

На правах рукописи



Аношкина Юлия Валерьевна

**АНАЛИЗ УГЛЕРОДИСТЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ
ПОРОД МЕТОДАМИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ
С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ
И АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ**

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск
2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Отмахов Владимир Ильич

Официальные оппоненты: **Слепченко Галина Борисовна**
доктор химических наук,
Национальный исследовательский
Томский политехнический университет,
кафедра физической и аналитической химии,
профессор

Николаева Ирина Викторовна
кандидат химических наук,
ФГБУН «Институт геологии и минералогии
имени В.С. Соболева СО РАН» (г. Новосибирск),
лаборатория изотопно-геохимических методов,
старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Байкальский институт
природопользования СО РАН» (г. Улан-Удэ)

Защита диссертации состоится «14» ноября 2012 г. в 14.30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО НИ ТПУ по адресу: 634050, Томск, ул. Белинского, 55.

Автореферат разослан 12 октября 2012 г.

Ученый секретарь совета
кандидат химических наук,
доцент



Гиндуллина Т.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Изучение состава породы и закономерностей распределения элементов-примесей и породообразующих элементов являются неотъемлемой частью геолого-геохимических исследований. Основные породообразующие элементы – Fe, Si, Al, Ti, Mn, Mg, Ca, K, P, Na. Среди элементов-примесей выделяют 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, U. Для группового определения породообразующих элементов актуально использовать метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) в сочетании с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС). Предпочтение в анализе элементов-примесей в последнее время отдается методу масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Комплексный элементный анализ горных пород с применением обоих методов дает полную информацию об объекте исследования, что, в свою очередь, позволяет проводить полноценную интерпретацию геохимических данных.

Основной проблемой анализа геологических объектов методом ИСП-МС остается вскрытие образца и полное переведение определяемых элементов в раствор. В настоящее время существует много схем разложения геологических матриц, в том числе адаптированных для метода ИСП-МС. Тем не менее, некоторые геологические объекты требуют индивидуального подхода к переводению образца в раствор. К таким объектам относятся углеродистые породы, рассматриваемые как нефтематеринские. В их состав входят значительные количества тяжелых металлов (меди, никеля, кобальта, ванадия, молибдена, урана, золота, цинка, свинца, элементов платиновой группы, редкоземельных металлов и др.), образуя богатые комплексные руды, представляющие промышленный интерес. Сложность анализа такого рода образцов объясняется большим разнообразием и концентрационным разбросом матричных элементов и элементов-примесей. Кроме оксидно-силикатной матрицы данные породы могут содержать органические вещества разной степени углефикации, что приводит к трудностям кислотного разложения за счет инертности и возможных сорбционных свойств. Для проведения достоверного ИСП-МС анализа необходимо полное переведение пробы в раствор, поэтому нужно уделять особое внимание нахождению и оптимизации условий химической пробоподготовки и последующему инструментальному определению элементов-примесей. В связи с этим актуальным является совершенствование действующих и разработка новых подходов к комплексному анализу углеродистых геологических пород на содержание породообразующих элементов и элементов-примесей.

Цель работы. Выявить особенности подготовки проб углеродистых геологических пород и предложить общую концепцию их анализа методами ИСП-МС и АЭСА с МАЭС, разработать и аттестовать соответствующие методики анализа.

Для достижения поставленной цели требовалось решить **следующие задачи:**

- определить природу нерастворимых осадков, часто возникающих при анализе углеродистых геологических объектов;
- выявить природу углеродсодержащего вещества в исследуемых геологических породах разного состава и оценить его сорбционные свойства по отношению к определяемым элементам;

- выбрать оптимальный способ разложения углеродистых горных пород, с учетом свойств определяемых элементов и особенностей метода ИСП-МС;
- изучить влияние предварительной термообработки углеродистых горных пород в процессе подготовки пробы и найти условия возможности понижения температуры процесса;
- исследовать возможность устранения матричного влияния при определении примесей методом ИСП-МС путем ионообменного разделения;
- разработать и аттестовать методики анализа основных компонентов методом АЭСА с МАЭС и элементов-примесей методом ИСП-МС в углеродистых геологических породах.

Научная новизна выполненной работы состоит в следующем.

1. Получены новые данные по динамике кислотного разложения и о природе нерастворимых осадков, часто образующихся в процессе подготовки проб углеродистых пород при анализе геологических объектов, что позволило создать новый алгоритм полного вскрытия проб.

2. Выявлено влияние предварительной термической обработки углеродистых пород на последующее кислотное разложение при подготовке проб к анализу; на основании этого подобраны оптимальные параметры проведения обжига, в том числе понижения температуры и времени процесса за счет использования окисляющих добавок.

3. Показано, что матричное влияние таких порообразующих элементов углеродистых объектов, как железо и алюминий, при необходимости, возможно минимизировать, соответственно, ионообменным отделением в виде тиронатных комплексов и гидроксокомплексов.

4. На основе теоретических прогнозов и термодинамического моделирования (программный комплекс HSC Chemistry) обоснована необходимость выведения специальных уравнений математической коррекции для учета спектральных помех.

5. Предложена методологическая структурно-модельная схема оптимизации условий проведения АЭС с МАЭС в виде программного комплекса для создания методик.

6. Разработаны и аттестованы новые методики анализа основных компонентов методом АЭСА с МАЭС и элементов-примесей методом ИСП-МС в углеродистых геологических породах.

Практическая значимость работы. Разработанные методики ИСП-МС и АЭС с МАЭС определения элементов используются в аккредитованных центрах коллективного пользования (ЦКП): «Аналитический центр геохимии природных систем» и «Химико-аналитический центр» Национального исследовательского Томского государственного университета для массового анализа углеродсодержащих геологических образцов. В течение последних трех лет выполнено около 500 анализов порообразующих элементов и несколько тысяч анализов элементов-примесей. Полученные результаты способствуют получению новых сведений о составе и генезисе геологических объектов. Апробированные в ЦКП АЦГПС и ХАЦ методики могут быть использованы в других аналитических центрах сходного профиля. На методику ИСП-МС получено свидетельство о метрологической аттестации № 88-16374-186-01.00076-2012. Получены новые дополнительные данные

для стандартных образцов состава естественных горных пород, позволяющие широко использовать их в качестве образцов сравнения в аналитических исследованиях.

Работа выполнялась при поддержке ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010)» и федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013».

Защищаемые положения:

1. Обоснование выбора оптимального алгоритма подготовки проб для проведения анализа углеродистых геологических пород методом ИСП-МС.

2. Общая концепция анализа углеродистых геологических пород методами ИСП-МС и АЭСА с МАЭС в сопровождении с программным комплексом для автоматизации рабочего места химика спектроскописта

3. Методика анализа порообразующих элементов в углеродистых геологических породах методом АЭСА с МАЭС.

4. Методика анализа элементов-примесей в углеродистых геологических породах методом ИСП-МС низкого разрешения.

Личный вклад автора. Анализ литературных данных, планирование и проведение экспериментальной части работы, включая разработку условий химической пробоподготовки для ИСП-МС анализа, проведение ИСП-МС измерений и интерпретацию данных, выполнены лично автором. Обсуждение полученных результатов и подготовка материалов для публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 15 научных работах, в том числе в 4 статьях, из них 3 статьи – в журналах, рекомендованных ВАК, 1 статья – в других периодических изданиях 6 в материалах всероссийских, 5 – международных конференциях и симпозиумах.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы представлены на международных, всероссийских, форумах, симпозиумах и конференциях: XIV международный научный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2010), материалы Всероссийская петрографическая конференция «Петрология магматических и метаморфических комплексов» (Томск, 2012), третья научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «Комплексное изучение и оценка месторождений твердых полезных ископаемых» (Москва, 2011): I Международная Российско-Казахстанская конференция «Химия и химическая технология» (Томск, 2011), конференция молодых ученых «Современные проблемы геохимии» (Иркутск, 2011), VII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу (Новосибирск, 2011), Goldschmidt conference (Prague, 2011), международный симпозиум «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» (Новосибирск, 2011), международный симпозиум «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» (Новосибирск, 2012), Всероссийская конференция с международным участием по аналитической спектроскопии (Краснодар, 2012), IX научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Красноярск, 2012).

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, списка цитируемой литературы, включающего 135 источников. Работа изложена на 165 страницах машинописного текста, содержит 46 рисунков, 36 таблиц.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность научному руководителю д.т.н., профессору В.И. Отмахову за постоянную поддержку, советы, редакцию и конструктивную критику при выполнении работы. Автор благодарит н.с. ГЕОХИ РАН Д.З. Журавлева за консультации и всестороннее содействие, к.г.-м.н., директора ЦКП АЦГПС П.А. Тишина за поддержку и ценные советы при выполнении работы. Выражает признательность м.н.с. Е.М. Асочаковой за оказанную помощь в обсуждении и оформлении диссертации. Автор благодарит к.г.-м.н. О.В. Бухарову, к.х.н. Л.Н. Скворцову, к.х.н. Е.В. Петрову, к.х.н. С.В. Палесского, А.С. Подпругина, а так же сотрудников ЦКП АЦГПС ТГУ за помощь и участие в работе.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. Изучены и обобщены литературные данные по аналитическому контролю элементов-примесей в геологических образцах. Выделены основные особенности и трудности анализа углеродистых горных пород. Проведен обзор и сравнение аналитических возможностей современных методов анализа элементов-примесей и породообразующих элементов. Показано, что методы ИСП-МС и АЭС с МАЭС являются перспективными для комплексного анализа углеродистых горных пород. Рассмотрены достоинства и недостатки разных методов проведения химической пробоподготовки для ИСП-МС. Показано что стадия химической пробоподготовки углеродистых горных пород является наиболее значимой. На основании проведенного литературного обзора выбраны объекты и направления исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Аппаратура, реактивы, стандарты. Исследования проводили на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500 cx (Agilent Technologies, США), атомно-эмиссионном спектральном комплексе «Гранд» с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС), (ВМК «Оптоэлектроника» Россия). Для вспомогательных исследований использовали ИК-Фурье спектрометр «Nicolet 6700» (США), синхронный термический анализатор STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия), растровый электронный микроскоп TESCAN Vega LMU, оснащенный энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments INCA Energy 350, печь муфельную LOIP LF-7/11-G1 (Россия), систему микроволнового разложения Milestone Start D (Италия), систему очитки кислот Milestone SubPUR (Италия).

В работе использовались многоэлементные и одноэлементные растворы производства Agilent Technologies (США), стандартные образцы состава сланца черного (СЛг-1, СЧС-1), метаморфического сланца (ССЛ-1) Института геохимии им. А.П. Виноградова (г. Иркутск), международные стандартные образцы состава сланца SCo-1 (США), зеленого сланца SGR-1b (США), угля CLB-1 (США), азотная кислота (о.с.ч.), соляная кислота (о.с.ч.), фтороводородная кислота (о.с.ч.), хлорная кислота (х.ч.), нитрат лития (pure, Claisse, Канада), нитрат свинца (х.ч), нитрат натрия (х.ч).

Разработка методики для определения породообразующих элементов методом АЭС с МАЭС. Для оптимизации условий спектрального определения основных и примесных элементов разработана структурно-модельная схема, которая предполагает цикл мероприятий, направленных на создание высокоэффективных методик атомно-эмиссионного спектрального анализа различных объектов (рис. 1). В основу разработки

положены статические и динамические подходы к поиску решений по оптимизации проведения спектрального анализа. Данная структурно-модельная схема реализована в виде программного комплекса, который предусматривает создание и введение необходимой базы данных о составе, структуре и свойствах исследуемых объектов, для которых будут создаваться методики. Особое внимание в нем уделяется геологическим объектам, которые, будучи многокомпонентными системами, являются наиболее сложными. Программный комплекс предусматривает проведение предварительных теоретических исследований с помощью оценки возможности протекания тех или иных высокотемпературных реакций в зоне разряда, оказывающих существенное влияние на формирование аналитического сигнала. Для расчетов параметров плазмы создан специальный раздел хеометрики, позволяющий на основе закономерностей и классических представлений о природе эмиссионного спектра, по преобразованным формулам, проводить оценку возможности стабилизации электрических разрядов в источниках возбуждения.

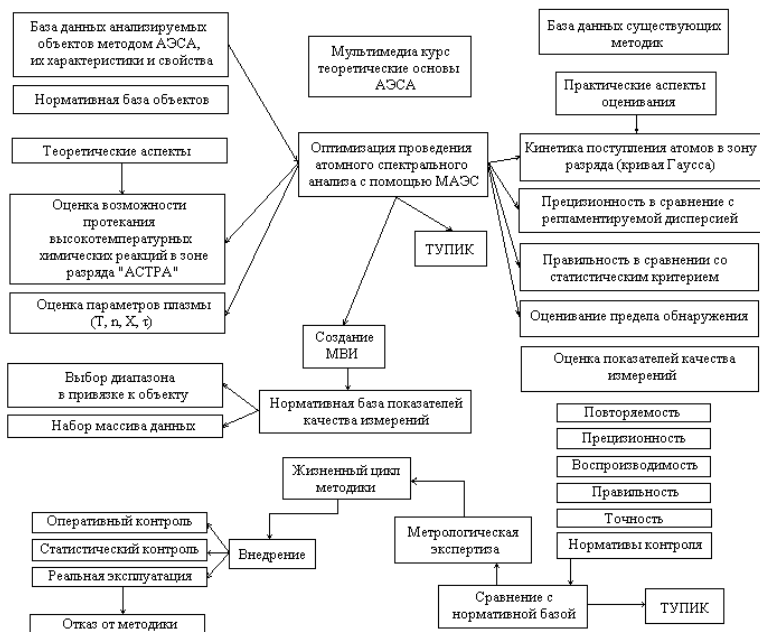


Рис. 1. Структурно-модельная схема создания методик спектрального анализа для объектов со сложной матрицей

Программный комплекс предусматривает тупиковые пути, выход из которых осуществляется с помощью динамического режима поиска решений. Из программного блока оптимизации проведения спектрального анализа осуществляется переход в блок метрологической аттестации методик, в соответствии с рекомендованными алгоритмами (РМГ 61-2003, ГОСТ Р ИСО 5725-2002, РМГ 76-2004). На завершающем этапе программный комплекс оснащен блоком, с помощью

которого осуществляется оценка жизнеспособности методики в условиях ее функционирования. Предлагаемый программный комплекс дополняет и хорошо согласуется с выведенными, в настоящее время, на рынок аналитических услуг компьютерными программами.

Оценка физико-химических процессов в плазме дугового разряда с целью оптимизации условий проведения анализа. Для подбора оптимальной буферной смеси, с целью перевода пробы в удобную для анализа форму, важно оценить ее влияние на физические параметры плазмы для атомов присутствующих в зоне разряда. Для этого использована специально созданная программа «Плазма», входящая в состав программного комплекса, позволяющая моделировать физические параметры электрических разрядов. С помощью программы рассчитывали температуру плазмы, концентрацию электронов, степень ионизации и относительное время пребывания атомов в зоне разряда для различных составов буферных смесей (табл. 1). Наиболее приемлемым и удобным для проведения анализа геологических объектов является буферная смесь состава: графитовый порошок-5 мас.% NaCl, (по металлу). Уменьшение температуры при введении данного носителя происходит, за счет увеличения электронной концентрации, что приводит к занижению величины аналитических сигналов для элементов с высокими потенциалами ионизации, в особенности для кремния, который является основой геологических пород. Снижение величины аналитического сигнала является благоприятным факторов при анализе породообразующих компонентов т.к. большинство рекомендованных для анализа линий являются пересыщенными. Выбранный носитель обеспечивает стабильность горения дугового разряда, что благоприятно влияет на метрологические характеристики спектрального анализа. Отработан оптимальный способ введения носителя в виде спиртового раствора непосредственно в кратер графитового электрода для пробы и стандартных образцов одновременно за 30 минут до анализа.

Таблица 1

Зависимость физических параметров плазмы дугового разряда от состава буферной смеси

Состав буферной смеси	NaCl+ГП	ГП*	CuCl ₂ +ГП	C ₂ F ₄ +ГП	CuO+ГП	CuF ₂ +ГП
Температура, К ($\Delta T = \pm 200K$)	5 200	7100	6980	6990	6900	6970
Электронная концентрация, $n_e \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ($\Delta n_e = \pm 20 \text{ отн.}\%$)	3,5	1,6	2,0	2,5	1,2	2,5
Степень ионизации, %						
Al	25,7	37,8	37,8	35,6	41,2	38,6
Si	1,0	1,6	1,6	1,5	1,8	1,7
$\tau_{\text{сн}} / \tau_{\text{бн}}$ в отн. ед						
Al	1,8	2,1	1,8	1,0	0,9	0,9
Si	1,7	1,4	1,7	1,0	0,8	0,8

* ГП – графитовый порошок.

Оптимизация проведения спектрального анализа геологических пород. Предварительную оценку показателей качества измерений проводили с использованием стандартных образцов состава графитового коллектора микропримесей СОГ-21, СОГ-28 и СОГ-37 по специально написанной программе входящей в программный комплекс. В табл. 2 приведены результаты предварительной метрологической аттестации для породообразующих элементов черных сланцев. Можно сделать вывод, что при регистрации спектров в двух исследуемых режимах, выбранных на основе оценки

метрологических характеристик, общая погрешность анализа лежит в интервале 5–15% отн. В области концентраций $1,0 \cdot 10^{-3}\%$ мас. погрешность определения практически всех элементов минимальна. По-видимому, это оптимальная концентрация, при которой минимизировано взаимное влияние элементов. Однако для некоторых из них хорошие метрологические характеристики сохраняются и на уровне концентраций $1,0 \cdot 10^{-2}\%$ мас., что связано с устойчивостью атомов к взаимному влиянию, обусловленной их природой и положением в периодической таблице. Более низкие концентрации порядка $1,0 \cdot 10^{-4}\%$ мас. могут быть отягощены погрешностями холостого опыта.

Таблица 2

Зависимость погрешности определения ($\pm\delta$, %отн.) от концентрации элементов при различных режимах съемки спектров

Элемент	Постоянный ток 20 А, экспозиция 15 с			Первая ступень: переменный ток 15 А, частота 50 Гц, экспозиция 5 с; вторая ступень: постоянный ток 20 А, экспозиция 10 с		
	Концентрация, % масс.			Концентрация, % масс.		
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Al	13	7	11	17	7	17
Ti	10	15	17	15	12	13
Ca	10	13	15	7	5	20
Mg	12	7	11	10	5	10
Mn	15	8	17	19	8	17
Fe	11	11	12	10	4	14
Si	15	10	13	15	4	9

Таким образом, **создана метрологическая модель** (матрица) методики спектрального анализа с максимально эффективно оцененными показателями качества измерений, которая положена в основу создания и дальнейшей аттестации методики определения матричных элементов в геологических объектах с предварительным переводом их на графитовую основу. Предлагаемая методика устанавливает порядок определения массовой доли алюминия, титана, кальция, магния, марганца, железа и кремния методом АЭС с предварительным разбавлением пробы.

Пробоподготовка заключается в разбавлении пробы 1:100 либо 1:1000 графитовым порошком с введением 5 мас.% NaCl, в виде раствора, который вводится в кратер графитовых электродов за 30 минут до анализа. В состав ГСО вводится NaCl, таким же образом и в том же количестве, что и в пробу. Режим съемки: постоянный ток 20 А, экспозиция 15 с. Установление элементного состава разнообразных сложных по составу геологических проб проводят с использованием атомно-эмиссионного комплекса «Гранд», в состав которого входят: спектроаналитический генератор «Везувий-3», полихроматор «Роуланд» и многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС.

Методы оценки показателей правильности, точности и внутрилабораторной прецизионности проводили по РМГ 61-2003 и ГОСТ Р ИСО 5725-2002 по специально написанной программе входящей в программный комплекс. В условиях внутрилабораторной прецизионности для каждого образцов оценивания (ОО) было получено не менее 20 параллельных значений. По выбранному из РМГ 61-2003 алгоритму метрологической аттестации рассчитывались показатели качества измерений, результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Диапазон измерений, значения пределов повторяемости, воспроизводимости и точности при доверительной вероятности $P = 0,95$

Определяемый элемент в виде оксида	Диапазон измерения массовой доли X, % мас.	Предел повторяемости г, отн.%	Предел воспроизводимости R, отн.%	Границы относительной погрешности $\pm \delta$ (K), % отн.
Al ₂ O ₃	От 5 до 20 вкл.	18	25	18
TiO ₂	От 0,5 до 5 вкл.	15	18	15
CaO	От 0,5 до 5 вкл.	21	29	21
MgO	От 0,5 до 5 вкл.	14	20	14
MnO	От 0,1 до 1 вкл.	15	21	15
Fe ₂ O ₃	От 1 до 10 вкл.	16	22	16
SiO ₂	От 10 до 60 вкл.	20	28	20

Таблица 4

Результаты АЭСА с МАЭС ГСО 8549-2004 стандартного образца состава сланца черного (СЧС-1)

Наименование компонента	Аттестованное содержание, %мас.	Результат анализа, %мас.	Допустимая погрешность, δ , % отн.	Заключение
Al ₂ O ₃	16,80	20	18	Удовл.
TiO ₂	0,91	0,80	15	Удовл.
CaO	1,14	1,2	21	Удовл.
MgO	2,67	2,4	14	Удовл.
MnO	0,15	0,13	15	Удовл.
Fe ₂ O ₃	5,57	4,8	16	Удовл.
SiO ₂	61,21	65	20	Удовл.

Для оценки правильности разработанной методики методом АЭСА с МАЭС проведен анализ ГСО 8549-2004 стандартного образца состава сланца черного (СЧС-1), результаты представлены в табл. 4. Из табл. 4 видно, что полученные результаты с учетом погрешности определения согласуются с аттестованным значением стандарта.

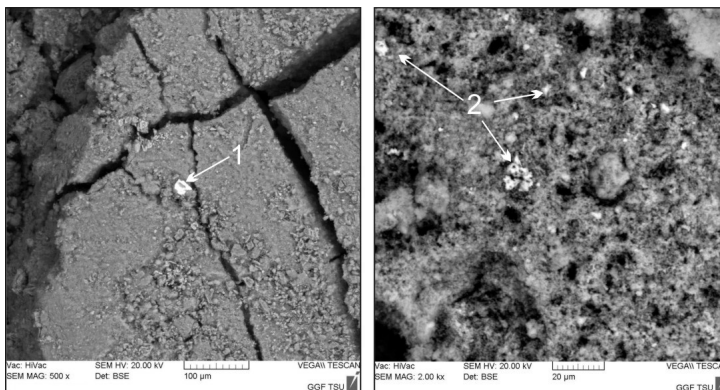
Поиск эффективных путей вскрытия углеродистых горных пород с последующим ИСП-МС анализом. Помимо геохимической ценности данных АЭС с МАЭС содержание породообразующих элементов позволяет оценить дальнейшее матричное влияние на определение элементов-примесей методом ИСП-МС. Кроме того, данная методика использована для установления химического состава нерастворенных форм пробы на различных стадиях пробоподготовки.

Традиционно для переведения горных пород в раствор применяют кислотное разложение и сплавление образцов. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки. Преимуществами кислотного способа переведения пробы в раствор является снижения матричного эффекта путем удаления кремния в виде фторида, низкие значения контрольного опыта, низкий предел обнаружения. К недостаткам данного способа можно отнести вероятность неполного вскрытия акцессорных минералов, которые, как правило, являются концентраторами РЗЭ и продолжительность анализа. Проанализировав химический и минеральный состав осадочно-метаморфических пород черносланцевого типа, на примере стандартных образцов состава сланца черного (СЛг-1, СЧС-1) был сделан вывод о потенциальной возможности переведения такого рода образцов в раствор путем кислотного способа разложения.

Выбор оптимального способа кислотного разложения. В качестве опорной схемы химической пробоподготовки был выбран метод разложения горных пород, наиболее часто встречающийся в литературе. Образец массой 0,1 г обрабатывался смесью $\text{HF}:\text{HNO}_3$ (3:1) и подвергался микроволновому воздействию в закрытой системе при температуре 200°C. После этого образец выпаривался досуха, обрабатывался концентрированной HCl . Полученный хлоридный раствор снова упаривался, а осадок переводился в нитратную среду путем растворения в концентрированной азотной кислоте. Анализ полученных данных показал, что полного перевода в раствор исследуемых образцов не происходит. При этом значительные занижения результатов наблюдаются для тяжелых РЗЭ, Y и Zr. Для оптимизации пробоподготовки необходимо изучить состав образующегося осадка на всех стадиях пробоподготовки, его сорбционные способности по отношению к определяемым элементам и способы его устранения.

Для решения поставленной проблемы нами был проведен ряд экспериментов по **выявлению невоскрываемой фракции на каждой стадии пробоподготовки** СО СЛг-1, СЧС-1. После каждой стадии разложения были отобраны образующиеся осадки и изучены в сканирующем режиме на растровом электронном микроскопе TESCAN Vega LMU, оснащенный энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments INCA Energy 350. Надосадочная жидкость была проанализирована методом ИСП-МС. В ходе проведения эксперимента было выявлено, что на первой стадии происходит разложение матрицы с образованием нерастворимых фторидов алюминия, калия, железа. Состав осадка можно представить в виде комплексного фторидно-окисного соединения: $0,01\text{K}_2\text{O}\cdot 0,08(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}\cdot 0,08\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1,01\text{F}$ с незначительными примесями Y, Zr, Ta. При этом в твердой фазе сложных фторидных агрегатов наблюдаются участки, обогащенные высокозарядными, главным образом, редкоземельными элементами, что объясняется образованием нерастворимых фторидов РЗЭ. На последующих стадиях разложения 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 $0,01\text{Na}_2\text{O}\cdot 0,05(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}\cdot 0,05\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,09\text{SiO}_2\cdot 0,13\text{K}_2\text{O}\cdot 1,17\text{F}$, соответственно. На данной стадии разложения фториды РЗЭ частично переходят в раствор, однако в матрице фторида алюминия можно наблюдать комковатые обособления с высокой концентрацией La, Ce, Nd, Y (рис. 2). Из табл. 5, на примере СЛг-1, видно, что первая стадия вскрытия пробы приводит лишь к частичному удалению кремния и значительному обогащению нерастворимого королька алюминием. Химический состав осадка незначительно меняется с введением последующих стадий пробоподготовки.

Для оценки возможности проявления сорбционного характера взаимодействия РЗЭ с образующимся осадком нами был поставлен эксперимент по изучению сорбционных свойств чистого графитизированного вещества, выделенного из породы и на поверхности осадка, образующегося в процессе пробоподготовки. Для этого готовили серию растворов европия в водной среде со следами азотной кислоты и слабокислой (3% HNO_3) средах с концентрациями 0,5; 1; 10; 50 мг/л. Полученными растворами заливали 50 мг выделенного углеродистого вещества и образующегося осадка. Аликвоты отбирали в течение 10 суток. Анализ данных показал, что образующийся осадок может обладать сорбционной способностью по отношению к РЗЭ в среде 1–2% азотной кислоты.



1 – 0,11 (La, Ce, Nd)₂O₃·0,16Al₂O₃·1,90F
 2 – 0,02NA₂O·0,09MgO·0,07Ce(La, Nd)₂O₃·0,07Y₂O₃·0,11Al₂O₃·1,98F

Рис. 2. Комковатые обособления соединений РЗЭ в матрице осадка ×500

Таблица 5

Химический состав осадка на различных стадиях вскрытия пробы СЛг-1

Элемент	Проба СЛг-1 до разложения	HF+HNO ₃ (открытая система)	HF+HNO ₃ → MW-разложение	HF+HNO ₃ → MW-разложение→ обработка HCl→обработка HNO ₃
Al	4,1	23±2	34±3	34±4
Ca	0,76	4,6±0,5	4,3±0,4	5,0±0,5
Fe	2,61	4,4±0,4	6,5±0,7	9,5±1,0
Mg	1,84	5,7±0,6	5,6±0,6	5,2±0,5
Mn	0,09	0,40±0,04	0,30±0,03	0,40±0,04
Si	26,9	11,5±1,0	9,1±1,0	8,3±1,0
Ti	0,53	0,7±0,1	0,50±0,05	1,1±0,1

Образцы были подвержены пиролизу в Томск НИПИ Нефть на приборе Rock-Eval 6 Turbo. Результаты анализа показали, что анализируемые объекты сильно метаморфизованы, не содержат пиролизуемых органических компонентов, углерод в них представлен коксо- и графитоподобным веществом.

В качестве способа устранения углистой составляющей была предложена **предварительная термическая обработка**. С целью выбора температуры, при которой достигается максимальный выжиг углистого вещества, образец был подвержен синхронному термическому анализу (СТА). Для разделения термических эффектов минеральной матрицы и углеродистого вещества использовали двукратное нагревание образца. На первом этапе проба нагревалась до 1100°C со скоростью 40°C в минуту в воздушной среде с плотно прилегающими крышками, тем самым избавлялись от термических эффектов, характерных для минералов анализируемого образца. При втором нагревании эта же проба нагревалась в открытых тиглях по следующей температурной программе: до 700°C с скоростью 40°C / мин, до 1000°C с скоростью 5°C / мин (рис. 3). На кривой ДСК регистрируются пологий экзотермический эффект. Температура начала экзотермического эффекта 803 °C. 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.

Температурные параметры, полученные методом СТА, позволили выделить диапазон максимального выжига углистой составляющей пробы. На основании экспериментальных данных были выявлены оптимальные условия проведения **предварительного обжига** углеродистых пород – 850°C в течении 8 часов.

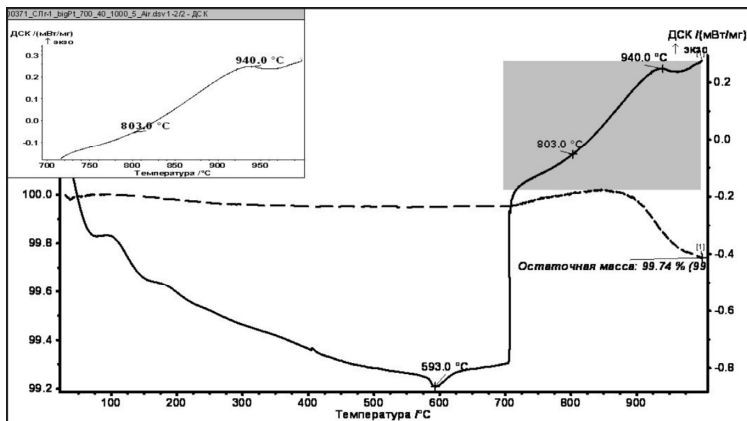


Рис. 3. Термограмма пробы СЛг-1, второй нагрев в открытых тиглях

Исходя из проведенных исследований, была **оптимизирована схема химической пробоподготовки углеродистых горных пород**. Стадия термической обработки была включена в схему пробоподготовки углеродистых горных пород. Кислотное разложение было модернизировано путем включения в алгоритм пробоподготовки дополнительных стадий, а также максимальным увеличением температуры микроволнового разложения. Образец выдерживали 4 часа в открытой системе с постепенным добавлением 10 мл HF при температуре $\approx 70^\circ\text{C}$ для максимальной отгонки кремния в виде фторида, что позволило избежать образования в дальнейшем сложных фтористых алюмосиликатов. После этого в реакционную смесь добавляли 1 мл концентрированной HNO_3 и проводили разложение в микроволновой системе при мощности печи 1000 W с постепенным поднятием температуры до 220°C . После остывания образцы количественно переносили в тefлоновые бюксы на 50 мл, выпаривали «до капли». Остаток обрабатывали 1 мл HClO_4 и оставляли на ночь. После этого пробу выпаривали до сухого остатка. Остаток пробы двукратно выпаривали в 6,2 M HCl при температуре 90°C . Хлориды переводили в нитраты путем двукратного добавления концентрированной HNO_3 . В конечном итоге сухой остаток растворяли в 15% растворе HNO_3 .

Исследование возможности интенсификации предварительного обжига проб путем добавления окисляющих добавок. Полученная схема проведения химического разложения углеродистых горных пород эффективна, но достаточно продолжительна во времени. Эффективность сухого озоления повышается при введении в пробу веществ, ускоряющих окисление и в ряде случаев предотвращающих улетучивание некоторых компонентов золы и препятствующих

взаимодействию компонентов золы с материалом тигля. Для интенсификации предложенной схемы химической пробоподготовки было изучено влияние окисляющих добавок на стадию предварительного обжига. В качестве интенсификаторов использовали нитраты свинца, натрия и лития. Процессы окисления происходят по следующим схемам:

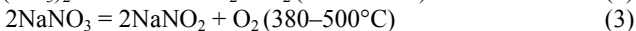
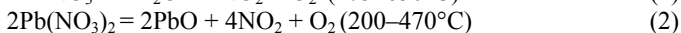
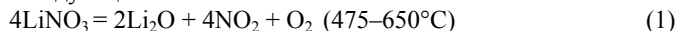


Таблица 6

Сравнение результатов анализа СО СЛГ-1 с применением нитрата лития на стадии обжига при температуре 500°C (навеска пробы 0,25 г) и без него, г/т

Элемент	Аттестованное значение	СЛГ-1 (850°C, 8 часов)	СЛГ-1 +0,125г LiNO ₃ (500°C; 2 часа)
Be	2,4*	2,2±0,7	2,2±0,7
Sc	20±3	20±4	20±4
V	122±15	125±25	119±25
Cr	116±8	120±26	120±26
Co	20±3	21±5	22±5
Ni	50±7	55±11	52±11
Cu	39±7	44±9	40±9
Zn	97±13	96±21	97±21
Ga	18±3	20±4	18±4
Rb	112±11	114±19	111±19
Sr	142±15	141±25	142±25
Y	26±4	18±5	24±5
Zr	176±16	172±20	175±20
Nb	12±2	12±3	12±3
Cs	4,0±0,7	4,2±1,3	4,2±1,3
Ba	376±46	374±51	378±51
La	28±5	29±6	28±6
Ce	53±8	55±12	54±12
Pr	6,20±0,12	7±2	6±2
Nd	25±4	26±6	27±6
Sm	5,4±0,8	5±2	5±2
Eu	1,2±0,2	1,2±0,4	1,2±0,4
Gd	4,5±0,8	4,5±1,5	4,7±1,5
Tb	0,74*	0,6±0,2	0,7±0,2
Dy	4,4*	3,4±1,4	4,5±1,4
Ho	0,92*	0,7±0,3	0,9±0,3
Er	2,4*	1,9±0,8	2,4±0,8
Tm	0,33*	0,30±0,11	0,34±0,11
Yb	2,7±0,4	2,1±0,8	2,6±0,8
Lu	0,40±0,07	0,33±0,11	0,39±0,11
Hf	4,7±0,7	4,6±1,5	4,9±1,5
Ta	0,7*	0,7±0,2	0,8±0,2
W	3,3*	3,06±1,04	3,25±1,04
Pb	14,9±2,8	16±3	16±3
Th	7,1±1,1	7,5±2,1	7,5±2,1
U	1,65±0,23	1,7±0,6	1,7±0,6

* Ориентировочное значение.

Для проведения достоверного ИСП-МС при выборе интенсификатора пробоподготовки стоит учитывать возможное матричное влияние добавляемых компонентов. Анализ модельных растворов с вариацией матричных компонентов по составу и концентрации показал значительное падение аналитического сигнала с увеличением концентрации матричного компонента и его атомной массы, что объясняется возрастанием плотности объемного заряда и увеличением рассеяния ионов. Поскольку литий, имея минимальную массу среди используемых окислителей, оказывает тем самым минимальное влияние на изменение кривой чувствительности, то в качестве окисляющей добавки был выбран нитрат лития.

В качестве оптимального соотношения времени и концентрации применяемой окислительной добавки были выбраны следующие параметры: 500°C, 2 часа, соотношение массы пробы к массе добавки 2:1. Результаты, проведенных экспериментов показали, что добавление окисляющей добавки в виде нитрата лития не только ускоряет стадию предварительного обжига в 4 раза, а так же позволяет снизить температуру обжига, что предотвращает потерю легколетучих компонентов, но и благоприятствует максимальному извлечению тяжелых РЗЭ. Увеличение извлечения некоторых элементов (тяжелых РЗЭ, иттрия) до 25% объясняется более эффективным процессом окисления с применением нитрата лития (за счет равномерного распределения окисляющей добавки в объеме пробы).

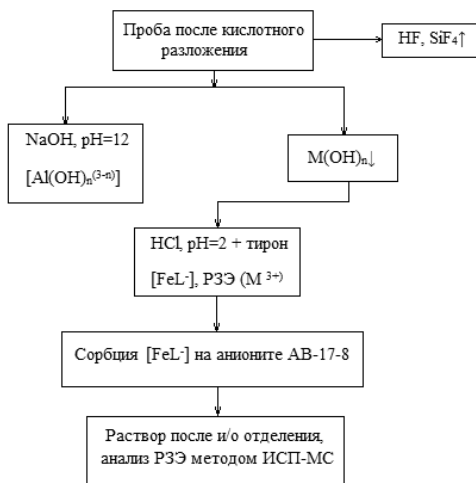
В результате проведенных исследований сделан вывод об эффективности применения нитрата лития в качестве интенсификатора предварительного обжига. В табл. 6 приведены данные определения 36 элементов-примесей по разработанной методике с двумя вариациями предварительного обжига.

Отделение ионов Fe(III) и Al(III) от РЗЭ на колонке с анионитом АВ-17-8. Матричный эффект в методе ИСП-МС оказывает довольно значимое влияние на проведение анализа.

Повышение концентрации матричных компонентов может значительно влиять на ИСП-МС определение элементов-примесей. Одними из основных породообразующих элементов сланцевых пород являются кремний, железо, алюминий. Влиянием кремния в процессе ИСП-МС анализа можно пренебречь, поскольку в процессе пробоподготовки горная порода обрабатывается фтороводородной кислотой. В результате такой обработки кремний отгоняется в виде тетрафторида. В случае анализа образцов с предельно низкими содержаниями РЗЭ, минимизировать влияние железа и алюминия можно используя ионно-обменную хроматографию.

Соединения Fe(III) и РЗЭ характеризуются близкими химическими свойствами, поэтому для удаления из раствора Fe(III) использовали метод селективного ионообменного поглощения с применением комплексообразующего реагента (L) – тирона (тайрон, моногидрат динатриевой соли 4,5-дигидроксibenзол-1,3-дисульфокислоты), изменяющего состояние разделяемых ионов в растворе. В качестве сорбентов были использованы: сильноосновный анионообменник АВ-17-8, Cl-форма и Al_2O_3 , модифицированный тайроном. В выбранных условиях было проведено отделение Fe(III) от РЗЭ из модельных растворов. Сорбция редкоземельных элементов в данных условиях незначительна, она постоянна и составляет не более 16 %. Это дает возможность введения поправочных коэффициентов, учитывающих частичную сорбцию РЗЭ. Таким образом, показана возможность селективного отделения Fe(III) от микроколичеств РЗЭ, при этом концентрация Fe(III) снижена на порядок. Поскольку не наблюдается снижения содержания алюминия в виде тиронатных комплексов с

применением анионообменника АВ-17-8, было принято решение отделять Al(III) в щелочной среде в виде гидроксокомплексов (рис. 4).



1. Удаление кремния отгонкой в виде тетрафторида.
2. Удаление алюминия в виде гидроксокомплексов.
3. Растворение гидроксидов железа и PЗЭ в кислоте с добавлением тирона для перевода Fe(III) в анионную форму.
4. Отделение тиронатных комплексов Fe(III) на колонке с анионитом.
5. Определение в растворе PЗЭ методом ИСП-МС

Рис. 4. Схема удаления матричных элементов

Тестирование отделения ионов Fe(III) и Al(III) от PЗЭ на стандартном образце. Предложенная схема отделения железа и алюминия была протестирована при анализе стандартного образца СЛг-1. Из таблицы 7 видно, что достигается снижение содержания Fe(III) на один, а Al(III) на два порядка. Поправочные коэффициенты, рассчитанные по результатам сорбции для ионов Pr(III), Sm(III), Eu(III) и Yb(III) практически совпадают с найденными при исследовании модельных растворов (K^* в скобках). С учётом этих коэффициентов была рассчитана концентрация PЗЭ в растворе ($c \cdot K^*$), которая соответствует аттестованным значениям в пределах погрешности эксперимента.

Таблица 7
Результаты тестирования методики на стандартном образце СЛг-1 ($P = 0,95$; $n = 3$)

Элемент	Аттест., моль/л	c , моль/л (после отделения Al(III) в виде $Al(OH)_4^-$)	c , моль/л (после и/о отделения Fe(III))	Поправочный коэфф. (K^*)	C , моль/л (с учетом K^*)
Al	$(1,06 \pm 0,01)10^{-2}$	$3,25 \times 10^{-4}$	$(2,51 \pm 0,14)10^{-4}$	—	
Fe	$(2,68 \pm 0,05)10^{-3}$	$1,70 \times 10^{-3}$	$(3,42 \pm 0,03)10^{-4}$	—	
Pr	$(2,72 \pm 0,45)10^{-7}$	$2,41 \times 10^{-7}$	$(2,21 \pm 0,26)10^{-7}$	1,12(1,15)	$(2,54 \pm 0,29)10^{-7}$
Sm	$(1,53 \pm 0,16)10^{-7}$	$1,33 \times 10^{-7}$	$(1,01 \pm 0,07)10^{-7}$	1,17(1,14)	$(1,34 \pm 0,09)10^{-7}$
Eu	$(3,95 \pm 0,66)10^{-8}$	$4,64 \times 10^{-8}$	$(3,31 \pm 0,12)10^{-8}$	1,19(1,16)	$(3,84 \pm 0,14)10^{-8}$

K^* – поправочные коэффициенты, учитывающие степень сорбции PЗЭ.

Определение элементов-примесей в углеродистых горных породах методом ИСП-МС. Анализ полученных растворов проводился на квадрупольном масс-спектрометре низкого разрешения Agilent 7500 cx (Agilent Technologies). Было

проанализировано влияние параметров работы прибора на чувствительность и эффективность плазмы.

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, Ti и Co. Оптимальные параметры работы прибора, совмещающие высокую чувствительность и эффективность плазмы: мощность ВЧ генератора 1500 Вт, отраженная мощность <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). Определяемые изотопы были подобраны в соответствие с природной распространенностью и минимальными спектральными наложениями: ^9Be , ^{45}Sc , ^{51}V , $^{52,53}\text{Cr}$, ^{59}Co , ^{60}Ni , $^{63,65}\text{Cu}$, $^{66,68}\text{Zn}$, $^{69,71}\text{Ga}$, ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{90}Zr , ^{93}Nb , ^{133}Cs , $^{135,137}\text{Ba}$, ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , $^{145,146}\text{Nd}$, $^{147,149}\text{Sm}$, $^{151,153}\text{Eu}$, $^{157,158}\text{Gd}$, $^{161,163}\text{Dy}$, ^{165}Ho , $^{166,167}\text{Er}$, ^{169}Tm , $^{171,172}\text{Yb}$, ^{175}Hf , ^{181}Ta , ^{184}W , ^{208}Pb , ^{232}Th , ^{238}U .

Для коррекции матричного влияния, погрешности пробоподготовки и дрейфа сигнала в процессе съемки использовали сочетание внешней градуировки с внутренним стандартом и внешним стандартом. В качестве внутреннего стандарта использовали индий (концентрация в конечном растворе 10 мкг/л). В качестве внешнего стандарта использовали стандартные образцы (BCR-2, BHVO-2). Для градуировки использовали многоэлементные и одноэлементные растворы производства Agilent Technologies (США).

Для вывода коэффициентов, учитывающих вероятность появления молекулярных ионов разного типа, была приготовлена и проанализирована серия моноэлементных растворов с концентрацией 50 мкг/л для 27 элементов в азотной и соляной кислотах. В приготовленных растворах определялись отношения аргидных, оксидных, хлоридных, нитридных и гидридных ионов к номинальной массе иона. На основании математических расчетов, учитывающих распространенность изотопов и коэффициентов, полученных из проведенного эксперимента, для каждого анализируемого изотопа было выведено индивидуальное уравнение математической коррекции возникающих наложений. Общий вид уравнений можно представить следующим образом:

$\text{Me}^n = \text{Me}^n_{\text{измеренное}} - a \cdot k_{\text{Ar}} \cdot \text{Me}^m - b \cdot k_o \cdot \text{Me}^l - c \cdot k_{\text{Cl}} \cdot \text{Me}^p - d \cdot k_{\text{N}} \cdot \text{Me}^s - e \cdot k_{\text{H}} \cdot \text{Me}^t$
где Me^m , Me^l , Me^p , Me^s , Me^t – изотопы налагающихся элементов, k_{Ar} , k_o , k_{Cl} , k_{N} , k_{H} – коэффициенты, учитывающие вклад аргидных, оксидных, хлоридных, нитридных и гидридных ионов соответственно, a , b , c , d , e – коэффициенты, учитывающие природную распространенность изотопов.

Таким образом, было выведено 32 уравнения для следующих изотопов: Sc^{45} , Rb^{85} , Sr^{88} , Y^{89} , Zr^{90} , Nb^{93} , Cs^{133} , Ba^{137} , La^{139} , Ce^{140} , Pr^{141} , Nd^{145} , $\text{Sm}^{147,149}$, Eu^{151} , $\text{Gd}^{158,160}$, Tb^{159} , $\text{Dy}^{161,163}$, Ho^{165} , $\text{Er}^{166,167}$, Tm^{169} , $\text{Yb}^{171,172}$, Lu^{175} , Hf^{178} , Ta^{181} , Pb^{208} , Th^{232} , U^{238} .

Общий вид некоторые из них представлен ниже:

$$\begin{aligned} \text{La}^{139} &= \text{La}^{139}_{\text{измеренный}} - a \cdot k_{\text{Ar}} \cdot \text{Ru}^{99} - b \cdot k_{\text{Ar}} \cdot \text{Rh}^{103} - c \cdot k_o \cdot \text{Te}^{125} - d \cdot k_o \cdot \text{Sb}^{121} - e \cdot k_o \cdot \text{Sn}^{118} - \\ &- f \cdot k_{\text{Cl}} \cdot \text{Pd}^{105} - g \cdot k_{\text{Cl}} \cdot \text{Ru}^{99} - k_{\text{N}} \cdot \text{Te}^{125}, \\ \text{Sm}^{149} &= \text{Sm}^{149}_{\text{измеренный}} - a \cdot k_{\text{Ar}} \cdot \text{Ag}^{107} - b \cdot k_{\text{Ar}} \cdot \text{Cd}^{111} - c \cdot k_o \cdot \text{Ba}^{135} - d \cdot k_o \cdot \text{Te}^{125} - e \cdot k_{\text{Cl}} \cdot \text{Cd}^{111} - \\ &- f \cdot k_{\text{Cl}} \cdot \text{Sn}^{118}, \\ \text{Sc}^{45} &= \text{Sc}^{45}_{\text{измеренный}} - a \cdot k_{\text{Ar}} \cdot \text{Li}^7 - b \cdot k_{\text{Ar}} \cdot \text{Be}^9 - c \cdot k_o \cdot \text{Si}^{28} - d \cdot k_o \cdot \text{Sb}^{121} - e \cdot k_o \cdot \text{Al}^{27} - k_{\text{Cl}} \cdot \text{B}^{10} - \\ &- f \cdot \text{CO}_2\text{H}. \end{aligned}$$

В зависимости от исследуемых объектов влиянием некоторых составляющих можно пренебречь. Исходя из уровня концентраций аналитов и элементов, способных оказывать спектральное влияние, выбирается индивидуальный набор коэффициентов. В анализируемых объектах вклад молекулярных ионов элементов платиновой группы, теллура, германия и некоторых других незначителен.

Наиболее часто используемое уравнение коррекции для европия, предусматривающее только коррекцию ионов бария (оксидных и гидроксидных):

$$\text{Eu}^{151} = 2.1458 \cdot \text{Eu}^{151}_{\text{измеренный}} - 1.1459 \cdot \text{Eu}^{153}_{\text{измеренный}}$$

Вероятность образования в плазме ионов разного типа, оказывающих спектральные помехи на определяемые изотопы, оценена методом термодинамического моделирования. Таким образом, на основании проведенных исследований разработана и метрологически аттестована методика анализа примесей методом ИСП-МС (табл. 8).

Методика определения элементного состава в пробах горных пород методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Настоящая методика предназначена для количественного определения 42 элементов (Li, Be, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Th, U) методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (далее ИСП-МС) при анализе горных пород различного состава. По разработанной методике были проанализированы российские стандартные образцы состава углеродистых горных пород СЛГ-1, СЧС-1, ССЛ-1 Института геохимии им. А.П. Виноградова (Иркутск), международные стандартные образцы состава SCo-1, SGR-1b, CLB-1(США), а также несколько тысяч рабочих проб.

Таблица 8

Диапазон измерений, показатели точности, правильности, прецизионности измерений и предел промежуточной прецизионности (г/т)

Диапазон измерений	Показатели прецизионности			Показатель правильности (границы систематической погрешности при P = 0,95), Δ _c	Показатель точности (границы погрешности при P = 0,95), Δ _{l(TO)}
	Стандартное отклонение повторяемости, σ _p	Стандартное отклонение промежуточной прецизионности, σ _{l(TO)}	Предел промежуточной прецизионности при P = 0,95, R _{l(TO)}		
От 0,001 до 0,1 вкл.	0,15 · X	0,18 · X	0,50 · X	0,15 · X	0,39 · X
Св. 0,1 до 10 вкл.	0,10 · X	0,15 · X	0,42 · X	0,10 · X	0,32 · X
Св. 10 до 500 вкл.	0,09 · X	0,10 · X	0,28 · X	0,08 · X	0,22 · X
Св. 500 до 50000 вкл.	0,06 · X	0,08 · X	0,22 · X	0,05 · X	0,17 · X

Примечание. X – результат измерений.

ВЫВОДЫ:

1. Установлен характер преобразования углеродистых геологических пород на разных стадиях химической пробоподготовки. На первой стадии осадок представляет из себя комплекс фторидно-окисного соединения: 0,01K₂O· 0,08(Mg, Fe)O· ·0,08Al₂O₃·1,01F с незначительными примесями Y, Zr, Ta; на последующих стадиях происходит образование хлопьевидных агрегатов фторида алюминия и изометричных

шестигранных индивидов фторида калия: $0,01\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,05(\text{Mg, Fe})\text{O} \cdot 0,05\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,09\text{SiO}_2 \cdot 0,13\text{K}_2\text{O} \cdot 1,17\text{F}$ и $0,03\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,1\text{MgO} \cdot 0,13\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,4\text{F}$. В твердой фазе сложных фторидных агрегатов наблюдаются участки, обогащенные редкоземельными элементами.

2. На примере европия в слабокислой среде азотной кислоты (1–2% HNO_3) установлено, что осадок, образующийся при неполном вскрытии углеродистых пород, обладает сорбционной способностью к редкоземельным компонентам.

3. Разработан новый алгоритм химической пробоподготовки углеродистых горных пород для последующего ИСП-МС анализа, включающий стадию предварительной термообработки при температуре 850°C в течение 8 часов или (предпочтительнее) 500°C с окислительной добавкой LiNO_3 в течение 2 часов и стадию устранения матричного влияния железа и алюминия.

4. Для решения проблемы спектральных наложений на основании математических расчетов, учитывающих распространенность изотопов и коэффициенты, полученные из проведенного эксперимента определения отношений аргидных, оксидных, хлоридных, нитридных и гидридных ионов к номинальной массе иона, для каждого анализируемого изотопа было выведено индивидуальное уравнение математической коррекции возникающих наложений. На основании оценки существенности влияния разного типа спектральных помех, выделены коэффициенты необходимые для анализа углеродистых горных пород.

5. При необходимости устранения матричного влияния и понижения предела обнаружения метода ИСП-МС предложена схема отделения Fe(III) в виде тиронатных комплексов на колонке с применением анионообменника АВ-17-8 и отделение Al(III) в щелочной среде в виде гидроксокомплексов.

6. Создана структурно модельная схема, в виде программного комплекса, для автоматизации рабочего места химика спектроскописта при создании методик количественного химического анализа для объектов со сложными матрицами. Схема включает в себя термодинамическое моделирование термохимических реакций, протекающих в кратере электродов и плазме дугового разряда, моделирование и расчет физических параметров плазмы: температуры, концентрации электронов, степени ионизации и относительного время пребывания атомов в зоне разряда, для различных составов буферных смесей. Также, она включает в себя процедуру предварительного оценивания показателей качества измерений и метрологическую аттестацию методик по специально созданным программам.

7. Разработана методика анализа углеродистых геологических проб на основные компоненты, устанавливающая порядок определения массовых концентраций элементов ($\text{Al, Ti, Ca, Mg, Mn, Fe, Si}$) методом АЭСА с МАЭС с предварительным разбавлением пробы. Пробоподготовка заключается в разбавлении пробы буферной смесью 1:100 либо 1:1000 графитовым порошком с 5 мас.% Na , в виде раствора NaCl , который вводится в кратер графитовых электродов за 30 минут до анализа.

8. Разработана методика определения примесного состава в углеродистых горных породах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Настоящая методика предназначена для количественного определения 42 элементов ($\text{Li, Be, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Th, U}$). Пробоподготовка включает в себя

термообработку при температуре 850°C в течение 8 часов или 500°C с окислительной добавкой LiNO₃ в течение 2 часов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Отмахов В.И. Оптимизация условий атомно-эмиссионного анализа циркониевой и корундовой нанокерамик моделированием физико-химических процессов в источниках возбуждения спектров / В.И. Отмахов, Е.В. Петрова, Н.В. Варламова, **Ю.В. Аношкина** // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66, № 9. – С. 589-593.

2. Отмахов В.И. Оптимизация условий прямого атомно-эмиссионного анализа оксидно-силикатных материалов / В.И. Отмахов, Е.В. Петрова, Н.В. Варламова, **Ю.В. Аношкина** // Журнал аналитической химии. – 2012. – Т. 67, № 8. – С. 799–804.

3. **Аношкина Ю.В.** Усовершенствование схем химической пробоподготовки углеродистых пород с последующим анализом высокозарядных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / Ю.В. Аношкина, Е.М. Асочакова, О.В. Бухарова, П.А. Тишин // Вестник Томского государственного университета. – 2012. – № 359. – С. 178–181.

4. **Аношкина Ю.В.** Разработка методики определения рассеянных элементов в геологических образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / Ю.В. Аношкина // Проблемы геологии и освоения недр труды XIV международного научного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. Т. 1; Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во ТПУ, 2010. – С. 78–79.

5. **Аношкина Ю.В.** Масс-спектральное (с индуктивно-связанной плазмой) определение редкоземельных элементов, циркония, гафния, ниобия и тантала в геологических образцах с применением микроволнового разложения / Ю.В. Аношкина, Е.И. Никитина // Петрология магматических и метаморфических комплексов : материалы Всероссийской петрографической конференции. – Томск : ЦНТИ, 2009. - Вып 7. – С. 9–12.

6. **Аношкина Ю.В.** Продукты промежуточных реакций при подготовке кислых магматических пород к масс-спектральному с индуктивно-связанной плазмой анализу элементов-примесей / Ю.В. Аношкина // Комплексное изучение и оценка месторождений твердых полезных ископаемых. Тезисы докладов третьей научно-практической конференции молодых ученых и специалистов. – М. : ФГУП «ВИМС», 2011. – С. 16–17.

7. Отмахов В.И. Аналитический контроль конструкционных керамик методом атомно-эмиссионной спектроскопии / В.И. Отмахов, Е.В. Петрова, **Ю.В. Аношкина** // Химия и химическая технология : материалы I международной Российско-Казахстанской конференции. Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во ТПУ, 2011. – С. 877.

8. **Аношкина Ю.В.** Оптимизация ИСП-МС определения высокозарядных элементов в высокоуглеродистых породах / Ю.В. Аношкина, Е.М. Асочакова // Современные проблемы геохимии. Материалы конференции молодых ученых. – Иркутск : Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2011. – С. 14–18.

9. Асочакова Е.М. Редкоземельные элементы в оолитовых железных рудах Бакcharского месторождения (Западная Сибирь) / Е.М. Асочакова, **Ю.В. Аношкина** // Современные проблемы геохимии. Материалы конференции молодых ученых. – Иркутск : Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2011. – С. 14–18.

10. Бухарова О.В. Применение РЭМ и РСМА при контроле качества разрабатываемой методики ИСП-МС анализа (на примере исследования щелочных апаитовых гранитов) / О.В. Бухарова, **Ю.В. Аношкина** // VII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу : тезисы докладов. – Новосибирск, 2011. – С. 157.

11. Anoshkina J. The reaction products during the preparation of granites for the trace elements analysis by ISP-MS / J. Anoshkina, O. Buharova // Mineralogical Society. – 2011. – Vol. 75, № 3. – Goldschmidt Conference Abstracts. – P. 443.

12. Отмахов В.И. Оптимизация условий проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб сложного состава на графитовой основе / В.И. Отмахов, Е.В. Петрова, К.Н. Колобова, **Ю.В. Аношкина** // Материалы XII международного симпозиума. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». – Новосибирск, 2011. – С. 74–76.

13. Отмахов В.И. Автоматизация рабочего места химика спектроскописта при создании методик анализа различных объектов / В.И. Отмахов, Е.В. Петрова, Д.Е. Бабенков, **Ю.В. Аношкина** // Материалы XII международного симпозиума. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». – Новосибирск, 2012. – С. 24–25.

14. **Аношкина Ю.В.** Усовершенствование подходов к анализу углеродистых геологических проб методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / Ю.В. Аношкина, Е.М. Асочакова, О.В. Бухарова, В.И. Отмахов, П.А. Тишин // Материалы Всероссийской научной школы по аналитической спектроскопии с международным участием. – Краснодар, 2012. – С. 15, 154–163.

15. **Аношкина Ю.В.** Определение элементов-примесей в черных сланцах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Материалы конференции Аналитика Сибири и Дальнего Востока. – Красноярск, 2012. – С. 206.