

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ЭЛЕМЕНТНОМУ АНАЛИЗУ ПРОБЫ С НЕИЗВЕСТНЫМ СОСТАВОМ

А.С. Землянкина¹, Д.А. Коркина¹, И.Л. Гринштейн¹

На практике часто приходится сталкиваться с задачей анализа пробы неизвестного состава. Особую сложность представляет определение концентраций следовых примесей, что обусловлено значительным влиянием на них матричного состава пробы. Традиционные методы анализа для такой задачи оказываются недостаточно эффективными, поскольку полное отсутствие информации о пробе затрудняет выбор оптимального способа разложения и учета влияний при проведении количественных измерений. В работе рассмотрена схема комплексного элементного анализа пробы неизвестного состава с использованием рентгенофлуоресцентного, атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой. Алгоритм анализа выбран таким образом, чтобы максимально использовать преимущества и ограничения каждого из методов. Описанный подход позволяет наиболее точно и эффективно провести идентификацию и определение концентраций примесных элементов пробы с неизвестным составом.

Ключевые слова: минеральное сырье, минеральные отходы, проба неизвестного состава, элементный анализ, моделирование стандартов, РФА, ИСП-АЭС, ААС

ВВЕДЕНИЕ

На практике часто приходится сталкиваться с задачей анализа пробы неизвестного состава. Особую сложность представляет определение концентраций следовых примесей, что обусловлено значительным влиянием на них матричного состава пробы. Традиционные методы анализа для такой задачи оказываются недостаточно эффективными, поскольку полное отсутствие информации о пробе затрудняет выбор оптимального способа разложения и учета влияний при проведении количественных измерений.

Существующие и разрабатываемые методики контроля элементного состава различных объектов ориентированы, как правило, на определение конкретных элементов с использованием регламентированных процедур анализа. Однако зачастую, в частности, в случае анализа пробы с неизвестным составом, этих методик оказывается недостаточно. Таким образом, необходима разработка методического подхода, позволяющего проводить точный анализ пробы в условиях, когда информация о ее составе полностью отсут-

¹ ООО «Аналит Продактс», Санкт-Петербург, Россия, e-mail: zas@analit-spb.ru

ствует. Такой подход особенно актуален при проведении аналитических исследований в области решения экологических задач.

Существует множество объектов, для которых оправдан подобный подход. Из них следует выделить минеральное сырье и минеральные отходы, образующиеся при добыче и переработке сырья. Определение их полного элементного состава является достаточно сложной аналитической задачей, благодаря широкому перечню определяемых элементов, присутствующих в различных химических формах, широкому диапазону их концентраций и существенным отличиям в составе основ различных видов сырья и отходов.

Так, например, в процессе проведения геологоразведочных работ, определение элементного состава необходимо при оценке месторождений для проектирования горнодобывающих предприятий. По результатам лабораторных исследований возможно прогнозировать и оптимизировать технологическую схему переработки сырья. Совместное изучение ценных компонентов сопутствующих руд наряду с основным полезным ископаемым повышает полноту использования недр и экономический потенциал месторождений, способствует созданию безотходной и малоотходной технологии переработки минерального сырья и охране окружающей среды [1,2].

В результате интенсивного развития горнодобывающей и перерабатывающей промышленности в последние десятилетия появилось большое число техногенных месторождений, которые являются потенциальными источниками разнообразных ценных компонентов, в частности, редкоземельных и благородных металлов. К ним относятся отвалы горных предприятий, шламо- и хвостохранилища, шлаки и шламы металлургических производств. Часто в отвалы попадают ценные компоненты, которые не представляли промышленного интереса при разработке месторождения. Многообразие состава и свойств этих объектов определяет широкий диапазон возможных направлений их утилизации [3]. Техногенные минеральные отходы используются различными отраслями промышленности: в производстве строительных материалов [4 – 9], в цементной промышленности [10], в производстве стекла и стеклоизделий [11,12] и т.д. В связи с разнообразием видов вторичного сырья при его исследовании целесообразно наряду с количественным элементным анализом проводить идентификацию его состава.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА

Широкое применение спектральных методов элементного анализа для определения состава обусловлено их универсальностью, избирательностью, низкими пределами обнаружения, экспрессностью, возможностью автоматизации как отдельных стадий, так

и всего процесса анализа в целом. В данной работе рассмотрена возможность комплексного использования трёх методов атомного спектрального анализа: рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) и атомно-абсорбционного анализа (ААС). Каждый из указанных методов имеет как свои неоспоримые преимущества, так и слабые стороны.

Рентгенофлуоресцентный метод основан на измерении интенсивности рентгеновской флуоресценции определяемого элемента, возбуждаемой генерируемым в рентгеновской трубке первичным излучением. В методе РФА хорошо изучен и широко распространён алгоритм нестандартного расчета содержаний элементов по так называемому способу фундаментальных параметров. С его использованием возможна экспрессная оценка содержаний элементов в образце с минимальной пробоподготовкой, что очень актуально при изучении проб с неизвестным составом. Однако, при необходимости проведения точных количественных измерений, существуют некоторые ограничения, такие как невозможность определения ряда легких элементов и высокие пределы обнаружения для определения микропримесей. Но главное ограничение – это сложность при построении градуировочных зависимостей, так как для каждого типа анализируемых объектов требуется комплект образцов сравнения, соответствующий ему по минеральному и элементному составу, что в случае анализа пробы с неизвестным составом принципиально невозможно.

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой основан на измерении интенсивности оптического излучения, испускаемого возбужденными атомами или ионами определяемых элементов (оптической эмиссии). Явление оптической эмиссии возникает при распылении в аргоновую плазму предварительно переведенной в раствор пробы. Массовую концентрацию элементов определяют по градуировочным зависимостям, построенным с помощью градуировочных растворов. Метод характеризуется широким линейным динамическим диапазоном определяемых концентраций и достаточно низкими пределами обнаружения для большого числа элементов. Для анализа методом ИСП-АЭС требуется предварительный перевод пробы в раствор, поэтому очень важен выбор оптимального способа разложения. Эта задача осложняется при анализе пробы с неизвестным составом, поскольку изначально нет информации о составе матрицы. Несомненно, достоинством метода является многоэлементность и возможность одновременного определения микропримесей и макрокомпонентов пробы, но следует отметить, что точность определения высоких содержаний элементов будет ниже, чем в методе РФА с построением градуировочных зависимостей. Также ограничением

метода является наличие спектральных влияний, что сильнее всего проявляется в случае анализа проб со сложной матрицей.

Атомно-абсорбционный анализ – это хорошо изученный метод определения следов большинства металлов (и некоторых неметаллов), но применяется он также и для определения высоких содержаний элементов. К настоящему времени описаны методы атомно-абсорбционного определения 76 элементов в образцах материалов различного происхождения. Оборудование для атомно-абсорбционного анализа может предусматривать использование разных типов атомизации. Чаще всего применяют пламенную и электротермическую атомизацию. В случае использования последней достигаются очень низкие пределы обнаружения по множеству элементов (ниже чем для ИСП-АЭС), позволяющие производить определение ультраследовых содержаний искомых элементов в пробе.

Широко применяются методы ААС с генерацией гидридов и атомизацией методом холодного пара. Генерация гидридов основана на восстановлении элемента до его гидроксида, отгонке паров в нагреваемую пламенем аналитическую кювету, в которой происходит термическое разложение гидроксида до атомного пара. Этот метод особенно актуален при определении низких содержаний мышьяка. Анализ ртути чаще всего проводят методом холодного пара (МХП), основанном на восстановлении ртути до металлического состояния, отгонке паров ртути потоком инертного газа в кварцевую кювету и измерении поглощения излучения парами ртути на резонансной длине волны.

В сравнении с методом ИСП-АЭС применение ААС требует больших временных затрат, так как каждый элемент определяется отдельно.

В данной работе рассмотрена схема комплексного анализа элементного состава неизвестной пробы с использованием всех вышеперечисленных методов, учитывающая их преимущества и недостатки.

ОБЩАЯ СХЕМА АНАЛИЗА

Полный элементный анализ пробы с неизвестным составом является достаточно сложной аналитической задачей. Комплексное применение различных методов атомного спектрального анализа, таких как рентгенофлуоресцентный (РФА), атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) и атомно-абсорбционный (ААС), открывает широкие возможности для ее решения.

На первом этапе проводят отбор пробы с использованием процедур дробления, измельчения, квартования, обеспечивающий получение представительной навески. Затем, для учета наличия органики в пробе, определяют потери при прокаливании при

температуре 900°C. При этом могут происходить потери легколетучих элементов, поэтому полученный результат используют только для анализа методом РФА. Это связано с тем, что в используемом нами способе расчета РФА расчет концентраций проводится на 100% состав, поэтому в случае присутствия в пробе существенного количества органики, ее учет необходим. После этого выполняют рентгенофлуоресцентный анализ с определением полуколичественного состава, включая основные элементы и примеси, без использования калибровочных образцов. Полученный результат используют для выбора оптимального способа разложения при анализе методом ИСП-АЭС, обеспечивающего полное извлечение определяемых элементов и отсутствие потерь. Метод РФА даёт нам полуколичественную информацию о макрокомпонентах пробы, поэтому этот результат также используют для подбора / приготовления модельных стандартных образцов, необходимых для точного количественного определения микропримесей в ИСП-АЭС и ААС.

Для перевода проб в раствор используют различные варианты кислотного разложения, а также сплавление со щелочными реагентами. Изучено и описано множество методик разложения для определения элементов в разнообразных объектах [13-19].

Несмотря на многостадийность и длительность, кислотное разложение образцов широко используется в аналитической практике благодаря простоте (особенно при использовании открытых систем) и легкости удаления силикатной составляющей образца, что способствует низким пределам определения аналитов.

Для определения многих элементов эффективно кислотное разложение в открытой системе. Общая схема такой пробоподготовки заключается в разложении силикатной части образца с использованием фтористоводородной кислоты в сочетании с азотной и(или) хлорной кислотами и последующую отгонку образовавшегося легколетучего тетрафторида кремния с удалением или связыванием избытка. В таком способе необходимо учитывать, что при выпаривании содержащиеся в растворах мышьяк, бор, титан, ниобий и тантал полностью или частично теряются в виде их летучих фторидов [20]. Для определения этих элементов эффективно микроволновое разложение.

Кислые породы, содержащие такие минералы, как циркон ($Zr+SiO_2$), кианит ($Al_2O(SiO_4)$), гранаты ($R^{2+}_3 R^{3+}_2 [SiO_4]_3$, где R^{2+} — Mg, Fe, Mn, Ca; R^{3+} — Al, Fe, Cr) и т.п., могут быть растворены только в закрытой системе, т.е. в автоклавах с резистивным или микроволновым нагревом, обеспечивающих более высокую температуру разложения. При применении автоклавов вместо упаривания для удаления HF и SiF₄ предложено использовать обработку полученного раствора избыточным количеством борной кислоты H₃BO₃, которая связывает F-ионы в прочный комплекс HBF₄. Солевой фон в этом

случае увеличивается, и для последующего измерения полученные растворы должны быть сильно разбавлены [20]. В случаях, когда не требуется использование плавиковой кислоты, для микроволнового разложения чаще всего применяют смесь азотной и соляной кислот.

Более эффективными с точки зрения вскрытия содержащихся в образцах упорных минералов являются методы сплавления с различными смесями тетрабората и метабората лития, щелочными и некоторыми другими плавнями. К достоинствам этого подхода следует отнести существенное уменьшение времени, затрачиваемого на разложение образцов, упрощение процедуры разложения, отсутствие ограничений по составу анализируемых образцов. Недостатками процедуры сплавления являются более высокие пределы определения аналитов из-за большего разбавления исходных образцов, а также загрязнения литием и бором системы ввода спектрометра и элементов оптики.

В случае неполного разложения пробы оставшийся осадок отфильтровывают, промывают, высушивают и анализируют методом РФА. Если по результатам определено, что интересующие элементы в осадке отсутствуют, пробоподготовку считают приемлемой и полученный раствор используют для дальнейшего анализа. В противном случае пробоподготовку необходимо модифицировать путем изменения условий разложения, набора кислоты, состава используемого плавня и т.д.

После разложения пробы проводят анализ методом ИСП-АЭС. Это позволяет уточнить состав пробы на наличие легких элементов, не определяемых методом РФА или определяемых с недостаточной чувствительностью, например, лития, бериллия, бора, натрия, магния. При обнаружении элементов, для которых оптимальный способ пробоподготовки отличается от проведенного, процесс растворения необходимо оптимизировать в отношении данного элемента, выбрав другой метод разложения или добавив дополнительный к комплексу методов разложения. Например, при анализе раствора, полученного путем кислотного разложения пробы в открытой системе, обнаружен титан или бор. Для обеспечения минимальных потерь этого элемента необходимо дополнительно провести микроволновое разложение пробы.

Основным ограничением метода ИСП-АЭС при анализе сложных образцов являются многочисленные спектральные помехи, а также ионизационные помехи при наличии в пробе легкоионизируемых элементов [18,19, 21-23]. В атомно-абсорбционном методе анализа также возможно проявление влияния химической матрицы на результат определения аналита.

Для устранения этих помех следует использовать калибровочные образцы (КО), учитывающие содержание всех макрокомпонентов, способных оказывать влияние. Такое

моделирование не представляет особых трудностей в связи с введением анализируемого образца в ИСП-АЭС и ААС в виде раствора. Оно заключается в приготовлении концентрированных растворов матричных элементов с последующим введением их в нужной концентрации во все стандарты.

Далее проводят количественные измерения методом ИСП-АЭС с помощью этих КО. Получают довольно точный количественный состав по всем элементам, для которых хватает чувствительности и нет слишком сильных спектральных влияний.

Затем, при необходимости, уточняют состав КО для ИСП-АЭС и проводят абсолютно прецизионные измерения с этими КО, определяя элементы, подверженные даже сильным спектральным влияниям.

На последнем этапе проводят анализ методом ААС с электротермической атомизацией, генерацией гидридов или по методу холодного пара с помощью приготовленных КО. Это необходимо в случаях, если есть основания полагать, что некоторые элементы, например такие, как As, Au, Be, Bi, Cd, Mo, Pb, Pt, Sb, Se, Sn, Hg, могут присутствовать в пробе в концентрациях ниже доступных для определения методом ИСП-АЭС. Также метод ААС можно эффективно использовать в случае наличия непреодолимых спектральных влияний. Например, при определении следовых количеств элемента в сложной многокомпонентной матрице вероятно наложение одновременно нескольких линий матричных элементов на линии определяемого элемента. В таком случае применение различных методов коррекции может быть неэффективно. Тогда, для получения корректных результатов анализа, целесообразно использовать альтернативный метод, в данном случае метод ААС.

Таким образом, общая схема анализа представлена на рисунке 1.

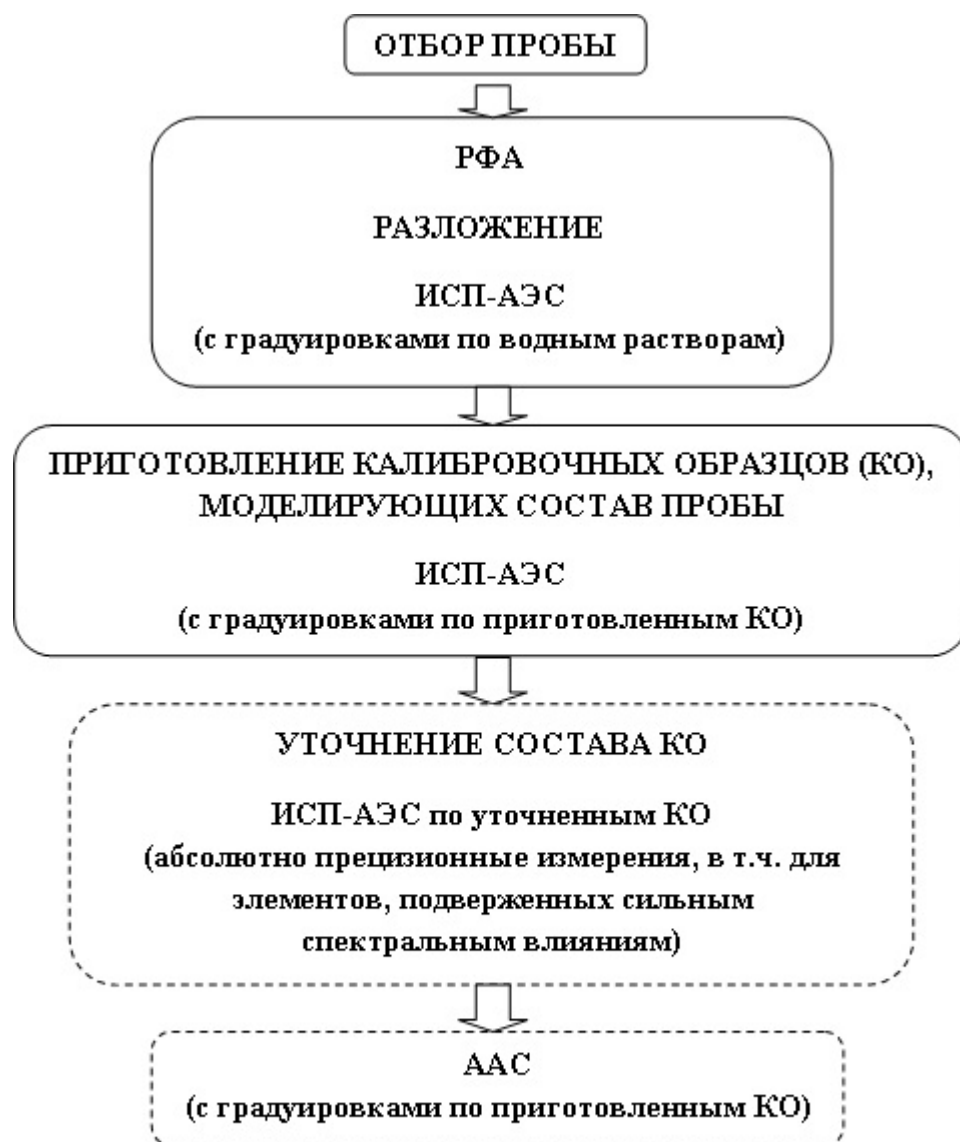


Рис. 1. Общая схема анализа

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

При проведении экспериментальной части в качестве пробы неизвестного состава выбрали пробу железной руды (далее в тексте – ‘проба с неизвестным составом’) с известными содержаниями элементов. Задача - определение полного элементного состава пробы с изначально неизвестным составом основы и неизвестными примесями.

В соответствии со схемой отобранную навеску пробы тщательно измельчили на шаровой вибрационной мельнице MM 200 производства фирмы Retsch и спрессовали таблетки на подложке из борной кислоты. Анализ пробы методом РФА проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS производства фирмы Shimadzu. Для оценки величин концентраций элементов использовали способ фундаментальных параметров, который позволяет получить информацию о количественном составе без использования образцов сравнения. Это особенно актуально при анализе пробы неизвестного

состава, поскольку возможно одновременно провести идентификацию и количественный анализ. Полученные данные значительно упрощают выбор оптимального способа разложения пробы для ее последующего анализа методами ИСП-АЭС или ААС и моделирование «пробоподобных» КО. Результаты анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты анализа пробы с неизвестным составом методом РФА

Определяемый компонент	Результат, %
Fe	44,1
Si	7,2
Ca	1,2
Mg	0,38
Al	1,8
Mn	1,7
S	0,042
P	0,029
Na	0,13
K	0,45
Ba	0,21
As	0,13
Zn	0,038
Pb	0,019
O	42,6

В качестве метода разложения для определения большинства обнаруженных элементов эффективно щелочное сплавление. Для этого навески пробы массой 0,5 г поместили в платиновые тигли, добавили по 2 г карбоната натрия и провели сплавление в муфельной печи при температуре 1000°C. Затем полученные плавы при нагревании растворили в разбавленной соляной кислоте и количественно довели деионизованной водой до объема 50 мл. При таком способе пробоподготовки возможна частичная или полная потеря серы, фосфора, мышьяка, цинка, свинца, а также невозможно определение натрия, поскольку в качестве плавня используется натрийсодержащий реагент.

Для определения серы, фосфора и мышьяка наиболее эффективно кислотное разложение в закрытой системе. Для этого две навески пробы массой 0,1 г поместили в реакционные стаканы микроволновой системы пробоподготовки MARS 5. Затем к навескам добавили смесь концентрированных соляной и азотной кислот в соотношении 3:1. Пробы с кислотой выдержали в течение часа, после чего установили сосуды в микроволновую систему и провели разложение при мощности 400 Вт и максимальной температуре 150°C с контролем по температуре. После охлаждения пробы количественно перенесли в колбы, довели деионизованной водой до объема 50 мл и отфильтровали оставшийся осадок.

Для определения цинка, свинца и натрия использовали кислотное разложение в открытой системе, которое проводили в стеклоуглеродных чашках. Для этого взяли две навески массой 0,1 г, к ним добавили по 0,5 мл хлорной кислоты, затем по каплям внесли 4 мл фтористоводородной и 1 мл азотной кислот. Провели нагрев при температуре 150°C в течение 20 минут, обмыли стенки чашек деионизованной водой и выпарили кислоты. Сухой остаток растворили в 3 мл соляной кислоты, добавили 0,2 мл 0,1% раствора борной кислоты и количественно довели до объема 50 мл деионизованной водой. Борную кислоту добавляют для предотвращения выпадения в осадок труднорастворимых фторидов.

Схема пробоподготовки приведена на рисунке 2.

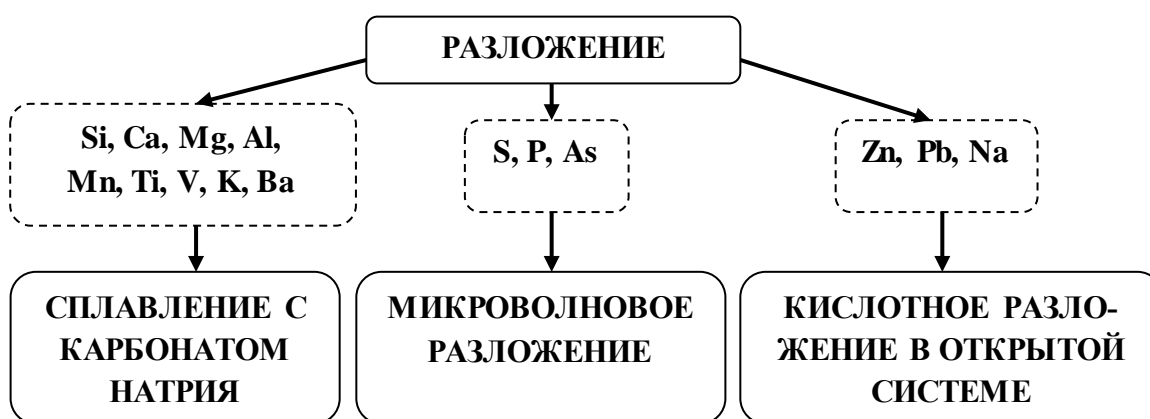


Рис. 2. Схема пробоподготовки для ИСП-АЭС

На следующем этапе провели измерение полученных растворов методом ИСП-АЭС. По результатам качественного анализа методом ИСП-АЭС в пробе обнаружили значительное содержание титана и ванадия. Рентгенофлуоресцентное определение этих элементов в анализируемой пробе осложнено наложением в спектре линий $BaL\alpha$ и $BaL\beta$ на линии $TiK\alpha$, $TiK\beta$ и $VK\alpha$, а также взаимным наложением $TiK\beta$ и $VK\alpha$ линий. Для определения этих элементов методом ИСП-АЭС эффективно щелочное сплавление. Таким образом, измерение содержаний титана и ванадия проводили из растворов, приготовленных путем сплавления пробы с карбонатом натрия.

Измерения проводили с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой ICPE-9000 производства фирмы Shimadzu в аксиальном режиме с использованием стандартной системы ввода пробы (коаксиальный распылитель, мини-горелка). Для градуировки прибора использовали многоэлементный стандартный образец ICP multi-element standard solution IV производства Merck и одноэлементные ГСО растворов ионов.

Результаты измерений приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты анализа пробы с неизвестным составом методом ИСП-АЭС с градуировками по водным растворам ГСО ионов

Определяемый компонент	Результат, %
Fe	46,3
Si	6,0
Ca	1,0
Mg	0,48
Al	2,41
Mn	1,94
S	0,028
P	0,017
Ti	0,098
V	0,060
Na	0,080
K	0,29
Ba	0,12
As	0,13
Zn	0,031
Pb	0,013

Таким образом, на основании полученных результатов определили полный качественный / полуколичественный состав макрокомпонентов и примесей.

Для точного анализа макрокомпонентов готовили калибровочные образцы (КО), моделирующие матричный состав пробы. В качестве реагентов выбрали железо карбонильное (осч) и двуокись кремния (осч). Приготовили концентрированный раствор железа путем растворения железа карбонильного в соляной кислоте при нагревании. Раствор кремния готовили сплавлением двуокиси кремния с гидроксидом натрия в никелевом тигле, при температуре 500°C, с последующим растворением полученного плава в воде. Из полученных концентрированных растворов матричных элементов приготовили калибровочные образцы в требуемых диапазонах градуировки.

Определение содержания макрокомпонентов (железа и кремния) в пробе проводили методом ИСП-АЭС из растворов, полученных сплавлением, после их разбавления в 10 раз. Градуировки строили по результатам измерения приготовленных КО. Результаты измерений приведены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты определения содержаний матричных элементов пробы с неизвестным составом методом ИСП-АЭС с градуировками по водным растворам ГСО ионов (разбавление анализируемых растворов в 100 раз) и приготовленным КО (разбавление анализируемых растворов в 10 раз)

Определяемый компонент	Атт. значение, %	Результат, %	
		ИСП-АЭС с градуировками по водным растворам ГСО	ИСП-АЭС с градуировками по приготовленным КО
Fe	43,4	46,3	43,8
Si	6,42	6,0	6,4

На основании полученных данных уточнили состав калибровочных образцов.

Для абсолютно прецизионных измерений всех элементов пробы приготовили КО с точно заданным содержанием матричных элементов, соответствующим их концентрациям в анализируемой пробе. Результаты измерений приведены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты анализа пробы с неизвестным составом методом ИСП-АЭС с градуировками по КО, моделирующим состав пробы

Определяемый компонент	Атт. значение, %	Результат, %
Ca	1,11	1,05
Mg	0,49	0,48
Al	2,51	2,47
Mn	1,906	1,91
S	0,029	0,029
P	0,0157	0,0166
Ti	0,11	0,10
V	0,0625	0,061
Na	0,087	0,083
K	0,293	0,29
Ba	0,137	0,14
As	0,121	0,13
Zn	0,032	0,033
Pb	0,011	0,011

Таким образом, провели точный количественный анализ пробы с неизвестным составом основы и примесей. В случае подозрения на наличие элементов, содержание которых ниже пределов определения методом ИСП-АЭС, дополнительно следует провести атомно-абсорбционный анализ пробы. Например, при необходимости уточнения присутствия драгоценных металлов в пробе или для контроля пробы на наличие тяжелых металлов (ртуть, мышьяк, кадмий).

Аналогичным образом провели анализ пробы состава осадочных отложений.

Этапы анализа схематически отображены в таблице 5.

Таблица 5. Схема анализа пробы с неизвестным составом (проба состава осадочных отложений)

№	Описание	Результат	
1	1-1	Определение потерь при прокаливании при 900°C.	6,75 %.
	1-2	Прессование таблеток с последующим их анализом методом РФА по способу фундаментальных параметров.	В таблице 6. Определили матричные элементы – кремний, алюминий, железо, и некоторые примеси.
	1-3	Разложение: - для определения всех элементов кроме кремния – разложение смесью плавиковой, азотной и хлорной кислот в открытой системе; - для определения кремния - сплавление с гидроксидом натрия при 500°C.	Приготовленные растворы использовали для анализа методами ИСП-АЭС и ААС.
	1-4	Анализ методом ИСП-АЭС с градуировками по водным растворам.	В таблице 6. Определили количественный состав и дополнили качественный состав: ванадий, кобальт, скандий, литий, олово.
2	2-1	Приготовление калибровочных образцов, моделирующих матричный состав пробы.	Приготовили КО из концентрированных растворов железа карбонильного, оксидов алюминия и кремния.
	2-2	Определение концентраций матричных элементов методом ИСП-АЭС с помощью приготовленных КО.	В таблице 6.
3	3-1	Приготовление калибровочных образцов с точным известным содержанием матричных элементов для определения примесей.	Приготовленные КО использовали для прецизионных измерений концентраций примесей.
	3-2	Анализ примесей методом ИСП-АЭС с использованием КО, приготовленных на этапе 3-1.	В таблице 6.

Таблица 6. Результаты анализа пробы с неизвестным составом (проба состава осадочных отложений)

Определяемый элемент	Атт. значение, %	Массовая доля, %		
		РФА	ИСП-АЭС с градуировками по водным растворам	ИСП-АЭС с градуировками по приготовленным КО
Ca	2,02	1,9	1,98	2,01
Ti	0,444	0,40	0,43	0,45
Cr	0,014	0,008	0,007	0,014
Mn	0,070	0,060	0,078	0,067
Fe	3,43	3,0	3,09	3,33
Al	6,59	5,2	5,94	6,66
Mg	1,17	0,81	1,09	1,19
Ni	0,0058	0,0051	0,003	0,005
Cu	0,0030	0,0021	0,0019	0,0028
Zn	0,0073	0,0055	0,009	0,007

Sr	0,016	0,014	0,012	0,019
Zr	0,030	0,036	0,045	0,035
Ba	0,046	0,058	0,039	0,044
Pb	0,0017	0,0035	0,0031	0,0020
Si	30,57	32,3	29,5	30,3
Na	0,86	1,1	0,81	0,85
K	2,14	1,8	2,0	2,1
O		46,5		
ППП	6,7	не опр.	не опр.	не опр.
V	0,011	-	0,017	0,011
Co	0,0014	-	0,0010	0,0012
Sc	0,0013	-	0,0010	0,0012
Li	0,0028	-	0,0021	0,0025
Sn	0,00034	-	0,00028	0,00032

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет содержаний элементов в РФА проводили по способу фундаментальных параметров без дополнительной градуировки прибора. По многим элементам полученные результаты хорошо согласуются с аттестованными значениями. Наибольшие отклонения результатов характерны для низких концентраций. Это связано в первую очередь с тем, что для примесей сильнее выражены матричные влияния, а также при расчете на 100 % состав пробы относительная погрешность определения макрокомпонентов приводит к соответствующей ошибке расчета содержания примесей. Рентгенофлуоресцентным методом возможно экспрессно, без сложной пробоподготовки оценить полуколичественный состав пробы, что особенно актуально при анализе пробы неизвестного состава. Также в этом методе возможно измерять ряд элементов, недоступных методам ИСП-АЭС и АА, например таких, как кислород, углерод, азот, фтор, хлор. Из полученных результатов, на основании практического опыта и литературных данных можно подобрать эффективный способ разложения пробы для ее дальнейшего анализа.

С помощью ИСП-АЭС можно провести качественный и количественный анализ пробы. Этот метод значительно более чувствителен, таким образом, можно эффективно оценить качественный состав примесей. Использование коммерчески доступных одно- и многоэлементных ГСО растворов обеспечивает простоту построения градуировочных графиков для проведения количественного анализа. Тем не менее, в ряде случаев анализ методом ИСП-АЭС осложняется матричными и спектральными влияниями, что сказывается на количественных результатах. Для максимального учета всех возможных влияний эффективно использование калибровочных растворов, моделирующих состав анализируемой пробы.

Из таблиц 4 и 6 видно, что результаты ИСП-АЭС анализа с использованием приготовленных КО хорошо согласуются с аттестованными значениями.

ВЫВОДЫ

Предложенная схема анализа полного элементного состава пробы с изначально неизвестным составом представлена на рисунке 1. Данный подход позволяет наиболее эффективно провести анализ основных элементов и примесей. В зависимости от задачи и требований к диапазонам анализируемых элементов, заявленных метрологических характеристик, схему можно модифицировать, или использовать отдельные ее части. Применение калибровочных образцов, моделирующих состав реальных проб для градуировки, позволяет эффективно бороться с возможными спектральными и матричными влияниями в методе ИСП-АЭС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рогожин А.А., Темнов А.В., Тигунов Л.П., Петрова Н.В., Коноплев А.Д. Современные технологии в эффективном освоении и развитии МСБ твердых полезных ископаемых России // Разведка и охрана недр. 2006. №7, с.33-41.
2. Каменев Е.А. Организация, методика и экономика геологоразведочных работ. – Мурманск: Изд-во Апатитового филиала МГТУ. 2008. – 200 с.
3. Лобачева Г.К. Состояние вопроса об отходах и современных способах их переработки: учеб.пособие – Волгоград: Изд-во ВолГУ. 2005. – 176 с.
4. Воробьев Х.С. Состояние и перспективы использования вторичных продуктов и отходов промышленности в производстве строительных материалов // Строительные материалы. 1985. № 10. С. 6—7.
5. Баженов Ю.М., Шубейкин П.Ф., Дворник Л.И. Применение промышленных отходов в производстве строительных материалов. – М.: Стройиздат. 1986. 54 с.
6. Болдырев А.С., Лосев А.Н., Алехин Ю.А. Использование отходов в промышленности строительных материалов. – М.: Знание. 1983. 64 с.
7. Гордашевский П.Ф., Долгарев Л.В. Производство гипсовых вяжущих материалов из гипсосодержащих отходов. – М.: Стройиздат. 1987. 105 с.
8. Ласкорин Б.Н., Громов Б.В., Цыганов А.П., Секин В.Н. Безотходная технология в промышленности. – М.: Стройиздат. 1986. 160 с.

9. Ахметов А.С., Дмитриева Н.В. Применение фосфогипса в дорожном строительстве // Технология минеральных удобрений. 1992. С. 113—115.
10. Черных В.Д., Боравский Б.В, Болтенко В.В. Использование промышленных отходов в цементной промышленности // Экология производства. 2004. №5. С. 52-57.
11. Павлушкин Н.М., Саркисов П.Д. Об использовании металлургических шлаков и других отходов промышленности в производстве стекла и ситаллов // В сб. «Использование в стекольном производстве недефицитных материалов» - М.: ВНИИ-ЭСМ. 1971. С. 11-21.
12. Колфман Н.М., Френкель Б.Н. Использование новых видов отходов в производст-вестекла //Стекло и керамика. 1985. № 10. С. 20-24.
13. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. Пер. с англ. / Под ред. А.И. Бу-сева и Н.В. Трофимова. – М.: Химия. 1984. 432 с.
14. Карпов Ю.А. Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю.А. Карпов, А.П. Саво-стин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2003. – 243 с.
15. Карпов Ю.А. Современные методы автоклавной пробоподготовки в химическом анализе веществ и материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т.73. №1. С. 4-11.
16. Джесси Л.Б., Кингстон Г.М. Пробоподготовка в микроволновых печах. Теория и практика. Пер. с англ. / Под ред. И.В. Кубраковой и Н.М. Кузьмина. – М.: Мир. 1991. 333 с.
17. Симонова В.И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. – Новосибирск: Наука. 1987. 318 с.
18. Чудинов Э.Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой // Итоги науки и техники. Аналитическая химия. Т.2. – М.: ВИНТИ. 1990. 253 с.
19. Томпсон М., Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой: Пер. с англ. / М. Томпсон, Д.Н. Уолш. М.: Недра. 1988. 288 с.
20. Карандашев В.К., Тютюнник О.А., Кубракова И.В. Определение редкоземельных элементов в геологических объектах методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Масс-спектрометрия. 2011. Т.8. № 4. С. 242-258.

21. Mandiwana K.L. Physical interferences by mineral acids in ICP-OES // J. Anal. At. Spectrom. 2000. V.15. P. 1405-1407.
22. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Разработка модели термодимических процессов для метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Часть I: Матричные неспектральные помехи // Аналитика и контроль. 2001. Т.5. №2. С. 112-136.
23. Долганюк И.М., Добринская А.М., Фавинский И.Я. Анализ стали на спектрометре с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. 1990. Т.56. №3. С. 96-100.