среднеквадратичного отклонения – SD (2) от числа регистрируемых пикселей.

Последовательный многоэлементный количественный анализ проводился на атомно-абсорбционном спектрометре высокого разрешения с непрерывным источником спектра ContrAA 700 в пламенной технике в эмиссионном режиме. Для анализа малых содержаний были выбраны наиболее чувствительные резонансные линии калия и натрия, составляющие 766.491 и 588.995 нм, соответственно. Калий и натрий как представители щелочных металлов имеют близкие условия определения [1], поэтому найденный максимальный сигнал соответствует окислительному режиму пламени с одинаковыми расходами горючего – ацетилен составляющего 50 л/ч, положения горелки для определения натрия и калия существенно отличаются и составляют 12 и 6 мм соответственно.

Результаты. В процессе анализа были сняты спектры исследуемых государственных образцов сланца и дунита. В частности, на рис. 1 приведены спектры калия и натрия, зафиксированные при анализе дунита, на которых видны узкие резонансные линии натрия и калия и их ближайшее окружение. Фоновое излучение имеет простое строение и для его учета достаточно использовать один из пикселей, не принадлежащих аналитической линии. Таким образом, за счет высокого спектрального разрешения двойного монохроматора интенсивность эмиссионных линий регистрируется одновременно несколькими пикселями детектора по контуру спектральной линии. Это условие позволяет использовать разный способ регистрации излучения, одновременный с измерением полезного сигнала учет фона и коррекцию изменений интенсивности источника света.

На рис. 2 представлены зависимости сигнала и среднеквадратичного отклонения от способа регистрации излучения на примере натрия, то есть от числа одновременно регистрируемых детекто-

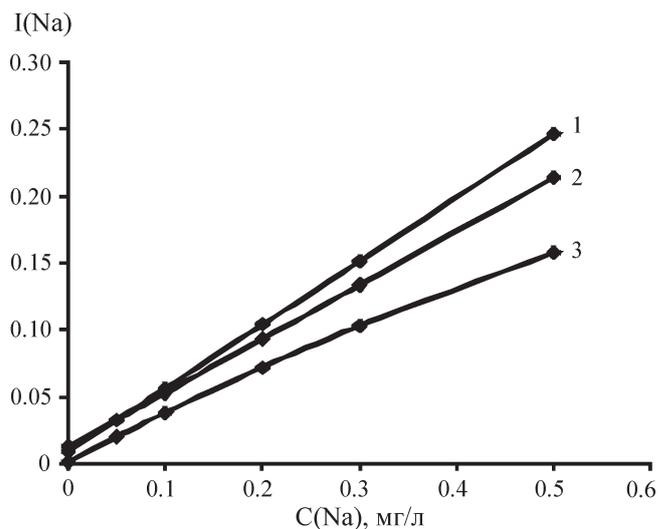


Рис. 3. Влияние способа регистрации эмиссии натрия с использованием различных пикселей фиксирующих контур спектральной линии излучения, на чувствительность и линейность градуировочного графика определения элемента.

1 – 7 пикселей, 2 – 5 пикселей, 3 – 3 пикселя.

ром пикселей. Найдено, что при увеличении числа пикселей происходит увеличение сигнала, среднеквадратичное отклонение при этом уменьшается. Так как предел обнаружения и среднеквадратичное отклонение связаны между собой, то аналогичный вид зависимости следует ожидать и для пределов обнаружения. Оптимальным условием определения следует считать учет сигнала одновременно по 3 пикселям, при этом условии достигается наименьшая погрешность и предел обнаружения.

Зависимость чувствительности и характеристик градуировочного графика натрия от способа регистрации излучения приведено на рис. 3. Обнаружено, что увеличение числа регистрируемых пикселей приводит к увеличению чувствительности и динамического диапазона градуировочного графика. Следует заметить, что изменение способа регистрации контура аналитической линии не сказывается на времени измерения, поэтому оптимальные условия определения следует выбирать, руководствуясь поставленными задачами.

Для количественного анализа было выбрано 5 одновременно регистрируемых пикселей, на рис. 4–5 приведены градуировочные зависимости, которые линейны до значений концентраций натрия и калия 0.5 мг/л. Найденные по холостой пробе (20 параллельных измерений) пределы обнаружения составляют 4.5 и 2.5 мкг/л для натрия и калия, соответственно. Результаты количественного определения натрия и калия в государственных образцах сланца и дунита свидетельствуют о том, что атомно-абсорбционный анализ на спектрометре ContrAA 700 дает корректные результаты по породам с низкими концентрациями щелочных эле-

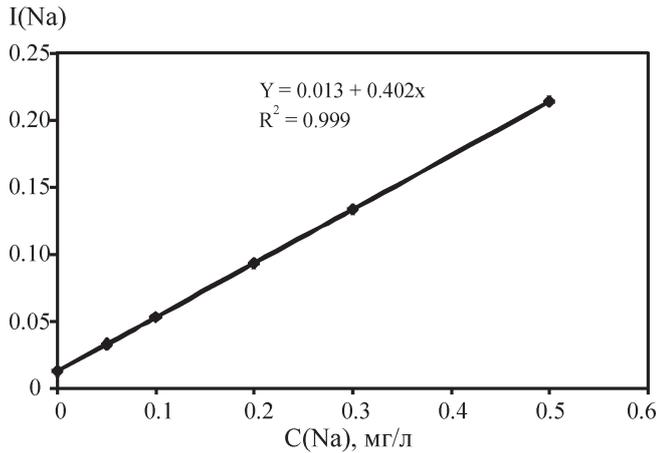


Рис. 4. Градуировочная характеристика натрия.

ментов. В перспективе, дальнейшее изучение возможностей спектрометра высокого разрешения с непрерывным источником спектра ContrAA 700 позволит увеличить производительность атомно-абсорбционных и эмиссионных анализов в пламенной технике, разработать методики последовательных многоэлементных анализов, уменьшить пределы обнаружения, увеличить динамический диапазон градуировочных графиков [2].

Выводы. Исследованы возможности современного атомно-абсорбционного спектрометра ContrAA 700 на примере анализа ГСО основных пород – сланце и дуните с содержаниями Na_2O на уровне 0.05% и K_2O на уровне 0.01–5%. В частности, было установлено, что спектрометр одновременно регистрирует спектральный диапазон до 1нм, несущий богатую информацию об аналитической линии и строении фона. Кроме того подобный способ регистрации позволяет одновременно регистрировать аналитический и фоновый сигнал, производить коррекцию изменений интенсивности источника света и процедуры учета спектральных помех, по сравнению с традиционной атомно-эмиссионной спектрометрией. Были исследованы зависимости сигналов, чувствительности, пределов обнаруже-

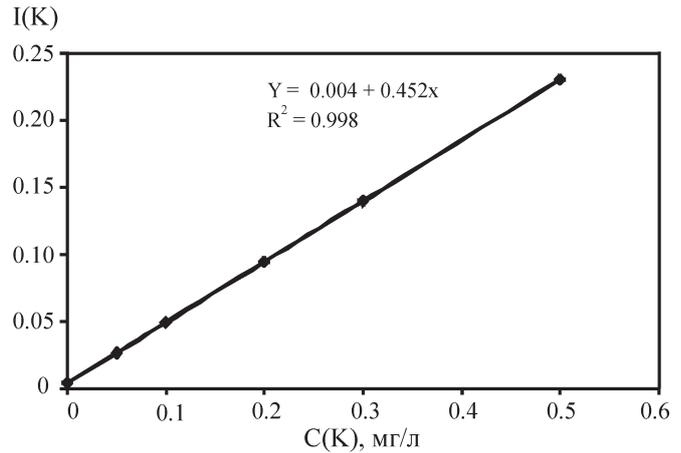


Рис. 5. Градуировочная характеристика калия.

ния от способа регистрации, что позволит выбрать оптимальные условия определения в зависимости от поставленных задач, чувствительности определения. Найдено уменьшение времени проведения анализов за счет возможности последовательного элементного анализа.

В настоящее время ведется набор статистических данных для аттестации методики количественного определения калия и натрия для расширения области аккредитации лаборатории ФХМИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Полуэктов Н.С.* Методы анализа по фотометрии пламени. М.: Химия, 1967. 308 с.
2. *Пупышев А.А.* Атомно-абсорбционные спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра // Аналитика и контроль. 2008. Т. 12. С. 64–92.
3. *Ueng R.-L. et al.* Microwave-assisted volatilization of silicon fluorides for the determination of trace impurities in high purity silicon powder and quartz by ICP-MS // Analit. Chim. Acta. 2005. V. 536. P. 295–299.
4. *Welz B., Becker-Ross H., Heitmann U., Florek S.* High-resolution continuum source AAS. The better way to do atomic absorption spectrometry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaAю, 2005. 295 p.