

ЭКСПРЕССНЫЙ СПОСОБ АНАЛИЗА СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**Тютюнник О.А., Торопченова Е.С., Кубракова И.В. (ГЕОХИ РАН)***kubrakova@geokhi.ru, nmlab@geokhi.ru*

Ключевые слова: *анализ, силикаты, породообразующие компоненты, АЭС-ИСП-определение, микроволновая пробоподготовка*

Для экспрессного рутинного анализа минерального сырья, в том числе природных и промышленных силикатных материалов, наиболее удобны многоэлементные инструментальные методы, в первую очередь рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) и атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Чаще всего используется РФА, высокая правильность результатов которого обеспечивается предварительной гомогенизацией навески исследуемого материала сплавлением и использованием образцов сравнения, близких по составу к анализируемым пробам. Для АЭС-ИСП анализа требуется предварительное переведение образцов в раствор, однако матричные влияния ниже, чем в РФА, определение элементов производится независимо, а используемые навески существенно меньше.

Лимитирующей стадией АЭС-ИСП анализа является пробоподготовка. Она должна обеспечить экспрессность и полноту переведения определяемых элементов в раствор, исключив в первую очередь потери кремния в виде легколетучих соединений. Поэтому в данной работе разложение проб проводили в закрытых сосудах под действием микроволнового излучения. Основное внимание было уделено выбору реакционных сред.

Разложение проводили в микроволновой системе MARS5 (CEM Corp., США). Использовали специальные сосуды из полимерных материалов (емкость 100 мл, максимальная рабочая температура – 300 °С, давление – 100 атм) в условиях постоянного контроля давления и температуры. Измерение элементов проводили на АЭС-ИСП спектрометре Iris Intrepid II XDL duo (Thermo Electron Corp., США).

В качестве эффективного реагента для разложения проб и связывания газообразного SiF₄ использовали бромфтороводородную кислоту [1], которую получали непосредственно в реакционном сосуде, добавляя к пробе одновременно борную и фтороводородную кислоты. В ходе экспериментов варьировали массу навески образца и реагентов, объемы HCl и HF, количество стадий, температуру и время микроволнового воздействия. Мощность излучения изменяли в зависимости от количества одновременно разлагаемых проб и суммарного объема кислот во всех автоклавах (300 для 1-2, 600 – для 3-5 и 1200 Вт – для 6 и более проб). Показано, что выбранные условия подготовки обеспечивают количественный перевод проб силикатных материалов в раствор и последующее воспроизводимое АЭС-ИСП определение элементов.

Методика разложения. Навеску пробы массой 50 мг помещали в сосуд, перемешивали с 2 г борной кислоты, добавляли по 5 мл конц. HCl и HF. Герметично закрывали сосуд и помещали его в микроволновую систему. Проводили разложение при 200 °С в течение 20 минут, задавая 10 минут на набор указанной температуры. По окончании разложения охлаждали автоклав до 30 °С, открывали и переносили его содержимое в пластиковую пробирку емкостью 50 мл. Доводили дистиллированной водой до метки и перемешивали раствор.

Для АЭС-ИСП измерения разбавляли полученный раствор в 10 раз водой. Для учета матричных влияний использовали растворы сравнения, приготовленные на основе аттестованных стандартных образцов состава силикатных пород по методике, описанной выше. Измерения проводили с внутренним стандартом, добавляя его в каждую пробу и раствор сравнения. В качестве внутреннего стандарта выбран кадмий как элемент, не создающий спектральных помех определяемым элементам и не подвергающийся спектральным и матричным влияниям со стороны компонентов пробы. Элементы измеряли по аналитическим линиям, представленным в таблице 1.

Для получения максимальной величины полезного сигнала оптимизировали программу измерения, изменяя скорость подачи раствора, поток распылителя и вспомогательный поток. Найдены оптимальные условия измерения при аксиальном обзоре: время интегрирования – 10 с; поток распылителя – 0,5 л/мин; вспомогательный поток – 0,7 л/мин; скорость подачи пробы – 1,85 мл/мин.

Таблица 1

Аналитические линии элементов

Элемент	Линия (порядок)	Элемент	Линия (порядок)	Элемент	Линия (порядок)
Al	396,152(85) 308,215(109)	Mg	285,213(118) 280,271(120)	Mn	257,610(130) 259,373(129)
Ca	317,933(105) 315,887(106)	P	214,914(156)	Na	818,326(41) 588,9995(41)
Fe	259,837(129) 239,562(140)	Si	212,412(158) 251,612(133)	Cd (внутренний стандарт)	214,438(157) (1 щель) 228,802(146) (2 щель)
K	766,491(44)	Ti	323,452(104) 334,941(100)		

Результаты АЭС-ИСП определения элементов (табл. 2), полученные с использованием предложенной методики, хорошо согласуются с паспортными данными для аттестованных стандартных образцов состава силикатных пород. Особо следует отметить высокую сходимость результатов для кремния, которой не удавалось достичь в ранее предложенных методиках [2-4]. Общая продолжительность анализа (в сравнении со стандартным способом щелочного сплавления) снизилась в несколько раз, в частности, время, затрачиваемое на разложение, сокращено до 1 ч для 12 одновременно разлагаемых образцов. Разложение и анализ 12 проб могут быть выполнены в течение 1 рабочего дня. Таким образом, предложенный подход может быть использован в качестве метода сравнения при анализе силикатных пород, а также в случае ограниченного количества анализируемого материала.

Таблица 2

Результаты измерений макрокомпонентов в различных образцах состава силикатных пород (КРТ-1 – кварцевый диорит, МГТ-1 – гранит, ОРУ-1 – ультрамафитовая порода, 55а – шамот, СГД-1А – габбро, СНС-1А – нефелиновый сиенит)

Образец		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	ППП
КРТ-1	атт.	54,14	14,41	6,89	4,30	12,24	1,65	2,61	0,14	0,90	0,17	1,89
	найдено	53,90	13,70	7,06	4,60	12,28	1,56	2,97	0,14	0,90	0,32	
МГТ-1	атт.	72,35	14,04	1,15	0,38	2,42	4,67	3,65	0,06	0,29	0,13	0,07
	найдено	71,91	13,94	1,22	0,42	2,48	4,49	3,59	0,06	0,29		
ОРУ-1	атт.	44,05	7,95	7,80	21,43	11,84	0,04	1,11	0,18	0,38	0,03	4,65
	найдено	44,78	7,65	8,28	23,83	12,21	0,16	2,08	0,18	0,40	0,04	
55а	атт.	58,57	34,0	0,47	0,84	1,79	2,50	не атт.	0,02	1,24	не атт.	не атт.
	найдено	59,40	33,52	0,47	0,85	1,67	2,46	1,08	0,02	1,09		
СГД-1А	атт.	46,39	14,84	11,04	7,03	11,54	2,96	2,82	0,17	1,71	1,00	не атт.
	найдено	47,07	14,81	11,39	7,41	12,04	2,83	3,34	0,17	1,73	1,5	
СНС-1А	атт.	40,18	28,25	7,13	1,01	3,25	(3,3)	12,20	(0,04)	0,24	0,51	3,50
	найдено	40,13	28,28	7,12	1,01	3,24	3,28	11,97±	0,04	0,24	0,60	
		±0,06	±0,044	±0,012	±0,001	±0,006	±0,03	0,0005				
	S _r	0,004	0,005	0,011	0,010	0,016	0,01	0,001				

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №09-03-00625-а)

Литература

1. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии // М.: Химия. 1984. 432 с.
2. Rantala R.T.T., D.H. Loring // *Analyt. Chim. Acta*. 1989. V. 220. No 1. P. 263-267.
3. Bettinelli M., U. Baroni, N. Pastorelli // *J. of Analyt. Atomic Spectr.* 1987. V. 2. No 5. P. 485-489.
4. Wilson M.A., R. Burt, C.W. Lee // *Comm. in Soil Science and Plant Analysis*. 2006. V. 37. No 3-4. P. 513-524.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27) 2009

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/elaborate-8.pdf

Опубликовано 1 сентября 2009 г.

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2009

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна