

УДК 543.42:546.98

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ И НЕПРЕРЫВНЫМ ИСТОЧНИКОМ СПЕКТРА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ В СУЛЬФИДОНОСНЫХ ПОРОДАХ

© 2017 г. Н. Ф. Пчелинцева¹, Д. А. Бычков

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет
119991 Россия, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1

¹E-mail: pchelnf@mail.ru

Поступила в редакцию 27.07.2016 г.

После доработки 19.12.2016 г.

Исследована возможность прямого определения палладия в растворенных пробах платиноносных сульфидсодержащих пород без предварительного концентрирования и отделения от компонентов матрицы методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии высокого разрешения с непрерывным источником света. Выбраны аналитические режимы и разработана методика определения палладия. Результаты определения хорошо согласуются с данными, полученными с использованием экстракционного отделения и традиционной атомно-абсорбционной спектрометрии с селективными линейчатыми источниками спектра. Правильность результатов оценивали методом введено–найдено.

Ключевые слова: палладий, атомно-абсорбционная спектрометрия высокого разрешения, пиксель, непрерывный источник света, электротермический атомизатор, сульфидсодержащие породы.

DOI: 10.7868/S0044450217060123

Атомно-абсорбционный метод определения благородных металлов широко применяют при анализе пород и руд в геологической практике. В большинстве работ по определению палладия в пробах сложного состава (обычно совместно с элементами платиновой группы) методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии (ЭТААС) применяют традиционные атомно-абсорбционные спектрометры (ААС) с линейчатыми источниками спектра (ЛИС) с предварительным концентрированием аналита, которое позволяет не только снизить пределы определения элементов, но одновременно избавиться от матричных помех. Для предварительного концентрирования используют экстракцию [1–4], сорбцию на органических сорбентах [5, 6], соосаждение на теллуре [7] и др. [8]. Однако способы автоматического учета неселективного поглощения в приборах с ЛИС – лампы с непрерывным спектром, дейтериевые для ультрафиолетовой области и галогеновые для видимой, эффекты Зеемана и самопоглощения аналитической линии – недостаточно эффективны при использовании метода ЭТААС. Это обусловлено трудностями компенсации быстро изменяющихся фоновых сигналов во времени в процессе атомизации элементов в сложных матрицах и не одновременным, а последовательным измерением полного и фонового сигнала

[9]. В ААС высокого разрешения с непрерывным источником света (НИС) оптическая система прибора с использованием двойного Эшелле-монохроматора наряду с линейной многопиксельной сборкой полупроводниковых детекторов на основе зарядовой связи обеспечивает высокое спектральное разрешение до ~2 пм/пиксель и регистрацию фона одновременно с измерением аналитического сигнала. Это позволяет, с одной стороны, изолировать аналитическую линию от близлежащих спектральных линий других элементов и, с другой стороны, устранить неселективные помехи в процессе анализа [9]. Регистрация спектрального интервала шириной около 0.3 нм в области аналитической линии определяемого элемента позволяет также выявить возможные спектральные помехи от близлежащих линий других элементов и идентифицировать их.

В немногочисленных работах, посвященных определению палладия совместно с другими элементами платиновой группы методом ЭТААС-НИС, также используют методики предварительного концентрирования аналита без анализа возможностей их прямого определения в растворенных пробах [10, 11]. Мы не обнаружили публикаций, посвященных прямому определению палладия в каких-либо объектах методом ЭТААС-НИС.

Таблица 1. Условия ЭТААС-определения палладия в растворах

Сушка		Пиролиз		Атомизация		Отжиг	
температура, °С	время, с	температура, °С	время, с	температура, °С	время, с	температура, °С	время, с
80	20	350	20	2200	6	2450	4
90	20	950	10	3			
110	10						

Для разложения проб мы использовали методику, принятую в нашей лаборатории для определения элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на приборе ICP-MS-Termo Scientific Element 2, который, однако, невозможно применить для прямого определения палладия из-за интерференций, создаваемых изобарами и полиатомными ионами.

Цель данной работы – исследование возможности прямого определения палладия Pd в растворенных пробах методом ЭТААС-НИС с использованием атомно-абсорбционного спектрометра высокого разрешения с ксеноновой лампой непрерывного спектра и с электротермическим атомизатором. В работе также изучены возможные спектральные помехи со стороны близлежащих к резонансным линиям Pd линий Fe и Co. Содержание Fe в анализируемых породах составляет от 5 до 7%, Co – от 0.006 до 0.008%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы и оборудование. Использовали атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения с непрерывным источником спектра SpectrAA®700 с графитовой печью с пиролитическим покрытием и со стабилизированной по температуре печи платформой (Analytik Jena, Германия). Ресурс ксеноновой лампы составлял 68% от первоначального. Для растворения проб использовали микроволновую систему Вольта МС-6. Взвешивание проводили на весах AP 210 фирмы Ohaus Analytical Plus, дискретность измерения массы составляла 0.0001 г.

Реагенты. Для растворения проб использовали концентрированные кислоты ос. ч.: фтористоводородную, азотную и хлористоводородную, дополнительно очищенные перегонкой без кипения в нашей лаборатории. Эталонные растворы палладия готовили из исходного раствора в 5%-ной HCl, содержащего 1003 ± 4 мг/л (Fluka Analytical, Швеция).

Объект. Палладий определяли в пробах норитов платиноносных малосульфидных горизонтов Кивакского расслоенного оливинит-норит-габбро-норитового интрузива (Северная Карелия). Содержание сульфидов в пробах не превышает

2%, и они представлены пирротинном, пентландитом и халькопиритом [12].

Условия ЭТААС-НИС-определения палладия. Использование программы оптимизации температуры пиролиза и атомизации позволило принять стандартные рекомендованные в программном обеспечении (ПО) условия определения палладия в графитовой печи (табл. 1). Палладий определяли в атмосфере аргона ос. ч. по площади пика, объем аликвоты составлял 20 мкл. Для построения градуировочных графиков готовили эталонные растворы палладия в 3%-ной HNO₃, содержащие 2, 5 и 10 нг/мл палладия; использовали нелинейные графики и аналитические линии Pd 244.791 и 247.6418 нм (рис. 1). Химические модификаторы, как рекомендовано, не использовали.

Методика разложения. Навеску порошкообразной пробы массой 0.3–0.5 г помещали в тefлоновый автоклав, добавляли 3 мл смеси конц. HF и HNO₃ в соотношении 5 : 1 и 0.5 мл конц. HCl. Автоклав герметично закрывали, помещали в микроволновую печь и нагревали в течение 1000 с при мощности нагрева 50 Вт, оставляя в печи для последующего охлаждения на 30 мин. После остывания раствора три раза смывали конденсат с крышек, используя по 0.5 мл смеси конц. HF и HNO₃. Затем для удаления фторид-иона растворы трижды выпаривали под инфракрасной лампой до сухого остатка, каждый раз добавляя по 1.5 мл конц. HCl. Сухой остаток растворяли в 3%-ной HNO₃, раствор переносили в полипропиленовые пробирки объемом 50 мл и определяли его массу.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения палладия использовали пробы сульфидсодержащих норитов, в которых ранее определяли Pt, Pd и Au методом ЭТААС-ЛИС с предварительным концентрированием экстракцией металлов из растворов HCl смесью 0.25 М раствора алкиланилина и 0.01 М раствора ди-2-этилгексилдифосфорной кислоты в толуоле [2]. Палладий определяли по линии 247.6 нм с использованием ААС модели 207 фирмы Hitachi с помещенным на место горелки электротермическим атомизатором HGA-74 фирмы Perkin Elmer,

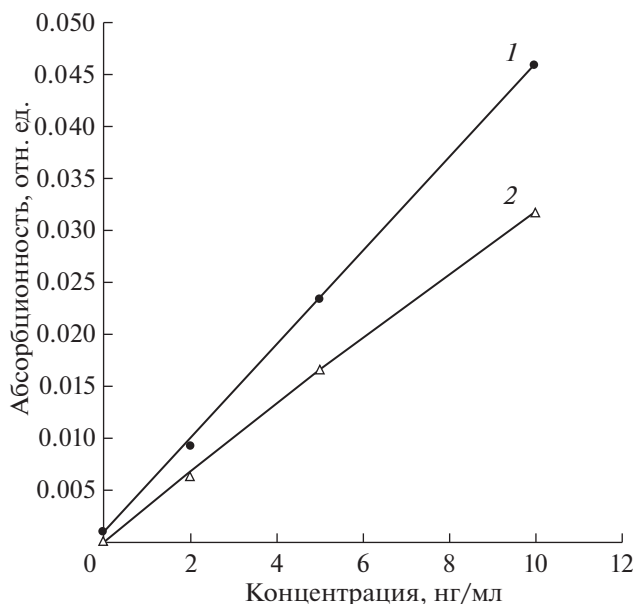


Рис. 1. Градуировочные графики для определения палладия для линий Pd 244.791 нм (1) и Pd 247.6418 нм (2). Значение абсорбционности определено по трем пикселям. Уравнение градуировочной зависимости $y = (a + bx)/(1 + cx)$. Для линии Pd 244.791 нм $a = 0.00084$, $b = 0.00444$, $c = -0.00146$; характеристическая концентрация составляет 0.98 нг/мл. Для линии Pd 247.6418 нм $a = 0.00009$, $b = 0.0034$, $c = 0.00755$; характеристическая концентрация составляет 1.28 нг/мл.

и модели ААС-3 компании Carl Zeiss Iena с электротермическим атомизатором ЕА [3]. Достигнута удовлетворительная воспроизводимость результатов, полученных нами и в лаборатории института Геологии и геофизики Сибирского отделения РАН (Новосибирск) при использовании

аналогичной методики и ААС модели 503 фирмы Perkin Elmer, а также результатов пробирного анализа, выполненного в ЦНИГРИ [12].

Определение Pd непосредственно в растворах после растворения проб проводили методом ЭТААС-НИС на спектрометре высокого разрешения по резонансным линиям Pd 244.791 и 247.6418 нм. Анализ полученных спектров в области от 244.644 до 244.9365 нм показал, что аналитический сигнал по линии Pd 244.791 нм, максимум которого регистрируется 101-м пикселем, перекрывается шлейфом сигнала от линии Fe 244.77 нм, несмотря на то, что основной пик линии железа приходится на 98 пиксель, и разрешение в этой области спектра составляет 1.46 пм/пиксель (рис. 2а). Сигнал шлейфа линии Fe 244.77 нм приводит к завышенным результатам, полученным как по трем пикселям, так и по одному центральному 101 пикселю (табл. 2). Первая попытка определения палладия по обеим линиям дала сильно завышенные результаты по сравнению с полученными ранее методом ЭТААС-ЛИС с использованием экстракции.

Для устранения спектральных помех в составе ПО предусмотрена возможность использования модели спектральной межэлементной коррекции, включающей измерение спектра определяемого элемента и спектра компонентов матрицы, вызывающих перекрытие аналитического сигнала [13]. Модель загружается в метод и в дальнейшем в процессе анализа проб из спектра пробы вычитается спектр компонента, создающего помеху. Для спектральной коррекции от линии Fe 244.77 нм составлена модель посредством записи последовательности спектров растворов, содержащих 10 нг/мл Pd, 500 мкг/мл Fe и 500 мкг/мл Fe + 10 нг/мл Pd в 3%-ной HNO_3 (500 мкг/мл — со-

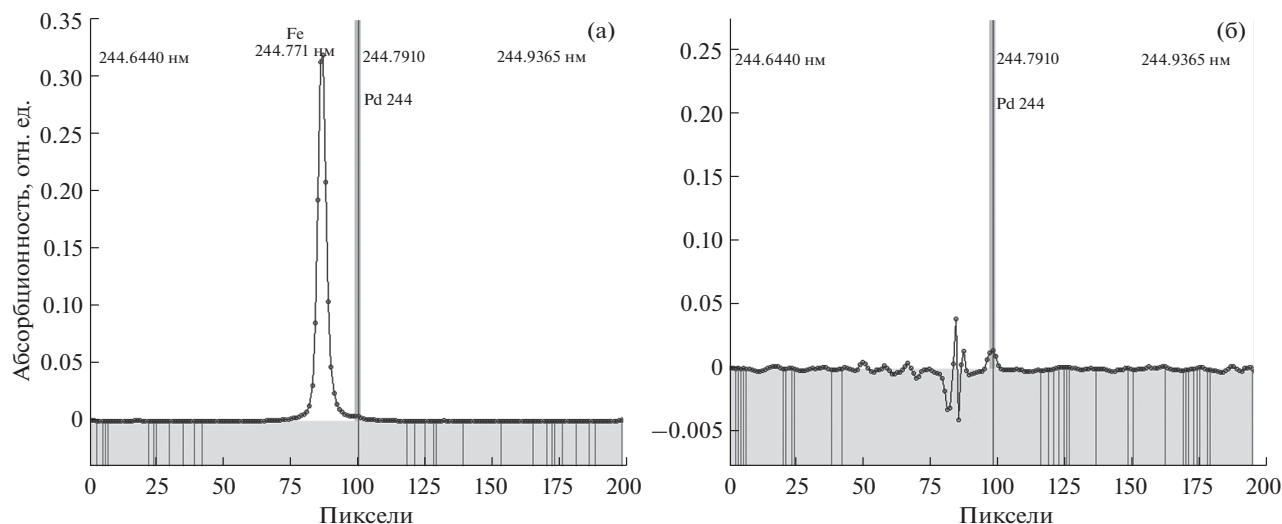


Рис. 2. Спектр пробы в области 244.644–244.9365 нм до (а) и после (б) спектральной коррекции (4.8 нг/мл Pd).

Таблица 2. Результаты определения палладия (нг/мл) в анализируемых растворах по линиям Pd 244.791 и Pd 247.6418 нм

Pd 247.6418 нм	Pd 244.791 нм		
	без спектральной коррекции		после спектральной коррекции (3 пикселя)
	3 пикселя	1 пиксель	
7.24	11.97	11.64	4.76
5.76	9.79	9.38	1.85
1.91	4.42	5.23	0

Таблица 3. Результаты* определения палладия, полученные методами ЭТААС-НИС и ЭТААС-ЛИС

Проба	ЭТААС-НИС (наст. работа)	<i>n</i>	ЭТААС-ЛИС [12]			
			МГУ	<i>n</i>	ИГиГ СО РАН	<i>n</i>
КВ-1	1.19 ± 0.30	3	1.16 ± 0.22	4	1.08 ± 0.14	3
КВ-2	2.00 ± 0.42	2	2.12 ± 0.12	2	2.20 ± 0.17	3

* Приведены средние значения ± стандартные отклонения.

держание железа, приблизительно вдвое превышающее его содержание в анализируемых растворах). Введение этой модели в метод позволило устранить из спектра линию железа (рис. 2б). После пересчета результатов с использованием модели коррекции получена хорошая повторяемость по сравнению с полученными ранее результатами определения палладия в тех же пробах методом ЭТААС-ЛИС с предварительной экстракцией (табл. 3).

Рис. 3а демонстрирует спектр в области от 247.4988 до 247.7834 нм с разрешением 1.42 пм/пиксель, благодаря которому сигналы от близлежащих линий Co 247.664 нм (117 пиксель) и Fe 247.666 нм (118 пиксель) изолированы от аналитического сигнала Pd по линии 247.6418 нм (рис. 3а). Однако слева от сигнала палладия наблюдается фоновый сигнал, который отчетливо виден при анализе спектров проб такого же состава, но содержащих палладий на уровне ниже предела обнаружения по линий Pd 244.791 (рис. 3б). Этот фоновый сигнал неселективного поглощения в области 247.638–247.658 нм (98–112 пиксели), не устраняемый ПО, в сумме с аналитическим сигналом

палладия по линии 247.6418 нм приводит к завышенным результатам (рис. 3б, табл. 2). Следовательно, линия Pd 247.6418 нм неприменима для определения палладия.

Характеристическая концентрация определения палладия по линии Pd 244.791 по трем пикселям составляет 0.98 нг/мл и несколько превышает приведенную в приложении для аналитических методов для ContrAA®700 (0.85 нг/мл), что, возможно, связано с уменьшением интенсивности свечения ксеноновой лампы, которая в процессе работы составляла 68%. Правильность определения Pd контролировали методом введено–найдено (табл. 4). Сходимость параллельных определений (s_r) для стандартных растворов в среднем составляет 0.02, в то время как для проб около 0.2 (табл. 3). Предел обнаружения, вычисленный по 3 s -критерию для фона – 3%-ной HNO₃, составил 0.65 нг/мл Pd, что почти на порядок выше предела обнаружения, указанного в приложении к прибору – 0.04 нг/мл.

Таким образом, показана возможность прямого определения палладия в растворенных пробах методом ЭТААС-НИС по линии 244.791 нм при условии составления модели спектральной коррекции

Таблица 4. Оценка правильности результатов (нг/мл) определения палладия в растворах методом введено–найдено*

Проба	Введено	Найдено	$c_{cp} \pm s$	s_r	$\Delta_{сист}$	σ
1	2	2.10	2.12 ± 0.25	0.12	0.12	0.06
2		2.38				
3		1.89				
1	5	4.70	4.79 ± 0.44	0.09	0.21	0.04
2		4.40				
3		5.27				

* s_r – относительное стандартное отклонение, $\Delta_{сист}$ – систематическая погрешность, σ – случайная погрешность.

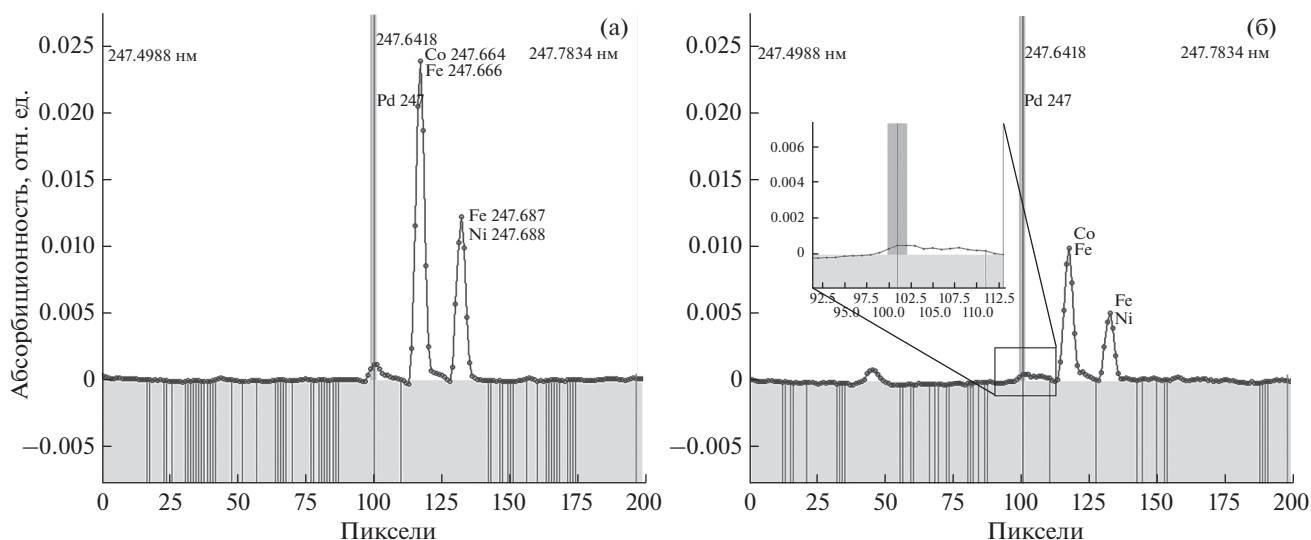


Рис. 3. Спектры проб в области 247.4988–247.7834 нм. (а) Спектр пробы, содержащей 4.8 нг/мл Pd, с наложением неселективного фона на аналитическую линию Pd 247.6418 нм; (б) спектр пробы такого же состава и с таким же сигналом фона, но содержание палладия ниже предела обнаружения по линии 244.791 нм; сигнал неселективного поглощения регистрируется в области 247.638–247.658 нм (98–112 пиксели), на вставке показано электронное увеличение этой области спектра.

для устранения помехи от линии Fe 244.77 нм. Линию Pd 247.6418 нм, которую, как правило, применяют в ААС-ЛИС, для этой цели использовать невозможно, поскольку на нее накладывается не устранимый ПО неселективный сигнал.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14 – 05 – 00062) с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юделевич И.Г., Старцева Е.А. Атомно абсорбционное определение благородных металлов. Новосибирск: Наука, 1981. С. 158.
2. Юхин Ю.М., Удалова Т.А., Цимбалист В.Г. // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 5. С. 850.
3. Pchelintseva N.F., Tsimbalist V.G. / Book of Abstracts XXVII Colloquium Spectroscopicum Internationale. Norway, Bergen, 1991. С-РО-56.
4. Митькин В.Н., Заякин С.Б., Цимбалист В.Г. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 1. С. 22. (Mi'tkin V.N., Zayakina S.B., Tsimbalist V.G. // J. Analyt. Chem. 2003. V. 58. № 1. P. 16.)
5. Кубракова И.В., Варшал Г.М., Седых Э.М., Мясоедова Г.В., Антокольская И.И., Шемарыкина Т.П. // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 12. С. 2205.
6. Моходоева О.Б., Никулин А.В., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В. // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 6. С. 589. (Mokhodoeva O.B., Nikulin A.V., Myasoedova G.V., Kubrakova I.V. // J. Analyt. Chem. 2012. V. 67. № 6. P. 531.)
7. Sighinolfi G.Y., Gorgoni C., Mohamed A.H. // Geo-stand. Newslett. 1984. V. 8. № 1. P. 25.
8. Balcerrak M. // Crit. Rev. Anal. Chem. 2011. V. 41. № 3. P. 241.
9. Пупышев А.А. // Аналитика и контроль. 2008. Т. 12. № 3–4. С. 64.
10. Заворницына Е.О., Чередниченко Н.В., Солошенко Н.Г. // Тез. докл. XI Всерос. петрографического совещания. Екатеринбург, 24–28 августа 2010 г. С. 243.
11. Курмачев Ю.А., Пупышев А.А., Адамович Н.Н., Березикова О.А. // Труды института геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого. 2015. № 162. С. 247.
12. Пчелинцева Н.Ф., Коптев-Дворников Е.В. // Геохимия. 1993. № 1. С. 97. (Pchelintseva N.F., Koptev-Dvornikov Ye.V. // Geochem. Int. 1993. V. 30. № 8. P. 98.)
13. Aspect CS. Программное обеспечение для HR – CSAAS Analytik Jena AG. Изд. № 160:004.23. Вып. 01/2009. С. 197.