

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ УГЛЕРОДИСТЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ МАСС- СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

**Ю.В. Аношкина, Е.М. Асочакова, О.В. Бухарова,
В.И. Отмахов, П.А. Тишин**

*Томский государственный университет
634050, Томск, пр. Ленина, 36
julia-seversk@mail.ru*

Поступила в редакцию 15 мая 2012 г.,
после исправлений – 17 декабря 2012 г.

Приведены результаты лабораторных исследований по оптимизации пробоподготовки углеродистых горных пород с целью создания методики анализа. Исследования проводились с использованием стандартных образцов состава черного сланца СЛг-1, СЧС-1 и сланца метаморфического ССЛ-1 (Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск), сланца SCo-1 (США), зеленого сланца SGR-1b (США). Подобраны оптимальные условия кислотного разложения углеродистых горных пород с последующим определением элементов-примесей методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (**ИСП-МС**). Изучено влияние предварительного обжига образцов на степень извлечения определяемых элементов. Оценена возможность и эффективность использования окислительных добавок на стадии обжига.

Ключевые слова: углеродистые породы, черные сланцы, ИСП-МС, геологические образцы.

Аношкина Юлия Валерьевна – научный сотрудник ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем» Томского государственного университета.

Область научных интересов: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, пробоподготовка геологических проб.

Автор 10 научных публикаций.

Асочакова Евгения Михайловна – младший научный сотрудник ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем» Томского государственного университета.

Область научных интересов: физико-химические методы исследования минералов и горных пород

Автор 17 научных публикаций

Бухарова Оксана Владимировна – кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры минералогии и геохимии геолого-географического факультета Томского государственного университета.

Область научных интересов: минералогия, растровая электронная микроскопия
Автор более 35 научных публикаций

Отмахов Владимир Ильич – доктор технических наук, профессор кафедры аналитической химии Томского государственного университета.

Область научных интересов: спектральный анализ, метрология, аккредитация.
Автор более 120 научных публикаций

Тишин Платон Алексеевич – кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры петрографии геолого-географического факультета Томского государственного университета.

Область научных интересов: геохимия метаосадочных пород
Автор 86 научных публикаций

Исследование элементного состава горных пород различной природы является важной аналитической задачей, поскольку изучение закономерностей распределения элементов-примесей является неотъемлемой частью геолого-геохимических исследований. Как правило, для интерпретации

геохимических данных используют следующие элементы: Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Pb, Th и U [1]. В настоящее время предпочтение в определении элементов-

примесей отдается методу масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) [2, 3].

Для проведения достоверного ИСП-МС анализа необходимо полное переведение пробы в раствор, поэтому особое внимание необходимо уделять оптимизации условий химической пробоподготовки. Черные сланцы являются одними из наиболее сложных геологических объектов для кислотного вскрытия образца, что связано с содержанием помимо оксидно-силикатной матрицы графитизированного вещества, влияющего на полноту кислотного разложения [4, 5]. В литературных данных имеется большое количество схем разложения геологических объектов, в том числе, адаптированных к методу ИСП-МС [6-17]. При переведении сложных геологических образцов в раствор предпочтение отдается методу сплавления, имеющему, в свою очередь, ряд недостатков, основными из которых являются матричные помехи и высокий фон элементов плавня, отражающийся на дальнейших определениях. Эффективных методов кислотного разложения углеродистых пород в литературе не встречается. В связи с этим актуальным является совершенствование действующих и разработка новых схем кислотной пробоподготовки углеродистых горных пород для дальнейшего определения элементов-примесей методом ИСП-МС.

Экспериментальная часть

Объектами исследований для подбора оптимальных условий кислотного разложения были выбраны стандартные образцы состава сланца черного СЛг-1 и СЧС-1 Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск). Для выполнения всех работ использовали деионизованную воду MilliQ Millipore (сопротивление более 18.2 МΩ/см), хлороводородную и азотную кислоты марки «о.с.ч», дважды перегнанные в системе очистки кислот ниже температуры кипения Milestone SubPUR, фтористоводородную и хлорную кислоты марки «о.с.ч», нитрат лития (pure) производства Claisse (Канада). Для разложения проб применяли систему микроволнового разложения Milestone Start D. Определение элементов-примесей проводили с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500cx (Agilent Technologies). Внутренний стандарт – индий (концентрация в конечном растворе составляла 10 мкг/л). Конечная концентрация азотной кислоты – 3 %, коэффициент разбавления пробы – около 1000. Настройку прибора и оптимизацию инструментальных параметров для получения максимального и хорошо воспроизводимого аналитического сигнала проводили по стандартному многоэлементному настроечному раствору (Tuning Solution, производство Agilent Technologies, США) содержащего по 1 мкг/л Li, Mg, Y, Ce, Tl и Co. Оптимальные параметры работы прибора, совмещающие высокую чувствительность и эффективность плазмы: мощность высокочастотного генератора 1500 Вт, отраженная мощность менее 20 Вт, поток газа-носителя 0.9-0.95 л/мин, поток поддувочного газа – 0.19-0.21 л/мин, скорость подачи

пробы – 0.1 об/мин, тип распылителя – MicroMist (микроаэрозольный). Градуировку измерений проводили по мультиэлементным стандартным образцам Agilent Technologies. Влияние спектральных наложений при определении элементов на квадрупольном масс-спектрометре учитывали программным методом математической коррекции.

Химическая подготовка образцов

Использование схем кислотного разложения геологических объектов, предложенных в работах [6, 8, 11, 13-18], не позволило вскрыть пробы анализируемых объектов без осадка. Для конструктивной оптимизации алгоритма пробоподготовки нами был проведен ряд экспериментов по выявлению и изучению невскрываемой фракции после каждой стадии кислотного разложения. В качестве опорной схемы был выбран метод разложения горных пород, обобщенный из литературных источников [6, 10, 11, 13, 18]. Навеску пробы массой 0.1 г разлагали в тefлоновой капсуле микроволновой системы Milestone Start D в смеси HF : HNO₃ (3 : 1) при температуре 200 °С. Фториды металлов разрушали путем выпаривания сухого остатка пробы в концентрированной соляной кислоте. Затем хлориды переводили в нитраты путем добавления концентрированной азотной кислоты.

Изучение продуктов промежуточных реакций

Осадки, образующиеся на каждой стадии разложения, были отобраны и изучены в сканирующем режиме на растровом электронном микроскопе (РЭМ) TESCAN Vega LMU, оснащенным энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments INCA Energy 350. Надосадочная жидкость была проанализирована методом ИСП-МС.

Исследование элементно-структурных изменений в черных сланцах в процессе кислотного разложения по предложенной схеме также проводили с помощью атомно-эмиссионной и ИК-спектроскопии. Элементный состав находили по специально созданной методике [19] прямого определения основных компонентов с помощью спектрального комплекса «Гранд». ИК-спектры регистрировали на приборе ИК-Фурье спектрометр «Nicolet 6700».

Выбор параметров предварительной термической обработки

С целью выявления оптимальной температуры предварительной термической обработки углеродистых горных пород образец был подвержен синхронному термическому анализу (СТА).

При исследовании стандартного образца черного сланца (СЛг-1) воспользовались методикой, предложенной в работе [20]. В качестве основного критерия при определении углеродистого

вещества была выбрана температура начала экзотермического эффекта. Образец СЛг-1 содержит термоактивные минералы, такие как хлорит, карбонаты, серицит и монтмориллонит, термические эффекты которых регистрируются в одинаковых с углистым веществом интервалах температур, что в свою очередь делает невозможным диагностику углерода. В этом случае рекомендуется двукратное нагревание образца. На первом этапе проба нагревалась до 1100 °С со скоростью 40 °С в минуту в воздушной среде с плотно прилегающими крышками. Тем самым избавлялись от термических эффектов, характерных для минералов анализируемого образца (рис. 1). Затем эта же проба нагревалась в

открытых тиглях по следующей температурной программе: до 700 °С с скоростью 40 °С / мин, до 1000 °С с скоростью 5 °С / мин (рис. 2).

Интенсификация предварительной термической обработки

Выявленная методом СТА температура выжигания углеродистого вещества составляет 800-940 °С высока. Эффективность сухого озоления повышается при введении в пробу ряда веществ, ускоряющих окисление и, в ряде случаев, предотвращающих улетучивание некоторых компонентов золы и препятствующих взаимодействию компонентов золы с материалом тигля [21]. При этом

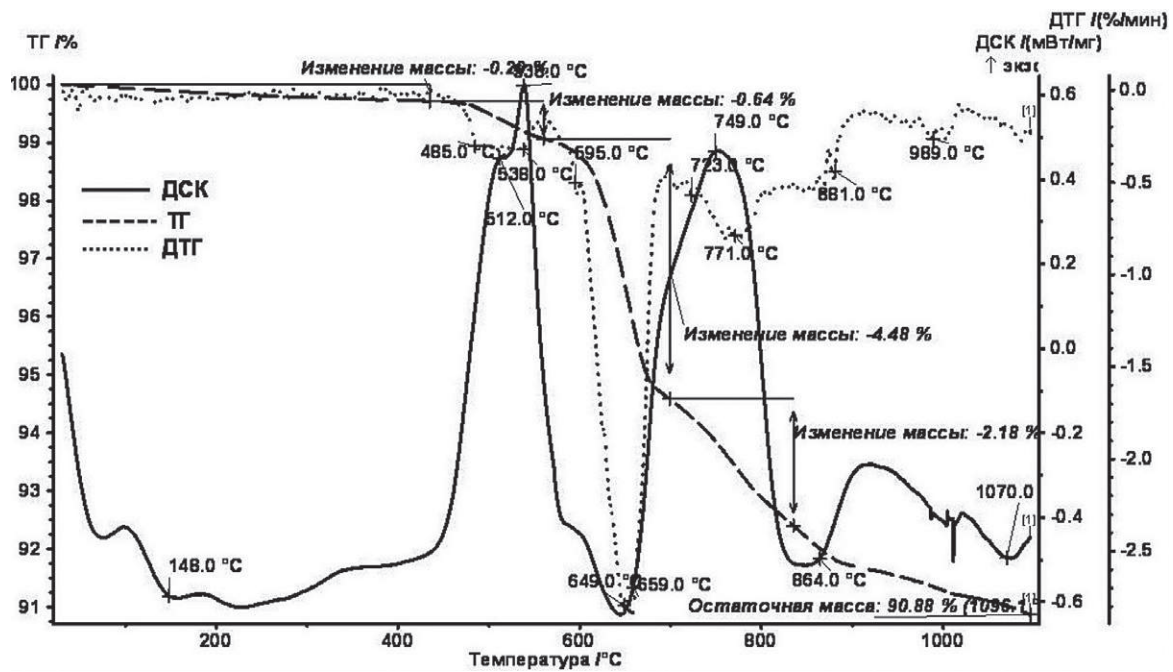


Рис. 1. Термограмма пробы СЛг-1, первый нагрев

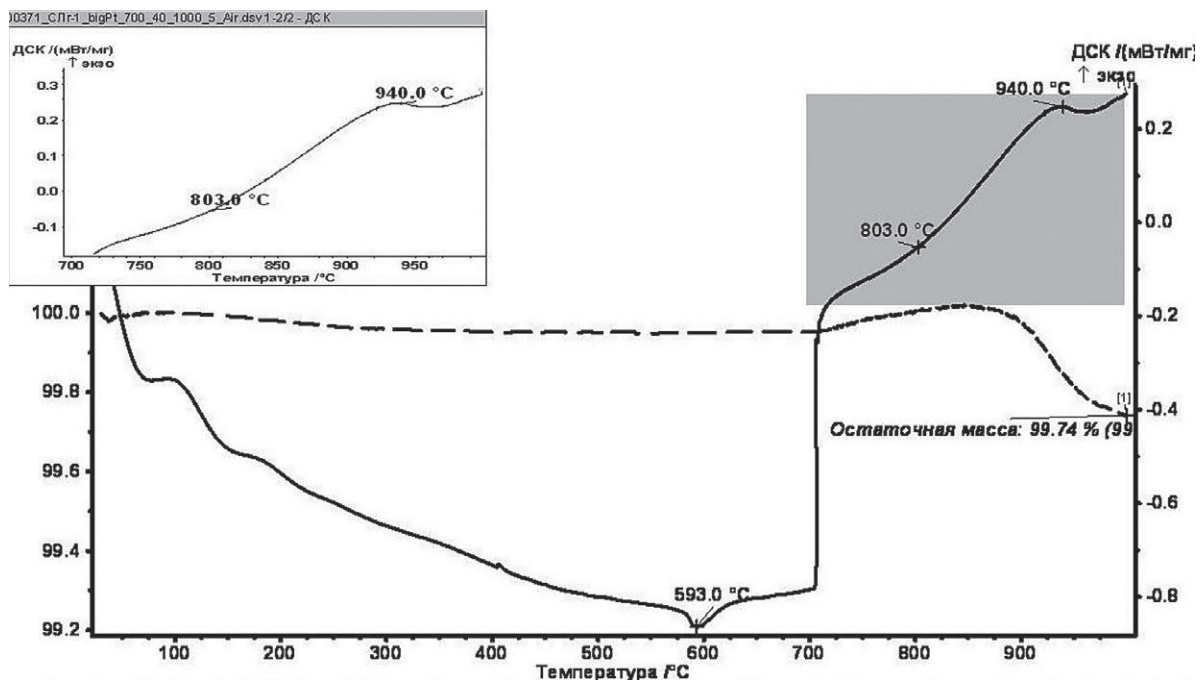
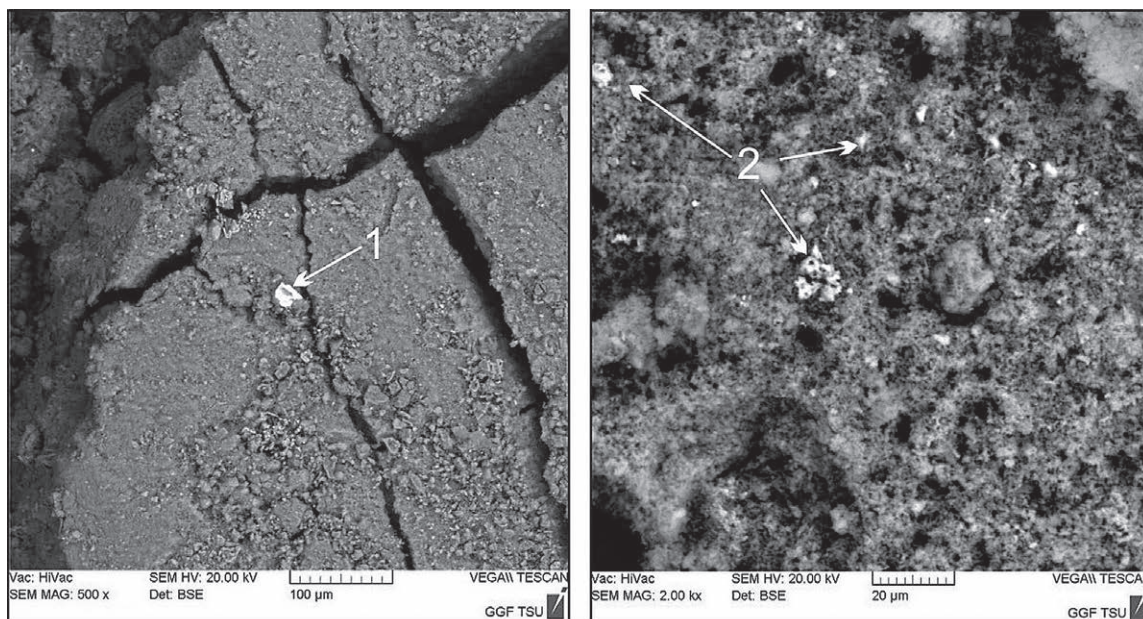


Рис. 2. Термограмма пробы СЛг-1, второй нагрев в открытых тиглях



1 - $0,11(\text{La, Ce, Nd})_2\text{O}_3 \cdot 0,16\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,90\text{F}$
 2 - $0,02\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,09\text{MgO} \cdot 0,07\text{Ce}(\text{La, Nd})_2\text{O}_3 \cdot 0,07\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 0,11\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,98\text{F}$

Рис. 3. Комковатые обособления соединений РЗЭ в матрице осадка (изображение получено в РЭМ)

температуру проведения обжига таким образом можно понизить. Для интенсификации предложенной схемы химической пробоподготовки было изучено влияние окисляющих добавок на стадию предварительного обжига. В качестве интенсификаторов исследовались нитрат свинца [22] и лития.

Результаты и обсуждение

Структура и состав продуктов промежуточных реакций. Анализ осадков, образующихся на разных стадиях в процессе химической пробоподготовки, с помощью метода растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом показал, что после проведения микроволнового разложения в смеси фтороводородной и азотной кислот происходит разложение матрицы с образованием нерастворимых фторидов алюминия, калия и железа. Состав осадка можно представить в виде комплексного фторидно-оксидного соединения: $0,01\text{K}_2\text{O} \cdot 0,08(\text{Mg, Fe})$

$0,08\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,01\text{F}$ с незначительными примесями Y, Zr и Ta. При этом в твердой фазе наблюдаются участки, обогащенные нерастворимыми фторидами редкоземельных элементов (РЗЭ). После добавления соляной и азотной кислот происходит образование хлопьевидных агрегатов фторида алюминия и изометричных шестигранных индивидов фторида калия: $0,03\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,1\text{MgO} \cdot 0,13\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,4\text{F}$ и $0,01\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,05(\text{Mg, Fe})\text{O} \cdot 0,05\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,09\text{SiO}_2 \cdot 0,13\text{K}_2\text{O} \cdot 1,17\text{F}$ соответственно. После добавления соляной кислоты фториды РЗЭ частично переходят в раствор, однако в матрице фторида алюминия можно наблюдать комковатые обособления, содержащие La, Ce, Nd и Y (рис. 3).

Данные атомно-эмиссионных спектральных определений состава продуктов промежуточных реакций приведены в табл. 1. В ней, на примере СЛг-1, видно, что вскрытие пробы приводит лишь к частичному удалению кремния после обработки пробы смесью HF : HNO₃ в системе микроволнового разложения. На последующих стадиях разложения

Таблица 1

Результаты атомно-эмиссионного спектрального анализа образца сланца черного СЛг-1 на различных стадиях пробоподготовки, % мас. ($n = 10, P = 0,95$)

Элемент	СЛг-1 (аттестованное значение)	СЛг-1 (HF, HNO ₃)	СЛг-1 (HF, HNO ₃ , MW*)	СЛг-1 (HF, HNO ₃ , MW*, HCl)	СЛг-1 (HF, HNO ₃ , MW*, HCl, HNO ₃)
Al	4.10	23 ± 2	34 ± 3	30 ± 3	34 ± 4
Ca	0.76	4.6 ± 0.5	4.3 ± 0.4	4.1 ± 0.4	5.0 ± 0.5
Fe	2.61	4.4 ± 0.4	6.5 ± 0.7	5.0 ± 0.5	9.5 ± 1.1
Mg	1.84	5.7 ± 0.6	5.6 ± 0.6	6.3 ± 0.6	5.2 ± 0.5
Mn	0.09	0.40 ± 0.04	0.30 ± 0.03	0.30 ± 0.03	0.40 ± 0.04
Si	26.91	11.5 ± 1.1	9.1 ± 1.1	9.2 ± 1.1	8.3 ± 1.1
Ti	0.53	0.72 ± 0.12	0.50 ± 0.05	0.81 ± 0.12	1.11 ± 0.12

Примечание: MW – микроволновое разложение проб.

существенного изменения состава осадка не происходит. Аналогичные результаты были получены для СО СЧС-1. Анализ ИК-спектров показал (рис.

4 и 5), что после первой стадии обработки кислотами исчезают полосы поглощения алюмосиликатов и появляется широкая полоса поглощения

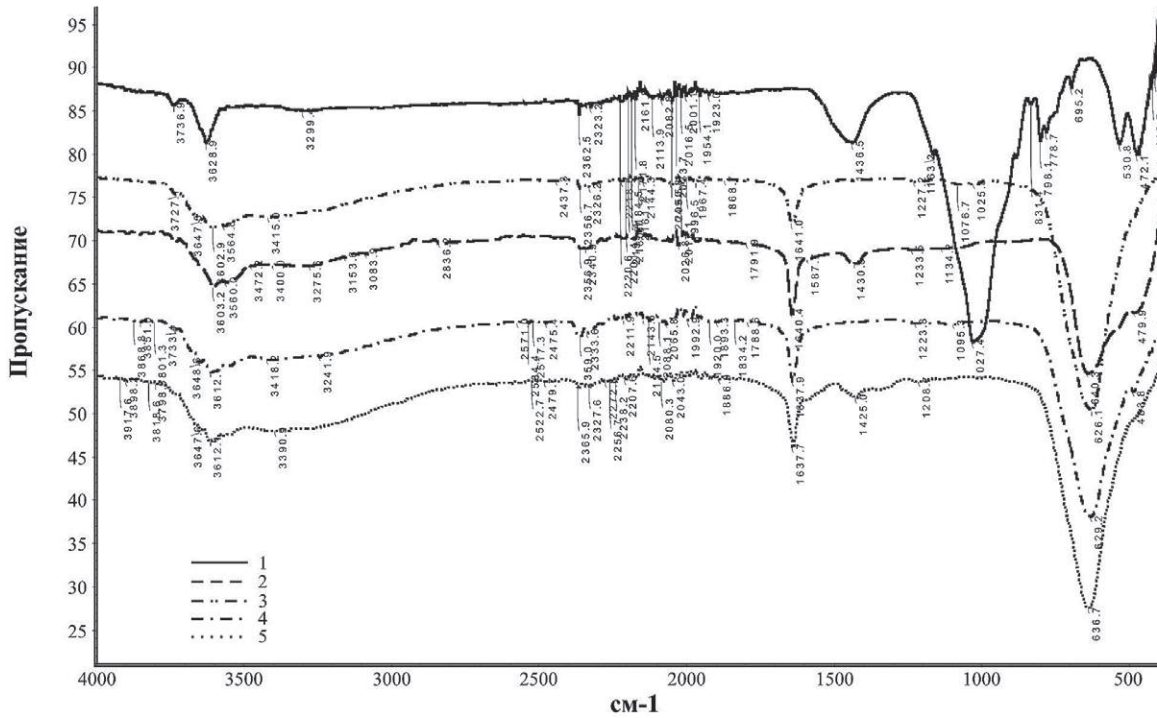


Рис. 4. ИК-спектры пропускания черного сланца СЛГ-1 в зависимости от стадий пробоподготовки: 1 – СЛГ-1 не обожженный; 2 – СЛГ-1, обработанный смесью HF : HNO₃ в открытой системе; 3 – СЛГ-1, обработанный смесью HF : HNO₃ в микроволновой системе; 4 – СЛГ-1, обработанный смесью HF : HNO₃ в микроволновой системе и переведенный в хлориды; 5 – СЛГ-1, обработанный смесью HF : HNO₃ в микроволновой системе и переведен в нитраты

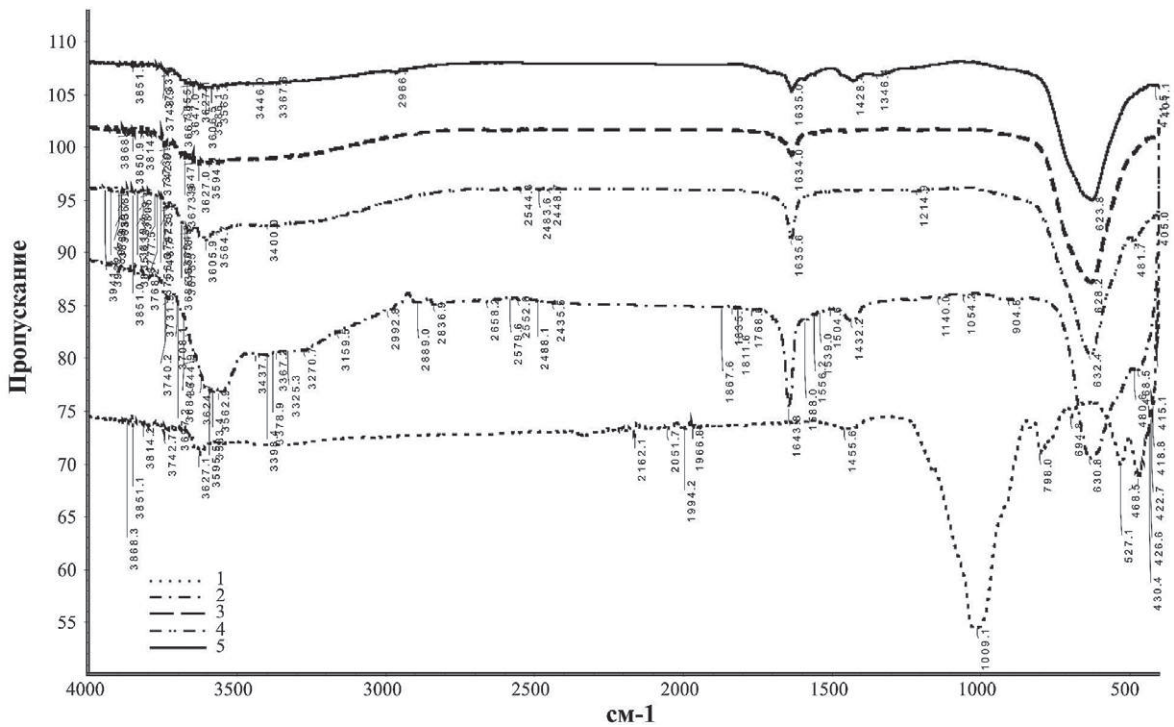


Рис. 5. ИК-спектры, пропускания черного сланца СЧС-1 в зависимости от стадий пробоподготовки; 1 – СЧС-1 не обожженный; 2 – СЧС-1, обработанный смесью HF : HNO₃ в открытой системе; 3 – СЧС-1, обработанный смесью HF : HNO₃ в микроволновой системе; 4 – СЧС-1, обработанный смесью HF:HNO₃ в микроволновой системе и переведенный в хлориды; 5 – СЧС-1, обработанный смесью HF : HNO₃ в микроволновой системе и переведенный в нитраты

с максимумом 630 см^{-1} , которую можно отнести к колебанию связи Al-F в молекуле $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, для которой характерна широкая полоса поглощения в диапазоне частот от 500 до 700 см^{-1} [23, 24]. Кроме того, подтверждением формы существования данной молекулы является наличие во всех спектрах полосы поглощения в районе 1640 см^{-1} относящейся к деформационным колебаниям молекул воды. В области 3600 см^{-1} также появляются размытые полосы поглощения, которые можно отнести к колебаниям -ОН групп [25].

Предварительная термическая обработка.

На кривой ДСК регистрируется пологий экзотермический эффект. Температура начала экзотермического эффекта составляет $803 \text{ }^\circ\text{C}$. Пик $940 \text{ }^\circ\text{C}$ отвечает началу интервала потери массы, что свидетельствует о выгорании углерода из пробы путем перехода в углекислый газ. Результаты эксперимента подтверждают наличие в пробе графитизированного вещества, а растянутый экзотермический эффект говорит об его сложном строении, в частности – о наличии большого разброса размеров чешуек графита [21].

Температурные параметры, полученные методом СТА, позволили выделить диапазон максимального выжигания углеродистой составляющей пробы. В соответствии с полученными данными был поставлен эксперимент для оценки необходимости стадии предварительной термической обработки. Образцы обжигались 2, 8, 15 часов при температурах 500 и $850 \text{ }^\circ\text{C}$ в муфельной печи. Температура $500 \text{ }^\circ\text{C}$ была выбрана как наиболее

часто встречающаяся в работах [22, 23] для обжига горных пород. Температура $850 \text{ }^\circ\text{C}$ установлена экспериментально и согласуется со средней температурой экзотермического пика углеродистого вещества. Результаты определения некоторых элементов-примесей с использованием усовершенствованной схемы пробоподготовки методом ИСП-МС приведены в табл. 2.

Из полученных данных видно, что увеличение экспозиции обжига особенно влияет на извлечение РЗЭ. Это может быть связано с характером распределения углеродистого вещества в породе. Было выдвинуто предположение о возможности обволакивания углеродистым веществом аксессуарных фаз, вследствие чего эти минералы становятся инертными к действию кислот, используемых в пробоподготовке. Термическая обработка позволяет удалить углеродистую пленку с поверхности минерала, что делает возможным переведение его в раствор.

Оптимизация условий пробоподготовки. Исходя из проведенных исследований, была оптимизирована предложенная схема кислотного разложения углеродистых пород. Образец подвергали предварительной термической обработке в течение 8 часов при температуре $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Пробу массой 0.1 г обрабатывали 10 мл концентрированной HF в течение 4-х часов при температуре $70 \text{ }^\circ\text{C}$ для максимальной отгонки кремния в виде фторида. После этого в реакционную смесь добавляли 1 мл концентрированной HNO_3 . Микроволновое разложение проводили с постепенным

Таблица 2

Результаты определения элементов-примесей в стандартном образце СЛГ-1 в зависимости от режима обжига, г/т ($n = 10, P = 0.95$)

Элемент	$C_{\text{аттест.}} \pm \Delta$	Без обжига	500 °C			850 °C		
			2 ч	8 ч	15 ч	2 ч	8 ч	15 ч
Be	2.4*	1.9 ± 0.2	1.9 ± 0.2	2.0 ± 0.2	2.1 ± 0.2	2.3 ± 0.2	2.4 ± 0.2	2.3 ± 0.2
Sc	20 ± 3	13 ± 2	15 ± 2	17 ± 2	15 ± 2	18 ± 2	21 ± 2	19 ± 2
Sr	140 ± 20	130 ± 10	130 ± 10	140 ± 10	130 ± 10	140 ± 10	140 ± 10	140 ± 10
Nb	12 ± 2	10 ± 2	10 ± 2	11 ± 2	11 ± 2	12 ± 2	12 ± 2	12 ± 2
Cs	4.0 ± 0.7	3.6 ± 0.3	3.8 ± 0.3	4.0 ± 0.4	3.9 ± 0.3	3.9 ± 0.3	4.2 ± 0.4	4.3 ± 0.4
La	28 ± 5	20 ± 2	23 ± 2	23 ± 2	23 ± 2	24 ± 2	28 ± 3	27 ± 2
Ce	53 ± 8	42 ± 4	49 ± 4	49 ± 4	49 ± 4	50 ± 5	53 ± 5	53 ± 5
Pr	6.2 ± 1.2	6.1 ± 0.6	6.1 ± 0.6	5.9 ± 0.5	5.9 ± 0.5	6.3 ± 0.6	6.3 ± 0.6	6.2 ± 0.6
Nd	25 ± 4	23 ± 2	23 ± 2	23 ± 2	22 ± 2	25 ± 2	25 ± 2	25 ± 2
Sm	5.4 ± 0.8	4.7 ± 0.7	4.9 ± 0.4	4.7 ± 0.4	4.3 ± 0.4	4.7 ± 0.4	5.4 ± 0.5	5.4 ± 0.5
Eu	1.2 ± 0.2	1.1 ± 0.2	1.1 ± 0.2	1.1 ± 0.2	0.9 ± 0.2	1.1 ± 0.2	1.3 ± 0.2	1.1 ± 0.2
Tb	0.74*	0.43 ± 0.04	0.42 ± 0.04	0.45 ± 0.04	0.36 ± 0.03	0.41 ± 0.04	0.68 ± 0.06	0.62 ± 0.06
Lu	0.40 ± 0.07	0.27 ± 0.02	0.25 ± 0.02	0.28 ± 0.02	0.22 ± 0.02	0.23 ± 0.02	0.41 ± 0.04	0.38 ± 0.03
Hf	4.7 ± 0.7	4.6 ± 0.4	4.5 ± 0.4	4.5 ± 0.4	4.6 ± 0.4	4.4 ± 0.4	4.7 ± 0.4	4.6 ± 0.4
Ta	0.7*	0.78 ± 0.07	0.67 ± 0.06	0.72 ± 0.06	0.74 ± 0.07	0.70 ± 0.06	0.71 ± 0.06	0.72 ± 0.06
Pb	15 ± 3	15 ± 2	15 ± 2	14 ± 2	15 ± 2	15 ± 2	15 ± 2	15 ± 2
Th	7 ± 1	6 ± 1	7 ± 1	7 ± 1	7 ± 1	6 ± 1	7 ± 1	7 ± 1
U	1.7 ± 0.2	1.5 ± 0.2	1.5 ± 0.2	1.6 ± 0.2	1.6 ± 0.2	1.6 ± 0.2	1.7 ± 0.2	1.7 ± 0.2

Примечания: «*» – значения, установленные ориентировочно; $C_{\text{аттест.}} \pm \Delta$ – аттестованные значения

поднятием температуры до 220 °С (давление до 20 атм). После остывания образцы количественно переносили в тefлоновые бюксы на 50 мл, выпаривали «до капли». Остаток обрабатывали 1 мл HClO₄ и оставляли на ночь. После этого пробу выпаривали до сухого остатка. Остаток пробы двукратно выпаривали в 6.2 М HCl при температуре 90 °С. Хлориды переводили в нитраты путем двукратного добавления концентрированной HNO₃. В конечном итоге сухой остаток растворяли в 15 % растворе HNO₃.

Интенсификация пробоподготовки. Полученная схема проведения химического разложения углеродистых горных пород продолжительна во времени. Кроме того, результаты по тяжелым РЗЭ и У имеют отклонение от аттестованного значения 30 %.

Для проведения достоверного ИСП-МС при выборе интенсификатора пробоподготовки стоит учитывать возможные матричные помехи добавляемых компонентов. Анализ модельных растворов с вариацией матричных компонентов по составу

и концентрации показал значительное падение аналитических сигналов с увеличением концентрации матричного компонента и его атомной массы, что объясняется смещением равновесия ионизации в индуктивно связанной плазме, возрастанием плотности объемного заряда и увеличением рассеяния ионов в ионном пучке [26]. В качестве окисляющей добавки был выбран нитрат лития, поскольку литий, входящий в состав окислителя, имеет меньшую атомную массу, и оказывает тем самым минимальное влияние на изменение кривой чувствительности прибора ИСП-МС (рис. 6). Исходя из экспериментальной базы были подобраны оптимальные соотношения времени и концентрации применяемой добавки: 500 °С, 2 часа, соотношение массы пробы к массе добавки составляет 2 : 1.

Сопоставление данных по двум способам проведения предварительной термической обработки (рис. 7) показало, что добавление нитрата лития позволяет получать более достоверные результаты. Увеличение извлечения части элементов объяс-

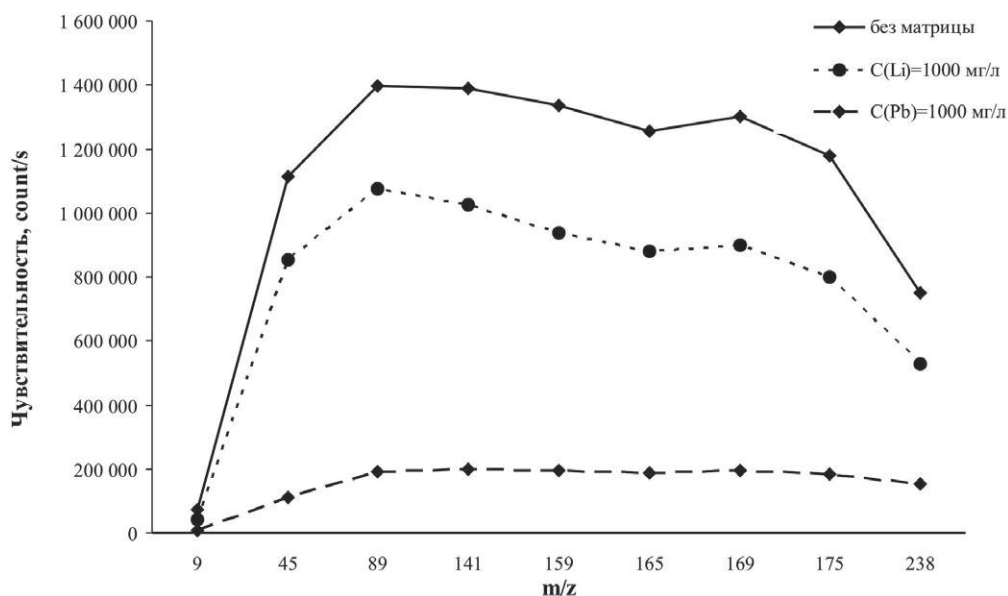


Рис. 6. Влияние атомного номера матричного элемента на форму кривой чувствительности ИСП-МС

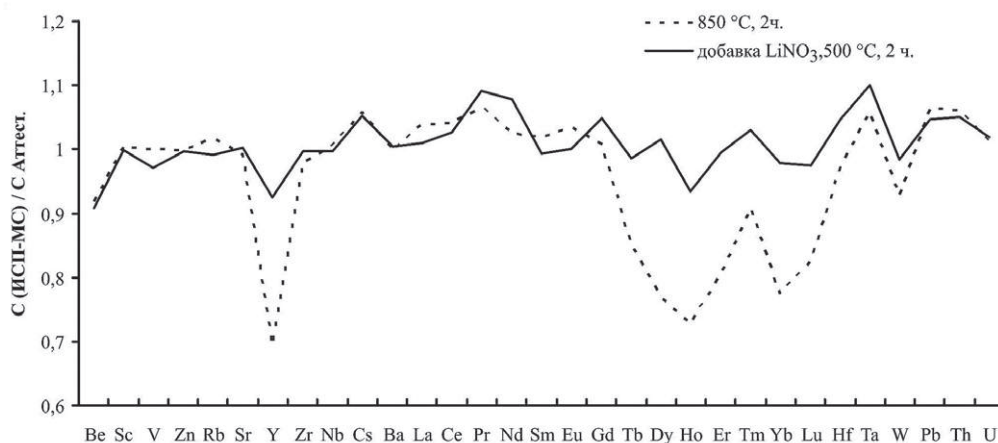


Рис. 7. Отклонение результатов анализа СЛг-1 ($C_{\text{ИСП-МС}}$) от аттестованного значения ($C_{\text{Аттест.}}$) при разных способах предварительной термической обработки.

Таблица 3

Сравнение результатов ИСП-МС измерений с аттестованным значением по критерию Стьюдента на примере СЛг-1 (предварительный обжиг с добавлением LiNO_3) ($P = 0.95$, $n = 12$)

Элемент	$C_{\text{аттест.}} \pm \Delta$, г/т	Среднее значение, г/т	$t_{\text{экс.}}$	$t_{\text{теор.}}$
Be	2.4*	2.2 ± 0.7	0.33	2.20
Sc	20 ± 3	19 ± 4	0.53	2.20
V	122 ± 15	124 ± 25	0.63	2.20
Cr	116 ± 8	120 ± 26	0.94	2.20
Co	20 ± 3	22 ± 5	0.44	2.20
Ni	50 ± 7	52 ± 11	0.82	2.20
Cu	39 ± 7	40 ± 9	0.08	2.20
Zn	97 ± 13	94 ± 21	0.12	2.20
Ga	18 ± 3	18 ± 4	0.22	2.20
Rb	112 ± 11	111 ± 19	0.09	2.20
Sr	142 ± 15	136 ± 25	0.54	2.20
Y	26 ± 4	24 ± 5	0.39	2.20
Zr	176 ± 16	178 ± 20	0.06	2.20
Nb	12 ± 2	11 ± 3	0.18	2.20
Cs	4.0 ± 0.7	4.2 ± 1.3	0.52	2.20
Ba	376 ± 46	372 ± 51	0.14	2.20
La	28 ± 5	28 ± 6	0.03	2.20
Ce	53 ± 8	55 ± 12	0.42	2.20
Pr	6.20 ± 0.12	6 ± 2	0.27	2.20
Nd	25 ± 4	26 ± 6	0.35	2.20
Sm	5.4 ± 0.8	5 ± 2	0.08	2.20
Eu	1.2 ± 0.2	1.2 ± 0.4	0.17	2.20
Gd	4.5 ± 0.8	4.6 ± 1.5	0.25	2.20
Tb	0.74*	0.7 ± 0.2	0.42	2.20
Dy	4.4*	4.4 ± 1.4	0.04	2.20
Ho	0.92*	0.9 ± 0.3	0.21	2.20
Er	2.4*	2.3 ± 0.8	0.17	2.20
Tm	0.33*	0.34 ± 0.11	0.20	2.20
Yb	2.7 ± 0.4	2.6 ± 0.8	0.14	2.20
Lu	0.40 ± 0.07	0.36 ± 0.11	0.61	2.20
Hf	4.7 ± 0.7	4.6 ± 1.5	0.03	2.20
Ta	0.7*	0.7 ± 0.2	0.08	2.20
W	3.3*	3.25 ± 1.04	0.05	2.20
Pb	14.9 ± 2.8	16 ± 3	0.76	2.20
Th	7.1 ± 1.1	7 ± 2	0.77	2.20
U	1.65 ± 0.23	1.7 ± 0.6	0.34	2.20

Примечания: «*» – значения, установленные ориентировочно; $C_{\text{аттест.}} \pm \Delta$ – аттестованные значения; $t_{\text{экс.}}$ – экспериментальное значение коэффициента Стьюдента; $t_{\text{теор.}}$ – теоретическое значение коэффициента Стьюдента.

Таблица 4

Результаты ИСП-МС определения содержаний элементов-примесей в российских геологических стандартных образцах, г/т ($n=20$)

Эле- МЕНТ	СЛг-1		СЧС-1		ССЛ-1	
	$C_{\text{аттест.}} \pm \Delta$	$C_{\text{ср.}} \pm \Delta$	$C_{\text{аттест.}} \pm \Delta$	$C_{\text{ср.}} \pm \Delta$	$C_{\text{аттест.}} \pm \Delta$	$C_{\text{ср.}} \pm \Delta$
Be	2.4*	2.2 ± 0.7	2.0 ± 0.4	2.0 ± 0.6	3.5 ± 0.7	3.7 ± 1.2
Sc	20 ± 3	19 ± 4	23 ± 4	22 ± 5	22 ± 2	16 ± 4
V	122 ± 15	114 ± 25	148 ± 18	154 ± 36	100 ± 10	111 ± 25
Cr	116 ± 8	120 ± 26	128 ± 10	130 ± 35	70 ± 10	80 ± 19
Co	20 ± 3	22 ± 5	13 ± 2	12 ± 3	27 ± 4	27 ± 5
Ni	50 ± 7	52 ± 11	39 ± 6	40 ± 9	45 ± 6	42 ± 9
Cu	39 ± 7	40 ± 9	34 ± 6	27 ± 4	46 ± 8	43 ± 5
Zn	97 ± 13	94 ± 21	96 ± 11	88 ± 19	100 ± 20	96 ± 19
Ga	18 ± 3	18 ± 4	21 ± 2	21 ± 5	15*	23 ± 5
Rb	112 ± 11	111 ± 19	140 ± 10	137 ± 30	150 ± 10	124 ± 27
Sr	142 ± 15	136 ± 25	150 ± 15	160 ± 35	39 ± 5	39 ± 8
Y	26 ± 4	24 ± 5	28 ± 5	23 ± 5	48 ± 6	41 ± 9
Zr	176 ± 16	178 ± 20	176 ± 16	177 ± 39	230 ± 49	224 ± 49
Nb	12 ± 2	11 ± 3	11 ± 2	12 ± 3	16 ± 4	17 ± 4
Cs	4.0 ± 0.7	4.2 ± 1.3	4.4 ± 0.8	4.5 ± 1.4	7*	6 ± 2
Ba	376 ± 46	372 ± 51	720 ± 120	736 ± 125	950 ± 40	881 ± 149
La	28 ± 5	28 ± 6	30 ± 5	32 ± 7	-	46 ± 10
Ce	53 ± 8	55 ± 12	58 ± 11	69 ± 15	90 ± 20	100 ± 17
Pr	6.20 ± 0.12	6 ± 2	6.5*	8 ± 3	-	12 ± 3
Nd	25 ± 4	26 ± 6	28 ± 5	32 ± 7	-	46 ± 10
Sm	5.4 ± 0.8	5 ± 2	5.7 ± 0.9	6 ± 2	-	9 ± 2
Eu	1.2 ± 0.2	1.2 ± 0.4	1.2 ± 0.2	1.3 ± 0.4	-	1.8 ± 0.5
Gd	4.5 ± 0.8	4.6 ± 1.4	6.1 ± 1.1	6 ± 2	-	8 ± 2
Tb	0.74*	0.7 ± 0.2	0.95 ± 0.15	0.9 ± 0.2	-	1.2 ± 0.3
Dy	4.4*	4.4 ± 1.4	5.6 ± 1.1	4.9 ± 1.1	-	7 ± 2
Ho	0.92*	0.9 ± 0.3	1.1*	1.0 ± 0.3	-	1.5 ± 0.4
Er	2.4*	2.3 ± 0.8	3.3*	2.9 ± 0.8	-	4.3 ± 1.3
Tm	0.33*	0.34 ± 0.11	0.5*	0.40 ± 0.12	-	0.61 ± 0.12
Yb	2.7 ± 0.4	2.6 ± 0.4	2.9 ± 0.4	2.6 ± 0.4	5 ± 1	4.2 ± 1.1
Lu	0.40 ± 0.07	0.36 ± 0.11	0.44 ± 0.07	0.47 ± 0.14	0.6*	0.7 ± 0.2
Hf	4.7 ± 0.7	4.6 ± 1.5	4.1 ± 0.7	4.5 ± 1.5	-	5.7 ± 1.5
Ta	0.7*	0.7 ± 0.2	0.86 ± 0.16	0.9 ± 0.3	-	1.2 ± 0.4
W	3.3*	3.25 ± 1.04	3.5*	3.8 ± 1.2	-	1.6 ± 0.5
Pb	14.9 ± 28	16 ± 3	8.2 ± 1.4	9 ± 3	15 ± 1	14 ± 3
Th	7.1 ± 1.1	7 ± 2	8.2 ± 1.2	9 ± 3	12*	12 ± 3
U	1.65 ± 0.23	1.7 ± 0.6	2.1 ± 0.2	2.15 ± 0.7	2*	2.7 ± 0.8

Примечания: «*» – значения установленные ориентировочно; «-» – значения отсутствуют; ($C_{\text{аттест.}} \pm \Delta$) – аттестованные значения; ($C_{\text{ср.}} \pm \Delta$) – значения, определенные методом ИСП-МС по разработанной методике анализа.

Таблица 5

Сравнение полученных результатов по неаттестованным значениям для СО ССЛ-1 с опубликованными данными, г/т

Элемент	$C_{cp} \pm \Delta$ [10]	$C_{cp} \pm \Delta$
Ga	23 ± 2	23 ± 5
Cs	6.8 ± 0.8	5.7 ± 1.8
La	49 ± 3	46 ± 10
Pr	12 ± 1	12 ± 3
Nd	47 ± 3	46 ± 10
Sm	9.7 ± 0.5	9 ± 2
Eu	1.9 ± 0.1	1.8 ± 0.5
Gd	8.7 ± 0.4	8 ± 2
Tb	1.4 ± 0.1	1.2 ± 0.3
Dy	8.3 ± 0.4	7 ± 2
Ho	1.7 ± 0.1	1.5 ± 0.4
Er	5.2 ± 0.3	4.3 ± 1.3
Tm	0.77 ± 0.04	0.67 ± 0.12
Lu	0.75 ± 0.05	0.66 ± 0.12
Hf	6.1 ± 0.4	5.7 ± 1.5
Ta	1.1 ± 0.1	1.2 ± 0.4
W	1.9 ± 0.2	1.6 ± 0.5
Th	14 ± 1	12 ± 3
U	3.1 ± 0.2	2.7 ± 0.8

Примечания: ($C_{cp} \pm \Delta$) – значения, определенные методом ИСП-МС по разработанной методике анализа; ($C_{cp} \pm \Delta$) – значения, определенные методом ИСП-МС по [10].

няется более эффективным процессом окисления углеродистого вещества с применением нитрата лития по сравнению с классической термической обработкой. Отклонения полученных результатов с использованием нитрата лития от аттестованного значения не превышают 11 %.

Точность полученных результатов была оценена по *t*-критерию. Из табл. 3 можно сделать вывод о том, что расхождение между аттестованным значением СО и найденной величиной незначимы. Систематическая составляющая погрешности отсутствует, разброс результатов обусловлен случайной составляющей погрешности.

По предложенной схеме пробоподготовки были проанализированы стандартные образцы СЛг-1, СЧС-1, ССЛ-1, SCo-1 и SGR-1b (табл. 4–6). Предел обнаружения элементов представлен в табл. 6.

Для ряда элементов данные в паспортах стандартных образцов приведены ориентировочно или вообще отсутствуют аттестованные значения. В этом случае полученные результаты сравнивали с опубликованными [10, 27]. Результаты сравнения для ССЛ-1 приведены в табл. 5. Приведенные результаты хорошо согласуются между собой.

Заключение

В результате проведенных исследований предложен алгоритм пробоподготовки углеродистых горных пород методом кислотного разложения. Показана необходимость и эффективность стадии предварительного обжига углеродистых пород с использованием добавки нитрата лития. Предложенная методика ИСП-МС определения элементного состава углеродистых горных пород позволяет получать достоверные значения концентраций 36 элементов. Методика отработана на 5 стандартных образцах состава горных пород. Полученные новые данные о содержании примесных элементах в отечественных и зарубежных стандартных образцах могут быть использованы в аналитической практике.

ЛИТЕРАТУРА

- Интерпретация геохимических данных / Е.В. Скляр и [др.]. М.: Интермет Инжиниринг, 2001. 288 с.
- Jarvis. K.E. Inductively coupled plasma mass spectrometry, a new analytical technique for the rapid or ultratrace level determination of rare-earth elements in geological materials // *Chem. Geol.* 1988. V. 68. P. 31-39.
- Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 276 с.
- Tourtelot H.A. Black shale – its deposition and diagenesis // *Clays and clay minerals.* 1979. V.27, № 5. P. 313-321.
- Кориш Е.Х., Савко К.А. Геохимия высокоуглеродистых сланцев Тим-Ястребовской структуры (Воронежский кристаллический массив) // *Вестник ВГУ. Серия геология.* 2010, № 2. С.108-116.
- Liang Q., Jing H., Conrad G. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Talanta.* 2000. V. 51. P. 507-513.
- Sholkovitz E.R. Rare earth elements in marine sediments and geochemical standards // *Chem. Geol.* 1990. V. 88. P. 333–347.
- Determination of scandium, yttrium and rare earth elements in rocks by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry / P. Robinson et [al.] // *Geostandards Newslett.* 1999. V. 23. P. 31-46.
- Determination of Rare Earth Elements in Geological Reference materials: A Comparative Study by INAA and ICP-MS / F.D. Kin et [al.] // *Geostandards Newsletter.* 1999. V. 23, № 1. P. 47-58.
- Новые данные по определению редких и рассеянных элементов в геологических стандартных образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / И.Н. Мысовская и [др.] // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2009. Т. 75, № 10. С. 60-66.

Таблица 6

Результаты ИСП-МС определения содержаний элементов-примесей в международных геологических стандартных образцах, г/т ($n = 20$)

Элемент	SCo-1		SGR-1		ПО, мкг/л
	$C_{\text{аттест.}} \pm \Delta$	$C_{\text{ср.}} \pm \Delta$	$C_{\text{аттест.}} \pm \Delta$	$C_{\text{ср.}} \pm \Delta$	
Be	1.8 ± 0.2	2.2 ± 0.7	-	1.3 ± 0.3	0.02
Sc	11 ± 1	12 ± 3	4.6 ± 0.7	5.1 ± 1.1	0.2
V	130 ± 13	138 ± 20	130 ± 6	132 ± 19	0.2
Cr	68 ± 5	64 ± 18	30 ± 3	34 ± 7	0.4
Co	11.0 ± 0.8	11 ± 2	12 ± 1.5	12 ± 2	0.02
Ni	27 ± 4	32 ± 7	29*	36 ± 7	1.1
Cu	29 ± 2	24 ± 3	66 ± 9	58 ± 12	1.4
Zn	100 ± 8	103 ± 22	74 ± 9	66 ± 14	1.4
Ga	15*	17 ± 4	12*	9 ± 2	0.02
Rb	110 ± 4	110 ± 24	-	74 ± 16	0.2
Sr	170 ± 16	177 ± 38	420 ± 30	406 ± 81	0.1
Y	26 ± 4	22 ± 5	13*	10 ± 2	0.02
Zr	160 ± 30	143 ± 29	53*	47 ± 10	1.1
Nb	11*	12 ± 3	5.2*	6.1 ± 1.4	0.03
Cs	-	7 ± 2	5.2 ± 0.3	4.8 ± 1.1	0.03
Ba	570 ± 30	587 ± 90	290 ± 40	291 ± 63	1
La	30 ± 1	29 ± 6	20 ± 1.8	19 ± 4	0.02
Ce	62 ± 6	58 ± 11	36 ± 4	35.4 ± 8	0.01
Pr	6.6*	6.8 ± 1.4	-	4.0 ± 0.9	0.02
Nd	26 ± 2	26 ± 5	16 ± 1.7	14 ± 3	0.004
Sm	-	5.0 ± 1.1	2.7 ± 0.3	2.6 ± 0.6	0.01
Eu	-	1.2 ± 0.3	0.56 ± 0.09	0.51 ± 0.11	0.004
Gd	-	4.5 ± 0.9	2*	2.2 ± 0.5	0.01
Tb	-	0.65 ± 0.14	-	0.31 ± 0.07	0.003
Dy	-	3.9 ± 0.9	1.9*	1.8 ± 0.4	0.01
Ho	-	0.8 ± 0.2	0.4*	0.36 ± 0.07	0.002
Er	-	2.2 ± 0.5	1.1 ± 0.14	1.0 ± 0.2	0.005
Tm	-	0.33 ± 0.07	0.17*	0.15 ± 0.03	0.001
Yb	-	2.2 ± 0.5	0.94*	0.97 ± 0.14	0.003
Lu	-	0.32 ± 0.07	-	0.15 ± 0.03	0.002
Hf	-	3.4 ± 0.8	1.40 ± 0.14	1.3 ± 0.3	0.0007
Ta	-	0.9 ± 0.2	-	0.34 ± 0.07	0.1
W	1.4*	1.4 ± 0.3	2.6 ± 0.06	2.4 ± 0.5	0.001
Pb	31 ± 3	31 ± 6	38 ± 4	38 ± 8	0.004
Th	9.7 ± 0.5	9 ± 2	4.8 ± 0.21	4.62 ± 1.01	0.01
U	-	2.8 ± 0.6	5.4 ± 0.4	5.2 ± 1.1	0.004

Примечания: «*» – значения, установленные ориентировочно; «-» – значения отсутствуют; ($C_{\text{аттест.}} \pm \Delta$) – аттестованные значения; ($C_{\text{ср.}} \pm \Delta$) – значения, определенные методом ИСП-МС по разработанной методике анализа; ПО – предел обнаружения.

11. Атомно-эмиссионное (с индуктивно-связанной плазмой) определение 13 редкоземельных элементов и иттрия в геологических образцах после микроволнового разложения / О.Н. Гребнева и [др.] // Ж. аналитической химии. 1996. Т. 51, № 9. С. 1009-1013.
12. Лантаноиды во флюидных включениях, кварце и зеленых сланцах из золотоносных и безрудных кварцево-жильных зон советского кварц-золоторудного месторождения, Енисейский край, Россия / А.А. Томиленко и [др.] // Геохимия. 2008. №4. С. 438-444.
13. Редкие элементы и эволюция гранитного расплава (на примере Раумидского массива, Ю. Памир) / Ю. А. Костицын и [др.] // Геохимия. 2007. № 10. С. 1057-1069.
14. Особенности поведения редкоземельных элементов при масс-спектрометрическом с индуктивно-связанной плазмой определении их в черных сланцах / Е.В. Смирнова и [др.] // Ж. аналитической химии. 2003. Т. 58, № 5. С. 595-603.
15. Микроволновая подготовка углеродсодержащих сульфидных руд и продуктов их обогащения к определению сурьмы и мышьяка / Е.С. Нехода и [др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 6. С. 3-5
16. Анализ силикатных материалов с использованием микроволновой пробоподготовки / Н.В. Корсакова и [др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75, № 4. С. 23-27.
17. Determination of rare earth elements in black shales by inductively coupled plasma mass spectrometry / E.V. Smirnova et [al.] // Spectrochim. Acta. Part B. 2003. V. 58. P. 329-340.
18. Палесский С.В. Определение редких и рассеянных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Дис. ... к.х.н. Новосибирск, 2008. 128 с.
19. Оптимизация условий проведения атомно-эмиссионного анализа порошковых проб сложного состава на графитовой основе / В.И. Отмахов и [др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1. С. 82-85.
20. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова и [др.]. Л.: Недра, 1974. 393 с.
21. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия. 1984. 432 с.
22. Комплексообразование как причина концентрирования платиновых металлов углеродистым веществом пород и потерь этих металлов в аналитических операциях / Г.М. Варшал и [др.] // Геология и генезис месторождений платиновых металлов. 1994. С. 277-286.
23. Richard A. Nyquist R.A., Kagel R.O. Infrared spectra of inorganic compounds (3800-45 cm⁻¹). London: Academic Press. Inc., 1997. P. 276.
24. Харитонов Ю.Я., Давидович Р.Л., Костин В.И. Атлас длинноволновых инфракрасных спектров поглощения комплексных фторидов металлов III-V групп и уранила. М.: Наука, 1977. 284 с.
25. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 207с.
26. Карандашев В.К. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 1. С. 12-22.
27. Determination of Rare Earth Elements, Y, Th, Zr, Hf, Nb and Ta in Geological Reference Materials G-2, G-3, Sco-1 and WGB-1 by Sodium Peroxide Sintering and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry / Th. Meisel et [al.] // Geostandards Newsletter. 2002. V. 26, № 1. P. 53-61.

OPTIMIZATION OF CONDITIONS FOR SAMPLE PREPARATION OF CARBONACEOUS GEOLOGICAL SAMPLES FOR SUBSEQUENT MASS SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ANALYSIS

Yu.V. Anoshkina, E.V. Asochakova, O.V. Buharova, V.I. Otmahov, P.A. Tishin

*Tomsk State University
pr. Lenina 36, Tomsk, 634050, Russia
julia-seversk@mail.ru*

The results of laboratory research on the optimization of sample preparation of carbonaceous rocks were shown. Researches were carry out using standard samples of black shales SLG-1, SChS-1, metamorphic shales SSL-1 (Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk), cody shale SCo-1(USA), green river shale SGR-1b (USA). Optimal conditions for the acid decomposition of carbonaceous rocks with subsequent determination of trace elements by mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS) were found. The effect of pre-firing the samples on the degree of extraction of the analyzed elements was studied. The possibility and effectiveness of oxidative addition at the stage of pre-firing was estimated.

Key words: carbonaceous rocks, black shales, ICP-MS, geological reference materials.