

На правах рукописи

Пройдакова Ольга Анатольевна



**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СХЕМ АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД,
ПОЧВ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ**

02.00.02 – Аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иркутск – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН

Научный руководитель: доктор технических наук,
Васильева Ирина Евгеньевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Пупышев Александр Алексеевич

кандидат химических наук
Шаулина Людмила Павловна

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Институт земной коры
Сибирского отделения РАН
(г. Иркутск)

Защита диссертации состоится 25 июня 2009 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.03 при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова 126, химический факультет ИГУ, ауд. 430.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета, с авторефератом диссертации – на сайте ИГУ <http://www.isu.ru/>

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью организации, просим направлять на имя секретаря диссертационного совета по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1, ИГУ, химический факультет.

Автореферат разослан 25 мая 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

Л.Б. Белых

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Решение стоящих перед геохимией фундаментальных и прикладных задач основывается на изучении законов распространения, миграции и концентрирования атомов элементов в земной коре, почве, природных и сточных водах, наземных растениях, живом веществе. Перераспределение вещества в процессах эволюции Земли и производственной деятельности человека обусловлено образованием разнообразных химических соединений (форм нахождения элементов) в системах различных химических равновесий. Совершенствование методов определения валовых содержаний и разнообразных форм нахождения максимально широкого круга элементов в окружающих средах является актуальной задачей аналитической химии.

Существующие схемы элементного анализа и определения форм нахождения элементов с использованием разнообразных инструментальных методов включают этапы пробоподготовки, измерения аналитического сигнала, расчета концентрации, оценки и контроля метрологических характеристик, интерпретации полученных результатов. Непрерывное совершенствование аналитического оборудования, расширение арсенала методических приемов требуют поиска способов сравнения и выбора оптимального сочетания аналитических процедур для составления наиболее эффективных схем анализа. Однако отсутствуют алгоритмы и объективные оценки для сопоставления и выбора методов, способов и методик анализа определенных типов объектов. В настоящее время в рамках теории принятия решений¹ показано, что при решении классификационных задач эффективными являются методы прикладной статистики объектов нечисловой природы. Применение кластеризованных ранжировок как одного из способов оценивания позволяет получить ранговые оценки случайной и систематической погрешности, легко интерпретируемые в аналитической химии.

Цель работы состояла в совершенствовании схем элементного анализа геохимических объектов и оптимизации схемы постадийной экстракции для определения форм нахождения элементов в почвах и донных отложениях на основе использования кластеризованных ранжировок для выбора сочетания

¹ Орлов А.И. Теория принятия решений: учебник. М.: Издательство "Экзамен", 2006. 573 с.

традиционных и современных способов пробоподготовки с различными вариантами атомно-абсорбционной спектрометрии, позволяющих сократить продолжительность анализа и улучшить метрологические характеристики результатов. Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие задачи:

1. Разработать алгоритм оптимизации условий атомно-абсорбционного определения элементов в широком диапазоне определяемых концентраций в различных по составу геохимических пробах.
2. Подобрать статистические оценки качества результатов анализа и сформулировать критерии их сравнения для выбора оптимального варианта пробоподготовки при определении одного или группы аналитов в однотипных по составу объектах.
3. Сформировать алгоритмы составления и выбора рациональных схем элементного анализа различных типов геохимических объектов с использованием оптимальных способов пробоподготовки и методик атомно-абсорбционного определения макро- и микроэлементов.
4. Усовершенствовать схемы постадийных вытяжек из почв и донных отложений на основе выбора экстрагентов, оптимальных для анализа каждой фракции методами атомно-абсорбционной спектрометрии и атомно-эмиссионной пламенной фотометрии, уточнения вклада гуминовых и фульвокислот в образование органических форм нахождения элементов и роли порового раствора в балансовой модели переноса элементов.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

- Сформированы и обоснованы статистические оценки качества результатов анализа и критерии их сравнения для выбора оптимального варианта пробоподготовки на основе использования кластеризованной ранжировки для определения одного или группы аналитов в однотипных по составу объектах.
- Даны рекомендации по составлению алгоритма оптимизации условий атомно-абсорбционного определения элементов в широком диапазоне концентраций в различных по составу геохимических пробах.
- Разработана и аттестована экспрессная методика прямого атомно-абсорбционного определения кадмия в горных породах, почвах и донных отложениях с использованием атомизатора "печь-пламя".
- Предложен алгоритм конструирования и выбора рациональных схем

определения 29 элементов (Al, Ag, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Hg, F, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Si, Sr, Ti, Te, V и Zn) методами атомной абсорбции, атомно-эмиссионной пламенной фотометрии, спектрофотометрии и потенциометрии в различных типах геохимических объектов.

– Усовершенствована схема постадийной экстракции шести форм нахождения 17 элементов (Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Sr и Zn) из почв и донных отложений за счёт добавления процедур выделения и анализа порового раствора, гуминовых и фульвокислот. Определен набор экстрагентов, обеспечивающих проведение анализа каждой фракции методами атомно-абсорбционной спектрометрии и атомно-эмиссионной пламенной фотометрии в оптимальных условиях.

Практическая значимость работы:

1. Оптимизация условий атомно-абсорбционного анализа с использованием различных способов атомизации позволила увеличить до 16 число определяемых элементов и расширить диапазон определения их концентраций в различных по составу геохимических пробах при улучшении точности результатов анализа.

2. Разработанная и аттестованная методика прямого атомно-абсорбционного анализа горных пород, почв и донных отложений при использовании атомизатора "печь-пламя" обеспечила экспрессное определение кадмия в диапазоне содержаний 0,03-6,0 г/т с погрешностью 30-8 % отн.

3. Применение предложенных статистических оценок качества результатов анализа и критериев их сравнения позволило выбрать оптимальные варианты пробоподготовки для определения одного или группы аналитов в однотипных по составу объектах.

4. Результатом применения сформированного банка рациональных схем элементного анализа, построенных из оптимизированных методических приемов, явилось уменьшение (примерно на 20-40 %) затрат времени на пробоподготовку и измерение концентраций, а также повышение точности результатов анализа. Разработанные рациональные схемы анализа положены в основу шести методик, используемых в практике Аналитического отдела ИГХ СО РАН.

5. Усовершенствованная схема определения форм нахождения 17 элементов в почвах и донных отложениях за счёт добавления процедур выделения и анализа

порового раствора, гуминовых и фульвокислот позволила увеличить информационные возможности метода постадийной экстракции при решении экогеохимических задач.

На защиту выносятся:

1. Алгоритм выбора оптимальных вариантов атомно-абсорбционного анализа для геохимических объектов, включающий выбор условий атомизации в пламени, температуры пиролиза в графитовой печи при электротермическом способе атомизации, химических модификаторов и комплекта градуировочных образцов.
2. Методика экспрессного прямого атомно-абсорбционного определения кадмия в горных породах, почвах и донных отложениях с использованием атомизатора "печь-пламя".
3. Алгоритм выбора оптимального варианта пробоподготовки для определения одного или группы аналитов в различных типах геохимических проб на основе применения предложенных статистических оценок качества результатов анализа и критериев их сравнения с использованием кластеризованной ранжировки.
4. Построенные по блочному типу рациональные схемы элементного анализа различных типов геохимических объектов, усовершенствованные благодаря оптимизации способов пробоподготовки и методик определения 29 элементов (Al, Ag, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Hg, F, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Si, Sr, Ti, Te, V и Zn).
5. Схема постадийных вытяжек для определения форм нахождения 17 элементов в почвах и донных отложениях, усовершенствованная за счет выбора группы экстрагентов, обеспечивающих оптимальные условия измерения содержаний элементов в каждой фракции методами атомной абсорбции и атомно-эмиссионной пламенной фотометрии, и добавления процедур выделения и анализа гуминовых и фульвокислот, а также порового раствора.

Личный вклад соискателя. Направление, методология и научная новизна исследования определены и сформулированы совместно с научным руководителем. Экспериментальная часть работы, статистическая обработка полученных результатов и разработка методик атомно-абсорбционного анализа выполнены лично автором. Обсуждение результатов, их

интерпретация и подготовка публикаций проводилась совместно с аналитиками и геохимиками ИГХ СО РАН.

Обоснованность результатов исследования. При разработке методик и составлении рациональных схем анализа использованы методы прикладной статистики объектов числовой и нечисловой природы. Оценки и критерии оптимизации процедур и блоков рациональных схем анализа описаны общими в аналитической химии представлениями о качестве результатов, характеризующимися минимальными случайными и систематическими погрешностями. Для сравнения и выбора оптимального варианта применены модификации кластеризованной ранжировки. Массив экспериментальных данных при составлении рациональных схем элементного анализа превысил 15000 элементо-определений, при составлении схемы постадийных вытяжек было проанализировано более 300 проб. Достоверность результатов разработанных методик и схем анализа подтверждена контролем качества по стандартным образцам состава, методом добавок, получением согласованных результатов измерений независимыми аналитическими методами.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены и обсуждались на II Всесоюзной конференции по новым методам спектрального анализа и их применениям (Иркутск, 1981), I Всесоюзном совещании "Геохимия техногенеза" (Иркутск, 1985), Всесоюзной школе-семинаре "Атомно-абсорбционные методы анализа в геологии" (Алма-Ата, 1985), II региональной конференции Аналитика Сибири-86" (Красноярск, 1986), региональной конференции "Аналитика Сибири и Дальнего Востока" (Томск, 1993), III международном симпозиуме по проблемам прикладной геохимии (Иркутск, 1994), III Всероссийской конференции "Экоаналитика-98" (Краснодар, 1998), European Winter Conference on Plasma Spectrometry, (Paul, France, 1999), II международном Сибирском геоаналитическом семинаре INTERSIBGEOCHEM (Иркутск, 2001), Всероссийской научной конференции "Проблемы геохимии эндогенных процессов и окружающей среды" (Иркутск, 2007), VIII научной конференции "Аналитика Сибири и Дальнего Востока" (Томск, 2008).

Публикации. По результатам исследований опубликована 31 работа, включая 14 статей и 17 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 175 страницах, состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы и приложения.

Содержит 20 рисунков и 45 таблиц. Список литературы включает 246 наименований.

Автор выражает искреннюю признательность и глубокую благодарность научному руководителю д.т.н. И.Е. Васильевой, д.х.н. Т.Н. Гуничевой, к.т.н. Е.В. Шабановой и сотрудникам химико-аналитической лаборатории ИГХ СО РАН за поддержку и помощь в работе.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава носит обзорный характер. Обобщены литературные данные по составлению рациональных схем элементного анализа, рассмотрены основы атомно-абсорбционной спектрометрии и проблемы метода при его применении для анализа различных геохимических объектов, способы пробоподготовки, приёмы статистической обработки данных для выбора оптимальной процедуры анализа, схемы определения форм нахождения элементов в почвах и донных отложениях.

В главах 2-4 приведены полученные экспериментальные результаты и их обсуждение.

Аппаратура и реактивы. Использованы методы атомно-абсорбционного анализа с пламенной (ПлААА) и электротермической (ЭТААА) атомизацией (спектрометры фирмы Perkin-Elmer, модели 403 и 503, Analyst 200, США, графитовые атомизаторы (ЭТА) HGA-72 и HGA-74, атомизатор "печь-пламя" (ПП), модернизированный В.И. Меньшиковым в виде съемного блока к спектрометру); спектрофотометрии (СФ) и атомно-эмиссионной пламенной фотометрии (ПФ) – спектрометры СФ-46 и прибор на основе ДФС-12 (ЛОМО, Россия) соответственно. Источниками резонансного излучения при атомно-абсорбционном анализе (ААА) служили лампы с полым катодом. Для учета неселективного поглощения использовали дейтериевую лампу.

Пробоподготовку различных типов объектов проводили в открытых и закрытых системах: кислотное разложение – в автоклавах с резистивным способом нагрева МКП-04 (НПФ "Анкон АТ-2", Россия), с наложением микроволнового поля MULTIWAVE (Anton Paar, Швейцария) и ультразвука УЗДН-А (Украина). Применяли концентрированные кислоты (HCl, HNO₃, HF, HClO₄ CH₃COOH), а также CH₃COONH₄, NH₂OH·HCl, H₂O₂, Na₂CO₃, Na₂B₂O₄,

NaOH квалификации *ос.ч.* Градуировочные растворы (ГР) готовили с применением воды, деионизованной на установке Elix-3 (MILLIPORE SA, Франция).

Типичными объектами анализа при геохимических исследованиях являются горные породы, почвы и донные отложения (ДО). В работе использована классификация горных пород по их химическому составу (доля SiO₂ в образце): горные породы кислого, среднего, основного и ультраосновного состава. Как отдельный тип рассмотрены мономинеральные горные породы (кварциты, карбонатиты, магнетиты).

Оптимизация условий атомно-абсорбционного определения элементов в различных типах объектов. Для выбора оптимальных условий определения Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mg, Ni, Pb, Sr, Ti, V и Zn в исследуемых объектах, был проведен анализ литературных данных и выполнены экспериментальные исследования на перечисленном аналитическом оборудовании. Принципиальных отличий между литературными данными и результатами эксперимента при выборе типа пламени, режима горения, высоты просвечиваемой зоны, силе тока, подаваемого на лампу полого катода, для различных типов объектов для определяемых элементов не наблюдалось.

При изучении влияния основы пробы на величину аналитического сигнала показано, что при ПлААА минимальные погрешности определения Cu, Zn, V, Cr, Mn и Sr достигаются градуировкой по водным ГР, определения Co и Ni – по стандартным образцам разнообразного состава (СО); определения Cu, Cr и Ni в породах карбонатного состава – по СО состава близкого к анализируемым пробам, а при электротермической атомизации для определения Co, Ni, Cr, Cu и Pb – градуировкой по единому набору СО разнообразного состава.

Таблица 1. Влияние добавок химического модификатора LaCl₃ на результаты АА определения Mn, Al и V: 1 – с ХМ, 2 – без ХМ и 3 – 0,5 %Ca

СО	C _{Ca} , %	MnO, мас.%			Al ₂ O ₃ , мас.%			V, мг/кг					
		C _{атт}	1	2	3	C _{атт}	1	2	3	C _{атт}	1	2	3
ДВГ-1	0,43	0,018±0,002	0,020	0,015	0,020	15,3±0,8	15,5	14,5	15,4	25,5±1,5	<50	<50	<50
СГХ-3	0,29	0,13±0,01	0,12	0,11	0,14	16,46±0,19	16,4	16,1	16,5	180±20	185	150	190
СП-1	1,16	0,011±0,001	0,010	0,010	0,010	10,37±0,08	10,4	10,3	10,3	77±8	80	75	80
СГ-2	0,52	0,018±0,002	0,020	0,016	0,020	14,0±0,2	14,1	13,8	13,9	29±9	<50	<50	<50

С целью снижения влияния основы на аналитический сигнал сравнивались результаты определения аналитов без и с добавлением

химических модификаторов (ХМ). Минимизация систематической погрешности наблюдалась в случае применения хлорида лантана для определения Al, Mn и V в горных породах кислого состава, магнетитах, почвах и донных отложениях (табл. 1) и при определении Ca, Mg и Sr в различных типах анализируемых объектов, кроме карбонатных пород (табл. 2). При определении Al, Mn и V и концентрации кальция в анализируемом растворе более 0,5 % необходимость применения ХМ отпадает. При определении Ca, Mg и Sr в карбонатных породах применение ХМ также не требуется. В обоих случаях за счёт исключения из схемы анализа процедуры буферирования сокращается время анализа. При ЭТААА определение Pb во всех типах анализируемых объектов в присутствии PdCl₃ и определение Cu в породах карбонатного состава в присутствии аскорбиновой кислоты привело к уменьшению систематической погрешности результатов.

Таблица 2. Влияние добавок химического модификатора LaCl₃ на результаты АА определения Ca, Mg и Sr: 1 – с ХМ, 2 – без ХМ

СО	CaO, мас.%			MgO, мас.%			Sr, мг/кг		
	C _{агг}	1	2	C _{агг}	1	2	C _{агг}	1	2
СИ-2	38,48±0,41	38,6	38,8	6,04±0,16	6,0	6,1	500±100	550	567
КН	47,8±0,1	47,7	47,9	0,75±0,05	0,80	0,75	545±38	550	540
СДО-3	39,35±0,39	39,6	39,6	3,48±0,07	3,4	3,5	1400±300	1420	1467
СДО-1	9,24±0,11	9,2	5,9	3,34±0,08	3,3	2,7	510±50	500	350

С целью улучшения метрологических характеристик результатов изучена зависимость атомного поглощения Al, Ba, Ti, Ni, Co и Cr от соотношения компонентов топливной смеси при изменении высоты просвечиваемой зоны в присутствии органических соединений: кислот (винная, лимонная, аскорбиновая, муравьиная и уксусная), спиртов (этиловый, изо-пропиловый, пропиловый, трет-бутиловый, втор-бутиловый, изо-бутиловый, глицерин), ацетона и сахарозы. В присутствии органической добавки изменяются физические свойства анализируемых растворов и соотношение углерод/кислород в пламени, что в ряде случаев приводит к увеличению аналитического сигнала. Использование добавки 15 об. % изо-про-

Таблица 3. Температура пиролиза при ЭТААА в зависимости от типа анализируемого объекта

Тип объекта		Температура пиролиза, °С			
		Co	Ni	Cr	Pb
Горные породы	кислого состава	950	1020	1190	520
	среднего состава	1080	1080	1135	520
	основного состава	1020	1080	1135	520
	карбонатного состава	1300	1346	950	570
Почвы и донные отложения		1020	1020	1135	570

пилового спирта обеспечило снижения предела обнаружения для Al с 1,2 до 0,39 мг/л, Ва – с 2,7 до 1,5 мг/л, Ti – с 6,7 до 1,7 мг/л, Cr – с 0,43 до 0,15 мг/л. При этом относительное стандартное отклонение определения Al и Ti улучшилось в 1,5 раза, Ва – в 1,7 раза и Cr – в 2 раза.

В таблице 3 приведены экспериментально установленные индивидуальные температуры пиролиза Co, Ni, Cr и Pb для ЭТААА геохимических проб различного типа, использование которых привело к снижению погрешностей результатов на 10-40 % отн.

Таблица 4. Оптимизированные условия проведения ПЛААА (ХМ – модификатор основы, ИПС – изо-пропиловый спирт, ГР – градуировочные растворы)

	Ca	Mg	Sr	Fe	Mn	Co	Ni	Cr	V	Cu	Zn	Al	Ti	Ba
Горные породы кислого состава, почвы и донные отложения														
ХМ	+	+	+	-	+	-	-	-	+	-	-	+	-	-
СО	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ГР	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	-
ИПС	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	+	-
Горные породы среднего и основного состава														
ХМ	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
СО	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ГР	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	-
ИПС	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Горные породы ультраосновного состава														
ХМ	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
СО	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ГР	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	-
ИПС	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-
Карбонатные горные породы														
ХМ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
СО*	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ГР	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ИПС	-	-	-	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	-

* СО близкого состава

"+" указывает на наилучшие условия анализа

В результате проведенных исследований был составлен алгоритм оптимизации условий атомно-абсорбционного анализа:

- отнесение исследуемой пробы к типу объекта из списка блока "Объекты анализа" и составление партии однотипных проб;
- оценка возможных уровней содержаний элементов в пробах в соответствии с кларками данного геохимического типа;
- составление набора СО для градуировки и контроля правильности результатов;
- исходя из возможных уровней содержаний, следует выбор способа атомизации для каждого (или группы) определяемого элемента;
- выбор условий атомизации: при равновесном способе – тип пламени и

высота просвечиваемой зоны; при электротермическом способе – объем пробы, вводимый в графитовую печь, и временно-температурная программа атомизации;

- оценка необходимости применения коррекции фона и выбор ХМ;
- разбавление анализируемого раствора или концентрирование аналита в зависимости от его содержания в растворе;
- измерения аналитического сигнала аналита;
- построение градуировочной зависимости;
- расчет концентрации аналита в анализируемой пробе;
- оценка качества полученных результатов анализа и соответствия нормативам КХА;
- заключение о правильности выбора условий анализа применительно к партии геохимических проб данного типа.

Таблица 5. Оптимизированные условия ЭТААА

(АК – аскорбиновая кислота (только для карбонатных горных пород))

Аналит	ХМ	Предел обнаружения, мкг/мл	Диапазон определяемых концентраций мкг/мл	Относительное стандартное отклонение	I стадия, сушки		III стадия, атомизации	
					T °C	t, c	T °C	t, c
Co		0,0016	0,005-0,10	0,18-0,05	100	30	2600	7
Cr		0,0034	0,007-0,10	0,25-0,05	100	30	2600	7
Ni		0,0025	0,004-0,10	0,15-0,05	100	30	2600	7
Cu	АК	0,0005	0,001-0,05	0,05-0,01	100	30	2600	5
Pb	PdCl ₃	0,0005	0,001-0,05	0,25-0,10	100	30	2200	5

Выполнение ААА в условиях, оптимизированных по предложенному алгоритму, обеспечило увеличение числа определяемых элементов и расширение диапазона определяемых концентраций при улучшении точности

результатов анализа горных пород, почв и ДО (табл. 3-5).

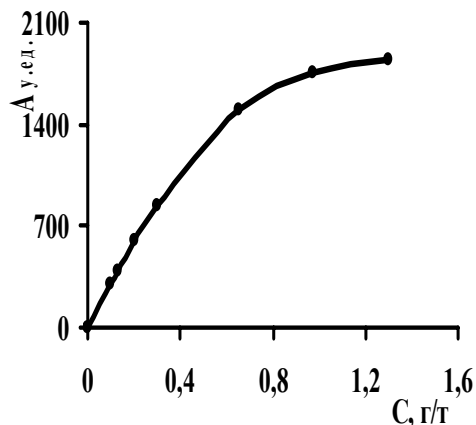


Рис.1. Градуировочная зависимость для АА определения кадмия с атомизатором ПП (n=70 мг)

При составлении схем анализа токсичных металлов в геохимических объектах возникла необходимость определения кадмия. Для разработки экспрессной атомно-абсорбционной методики был использован предложенный алгоритм. Как оптимальный был выбран атомизатор "печь-пламя",

позволивший проводить измерения непосредственно из порошков. Для уменьшения влияния матричных помех были подобраны оптимальные условия фракционного испарения соединений кадмия: напряжение, подаваемое на графитовый стержень, – 15 В, интегральный способ расчета сигнала абсорбции (площадь под контуром пика), что обеспечило линейность градуировочной зависимости при использовании единого набора СО для содержаний 0,03–

0,6 г/т (рис. 1). Установлена прямолинейная зависимость аналитического сигнала кадмия для навесок образца от 5 до 200 мг, что

Таблица 6. Контроль правильности результатов АА определения кадмия с атомизатором "печь-пламя", г/т

Метод "введено-найденно"			Определение в СО		
Образец	Введено	Найдено	СО	$C_{атт}$	Найдено
АС-1	0,05	0,054±0,009	JB-2	0,019	0,021±0,006
АС-2	0,10	0,09±0,018	JB-2	0,14	0,15±0,03
АС-3	0,24	0,22±0,036	СДПС-1	0,10 ±0,03	0,12±0,03

позволило расширить диапазон определяемых содержаний Cd до 6,0 г/т за счёт изменения аналитической навески. Предел обнаружения Cd составил 0,03 г/т, погрешность определения – 30–8 % отн. При оценке правильности результатов определения Cd в разных типах геохимических проб по СО и аттестованным смесям (АС) и методом "введено-найденно" значимые систематические погрешности не выявлены (табл.6).

Подготовка проб к элементному анализу. В любой схеме анализа наиболее длительной стадией является процедура перевода пробы в раствор. С целью выбора оптимального способа разложения различных типов геохимических объектов и определения одного или группы аналитов в однотипных по составу объектах была выполнена статистическая обработка более 15000 элементо-определений для коллекции СО, полученных методами ААА и ПФ с применением 11 вариантов пробоподготовки в открытых и в закрытых системах (табл. 7). Для каждого варианта выполнено по три разложения навески 0,5 г каждого СО. Конечная кислотность полученных растворов выдерживалась 5 об. % по хлористоводородной кислоте. Коллекция включала 17 СО: горные породы кислого состава – СГ-1А, СГ-2, ДВГ-1; среднего – СКД-1, СНС-2, СА-1, ДВА-1; основного – СТ-2, ДВБ-1, СГД-2; ультраосновного – СДУ-1, SW, ДВМ-1; почвы и рыхлые отложения – СГХ-3, СГХМ-2, СП-3, БИЛ-1. Определяемые элементы были разбиты на группы: щелочные элементы (ЩЭ) – К, Na, Li, Rb; щелочноземельные элементы (ЩЗЭ) – Са, Mg, Sr; элементы группы железа (ЭГЖ) – Со, Ni, Cr, Mn, V, Fe и цветные металлы (ЦМ) – Cu, Zn.

Таблица 7. Различные варианты способов и режимы пробоподготовки СО

Вариант	Состав реакционной смеси, мл				Способ разложения	Температурно-временные условия
	HCl	HNO ₃	HF	HClO ₄		
1	3	1	5	-	Закрытая система с резистивным нагревом (автоклав)	15'-200°C, 60'-200°C, 60'-220°C, 60'-240°C
2	1	3	5	-		
3	-	3	5	-		
4		5	10		Открытая система	180-250°C
5		3	10	3		
6	3	1	10			
7	1	3	10			
9	3	1	5		Закрытая система с наложением микроволнового поля ¹	60'-220°C
10	1	3	5			
8	3	1			Открытая система с наложением ультразвука ²	5', t=50°C
11	1	3				

¹ После охлаждения автоклавов и сосудов после микроволнового разложения растворы количественно переводили в стеклоуглеродные чашки, добавляли 3 мл HF и выпаривали досуха с последующим растворением остатка в хлористоводородной кислоте.

² После обработки ультразвуком к растворам добавляли 8 мл HF и выпаривали досуха с последующим растворением остатка в хлористоводородной кислоте.

При выборе оптимального способа пробоподготовки для свертки полученной информации и снижения влияния субъективизма исследователя были составлены статистические оценки качества результатов анализа и критерии их сравнения. В аналитической химии качество результатов каждого этапа анализа оценивается неопределенностью, включающей случайную и систематическую составляющие. Для каждого варианта пробоподготовки расчет содержаний аналитов выполнен по единым ГР, поэтому оценка качества измерений характеризуется только случайной погрешностью, выраженной через размах результатов, нормированный на аттестованное содержание аналита в каждом СО. Для оценки качества этапа разложения использованы относительное среднеквадратичное отклонением (ОСКО) и относительная систематическая погрешность (ОСП) результатов. Сравнение вычисленных величин размаха, ОСКО и ОСП выполнено при использовании кластеризованной ранжировки. Разбиение оценок на кластеры задавалось шагом шкалы ранжирования, исходя из экспериментально установленных величин погрешности индивидуально для каждой оценки. При ранжировании наименьшим величинам каждой оценки присваивали ранг, равный 1. Для каждого варианта пробоподготовки подсчитывали сумму рангов оценок. Вариант пробоподготовки, при котором сумма рангов была наименьшей,

Таблица 8. Пример подсчета рангов для определения Zn в СО СГХМ-2

Вариант	$\frac{C_{\text{макс}} - C_{\text{мин}}}{C_{\text{атт}}}$	R_1	ОСКО	R_2	ОСП	R_3	ΣR
1	3,33	5,5	3,50	7	3,15	5	17,5
2	3,33	5,5	1,10	3	4,81	5	13,5
3	1,11	2	12,41	11	24,3	11	24
4	10,00	10,5	3,60	7	1,11	5	22,5
5	1,11	2	2,63	5	4,81	5	12
6	4,44	8,5	3,18	7	2,78	5	20,5
7	4,44	8,5	1,36	3	3,15	5	16,5
8	3,33	5,5	3,80	9,5	3,70	5	20
9	1,11	2	0,31	1	2,41	5	8
10	3,33	5,5	1,46	3	4,07	5	13,5
11	10,0	10,5	4,04	9,5	15,37	10	30
Шаг ранжирования	0,20		0,50		5,0		1

признавался оптимальным для одного аналита в СО однотипного состава. Пример подсчета рангов для выбора оптимального варианта пробоподготовки при определении Zn в

СО СГХМ-2 с использованием кластеризованной ранжировки приведен в таблице 8. Наилучшие ранги показаны жирным шрифтом. Наименьшую сумму рангов набрал вариант пробоподготовки № 9 (микроволновое разложение смесью азотной, хлористоводородной и фтористоводородной кислот).

Таблица 9. Пример подсчета рангов для вариантов пробоподготовки при определении металлов группы железа в СО горных пород кислого состава

Аналит	№ варианта	ΣR	ΣR	ΣR	Аналит	ΣR	ΣR	ΣR	Аналит	ΣR	ΣR	ΣR
		СГ-1А	СГ-2	ДВГ-1		СГ-1А	СГ-2	ДВГ-1		СГ-1А	СГ-2	ДВГ-1
Со	1	9	20,5	17	Cr	20	14	14	Mn	17,5	17,5	16
	2	4	6,5	11		10,5	13,5	9		16	12	20
	3	12	18,5	9,5		10	14,5	7,5		10	19	15
	4	18	13	16		10	20,5	6		10	5	15
	5	16	13,5	22		16	16,5	15,5		13	18	7,5
	6	17	18,5	11,5		15	11	19		13	16,5	5
	7	14	5,5	8,5		7	6	17		15,5	5	7,5
	8	18	12	12,5		19,5	12	20		13	15	22
Ni	1	11	18,5	15,5	Fe	20,5	14,5	11,5	Оптимальные варианты Для всех ЭГЖ - №2 и №7 Со – №2 и №7 Cr – №7 Mn – №4 Fe – №5 Ni – №2			
	2	9,5	15	5		9,5	9,5	23,5				
	3	15,5	21	11,5		9	19	12				
	4	14	14	14		11,5	16,5	15				
	5	13	6,5	20		10	13,5	6				
	6	9,5	11,5	18		17	8	11,5				
	7	15,5	10	11,5		13,5	10,5	13,5				
	8	19	11,5	12,5		17	12	15				

На основании выполненных исследований сформулирован алгоритм выбора оптимального варианта пробоподготовки для каждого аналита:

– вычисление оценки случайной погрешности процедуры измерения как "относительное значение максимального размаха";

- расчет оценки случайной погрешности процедуры разложения как "относительное среднеквадратическое отклонение по 3-м средним";
- расчет оценки систематической погрешности процедуры разложения как "относительная систематическая погрешность по 3-м средним";
- ранжирование трех оценок по возрастанию;
- подсчет суммы рангов трех оценок;
- выбор оптимального варианта пробоподготовки для каждого аналита, критерием которого является минимальная сумма рангов.

Оптимальный вариант пробоподготовки для нескольких аналитов характеризуется минимальной суммой рангов для всей группы. В таблице 9 представлены результаты подсчета рангов при выборе оптимального способа пробоподготовки для определения ЭГЖ в горных породах кислого состава. Использование кластеризованной ранжировки указывает на оптимальный вариант пробоподготовки как всей группы, так и отдельных элементов. Рисунок 2 иллюстрирует результаты выбора оптимальных вариантов пробоподготовки для методов ААА и ПФ в зависимости от кремнекислотности различных типов горных пород.

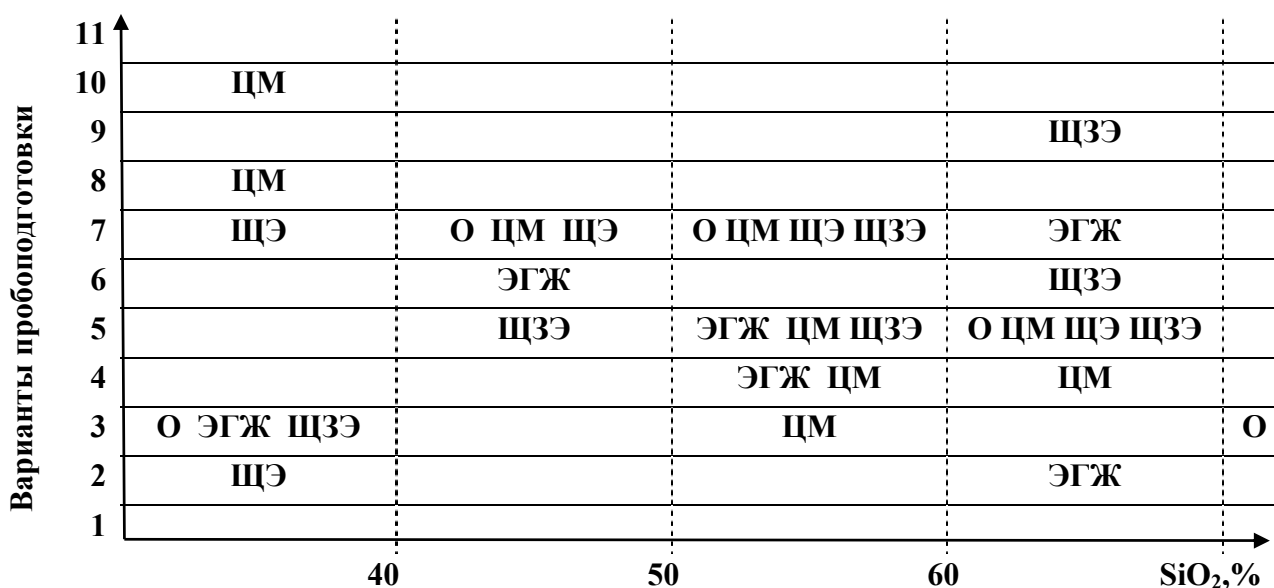


Рис. 2. Оптимальные варианты пробоподготовки для горных пород
"О" – общий список 15 аналитов

Составление рациональных схем анализа. Алгоритм составления и выбора рациональных схем элементного анализа партии однотипных проб сформулирован после оптимизации блоков "Измерение" и "Пробоподготовка" и описан следующей последовательностью:

- отнесение исследуемой пробы к типу объекта из списка блока "Объекты анализа";
- оценка возможных уровней содержаний элементов в пробах, исходя из кларков данного геохимического типа;
- составление набора СО для градуировки и контроля правильности результатов анализа;
- составление процедур блока "Пробоподготовка": опираясь на список определяемых элементов (одного или группы), выбирается один или несколько оптимальных способов разложения;
- составление блока "Измерения": исходя из вероятных содержаний аналитов, выбираются один или несколько оптимальных методов, способов и условий измерения аналитического сигнала;
- оценка качества полученных результатов анализа;
- заключение о правильности выбора рациональной схемы анализа применительно к партии геохимических проб данного типа.

На основе предложенного алгоритма составлены рациональные схемы определения Al, Ag, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Hg, F, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Si, Sr, Ti, Te, V и Zn в различных геохимических объектах. Схемы имеют формат таблиц, в столбцах и строках которых представлены объекты анализа, способы пробоподготовки, определяемые элементы и условия измерения аналитических сигналов (табл. 10). Аналитический процесс показан как набор отдельных оптимизированных методических приемов, выбранных на основе применения кластеризованной ранжировки и отмеченных знаком "+".

Сформированный банк рациональных схем анализа геохимических объектов постоянно пополняется за счет оптимизации всех блоков схемы, разработки и аттестации новых методик анализа. Применение предложенного алгоритма для выбора схем анализа, наиболее полно отвечающих решению геохимической задачи, уменьшает затраты времени на пробоподготовку и измерение концентраций примерно на 20-40 %, при повышении точности результатов анализа.

Таблица 10. Рациональные схемы анализа различных типов горных пород, почв и донных отложений

Элемент	Метод анализа	Способ атомизации	Химический модификатор	Породы кислого состава				Породы среднего состава			Породы основного состава			Породы ультра-основного состава			Донные отложения, почвы							
				сплавление	HNO ₃ + HF	(3HNO ₃ + HCl) + HF	HClO ₄ + HNO ₃ + HF	HNO ₃ + HF	сплавление	(3NO ₃ + HCl) + HF	HClO ₄ + HNO ₃ + HF	HNO ₃ + HF	сплавление	(3HNO ₃ + HCl) + HF	HClO ₄ + HNO ₃ + HF	сплавление	HF + H ₂ SO ₄	(HNO ₃ + 3HCl) + HF	HNO ₃ + HF	сплавление	(3HNO ₃ + HCl) + HF	HClO ₄ + HNO ₃ + HF	HNO ₃ + HF	(HNO ₃ + 3HCl) + HF
Al	ААС	ЗАА	ИПС	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	+	-	
Al	ААС	ЗАА	La	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	+	-	
Al	ААС	ЗАА		+	-	-	-	-	+	-	+	-	+	+	+	+	-	+	+	-	+	+	-	
Al	СФ			+	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	+	+	-	
Ca	ААС	АВ	La	+	+	-	+	-	+	+	+	-	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Co	ААС	АВ		-	-	+	+	+	-	+	+	+	-	-	+	-	+	-	+	+	+	+	+	
Co	ААС	ЭТА		-	-	+	+	+	-	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	+	+	+	
Co	ААС	ЭТА	Аск	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	
Cr	ААС	АВ	ИСП	-	-	+	+	+	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	
Cr	ААС	АВ		-	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	+	
Cr	ААС	ЭТА		-	-	+	+	+	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	
K	ПФ	ПБВ		-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	+	-	-	+	+	-	+	+	+	
Li	ПФ	ПБВ	K,Na	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	+	-	-	+	+	-	+	+	+	
Zn	ААС	АВ	La	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	
Zn	ААС	АВ		-	+	-	+	-	-	+	+	+	-	+	-	-	-	+	+	-	+	+	+	
F	ПМ			+	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	
P	СФ			+	+	-	+	-	+				+	+	-	+	-	+	+	+	+	+	+	
Hg	ААС	МХП		Разложение смесью HNO ₃ + 3HCl (царская водка)																				
Ag	ААС	ПП		Прямое определение из порошковых проб																				
Cd	ААС	ПП		Прямое определение из порошковых проб																				

Знак (+) – оптимальный вариант определения элемента; ИПС – изо-пропиловый спирт; Аск. – аскорбиновая кислота; ПФ – пламенная фотометрия; СФ – спектрофотометрия; ПМ – потенциометрия; МХП – "метод холодного пара"; ПБВ – пропан-бутан-воздух; АВ – ацетилен-воздух; ЗАА – закись азота-ацетилен; ЭТА – электротермическая атомизация; ПП – "печь-пламя"; отк. – открытое, авт. – автоклавное, MW – микроволновое разложение.

Таблица 11. Критерий правильности результатов анализа базальта (Z)

Аналит	Вариант пробоподготовки	
	№ 5	№ 7
	Z ₁	Z ₂
Co	8,4	5,8
Cr	12,4	5,4
Cu	4,7	2,4
V	4,7	3,0
Zn	14,4	3,4
Ni	4,5	4,0
Sr	2,3	2,4
MnO	5,7	3,5

Использование составленного банка рациональных схем показано на примере выполнения анализа образца базальта в рамках международной программы профессионального тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT. Базальт относится к горным породам основного состава. Для данного типа пород оптимальным является вариант пробоподготовки № 7: открытое разложение смесью азотной, хлористоводородной и фтористоводородной кислот (рис. 2). Использование оптимального

варианта пробоподготовки улучшило критерий правильности ($Z_2 < Z_1$) полученных результатов по сравнению с вариантом № 5 (табл. 11).

Удовлетворительную правильность выполненных по выбранным схемам определений примесей демонстрирует межметодное сравнение результатов с данными, полученными рентгеновским микрозондовым и атомно-эмиссионным (АЭА) анализами (рис. 3).

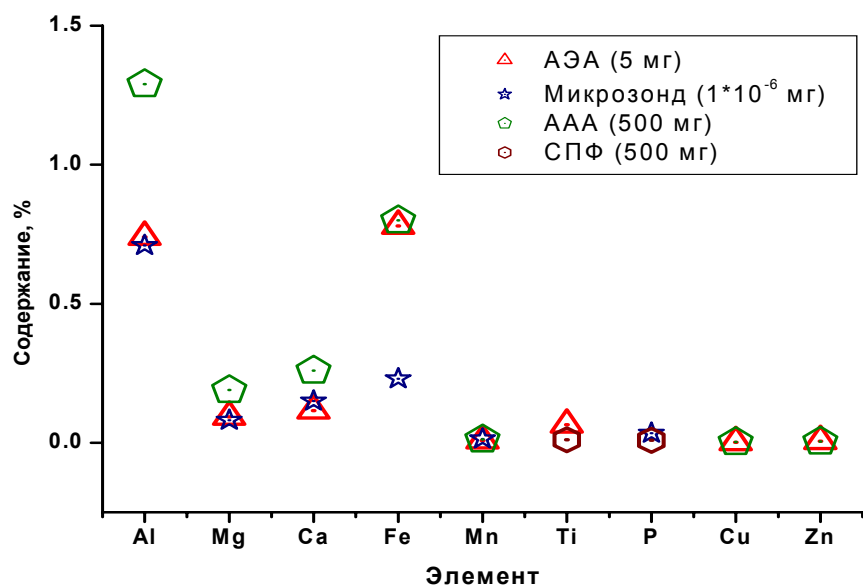


Рис. 3. Сравнение результатов определения микропримесей в створках ископаемых диатомовых водорослей

Совершенствование схем определения форм нахождения элементов в почвах и ДО. Созданный банк рациональных схем анализа позволяет подняться на следующую ступень геохимических исследований – изучение форм нахождения элементов.

В основу схемы определения форм нахождения элементов в почвах и ДО нами был положен метод постадийных вытяжек, предложенный Кузнецовым В.А. и Шимко Г.А. Преимущества данного метода – широкий

охват определяемых форм элементов, основной недостаток – использование для определения элементов в каждой фракции трудоемких, рутинных методов анализа. Структура схемы оставлена без изменений. Для выделения шести форм нахождения элементов был изучен набор из 12 экстрагентов и выбраны следующие: вода, уксусная кислота, уксуснокислый аммоний, перекись водорода, гидроксилламин солянокислый, хлористоводородная кислота. Этот набор экстрагентов обеспечил определение 17 элементов в выделенных фракциях методами ААА и ПФ в оптимальных условиях.

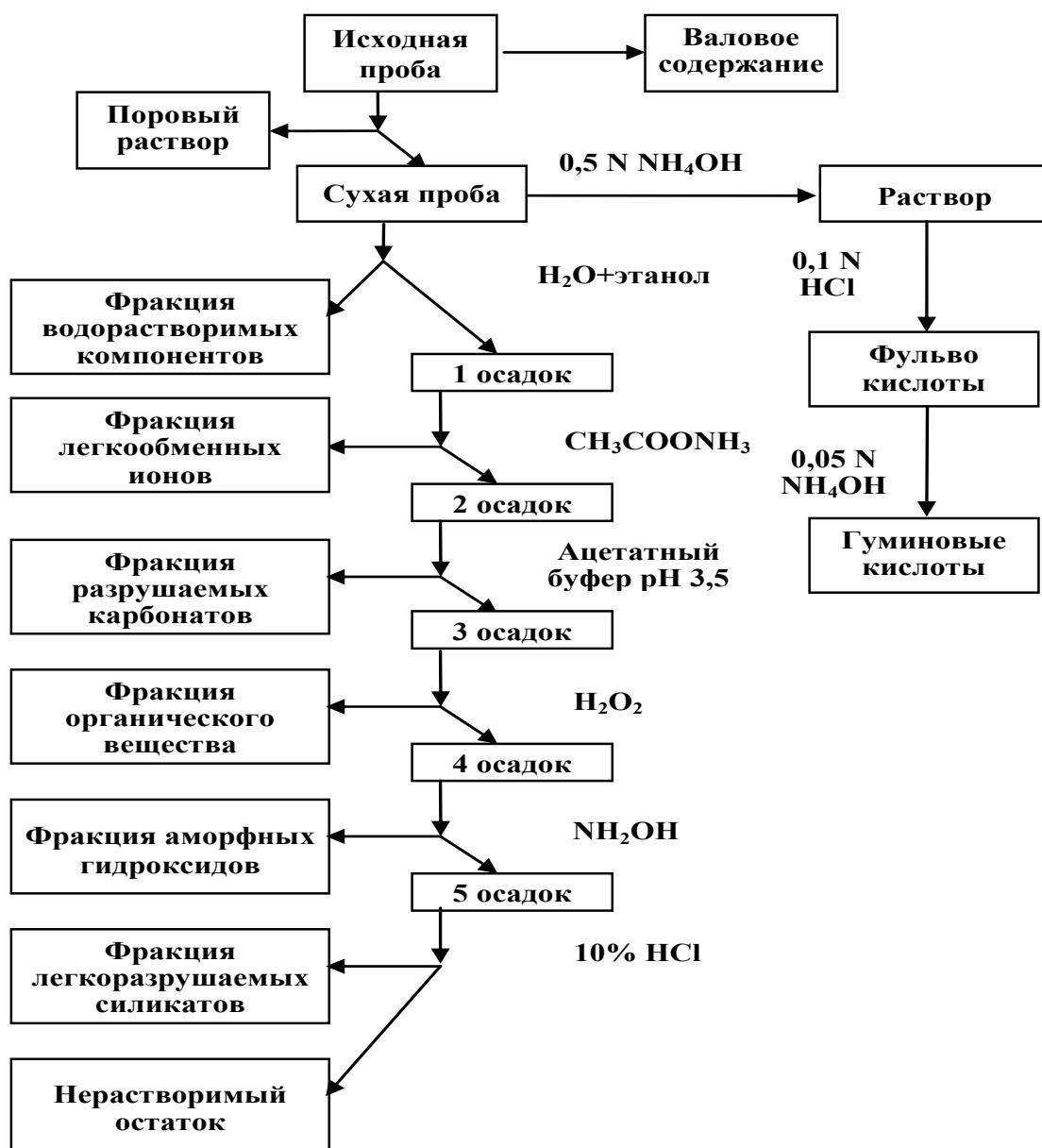


Рис. 4. Схема определения форм нахождения элементов в почвах и ДО

Схема проведения постадийной экстракции приведена на рис. 4. В нее входит выделение шести форм нахождения элементов, анализ нерастворимого остатка и определение валового содержания элемента в каждой пробе. Показана

необходимость включения в схему процедуры, отвечающей за выделение и анализ порового раствора в донных отложениях, для уточнения распределения форм нахождения элементов по фракциям. Схема также дополнена процедурой выделения и анализа гуминовых и фульвокислот, так как их соотношение во фракции органического вещества определяет способность элементов к миграции.

Подсчет процентного баланса содержаний аналитов по фракциям относительно валового содержания указывает на правильность проведения постадийной экстракции. Разброс балансовых сумм от 90 до 110 % признан удовлетворительным. С использованием усовершенствованной схемы проведено определение форм нахождения металлов более чем в 300 пробах почв и ДО, отобранных в разных районах Байкальского региона.

ВЫВОДЫ

Применение банка рациональных схем определения элементного состава и форм нахождения элементов, построенных и усовершенствованных по предложенным алгоритмам, обеспечивает улучшение метрологических характеристик результатов и сокращает продолжительность анализа.

Предложенный алгоритм оптимизации условий атомно-абсорбционного определения 16 элементов в однотипных геохимических объектах позволил увеличить число элементов, определяемых из одного раствора, и расширить диапазон определяемых концентраций.

Разработанная и аттестованная методика прямого атомно-абсорбционного анализа горных пород, почв и донных отложений при использовании атомизатора "печь-пламя" обеспечила экспрессное определение кадмия в порошковых пробах в диапазоне содержаний 0,03-6,0 г/т с погрешностью 30-8 % отн.

Для сравнения варианта пробоподготовки геохимических объектов разнообразного состава выполнено ранговое оценивание сформулированных статистических оценок качества результатов анализа. Использование кластеризованной ранжировки позволило решить классификационные задачи выбора оптимального варианта пробоподготовки для определения как одного, так и группы аналитов в однотипных объектах комплексом инструментальных методов.

Для изучения процессов миграции микроэлементов усовершенствована схема постадийной экстракции шести форм нахождения элементов в почвах и ДО за счет выбора группы экстрагентов и введения дополнительных процедур выделения и анализа порового раствора, гуминовых и фульвокислот.

Составленный банк схем элементного анализа и форм нахождения элементов, разработанные и аттестованные методики анализа обеспечили получение надежных аналитических данных для решения фундаментальных и прикладных задач геохимии и смежных областей знания.

Основные публикации по теме диссертации

1. Самойлов В.С., Коваленко В.И., Смирнова Е.В., Матвеева Л.Н., Пройдакова О.А. Новый тип редкометальных руд в корбонатитовых комплексах // Доклады АН. – 1981. – Т. 261, № 4. – С. 941-945.
2. Пройдакова О.А., Цыханский В.Д., Матвеева Л.Н., Гормашова Г.С., Халтуева В.К. Физико-химические методы при определении макро- и микроэлементов в объектах окружающей среды // "Геохимия техногенеза", Сб. статей / Под ред. Е.В. Пиннекера. – Новосибирск: Наука, 1986. – С. 124-130.
3. Кузьмин М.И., Пампура В.Д., Гуничева Т.Н., Бобров В.А., Петров Л.Л., Кузнецова А.И., Чумакова Н.Л., Пройдакова О.А. Геохимия позднеказнезойских отложений дна озера Байкал // Доклады АН. – 1995. – Т. 344, № 3. – С. 381-384.
4. Тароев В.К., Таусон В.Л., Суворова Л.Ф., Пастушкова Т.М., Пройдакова О.А., Баранкевич В.Т. Распределение Рb между калиевым полевым шпатом и флюидом щелочного состава в системе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}_2\text{-KOH-H}_2\text{O}$ при температуре 500°C и давлении 100 МПа // Доклады РАН. – 1997. – Т. 356, № 6. – С. 815-817.
5. Vasilyeva I.E., Shabanova E.V., Sokolnikova Y.B., Proydakova O.A. Selection of internal standard for determination of boron and phosphorus by ICP-MS in silicon photovoltaic materials // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 1999. – V. 14, N 9. – P. 1519-1521.
6. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Сокольникова Ю.В., Пройдакова О.А., Непомнящих А.И., Васильев И.Л., Финкельштейн А.Л. Комплекс методов определения примесей в мультикремнии и продуктах его производства // Аналитика и контроль. – 2001. – Т. 5, № 1. – С. 24-34.
7. Левина О.В., Бычинский В.А., Пройдакова О.А., Астраханцева О.Ю., Павлова Л.А. Химический состав и термодинамические свойства створок

диатомовых применительно к процессам осаждения-растворения биогенного кремнезема в озере Байкал // Геология и геофизика. – 2001. – Т. 42, № 1-2. – С. 319-328.

8. Пройдакова О.А., Арсентьева А.Г. Определение форм нахождения элементов в объектах окружающей среды методом атомно-абсорбционной спектроскопии при использовании способа постадийной экстракции // Матер. II межд. сиб. геоаналитического семинара INTERSIBGEOCHEM, Иркутск, 2001. – Иркутск, 2001. – С. 107.

9. Санина Н.Б., Чернов А.Ю., Пройдакова О.А., Арсентьева А.Г. Распределение и баланс токсичных металлов в природно-техногенных системах топливно-энергетических комплексов Прибайкалья // Геоэкология. Инженерная геология. – 2002. – № 2. – С. 155-164.

10. Санина Н.Б., Пройдакова О.А. Химический состав почв Байкальского биосферного заповедника (к проблеме деградации пихтовых лесов) // Почвоведение. – 2005. – № 1. – С. 74-81.

11. Projdakova O.A., Sanina N.B. Metals in coniferous vegetation of PreBaikal National Park (Olkhon District of Lake Baikal) // China Journal of Geochemistry. Tokyo, Japan-Beijing, China. – 2006. – V. 25 (Suppl.). – P. 121.

12. Пройдакова О.А., Васильева И.Е. Совершенствование схем элементного анализа и форм нахождения элементов при геохимических исследованиях // Матер. всерос. научн. конф. "Проблемы геохимии эндогенных процессов и окружающей среды, Т. 3 – Иркутск, 24-30 сентября 2007. – Иркутск, 2007. – С. 237-240.

13. Санина Н.Б., Белозерова О.А., Пройдакова О.А., Яраева М.Я. Особенности химического и фазового состава почв природных и техногенных геосистем Байкальского региона // Сергиевские чтения. Выпуск 10. "Международный год планеты Земля: задачи геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии" Москва, ГЕОС, 2008. – С. 252-256.

14. Пройдакова О.А., Васильева И.Е. Способ совершенствования схем пробоподготовки и атомно-абсорбционного анализа геохимических проб // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 75, № 4. – С.6-15.