УДК 543:423

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА В ГЕОХИМИЧЕСКИХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ ПРЯМЫМ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ

Н.Л.Чумакова, А.И.Кузнецова
Институт геохимии им.А.П.Виноградова СО РАН
664033, Иркутск, Фаворского, 1а
ninach@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 30 марта 2001 г.

Рассмотрены возможные причины несовпадения результатов определения олова атомно-эмиссионным методом с дуговым возбуждением спектров и аттестованными содержаниями в стандартных образцах. Сделано предположение о неполном переводе олова в раствор при химическом разложении проб. Предлагаемая методика прямого метода анализа позволяет определять полное содержание Sn при величине относительного стандартного отклонения 0,15-0,25, что делает возможным использование этого способа инструментального анализа при аттестации стандартных образцов для геохимических исследований.

Чумакова Нина Львовна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории оптического спектрального анализа и стандартных образцов Института геохимии СО РАН.
Область научных интересов: атомно-эмиссионный анализ горных пород, минералов, экологических объектов, контроль качества результатов спектрального анализа.
Автор 33 опубликованных работ, в том числе одной монографии.

Кузнецова Альбина Ивановна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории оптического спектрального анализа и стандартных образцов Института геохимии СО РАН.
Область научных интересов: атомно-эмиссионный анализ минеральных проб и объектов окружающей среды, контроль качества результатов анализа.
Автор 130 опубликованных работ, в их числе три монографии.

Введение

Определение олова в объектах геохимических исследований встречает определенные трудности, связанные прежде всего с проблемой вскрытия пробы и сложностью определения полного содержания олова, как рассеянного, так и имеющего собственную фазу. Поэтому для правильной оценки концентрации олова в геохимических образцах представляют интерес результаты прямых инструментальных методов или методов, основанных на переводе в раствор всего олова при разложении пробы. В работе [1] показано, что при анализе стандартных образцов G-1 и W-1 получены более высокие показатели содержания олова с использованием гидридного способа при разложении проб. Авторы считают, что в этом случае в раствор переходит все олово из пробы, а не только его силикатная составляющая. Авторами [2] при определении содержания олова в стандартных образцах серии USGS применялся метод искровой масс-спектрометрии, где градуирование происходит без привязки к стандартным образцам. Такие данные позволили авторам цитируемых работ сделать предположение о необходимости пересмотра содержания олова в земной коре в сторону его увеличения. Результаты, полученные нами при определении содержания олова в стандартных образцах атомно-эмиссионным ме-

тодом с дуговым источником возбуждения спектров [3], в большинстве случаев оказались выше представленных в [4].

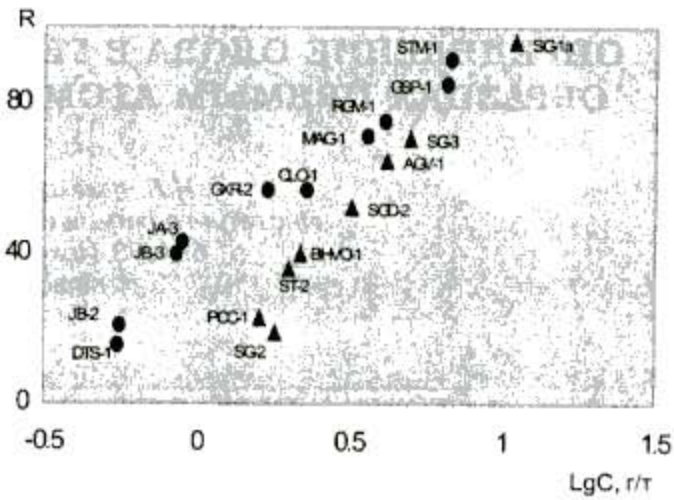
Постановка задачи

Атомно-эмиссионный метод с дуговым источником излучения позволяет определять олово, присутствующее в пробе в разных формах, т.е. полное содержание олова. Ограничениями метода являются недостаточные пределы обнаружения, влияние состава и неоднородности проб на результаты анализа. Эти ограничения могут проявляться в большом разбросе данных при аттестации стандартных образцов.

В используемой методике матричные влияния существенно снижены и предел определения олова (3σ критерий) составляет 10^{-4}% [5]. Методика основана на усилении селективного испарения определяемого элемента в плазму дуги постоянного тока, стабилизированную потоком воздуха. Полное испарение олова из навески в электроде обеспечивается разбавлением проб в соотношении 1:1 модификатором (оксид алюминия: сульфид сурьмы: хлорид натрия = 8:1:1). При этом в канале электрода образуется кипящая гомогенизированная капля, из которой олово полностью испаряется в плазму дугового столба в течение 30 с. Результатом гомогенизации пробы является улучшение корреляции между интенсивностями линий определяемого элемента и внутреннего стандарта (Bi) в пробах разного состава; становится возможным градуирование по образцам сравнения, приготовленным введением оксида олова в природный кварц. Регистрация аналитического сигнала может производиться как фотографическим [5], так и фотоэлектрическим [6] способами. При использовании фотодиодных линеек анализатора Пульсар 7000, к сожалению, происходит ухудшение пределов обнаружения в области 280-320 нм, в которой находится аналитическая линия Sn 317.5 нм. Другие параметры методики не меняются.

Для оценки влияния неоднородности на результаты атомно-эмиссионого анализа были выполнены специальные исследования [7, 8]. Показано, что точность анализа, выраженная величиной относительного стандартного отклонения, изменяется в интервале 0.14-0.56 для геохимических проб, состав которых варьировался от кислых до ультраосновных пород. Максимальная погрешность неоднородности и максимальная общая погрешность анализа обнаруживаются для проб с высоким содержанием олова.

Используя метод атомно-эмиссионного анализа как с фотографической регистрацией сигнала, так и с помощью фотодиодных линеек, мы получили данные о содержании олова в некоторых сериях стандартных образцов. Данные с содержаниями менее $3.5 \cdot 10^{-4}$% получены только при фотографическом способе регистрации. Результаты исследований представлены на рисунке.



Зависимость величины аналитического сигнала (R) от содержаний олова (C) для серий стандартных образцов USGS, JGS, IGI

Параметр R является отношением интенсивностей линий Sn и Bi в условных единицах, а C - содержания олова, указанные в [4]. Доверительные интервалы не представлены, чтобы не искажать качественную картину. Относительное стандартное отклонение находится в интервале 0.2-0.25. Как видно из рисунка, содержания олова в большинстве образцов GSJ и USGS согласованы между собой (обозначены кружками) и не согласуются с содержаниями серии IGI (на рисунке это треугольники). Мы предполагаем, что такое несоответствие возникает вследствие полного или неполного определения содержания олова разными инструментальными методами. В серии IGI содержание олова установлено атомно-эмиссионным методом с дуговым возбуждением, что предполагает полную атомизацию химических элементов в плазме при температуре 5000-6000 °С. В сериях GSJ и USGS олово определено различными инструментальными методами, для которых необходимо переведение пробы в раствор. Но для нескольких образцов серии USGS установленные содержания близки к результатам серии IGI. Такое совпадение может иметь различные причины. Стандартные образцы BHVO-1 и PCC-1 представляют собой базальт и перидотит соответственно. Для таких пород не возника-

ет проблем с химическим разложением проб [9], вследствие чего определяется все содержание олова в образце. Для андезита AGV-1 установлено повышенное содержание олова, при котором возрастает погрешность атомно-эмиссионного анализа из-за влияния неоднородности.

Исследования, результаты которых представлены на рисунке, позволяют предположить, что с уменьшением содержания олова в образцах должна расти доля этого элемента, которая не поддается вскрытию. О возможностях и ограничениях инструментальных методов при анализе различных форм олова подробно говорится в работе [10]. Авторы указывают, что метод прямого рентгенофлуоресцентного анализа дает более высокие содержания олова в образцах, чем методы, в которых используются химические методики разложения проб.

Мы предполагаем, что олово, не переходящее в раствор при вскрытии проб обычными химическими методами, представляет собой микрочастицы, образованные молекулами оксида олова или, как описано в [11], сорбированные на дефектах кристаллических решеток. Возможно, что такого типа микрообразования методами мокрой химии не разлагаются, но легко разрушаются под воздействием высокой температуры дуговой плазмы, где и происходит процесс диссоциации молекул и полная атомизация химического элемента. Косвенным подтверждением наших предположений могут служить результаты проведенного нами эксперимента, в котором получены данные о содержании олова при различных способах подготовки проб.

Экспериментальная часть

Было использовано два метода разложения стандартного образца почвы GXR-2 по методикам, предложенным в [12, 13]. Один из способов - это сплавление с иодидом аммония. В табл.1 представлены результаты атомно-эмиссионного определения олова из плава GXR-2, из этой же пробы, озоленной при 550° С, и из образца, не подвергнутого никакой обработке.

Таблица 1

Результаты атомно-эмиссионного определения олова в стандартном образце почвы GXR-2 (10^{-4} %)

Аттестованные	Плав почвы	Зола почвы	Почва
1.7*	1.7 ± 0.3	2.9 ± 0.4	3.2 ± 0.5

* Предварительные результаты [4].

Оценивая данные табл.1, можно сделать вывод, что применение иодида аммония в данном опыте привело к потере части определяемого элемента.

Другим методом вскрытия пробы было кислотное разложение. В работе [12] предложена методика, предназначеная для большой группы элементов. Мы специально воспроизвели этот способ разложения, который скорее всего не подходит для полного выделения олова, т.к. часть пробы остается в виде осадка. Полученный осадок анализировали атомно-эмиссионным методом, а водный раствор, полученный после реэкстракции олова бензолом, анализировали атомно-абсорбционным (аналитик Склярова О.А.) и атомно-эмиссионным методами. В табл. 2 представлены данные с учетом холостого опыта. Обработка результатов атомно-эмиссионного метода проведена по 4 измерениям.

Таблица 2

Сравнение результатов определения олова в стандартном образце почвы GXR-2 различными методами (10^{-4} %)

Метод / Обычн.	АА	АЭА	АА[14]	HYAA[13]	ICP[15]
Раствор	0.6	2.1 ± 0.9	0.9	1.7	1.1
Осадок	-	1.3 ± 0.2	-	-	-

Прочерк – данные отсутствуют

Как видно из табл. 2, в осадке остается сопоставимая с перешедшей в раствор часть олова, а результаты атомно-эмиссионного способа (дугового и индукционно-связанной плазмы) выше, чем атомно-абсорбционного. Можно предположить, что в стандартном образце GXR-2 часть олова находится в форме, не взаимодействующей с кислотами, а источник атомизации в варианте атомной абсорбции, по-видимому, недостаточно мощный для перевода в атомное состояние всего олова, перешедшего в раствор. Кроме того, потери олова возможны в виде летучего хлористого олова или при взаимодействии с материалом химической посуды во время процедуры вскрытия пробы [16].

В табл. 3 приведены результаты атомно-эмиссионного определения олова в стандартных образцах ($S_r \leq 0.25$), а для серии GXR-1-6 представлены данные метода ICP-MS [17, 18], которые хорошо согласуются с полученными нашим методом.

Как видно из табл. 3, в стандартных образцах серий GSS и GSD (Китай), рекомендованых к использованию Программой геохимического картирования [19], результаты определения олова методом атомной эмиссии с фотографической и фотодиодной регистрацией аналитического сигнала хорошо совпадают с аттестованными содер-

жаниями. При аттестации серии стандартов IGGE (Китай) , в которую входят и указанные в табл. 3, широко использовался прямой атомно-эмиссионный метод с дуговым возбуждением.

Таблица 3

Содержание олова в стандартных образцах (10^{-4} %), определенное атомно-эмиссионным методом с дуговым возбуждением

Стандартный образец	Аттестованные содержания	Регистрация сигнала		ISP-MS [17,18]
		Фотографическая	Диодная линейка	
SG-2	1,8	1,2 ± 0,2		
SGD-2	3,2	3,0 ± 0,6		
ST-2	2,0	2,0 ± 0,3		
SG-3	5	5,6 ± 0,6	5,1 ± 0,9	
SG-1A	12	14 ± 1,8	13 ± 2,3	
GXR-1*	54	56 ± 23	62 ± 18	58,5
GXR-2	1,7	2,7 ± 1,1		1,5
GXR-3	5,6	9,8 ± 3,2	10 ± 2,5	9,0
GXR-4	2,0	3,2 ± 0,5		3,4
GXR-5	2	2,9 ± 0,3		2,8
GXR-6	1,7	2,5 ± 0,5		
GSD-2	29	30 ± 6,3	28 ± 6,4	
GSD-7	5,4	5,8 ± 1,2	6,5 ± 1,4	
GSD-12	54	58 ± 13,3	49 ± 11,3	
GSR-1	12,5	12 ± 2,4	14 ± 2,8	
GSS-1	6,1	6,2 ± 1,3	8,7± 2,2	
GSS-5	17,7	19 ± 4,6	13 ± 2,9	
GSS-6	72,4	72 ± 14	78 ± 16	
JR-1	2,7	3,6 ± 0,5	3,6 ± 0,5	

*Данные получены без использования элемента сравнения, так как в образце (джаспероид) содержится повышенное содержание Bi.

Выводы

Полученные нами результаты исследований позволяют предположить:

1. Несогласованность содержаний олова, установленных методами с химическим разложением и прямыми методами, вероятно, связана с неполнотой извлечения олова. Особенно это относится к образцам с низкими содержаниями этого элемента.

2. Метод атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектров, имеющий с учетом неоднородности величину относительного стандартного отклонения 0.15-0.25, можно использовать как прямой метод при аттестационных анализах геохимических проб, в частности при определении содержаний олова.

3. Способ атомно-эмиссионного анализа с фотодиодной регистрацией аналитического сигнала вполне может заменить широко применяемую в геологии фотографическую регистрацию спектров при сохранении существующих методик анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hall A. The determination of total tin content of same geological materials by atomic absorption spectrometry // Chemical geology. 1980. V.30. P.135-142.

2. Taylor S.A., McLenann S.M. Geochemical application of spark-source mass spectrography. IV. The crystal abundance of tin // Chemical Geology. 1983. V.39. P.273-280.

3. Kuznetsova A.I., Chumakova N.L. Determination of trace abundance of Ag, B, Ge, Mo, Sn, Tl and W in geochemical reference samples by atomic emisson spectrography // Geostand.News. 1989. V.13. P.269-272.

4. Govindaraju K. 1994 compilation of woking value and samples description for 383 geostandardas // Geostand. Newsletter. Special issue. 1994. V.18. P.158.

5. Кузнецова А.И., Чумакова Н.Л. Выбор условий и оценка метрологических характеристик совместного определения Ag,B,Cu,Ga,Ge,Mo,Pb,Sn, Tl и Zn в геологических материалах методом атомно-эмиссионной спектрографии // ЖАХ .1988. Т.43, № 12. С.2183-2190.
6. Чумакова Н.Л., Куклин Е.А. Возможности анализатора спектров "Пульсар7000" в многоэлементном атомно-эмиссионном анализе с дуговым источником излучения // Заводская лаборатория.1996, № 9. С.30-31.
7. Кузнецова А.И, Чумакова Н.Л. Оценка влияния неоднородности минеральных проб на результаты атомно-эмиссионого анализа / ЖАХ. 1990. Т.45. № 2. С.301-308.
8. Смирнова Е.И., Кузнецова А.И., Чумакова Н.Л. Атомно-эмиссионный анализ в геохимии. Новосибирск: Наука.1993. 226 с.
9. Полуэктов Н.С. Метод анализа фотометрией пламени. М.: Химия, 1987. 307 с.
10. Kane J.S, Evans J.R, Jackson J.C. Comparison of several analitycal methods for the determination of tin in geochemical samples as a function of tin speciation // Chemical Geology.1989. V.78. P.1-14.
11. Таусон В.Л. Изоморфизм и эндокриптия: новые подходы к изучению поведения микроэлементов в минеральных системах//Геология и геофизика. 1999. Т.40, №10. С.1488-1494.
12. Terashima S., Ando A. Element concentration in nine new Japanese rock reference samples // Geostand. News. 1987. V.11. P.75-77.
13. Gladwell D., Thompson I.M., Wood S. The determination of casseterite tin in soils and sediment by an atomic absorption – volatile hydride method // J. of Geochemical exploration. 1981. V.16. P.41-48.
14. Terashima S. Determination of trace amounts of tin in seventy-three geochemical reference samples by atomic absorption spectrometry // Geostand. News. 1982. № 6. P.77-82.
15. Pahlavapour B., Thompson M., Walton S. The determination of tin in geochemical samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // J. of Geochemical Exploration. 1979. №12. P.45-55.
16. Бок Р.А. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984. 428 с.
17. Date A., Hutchinson L. The determination of trace elements in geochemical exploration samples by ICP-MS //Spectrochim. Acta, Part B. 1986. V. 41. P.175-191.
18. Gladney E., Roelandts I. 1988 compilation of elemental concentration data for USGS geochemical reference materials GXR-1 to GXR-6 // Geostand.News. 1990. V.14. P.21-118.
19. Recomendation for International Geochemical Mapping Final Report of IGCP Project 259 / A.E.Darney et.al. Ottawa: UNESCO Publishing, 1995. 121 p.

* * * * *