

В книге Чумаковой Н.Л., Зарубиной О.В., Смирновой Е.В. «Атомно-эмиссионный анализ в геохимии: современные аналитические возможности» сочетается изложение теоретических основ и современных автоматизированных и компьютеризированных методик атомно-эмиссионного анализа геологических проб. Большая информативность, экспрессность, низкие пределы обнаружения, а также возможность получения достоверных результатов анализа, способствуют их широкому применению при геологических и геохимических исследованиях. Книга предназначена для работников аналитических лабораторий научно-исследовательских и отраслевых институтов, которые занимаются атомно-эмиссионным анализом геологических проб, может использоваться как учебное пособие студентами химических факультетов по курсам инструментальных методов анализа. Публикация приурочена к 100-летию со Дня рождения Якова Давыдовича Райхбаума, одного из ведущих российских ученых, занимавшихся спектральным анализом вещества.



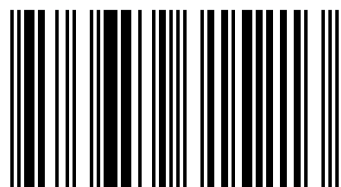
Нина Чумакова
Ольга Зарубина
Елена Смирнова

Нина Чумакова

Чумакова Нина Львовна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института геохимии СО РАН, Иркутск. Профессиональная деятельность связана с применением физического метода к анализу химического состава геологических объектов.

АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ В ГЕОХИМИИ

современные аналитические возможности



978-3-659-31521-3

 **LAMBERT**
Academic Publishing

**Нина Чумакова
Ольга Зарубина
Елена Смирнова**

атомно-эмиссионный анализ в геохимии

**Нина Чумакова
Ольга Зарубина
Елена Смирнова**

**АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ анализ в
ГЕОХИМИИ**
современные аналитические возможности

LAP LAMBERT Academic Publishing

Impressum / Выходные данные

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Alle in diesem Buch genannten Marken und Produktnamen unterliegen warenzeichen-, marken- oder patentrechtlichem Schutz bzw. sind Warenzeichen oder eingetragene Warenzeichen der jeweiligen Inhaber. Die Wiedergabe von Marken, Produktnamen, Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen u.s.w. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Библиографическая информация, изданная Немецкой Национальной Библиотекой. Немецкая Национальная Библиотека включает данную публикацию в Немецкий Книжный Каталог; с подробными библиографическими данными можно ознакомиться в Интернете по адресу <http://dnb.d-nb.de>.

Любые названия марок и брендов, упомянутые в этой книге, принадлежат торговой марке, бренду или запатентованы и являются брендами соответствующих правообладателей. Использование названий брендов, названий товаров, торговых марок, описаний товаров, общих имён, и т.д. даже без точного упоминания в этой работе не является основанием того, что данные названия можно считать незарегистрированными под каким-либо брендом и не защищены законом о брендах и их можно использовать всем без ограничений.

Coverbild / Изображение на обложке предоставлено: www.ingimage.com

Verlag / Издатель:

LAP LAMBERT Academic Publishing

ist ein Imprint der / является торговой маркой

AV Akademikerverlag GmbH & Co. KG

Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, Deutschland / Германия

Email / электронная почта: info@lap-publishing.com

Herstellung: siehe letzte Seite /

Напечатано: см. последнюю страницу

ISBN: 978-3-659-31521-3

Copyright / АВТОРСКОЕ ПРАВО © 2013 AV Akademikerverlag GmbH & Co. KG

Alle Rechte vorbehalten. / Все права защищены. Saarbrücken 2013

К 100- летию со Дня рождения
Якова Давыдовича Райхбаума

Чумакова Н.Л., Зарубина О.В., Смирнова Е.В.

*Атомно-эмиссионный анализ в геохимии
современные аналитические возможности*

Иркутск 2013 г.

Оглавление

Предисловие.....	3
Введение.....	7
1. Физические основы атомно-эмиссионного анализа	11
1.1. Электрическая дуга - источник возбуждения спектров.....	11
1.2. Условия существования локального термического равновесия в низкотемпературной плазме и его основные законы.....	11
1.3. Интенсивность спектральных линий в плазме дугового разряда.....	13
1.4. Ионизационное влияние состава пробы на аналитический сигнал....	14
1.5. Роль процессов испарения в формировании величины аналитического сигнала.....	16
1.6. Влияния элементов с многолинейчатым спектром на интенсивность спектральных линий	17
1.7. Основные принципы количественного атомно-эмиссионного анализа.....	19
1.8. Автоматизированные методики атомно-эмиссионного анализа.....	20
2. Современные методики атомно-эмиссионного анализа природных сред.....	23
2.1. Группа элементов повышенной летучести (Ag, B, Cu, Ga, Ge, Mo, Pb, Sn, Tl и Zn).....	23
2.2. Элементы средней летучести (Co, Ni, Cr, V, Sc, Be, Ba и Sr).....	34
2.3. Определение редкоземельных элементов (La, Ce, Nd, Yb) и иттрия.....	41
2.4. Методика определения вольфрама.....	50
2.5. Методика определения фтора.....	55
3. Обеспечение качества результатов атомно-эмиссионного анализа геологических проб.....	65
3.1. Оценка неоднородности геологических проб.....	65
3.2. Предварительная подготовка проб, обогащенных органикой.....	67
3.3. Учет контрольного опыта при измерении аналитического сигнала.....	72

3.4. Воспроизводимость и правильность методик атомно-эмиссионного анализа.....	73
Литература.....	77

Предисловие

Эта книга – дань уважения и признательности нашему учителю–профессору Якову Давыдовичу Райхбауму – известному ученому, педагогу, интеллигенту и просто доброму, отзывчивому человеку за все те знания и опыт, которые он нам передал в области спектрального анализа.



1913-1979 гг.

Яков Давыдович объединил научную и производственную деятельность спектроскопистов Сибири и Дальнего Востока. Его многочисленные ученики работали (некоторые и сейчас продолжают трудиться) в вузах, различных НИИ и на заводах. Он был руководителем ежемесячных городских семинаров по спектральному анализу, где молодые: начинающие ученые и студенты могли обмениваться опытом, докладывая свои первые работы. Приглашались специалисты из Иркутской области и городов СССР.

Яков Давыдович – потомственный иркутянин. Его отец был известным и уважаемым в городе профессором университета. Ещё в студенческие годы Яков Давыдович занимался научной деятельностью и опубликовал свою первую работу. А уже в 1939 году, одна из его работ «Количественное определение вольфрама в минеральных фракциях и минералах методом сравнения

спектральных линий» была высоко оценена руководителем отечественной школы спектроскопии академиком Г.С. Ландсбергом.

Вся научная и педагогическая деятельность Якова Давыдовича тесно связана с Иркутском. С 1934 по 1967 он работал в Иркутском научно-исследовательском институте редких металлов. ИРГИРЕДМЕТ был ведущим институтом своего профиля, хорошо оснащенный приборами и кадрами являлся, кроме того, научной базой для подготовки студентов.

Яков Давыдович был требователен к качеству научных работ. Перед тем как опубликовать статью он предлагал молодому сотруднику ещё раз подумать, притом не исправлять готовый текст, а начинать писать заново: «а рукопись пусть пока полежит несколько месяцев у меня в уголке на столе». Позже многие из его учеников стали известными учеными–кандидатами и докторами наук: среди них Лончих С.В., Малых В.Д., Кринберг И.А., Огнёв В.Р., Петров Л.Л., Крестьянинов А.Г., Прокопчук С.И. и другие.

С 1936 года (и до конца жизни) занимался преподавательской деятельностью: был профессором Иркутского государственного университета, где читал курс лекций «Атомная спектроскопия». В 1967 году Яков Давыдович был приглашен Львом Владимировичем Таусоном - создателем Института геохимии СО АН СССР - для руководства лабораторией физических методов анализа. В стенах Института вместе с учениками им были продолжены теоретические исследования, тесно связанные с практикой атомно-эмиссионного анализа. Под его руководством разработаны многочисленные методики спектрального анализа разнообразных материалов. Организованы спектральные лаборатории на предприятиях СССР и в Монголии. Проводились совместные исследования, и велась подготовка научных кадров для Киргизии, Башкирии и Якутии, а так же для городов: Новосибирска, Томска, Красноярска.

В книге представлены современные методические разработки учеников Якова Давыдовича Райхбаума по количественному атомно-эмиссионному анализу. Рассматривается классический вариант: испарение вещества из канала электрода и возбуждение спектра в аналитической зоне дугового разряда. Не

затронуты другие важные области атомно-эмиссионного анализа, такие как сцинтилляционный анализ на золото и другие металлы, разработанный под руководством Я.Д. Райхбаума, Крестьяниновым А.Г., Стахеевым Ю.М. и Прокопчуком С.И., а также способ просыпки-вдувания с использованием приёма деления аналитического сигнала для получения дополнительной информации. Последняя работа Якова Давыдовича «Физические основы спектрального анализа» была опубликована издательством Наука в 1980 году. В предисловии он писал «Основу анализа составляет однозначная связь между составом пробы и свойством входного химического и выходного аналитического сигналов ...»

Введение

Атомно-эмиссионный анализ (или эмиссионный спектральный анализ) относится к одному из наиболее ранних инструментальных методов определения химического состава вещества: его становление относится к 30-ым годам прошлого столетия. Благодаря универсальности, большой информативности, экспрессности, низким пределам обнаружения, простоте в обслуживании и довольно низкой стоимости он получил широкое применение в самых различных областях науки и производства. Атомно-эмиссионный анализ (АЭА) продолжает оставаться востребованным вплоть до настоящего времени, в частности, в геологии, геохимии, экологии при определении элементного состава различных по составу природных сред. Задача настоящей книги состояла в освещении современного состояния АЭА геологических проб и представлении новых методических разработок, улучшающих качество результатов анализа.

Наиболее глубокие теоретические и прикладные исследования в области атомно-эмиссионного анализа проводились в 50-80 годы прошлого столетия. Благодаря работам таких выдающихся ученых спектроскопистов, как С.Л. Мандельштам, Л.Х. Аренс, А.Н. Зайдель, А.К. Русанов, В.К. Прокофьев, Я.Д. Райхбаум и других создавались научные школы в тесном сотрудничестве с производством. Были разработаны эффективные АЭА методики для определения химического состава самых разнообразных объектов, в частности, горных пород, осадков, донных отложений, почв, руд, минералов и других разновидностей геологических проб. К числу таких методик относятся разработки, выполненные в Институте геохимии СО РАН под руководством профессора Якова Давыдовича Райхбаума. Результаты спектроаналитических и методических исследований опубликованы в многочисленных статьях и собраны в коллективной монографии «Эмиссионный спектральный анализ в геохимии» под редакцией Я.Д. Райхбаума в 1976 году («Наука»).

Оптимизация условий анализа была выполнена при изучении процессов испарения и переноса вещества в канале электрода, ионизации и возбуждения

спектров в плазме дугового разряда. Теоретические основы, на базе которых исследовались все эти процессы, представлены в первом разделе книги.

В настоящее время многие из ранее разработанных методик получили новый импульс развития благодаря современным возможностям автоматизации и компьютеризации, позволившим увеличить скорость анализа и улучшить метрологические характеристики полученных результатов. Были актуализированы методики атомно-эмиссионного анализа пяти групп химических элементов в геологических пробах различного химического и минерального состава. Группа элементов повышенной летучести - по рядам летучести А.К. Русанова: Zn, Pb, Sn, Mo, Cu, Ag, Ge, В и Tl. Элементы средней летучести: Co, Ni, Cr, V, Sc, Be, Ba и Sr. К отдельной группе отнесены редкоземельные элементы: La, Ce, Nd, Yb и Y, поступающие в плазму разряда от начала горения дуги до полного испарения вещества. Индивидуально рассматриваются методики определения W и F. Все эти методики с оценкой новых аналитических возможностей и метрологических характеристик представлены во втором разделе книги.

В третьем разделе рассмотрены возможности решения некоторых проблем, возникающих при анализе геологических проб: влияние неоднородности распределения анализируемых элементов в образце на величину аналитического сигнала; увеличение погрешности анализа при наличии в пробе органического углерода (на примере определения фтора в почвах). Здесь же представлены используемые в методиках способы оценок метрологических характеристик: воспроизводимости аналитического сигнала по данным внутрилабораторного контроля и правильности результатов анализа на основе их сравнения с принципиально другой методикой или с аттестованными характеристиками международных геостандартных образцов, а также с привлечением возможностей международной программы профессионального тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT).

Книга предназначена для работников аналитических лабораторий научно-исследовательских и отраслевых институтов, которые занимаются атомно-эмиссионным анализом геологических проб.

Авторы признательны сотрудникам лаборатории оптического спектрального анализа и стандартных образцов за участие в работе - особую благодарность приносим А.И. Кузнецовой.

1. Физические основы атомно-эмиссионного анализа

1.1. Электрическая дуга - источник возбуждения спектров

В качестве источников излучения при эмиссионном спектральном анализе чаще всего применяются такие типы разрядов как свободногорящие дуги, высоковольтная искра, дуговые плазматроны, высокочастотная индуктивно-связанная плазма.

Наиболее широкое применение в практике анализа геологических объектов получила свободногорящая дуга в воздухе при атмосферном давлении, что связано с простотой и доступностью оборудования, а так же достаточно низкими пределами обнаружения почти для 80 элементов. Обычно используется дуговой разряд силой тока 10-30 А, с напряжением на электродах 30-90 В. При испарении пробы в разрядный промежуток применяется дуга постоянного или переменного тока между вертикально расположенными электродами, с межэлектродным промежутком 3-6 мм. Нижние пределы обнаружения большинства химических элементов при испарении навески массой 30-50 мг из канала обычного угольного электрода составляют 10^3 - 10^5 % [9].

В электрической дуге различают три разрядные зоны: прикатодную, прианодную области и столб дуги. Каждая из зон характеризуется своими параметрами. Обычно регистрируют излучение центральной части разряда, (столб дуги), носителями тока в которой являются заряженные частицы-ионы и электроны [26, 31]. Концентрация электронов достигает величин 10^{14} - 10^{16} см⁻³, температура плазмы может изменяться от 5000 до 7000° К [38].

1.2. Условия существования локального термического равновесия в низкотемпературной плазме и его основные законы

Полное термодинамическое равновесие может выполняться лишь в изолированных системах, не обменивающихся с внешней средой ни энергией, ни массой, что в реальных условиях невозможно. Поэтому при рассмотрении

плазмы низкотемпературной электрической дуги имеет смысл говорить о локальном термическом равновесии (ЛТР), которое устанавливается в отдельных малых частях системы, когда частицы вещества находятся в равновесии между собой, а фотоны не находятся в равновесии с веществом. При ЛТР скорости процессов столкновений, приводящих к заселению и освобождению различных энергетических уровней атомов и ионов, должны превышать скорости процессов излучения. Для выполнения условий необходима достаточно высокая плотность электронов в плазме, что реализуется слаботочной дуге в воздухе при атмосферном давлении [4]. Время, необходимое для установления ЛТР, зависит от числа столкновений между частицами плазмы. При каждом столкновении электрон теряет свою избыточную энергию, полученную от электрического поля. Для выравнивания температур электронов и тяжелых частиц (атомов, ионов, молекул) необходимо 10^3 - 10^4 соударений, что составляет 10^{-7} - 10^{-5} с. Авторами работы [31] показано, что в плазме дуги в воздухе при атмосферном давлении с хорошим приближением выполняются условия локального термического равновесия: различие температуры электронов и тяжелых частиц для низкотемпературной плазмы составляет примерно 4°K .

В условиях локального термического равновесия для плазмы, распределение частиц по энергиям определяется функцией Максвелла:

$$f_m(e) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{e}{kT} \right) \quad (1)$$

где m и e - масса и энергия частицы, T - кинетическая температура частиц (T_m - молекул, T_a - атомов, T_i - ионов, T_e - электронов).

Распределение частиц по квантовым энергетическим уровням подчиняется закону Больцмана:

$$\frac{n^k}{n^j} = \frac{g_k}{g_j} \exp\left(-\frac{E^k - E^j}{kT^*} \right) \quad (2)$$

где $n^{(k)}$ и $n^{(j)}$ - концентрация частиц на k и j энергетических уровнях, g_k и g_j - статистические веса, $E^{(k)}$ и $E^{(j)}$ - энергии этих уровней, T^* - температура

возбуждения характеризует относительную заселенность возбужденных энергетических уровней.

Соотношение между концентрациями нейтральных и заряженных компонент плазмы определяется уравнением Саха - Эггера:

$$\frac{n_e n_i}{n_0} = \left(2 \frac{Z_i}{Z_0}\right) \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_i}{k T_i}\right) \quad (3)$$

где Z_i и Z_0 - статистические суммы для ионов и атомов; h - постоянная Планка; E_i и T_i - энергия и температура ионизации.

В случае термического равновесия все характеристические температуры плазмы равны между собой, устанавливается единая равновесная температура T , которая входит во все законы, описывающие тепловые явления в плазме (за исключением закона Планка, который соблюдается только при термодинамическом равновесии).

1.3. Интенсивность спектральных линий в плазме дугового разряда

В условиях локального термического равновесия, которое с хорошим приближением выполняется для плазмы дугового разряда в воздухе при атмосферном давлении [38, 5], интенсивность спектральной линии можно представить в аналитическом виде:

$$I = A_{kj} h \nu_{kj} \left(\frac{g_k}{Z_{a(i)}}\right) n_{a,i} \exp\left(-\frac{E_k}{k T}\right) \quad (4)$$

здесь A_{kj} - вероятность перехода с энергетического уровня k на уровень j , $n_{a(i)}$ - концентрация атомов или ионов, ν_{kj} - частота излучения, $Z_{a(i)}$ - статистическая сумма атома или иона, которая в общем случае зависит от температуры, g_k - статистический вес состояний атома с энергией E_k [37].

Концентрацию нейтральных атомов или ионов можно выразить через общее число частиц данного элемента $n = n_a + n_i$ с помощью степени ионизации $x = n_i/n$, определяемой уравнением Саха:

$$\frac{x}{(1-x)} = \frac{\left(\frac{2Z_i}{Z_a} 2\pi m_e kT^{\frac{3}{2}} \right)}{h^3} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \frac{1}{n_e} \quad (5)$$

Таким образом, интенсивность спектральной линии (в частности атомной) для дуговой плазмы при ЛТР определяется температурой T , электронной концентрацией n_e (через степень ионизации) и концентрацией определяемого элемента n в плазме дуги:

$$I = \frac{1}{4\pi} A_{ij} h \nu_{ij} \frac{g_k}{Z_{a(i)}} n (1-x) \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right) \quad (6)$$

Варьированием основных параметров T и n_e можно достигать максимального значения интенсивности линий и стабилизировать её величину в течение времени измерения аналитического сигнала.

Из соотношений (4)-(6) следует, что прямое вычисление интенсивности спектральных линий практически невозможно из-за неопределенности параметров в реальном процессе испарения, переноса и возбуждения атомов. Необходимы данные температуры, электронной концентрации и полной концентрации атомов в аналитической зоне, что невозможно при непредсказуемом изменении параметров, их пространственной неоднородности в плазме и зависимости от времени. Поэтому атомно-эмиссионный анализ, несмотря на современные возможности вычислительной техники, является эмпирическим методом, основанным на опытной оценке связи интенсивности аналитической линии (I) с концентрацией элемента (C) в пробе.

1.4. Ионизационное влияние состава пробы на аналитический сигнал

В процессе горения электрической дуги происходит сильное нагревание электродов: происходит их испарение и поступление материала электрода в

плазму. Присутствие вещества в дуговой плазме изменяет её состав и свойства, а это сказывается на значениях параметров дуги. Концентрация вещества электрода в плазме может составить 10^{13} - 10^{16} см^{-3} , что по отношению к общему числу частиц в единице объема плазмы при атмосферном давлении ($\sim 10^{18}$ см^{-3}), при температуре 4000 - 7000° К, находится в пределах $0,001$ - 1 %. При таких значениях температур атомы большинства элементов в значительной степени ионизованы, и интенсивность спектральных линий зависит от электронной концентрации. Связь электронной концентрации n_e (см^{-3}) и температуры дуги в воздухе T° К, при введении в плазму элементов с различными энергиями ионизации представлена на диаграмме - рис. 1.

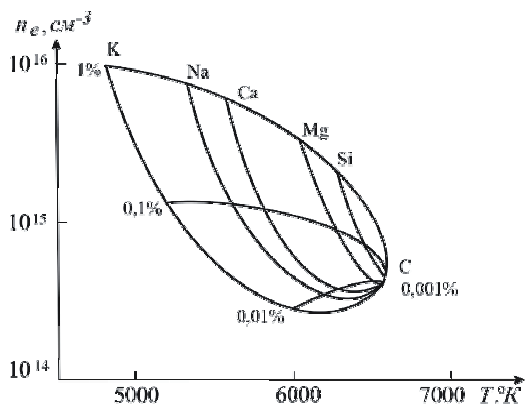


Рис. 1. Связь электронной плотности n_e с температурой T при введении в плазму элементов с разной энергией (эВ) ионизации: К-4.34; Na-5.14; Ca-6.11; Mg-7.64; Si-8.15 и C-11.3

Как показано в работе [12], присутствие в плазме уже от 0.01% до 0.1% элемента с низкой энергией ионизации (E_i), например Na, позволяет достигать электронной плотности $\sim 10^{14}$ - 10^{15} см^{-3} при более низкой температуре, чем для элементов матриц с высокими энергиями ионизации. Вне зависимости от состава анализируемого вещества, при достаточно высоких концентрациях элементов с низкими E_i , устанавливаются соответствующие единые T и n_e ,

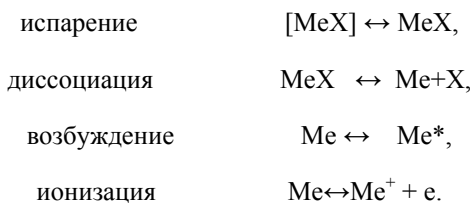
определяющие степень ионизации атомов и интенсивность спектральных линий элементов. Для получения в плазме дугового разряда в воздухе такой концентрации легкоионизируемого компонента необходимо ввести в анализируемую пробу так называемый модификатор: соль Na или K. Возможные проявления матричного эффекта в значительной степени устраняются при введении в модификатор 10% NaCl или KCl. Таким образом, этот довольно простой прием в практике АЭА способствует обеспечению правильности результатов анализа благодаря стабилизации состава плазмы и нивелированию ионизационного влияния на величину аналитического сигнала.

1.5. Роль процессов испарения в формировании величины аналитического сигнала

При испарении вещества пробы из канала угольного электрода обычно происходит непрерывное изменение его состава, сопровождающееся появлением новых соединений, которые поступают в плазму как одновременно с первоначально присутствующими в пробе и не успевшими измениться соединениями, так и после их полного испарения. Особенностью испарения многокомпонентных материалов является ярко выраженная фракционность испарения [25] соединений элементов из образующихся в канале электрода расплавов. Фракционность испарения элементов и их соединений обуславливает возрастание, а затем спад интенсивности спектральных линий в соответствии со скоростью поступления элементов в дуговой разряд, а также определяет последовательность появления линий различных по летучести соединений химических элементов. Испарение из расплавов сопровождается химическими реакциями, которые могут протекать в жидкой фазе, между поверхностью расплава и углеродом, между поверхностью расплава и газом, особенно оксидом углерода, заполняющим канал электрода. Наличие углерода способствует процессу восстановления оксидов до металлов и карбидизации последних. Высокая летучесть щелочных элементов и малый потенциал

ионизации их атомов обеспечивают низкую температуру дуги в начале испарения расплава. Присутствие менее летучих соединений Ca, Mg, Si, Fe и замедленное их поступление в облако дуги повышает температуру плазмы до момента полного испарения расплава. Максимальное значение температуры дуговой плазмы характерно для угольной дуги (см. рис. 1).

Прежде чем атомы пробы начнут испускать световые кванты, анализируемая навеска пробы должна испариться с последующей диссоциацией молекул:



Значения интенсивностей спектральных линий будут зависеть от равновесных процессов, протекающих в канале электрода и плазме дуги [23]. Равновесие процессов испарения и диссоциации наиболее подвержено влиянию химических реакций в канале электрода. Особенно сказывается действие анионов, образующих труднолетучие и малодиссоциирующие соединения (фосфаты, карбонаты, силикаты, бораты). Присутствие легкоионизируемых катионов смещает равновесие процессов возбуждения и ионизации к началу момента испарения элементов из расплава. На практике это означает, что перевод труднолетучих элементов с помощью катионов в форму легколетучих компонентов, при протекании химических реакций в канале электрода, препятствует образованию карбидов определяемых элементов и способствует увеличению отношения сигнал – шум.

1.6. Влияния элементов с многолинейчатым спектром на интенсивность спектральных линий

Одним из эффектов - известных из практики спектрального анализа, вызывающих снижение величины аналитического сигнала, связан с присутствием в плазме большого числа атомов таких элементов как железо, титан, уран, лантаноиды и других, имеющих многолинейчатый спектр. Чаще всего наблюдается влияние железа, являющегося порообразующим элементом, широко распространенным в природе. В работе [29] описан механизм влияния матриц, имеющих многолинейчатый спектр, на интенсивность линий элементов-примесей.

В присутствии в плазме разряда более 15% веществ, атомы которых имеют большое число энергетических уровней, происходит обеднение плазмы быстрыми электронами (ответственными за возбуждение спектральных линий) вследствие больших потерь энергии этими электронами на возбуждение многочисленных уровней атомов матриц [32]. При этом энергия не возвращается медленным электронам ударами второго рода с возбужденными атомами, а уносится за пределы объема плазмы излучением этих атомов [33]. Происходит нарушение равновесия: максвелловского распределения электронов по скоростям (ФРЭЭ) в области энергий $E \geq 2-4$ эВ. Электроны именно с такой энергией чаще участвуют в процессах возбуждения энергетических уровней атомов и ионов. Величина ФРЭЭ уменьшается, что ведет к снижению скорости заселения энергетических уровней атомов элементов-примесей: в результате чего возникает ослабление интенсивности их аналитических линий.

Этот механизм влияния состава должен распространяться на все источники излучения световых квантов, где основным процессом возбуждения энергетических уровней атомов или ионов является электронный удар. Ослабить действие можно лишь с помощью специальных приемов, применяемых в количественном атомно-эмиссионном анализе, позволяющих уменьшать концентрацию атомом матрицы во время возбуждения энергетических уровней линий элементов-примесей.

1.7. Основные принципы количественного атомно-эмиссионного анализа

Наиболее естественной спектральной характеристикой содержания элемента в пробе является интенсивность его спектральных линий. Однако, как показано выше (разд. 1.3), прямое вычисление содержания элемента (C) в анализируемой пробе по измеренным интенсивностям (I) его спектральных линий практически осуществить невозможно. Величина излучения зависит, и от параметров испарения - возбуждения атомов элемента, поступивших в плазму, и от условий регистрации спектров (характеристиками спектральных приборов и чувствительностью регистрирующих устройств [18]). Поэтому все количественные методики атомно-эмиссионного анализа основываются на эмпирически устанавливаемой зависимости измеряемой функции аналитической линии (относительной интенсивности) от содержания определяемого элемента в анализируемом материале пробы [17]. Такая зависимость хорошо описывается формулой Ломакина - Шайбе, так называемый аналитический график:

$$I = aC^b \quad (7)$$

где a и b - константы для определенного интервала содержания. В логарифмических координатах связь между интенсивностью линии и содержанием элемента в исследуемом образце линейна:

$$\lg I = a + b \lg C \quad (8)$$

Принцип установления корреляции между величиной сигнала и концентрацией для всех инструментальных методов анализа приблизительно одинаков. В одинаковых условиях регистрируется аналитический сигнал от исследуемой пробы и от нескольких образцов с известным содержанием элемента – стандартных образцов, как искусственно приготовленных, так и природных. Результаты измерений сигналов от стандартов задают параметры

аналитического графика, по которому в дальнейшем ведется определение неизвестных содержаний определяемого элемента [18].

1.8. Автоматизированные методики атомно-эмиссионного анализа

В лаборатории оптического спектрального анализа Института геохимии, которой руководил Яков Давыдович, научные и методические разработки выполняли выпускники физического факультета Иркутского госуниверситета. Приоритетом исследовательской работы выбрано изучение физических явлений в плазме дуги и физико-химических процессов, протекающих в канале дугового электрода. Результатом этих исследований явилось создание эффективных методик количественного атомно-эмиссионного анализа геологических объектов.

Количественный АЭА в понимании школы Райхбаума - это метод определения содержания химических элементов в образце, как указал ещё С.Л. Мандельштам в [18], именно по относительной, а не по абсолютной интенсивности спектральных линий, когда для проб и стандартных образцов разного состава унифицируются параметры процессов, протекающих в плазме дуги и канале электрода. Модификаторы таких процессов могут выполнять различные роли в управлении процессами формирования аналитического сигнала.

С помощью легкоионизируемых добавок Na или K, можно управлять температурой и электронной плотностью в аналитической зоне. Использование антимонита (реактивного сульфида сурьмы), являющегося «носителем» для элементов-примесей, препятствует образованию карбидов этих элементов в канале электрода. При анализе группы элементов повышенной летучести модификатор - оксид алюминия - является составной частью «плавня», из которого в плазму испаряются элементы. С помощью модификатора иногда образуется и сам аналит (молекулярная полоса CaF) в методике определения фтора. Внутренний стандарт, как правило, входящий в модификатор, дает

возможность снижать величину погрешности воспроизводимости при изменении условий испарения вещества и возбуждения спектра в процессе проведения анализа.

На основе теоретических исследований были разработаны эффективные атомно-эмиссионные методики определения элементов-примесей в геологических пробах самого разнообразного состава. И в настоящее время в Институте геохимии СО РАН работают эти методики, но уже с применением современной компьютеризированной аппаратуры для регистрации аналитического сигнала и расчета содержаний определяемых химических элементов. Применяемая нами установка, представленная на (рис. 2), состоит из спектрографов ДФС-8, ДСФ-13 и PGS-2, в кассетных частях которых находятся регистрирующие блоки многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС), производство ВМК Оптоэлектроника г. Новосибирск. Источником электрического разряда высокой надежности и стабильности является генератор «Шаровая молния» («FireBall»). Это современный среднечастотный прибор, выполненный на твердотельных элементах, с встроенным микроконтроллером, позволяющим легко выбирать и менять режимы работы. Для всех представленных методик излучение от дугового разряда (через трехлинзовые системы освещения) одновременно фиксируется на фотодиодных кристаллах комплекса. Синхронизация регистрации и компьютерная обработка спектров осуществляется программой «АТОМ», разработанной в ВМК «Оптоэлектроника», Новосибирск [7].



Рис. 2. Спектральный комплекс для атомно-эмиссионного анализа с анализатором МАЭС

2. Современные методики атомно-эмиссионного анализа природных сред

2.1. Группа элементов повышенной летучести (*Ag, B, Cu, Ga, Ge, Mo, Pb, Sn, Tl, Zn*)

При массовых анализах минеральных проб совместное определение Ag, B, Cu, Ga, Ge, Mo, Pb, Sn, Tl, Zn диктуется требованиями геохимических исследований. Поэтому в 80-х гг. А.И. Кузнецовой и Н.Л. Чумаковой была разработана и внедрена в практику работы лаборатории Института Геохимии СО РАН методика определения содержаний этих элементов атомно-эмиссионным методом с фотографической регистрацией сигнала. Результаты методических исследований опубликованы в [13,41].

Авторами показано, что применение модификатора, содержащего оксид алюминия, сульфид сурьмы, хлорид натрия (8:1:1) с введенным внутренним стандартом висмутом дает наилучшие метрологические характеристики (предел определения, погрешность воспроизводимости и диапазон содержаний). Выбранная конфигурация электродов (марки осч. 7-3), с размером канала 3x4 мм, толщиной стенок 1.4 мм, длиной 3 мм, с отверстием под дном канала диаметром 2 мм для уменьшения теплоотвода, способствует быстрой отгонке определяемых элементов при испарении в дуговой разряд. Кроме того, для уменьшения потерь в момент зажигания дуги, в стенке канала высверливается отверстие диаметром 0.5 мм на половине высоты канала. Для этих же целей поверхность пробы, помещённой в канал электрода, смачивается каплей чистого спирта и прокалывается тонкой иглой. Такое отверстие и процедура прокалывания предусмотрены для конфигураций электродов во всех описываемых методиках. Испарение навески происходит в дугу постоянного тока силой 10А в течение 30 с. Дуговой разряд охлаждается и стабилизируется потоком воздуха со скоростью 15 л/мин по способу Сталлвуда [43].

Условия проведения анализа на группу летучих элементов с применением комплекса МАЭС остались такими же, как при фотографической регистрации спектров. В табл. 1 представлены выбранные аналитические линии, по которым определяются содержания элементов в геологических объектах, и диапазоны определения содержаний этих элементов по представленной методике.

Таблица 1. Аналитические линии и интервал определения

Элемент	Длина волны (нм)	Диапазон содержаний (мг/кг)
B	249.7	2-50
	249.6	40-150
Cu	327.4	5-35
	282.4	30-500
Zn	334.5	от 10 до 300
	334.6	от 100 до 1000
Ge	303.9	0.8-11
Mo	317.0	0.3-19
Ag	328.0	0.03-3
Sn	317.5	0.8-70
	285.0	25-370
Tl	535.0	0.3-25
	276.7	5-50
Pb	283.3	от 0.8 до 30
	287.3	от 25 до 700
Bi	289.8	Элемент сравнения

Как показано в табл. 1, чтобы охватить весь диапазон определяемых измерений в пробах разного состава, необходимо регистрировать и коротковолновую и длинноволновую части спектра. Поэтому в комплексе задействованы три

спектрографа. На приборе ДФС-8 с обратной линейной дисперсией 0.2 нм/мм фиксируется коротковолновая область спектра с аналитическими линиями бора (рис. 3).

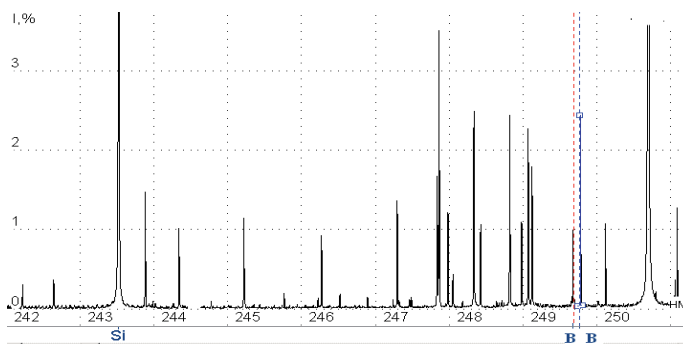


Рис. 3. Коротковолновая область спектра на спектрографе ДФС-8 с аналитическими линиями бора

Такая разрешающая способность прибора позволяет лучше учитывать непрерывный фон, создаваемый молекулярными полосами SiO_2 вблизи аналитических линий бора. Корректный учет фона приводит к снижению ошибки воспроизводимости.

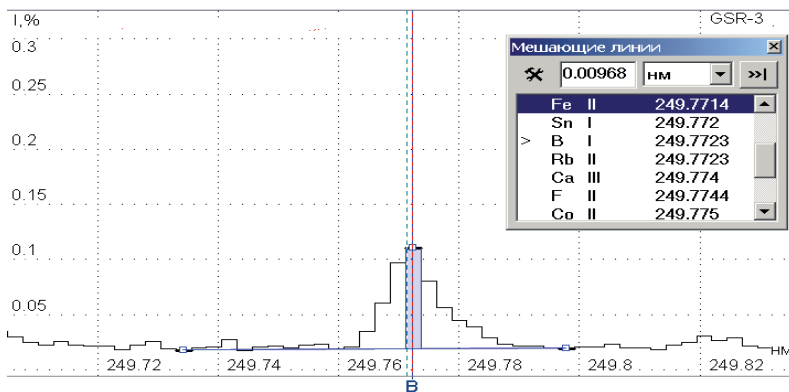


Рис. 4. Аналитическая линия B I 249.7723 нм и мешающая линия Fe II 249.7714 нм в спектре базальта стандартного образца GSR-3

Но, как видно на рис. 4, на аналитическую линию бора возможно наложение контура мешающей линии Fe II 249.7714 в породах с достаточно высокими концентрациям железа и кларковыми (минимальное содержание в земной коре по Кларку [11]) содержаниями бора, таких как базальты. Это может приводить к завышению результатов анализа.

Спектрограф PGS-2, с обратной линейной дисперсией 0.27 нм/мм, применяется для регистрации линии Tl I 535.0 нм в видимом участке спектра (рис. 5).

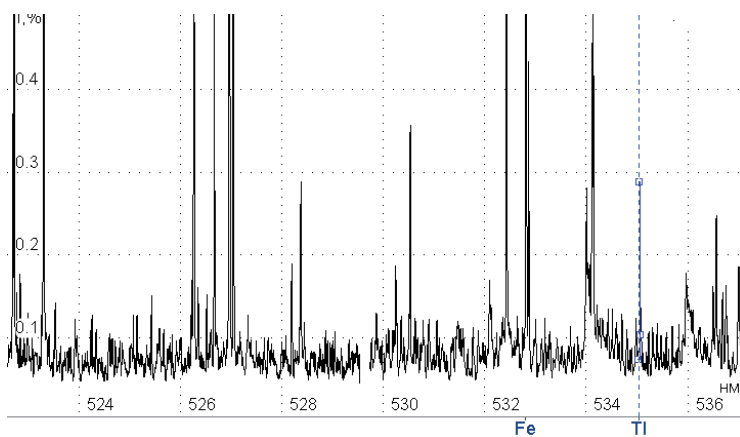


Рис. 5. Видимая область спектра с линией таллия на спектрографе PGS-2

По этой линии определяются содержания таллия с 0.3 до 20 мг/кг. В случаях, когда сигнал измеряется при содержаниях близких к пределу обнаружения методики, превышение величины сигнала над уровнем шумов может быть незначительным, как показано на рис. 6. Представленная область спектра, зарегистрирована от стандартного образца андезита AGV-1 с содержанием таллия 0.34 мг/кг. Видно, что сигнал недостаточно выделяется над уровнем шума, но возможности Программы все же позволяют идентифицировать линию Tl 535.0 нм, используя реперную линию железа Fe I 532.8039 нм. Для

геологических проб с содержаниями таллия заметно выше предела определения, сигнал без сбоев фиксируется фотодиодом кристалла.

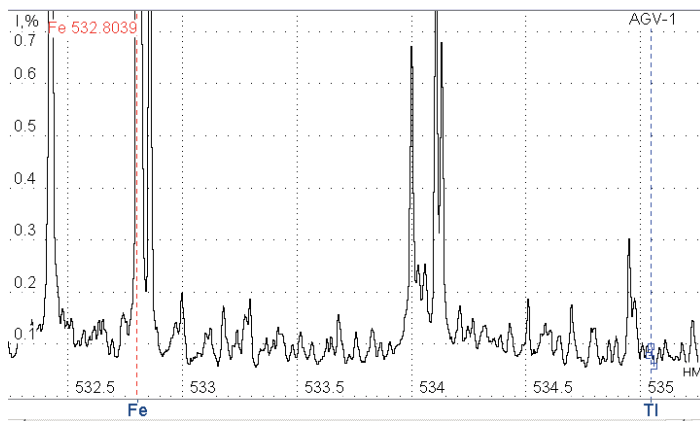


Рис. 6. Область спектра вблизи линии Tl 535.0 нм, зарегистрированная от стандартного образца андезита AGV-1, с содержанием Tl 0.34 мг/кг

На рис. 7 представлен участок спектра стандартного образца гранита СГ-1А с содержанием таллия 7 мг/кг.

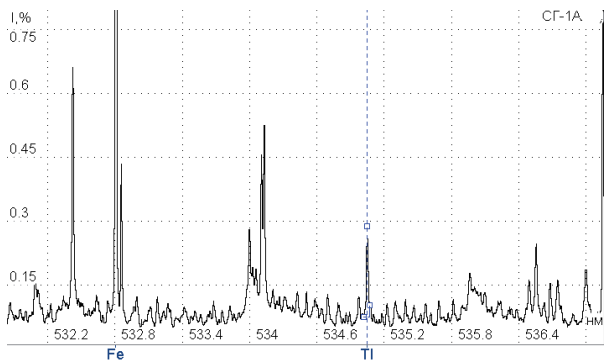


Рис. 7. Спектр гранита СГ-1А в области длин волн аналитической линии таллия, с содержанием Tl около 7 мг/кг

При содержании элемента более 10 мг/кг таллий с хорошими метрологическими характеристиками определяется по линии Tl I 276.7 нм.

Применение спектрографа ДФС-13 с обратной линейной дисперсией 0.4 нм/мм позволяет охватить диапазон спектра в 100 нм, где фиксируются линии Zn, Pb, Sn, Ag, Mo, Ge, Cu (рис. 8).

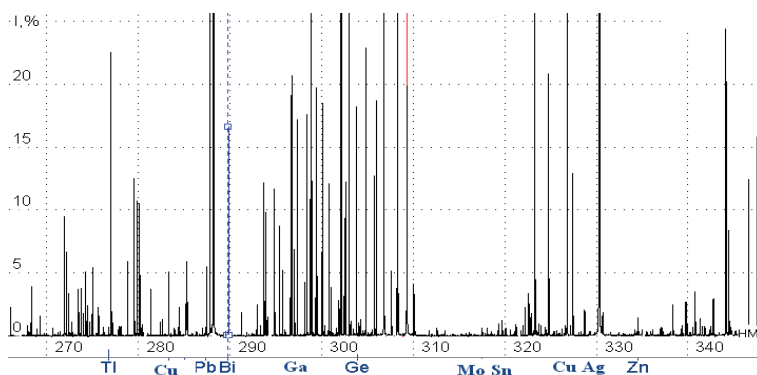


Рис. 8. Спектр, регистрируемый спектрографом ДФС-13

Разрешающая способность спектрографа - 0.4 нм/мм - позволяет анализировать большинство геологических проб разного состава, и только для анализа ультраосновных пород и некоторых минералов такого разрешения недостаточно. В качестве примера на рис. 9 показан участок спектра вблизи линии Sn I 317.5 нм для стандартного образца СТ-2 (трапп). Видно, что линия олова разрешается с мешающей линией Fe I 317.54 нм при кларковых содержаниях олова и в присутствии в пробе более 10% железа.

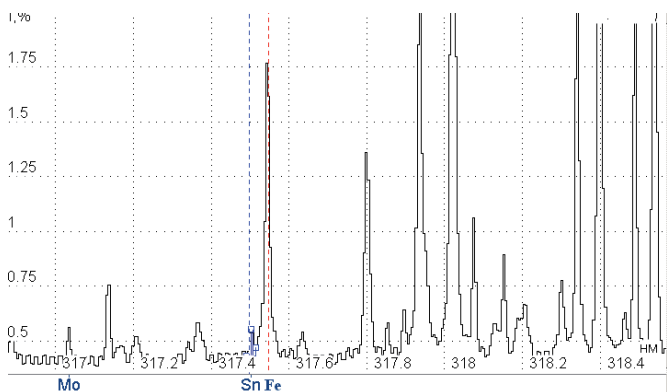
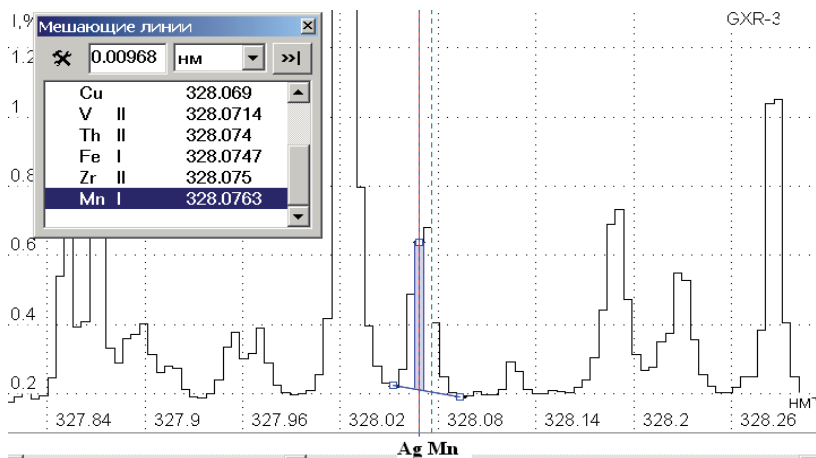
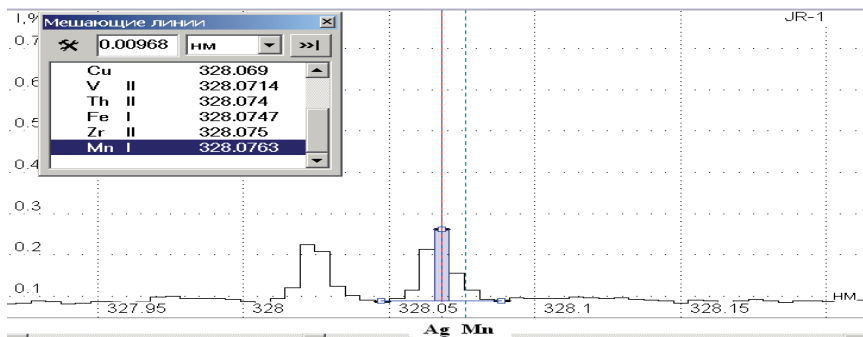


Рис. 9. Аналитическая линия Sn I 317.5 нм и мешающая линия Fe I 317.54 нм в спектре стандартного образца траппа СТ-2

При определении содержаний серебра возможны случаи, когда аналитическая линия Ag 328.068 нм перекрывается крылом линии марганца Mn 328,076 нм. Этот эффект возникает при повышенных содержаниях марганца в пробах (рудах и минералах).



а



б

Рис.10 а, б. Область спектра аналитической линии серебра Ag 328.068 нм для стандартных образцов GXR-3 (а) и JR-1(б).

На рис. 10 а, б показаны участки спектра в области аналитической линии серебра для стандартного образца GXR-3 (руда Fe-Mn-W) с содержанием MnO 2.88% и стандарта риолита JR-1 (MnO- 0.1%). Видно, что линии серебра и марганца легко разрешаются при эмиссионном спектральном анализе пород, не обогащенных марганцем.

Аналитические графики построены в координатах $\lg(I_n/I_{Bi})=a+b\lg C$ по стандартным образцам состава горных пород, почв и донных отложений, охватывающих измеряемый диапазон определения элементов и вариации макросостава (породообразующих элементов) природных сред [40]. Как пример, на рис. 11 показан аналитический график свинца. Видно, что все точки ложатся на прямую линию в доверительном интервале и тангенс угла наклона графика равен единице. Такие параметры графика указывают на незначительность систематической погрешности при анализе по представленной методике.

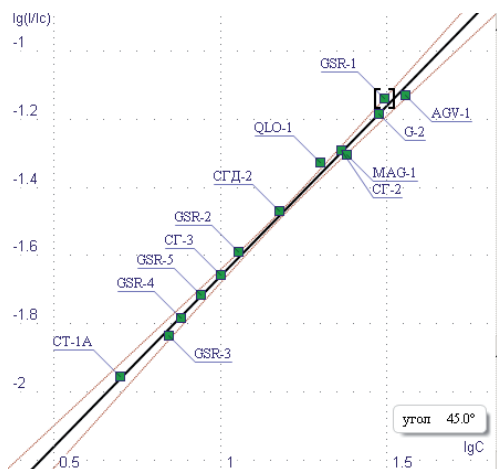


Рис. 11. Зависимость интенсивности линии Pb I 283.3 нм от содержания элемента в стандартном образце

Метрологические характеристики определялись, как и для других, работающих на комплексе МАЭС методиках, стандартными способами. Пределы определения элементов примесей (ПО) оценивались по 10 σ -критерию. Данные расчета приведены в табл. 2

Таблица 2. Метрологические параметры методики определения элементов повышенной летучести

Элемент	B	Mo	Ag	Sn	Tl	Ge	Pb	Cu	Zn	Ga
ПО, мг/кг	2.0	0.3	0.03	0.8	0.3	0.8	2.0	5.0	10	5.0
Содержания	2-150	0.3-30	0.3-5	0.8-370	0.3-20	0.8-10	0.8-700	5-500	10-1000	7-65
S _{г.в}	9-18	20-25	17-35	19-27	29-31	16-19	13-20	11-17	13-25	15-20

Для бора и молибдена пределы ограничены наличием этих элементов в угольных электродах. При необходимости определения галлия следует использовать модификатор, в котором оксид алюминия очищен от присутствия Ga или использовать вместо Al₂O₃ чистый кварц. При использовании кварца, в качестве составляющей модификатора, основные характеристики методики не

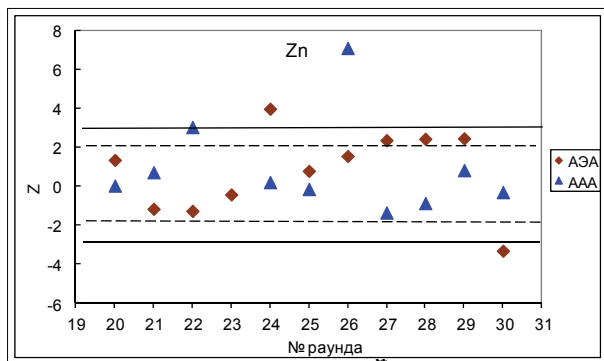
меняются [29]. Погрешность воспроизводимости ($S_{r,e}$) результатов атомно-эмиссионного определения группы элементов повышенной летучести находится в пределах допустимых значений для количественных методик (см. табл. 2).

Правильность полученных результатов оценивалась согласованностью аналитического сигнала с содержанием элемента в аттестованных стандартных образцах по критерию Фишера, сравнением с данными РФА, ААА, ИСП-МС и опорными значениями Программы профессионального тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT) [44].

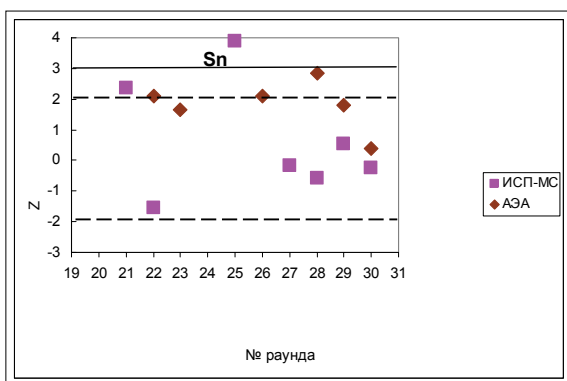
Согласно Протоколу Программы, результаты анализа участников оцениваются с помощью критерия Z в виде:

$$Z = \frac{X - X(a)}{2H(a)} \quad (9)$$

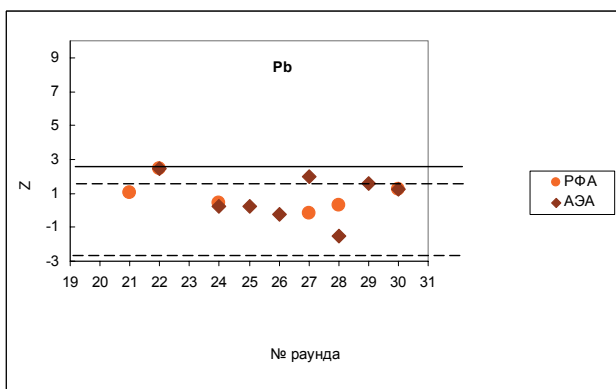
где X - результат анализа; $X(a)$ - принятое содержание в образце; $H(a)$ - допустимая погрешность результата, как функция $H(a) = 0.02C^{0.8495}$ для анализа 2 категории, к которой относится геохимия. По условию Программы, если $Z \leq \pm 2$, результаты считаются удовлетворительными. Для каждого раунда предлагается новый геологический объект. На рис. 12 а, б, в представлены результаты, полученные методами РФА, ААА и АЭА для нескольких раундов Программы GeoPT.



а



б



в

Рис. 12. Сравнение результатов определения цинка (а), олова (б) и свинца (в) с Z-критерием Программы GeoPT

В раундах представлены породы разного состава от кислых до осадочных: гранит - 21 раунд, базальт - 22, 25, пегматит - 23, песчаник-24, портланд цемент - 26, андезит - 27, сланец - 28, нефелиновая порода -29 и сиенит -30. Случаи, когда наши результаты не удовлетворяют условиям

Программы - выходят за интервал $Z = \pm 2$ - подробно рассматриваются в работе [16,35]. Возможность регистрировать аналитический сигнал на трех спектрографах одновременно позволила удешевить анализ и улучшить метрологические параметры методики.

2.2. Элементы средней летучести (Co, Ni, Cr, V, Sc, Be, Ba и Sr)

Методика определения Co, Ni, Cr, V, Sc, Ti, Mn и Cu в геологических материалах разработана А.Д. Глазуновой и Л.Н. Одареевой. Подробно все исследования описаны в работе [37]. Авторами были проведены модельные опыты по изучению характера испарения элементов в дуговую плазму, позволившие достаточно уверенно выбрать для количественного определения указанных элементов оптимальные условия испарения пород и минералов, конфигурацию угольных электродов в виде «рюмка» и элемент внутреннего стандарта - палладий.

С развитием аналитических возможностей приборной базы Института, Mn и Ti целесообразнее стало определять рентгеноспектральным методом, имеющим лучшие метрологические характеристики при определении макрокомпонентов в геохимических пробах. Также из этой методической группы была исключена медь, которая ассоциируется с легколетучими компонентами, поэтому её определение в настоящее время проводится по методике элементов повышенной летучести.

Дальнейшие исследования, проводимые в лаборатории Института по усовершенствованию методик, показали возможность определения также Be, Ba, Sr, совместно с Co, Ni, Cr, V, Sc [24, 34]. При этом обнаружено, что электрод «рюмка» вполне можно заменить электродом с более простой конфигурацией. Нами применяется электрод марки ОСЧ-7-3, с размером канала 3x4 мм, толщиной стенки 0.8 мм и с отверстием под дном канала диаметром 2 мм. Такая конфигурация, также как «шейка рюмки», уменьшает теплоотвод в тело электрода, что снижает влияние физико-химических процессов,

протекающих в канале, на результаты анализа. Применение обдува дуги потоком воздуха (15 л/мин.) - по способу Сталлвуда [43] дает возможность отсекаать периферийную часть столба дуги и стабилизировать размеры межэлектродного промежутка, что позволяет регистрировать излучение с меньшими потерями. Кроме того, этот способ, способствует увеличению отношения сигнал шум, снижению ошибки воспроизводимости результатов и уменьшению времени регистрации спектра до 60 с.

Регистрация аналитического сигнала одновременно осуществляется на трех спектрографах. На спектрографе ДФС - 8 с дифракционной решеткой 1800 штр/мм, которая позволяет получить обратную линейную дисперсия 0.2 нм/мм, регистрируется линия бериллия. Разрешающая способность спектрографа позволяет разделить аналитическую линию Be I 234.861 нм и мешающую линию Fe II 234.830 нм, как показано на рис. 13.

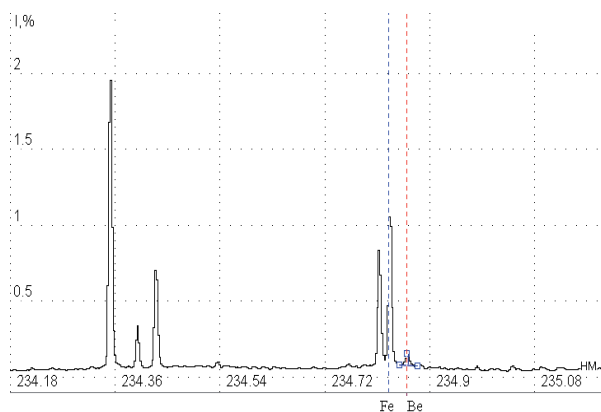


Рис. 13 Область регистрации аналитической линии Be I 234,861 нм (показана мешающая линия Fe II 234.830 нм)

Спектрограф PGS-2 применяется для определения бария, стронция и хрома по самым чувствительным линиям (нм) Cr I 425.4, Ba II 455.4 и Sr I 460.7 (рис. 14).

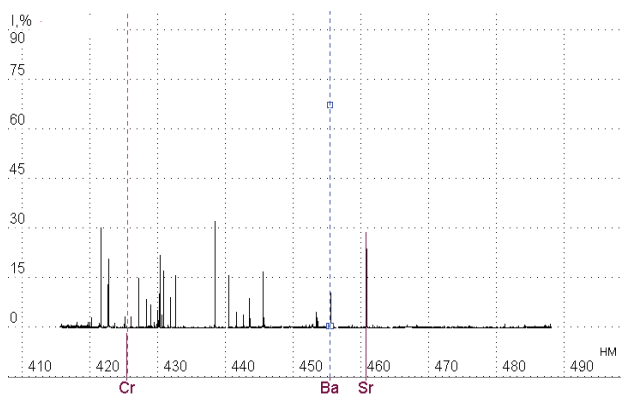


Рис. 14. Длинноволновая область спектра с чувствительными спектральными линиями (нм) Cr 425.4, Ba 455.4 и Sr 460.7

В приборе, комплектная решетка 651 штр/мм, заменена решеткой 1800 штр/мм, что позволило получить обратную линейную дисперсию 0.27 нм/мм. Спектральное разрешение позволяет регистрировать аналитические сигналы от указанных элементов без наложения мешающих линий других элементов. Для примера, на рис. 15 показан участок спектра стандартного образца траппа СТ-2 с линией Ba II 455.4 нм и «воротцами» мешающих линий (нм) Ti 455.2 и Cr 455.5

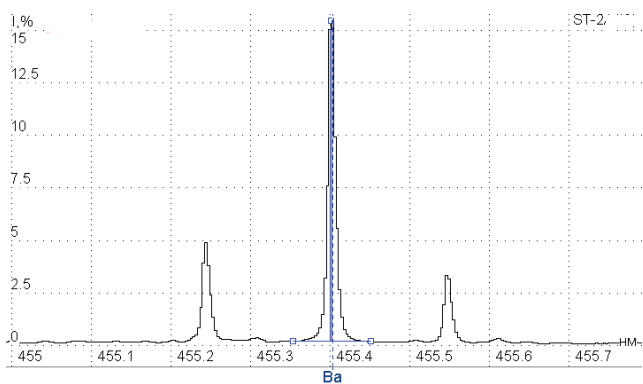


Рис. 15. Область регистрации аналитической линии Ba 455.4 нм

Обратная линейная дисперсия на спектрографе ДФС-13, оборудованном решеткой 600 штр/мм, составляет 0.4 нм/мм. На этом приборе регистрируется область длин волн в диапазоне 270-370 нм, где находятся аналитические линии (нм) Sr II 346.4, Co I 345.3, Ni I 341.4, Ni I 305.0, Sc I 327.2 и V I 318.4. По линии Ba I 307.1 нм берется результат анализа при содержании бария в пробе >100 мг/кг, по линии Cr I 301.4 нм определяется величина содержания при значении хрома в пробе >10 мг/кг. Фрагмент области спектра с этими линиями, а также линии внутреннего Pd I 302.7 нм представлен на рис. 16 а и 16 б

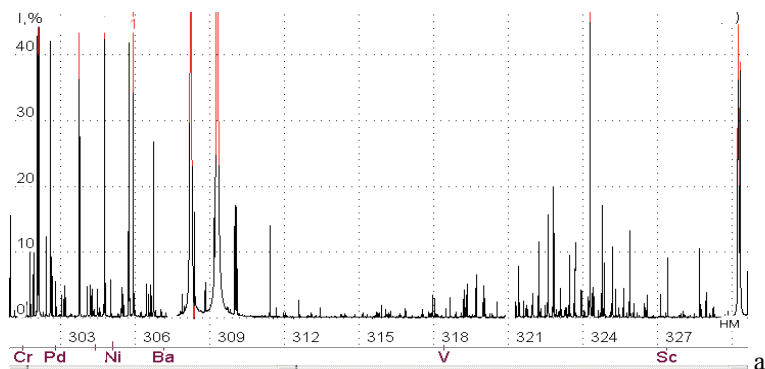


Рис. 16 а. Часть спектра с аналитическими линиями (нм) Cr I 301.4, Pd I 302.7, Ni I 305.0, Ba I 307.1 и Sc I 327.2

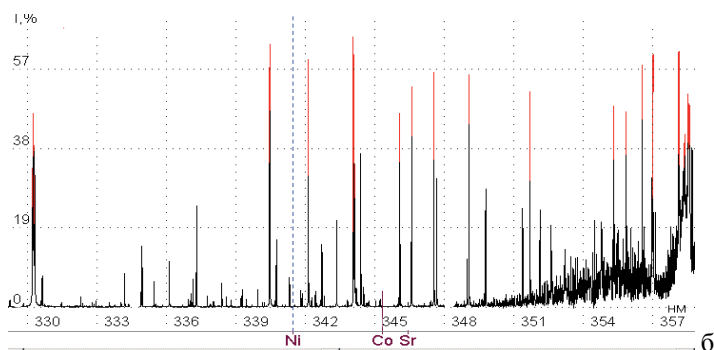


Рис. 16 б. Участок спектрального диапазона с аналитическими линиями (нм) Ni I 341.4, Co I 345.3 и Sr II 346.4

Метрологические характеристики методики оценивались стандартными способами. Предел обнаружения (ПО) рассчитывался по 3σ критерию: $ПО = C_{хол} + 3\sigma$, где $C_{хол}$ – величина среднего значения контрольного опыта, σ – относительное среднеквадратическое отклонение измерений. Относительная погрешность воспроизводимости ($S_{r,e}$) методики определялась по результатам внутрिलाбораторного контроля для всего диапазона содержаний элементов в пробах (см. рис. 17).

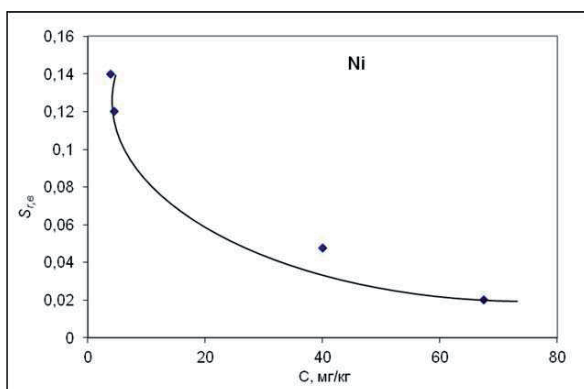


Рис. 17 Зависимость погрешности воспроизводимости $S_{r,e}$ от содержания никеля в пробе.

В табл. 3 представлены значения погрешности воспроизводимости, предела обнаружения, диапазона содержаний и аналитические линии определяемых элементов.

Таблица 3 Метрологические характеристики методики определения элементов средней летучести

Линия, нм	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых содержаний, мг/кг	Погрешность воспроизводимости, $S_{rel} \%$
Ba 455.4	3	от 5 до 150	25
Ba 307.1		От100 до2500	28
Be 234.8	0.7	от 0.8 до25	20
Co 345.3	1	от 2до 130	15
Ni 301.4		от 10 до 2000	25
Ni 305.1		от 10 до 800	25
Cr 425.4	1	от 3 до 200	20
Cr 341.4	2	от 3 до 300	15
Sr 460.7	3	от 5 до150	20
Sr 346.4		от100до2500	27
Sc 327.4	1	от 3 до 50	22
V 318.3	3	от 4 до 650	18
Pd 302.7	Элемент сравнения		

Связь интенсивности (I_n) линий с содержанием (C) элемента в пробе устанавливали с помощью градуировочного графика в координатах $lg(I_n/I_c) \sim lgC$, где I_c интенсивность линии сравнения. Градуирование проводили с применением стандартных образцов различного состава (горные породы, почвы, донные отложения) [40]. Правильность построения аналитического графика оценивали согласованностью аналитического сигнала с содержанием элемента в аттестованных стандартных образцах [20].

В качестве примера на рис. 18 показан аналитический график для кобальта по линии Co I 345.3 нм. Эта линия имеет высокую концентрационную чувствительность, поэтому тангенс угла наклона графика несколько выше

единицы. Как видно, стандартные образцы разного состава от кислых пород до осадочных располагаются на прямой линии (в доверительном интервале).

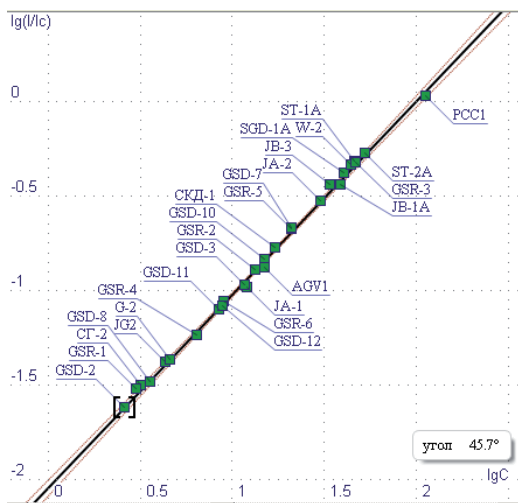


Рис. 18. Аналитический график линии Co I 345.3 нм

Правильность анализа контролировали путем сравнения полученных результатов с данными других методов анализа (РФА, ААА, ИСП-МС) при межлабораторном контроле качества, а также участием в международной Программе GeoPT [44]. В табл. 4 представлено сопоставление результатов атомно-эмиссионного определения никеля по представленной методике и принятого значения (assigned) в Программе геоаналитического тестирования. Согласно данным табл. 4 результаты, полученные по нашей методике, можно считать удовлетворительными.

Таблица 4. Сравнение результатов АЭА и принятого (assigned) значения Программы ГеоРТ для пород разного состава при определении никеля

Состав	Z	C _{assigned} , мг/кг	C _{АЭА} , мг/кг
Микро-диорит	-0.51	21	19.92
Сланец	-0.34	39.8	38.6
Морской осадок	1.55	43.8	50
Серпентинит	-0.04	2240	2235
Щелочной гранит	1.25	15	17
Песчаник	-0.16	17.7	17.4
Базальт	1.58	22.1	25.6
Андезит	0.09	62,5	63

Представленная методика используется при геохимических исследованиях в Институте геохимии СО РАН, при аттестации стандартных образцов состава горных пород, почв, зол и донных отложений и участвует в Международной Программе профессионального тестирования геоаналитических лабораторий.

2.3. Определения редкоземельных элементов (La, Ce, Nd, Yb) и иттрия

Редкоземельные элементы (РЗЭ) La и 13 лантаноидов от Ce до Lu и Y благодаря уникальности своих физико-химических свойств, служат надежными индикаторами природных процессов в земной коре и представляют большой интерес при геологических исследованиях [1]. Для решения многих задач геологии и геохимии достаточно ограничиться определением пяти элементов: La, Ce, Nd, Yb и Y вносят основной вклад в сумму РЗЭ (около 85%). В связи с этим можно использовать прямой экспрессный атомно-эмиссионный анализ,

пределы обнаружения которого достаточны для определения названных элементов в большинстве типов горных пород, почв и донных грунтов.

Методика определения La, Ce, Nd, Yb и Y с фотографической регистрацией сигнала, разработанная в Институте геохимии Е.В. Смирновой в 70 гг., хорошо зарекомендовала себя при выполнении самых разнообразных геохимических исследований [28]. В связи с появлением новых автоматизированных технологий измерения интенсивностей аналитических сигналов возникла необходимость адаптации этой методики к современным способам регистрации излучения и расчета содержания элементов

Основная трудность при определении лантаноидов методом АЭА состоит в сложности их спектров. Все они имеют низкую энергию ионизации (5.5-6.5 эВ), поэтому в плазме дугового разряда в воздухе при температуре 6000-6500°К происходит возбуждение как нейтральных атомов, так и ионов элемента. Возникает очень большое число ионных линий в спектре, из которых трудно найти свободную от спектральных наложений. Дополнительные помехи вносит молекулярный спектр радикала CN. Самые плотные полосы циана, располагающиеся в области длин волн 350-420 нм, перекрывают интенсивные линии La, Ce и Yb, поэтому выбор аналитических линий весьма ограничен.

Частичное подавление циановых полос осуществляется с помощью легкоионизируемой добавки - натрия, которая снижает температуру плазмы дуги до уровня оптимального при определении РЗЭ, а также способствует стабилизации её параметров при вариациях матрицы анализируемой пробы. Учитывая, что лантаноиды и натрий имеют разную кинетику испарения из канала угольного электрода, для обеспечения одновременного поступления в плазму La, Ce, Nd, Yb и Y и легкоионизируемой добавки - хлорида натрия, использовали ступенчатый электрод (марки осч.7-3). В нижний канал, размером 1.2 мм, набивали модификатор (соль NaCl с графитовым порошком (марки осч.7-4) в отношении 1:1), в верхний канал размером 3x4 мм и толщиной стенок 0.8 мм, помещали пробу, разведенную в отношении 1:1 графитовым порошком, в который введен элемент сравнения Tm в концентрации 0.2 мг/кг (в виде

Tm₂O₃). Навеска пробы испаряется из нижнего электрода (анода) в плазму вертикального дугового разряда постоянного тока в течение 120 с (практически до полного выгорания вещества) при силе тока 10А. В течение всей экспозиции в плазме присутствует достаточное количество атомов легкоионизируемой добавки, которая контролирует параметры дугового разряда [37].

Для одновременной регистрации сигнала в длинной и коротковолновой областях спектра используются два прибора. Спектрограф ДФС-8, с обратной линейной дисперсией 0.2 нм/мм, применяется при определении элементов по линиям: La II 433.37 нм, Ce II 424.87 нм и Ce II 439.16, Nd II 430.358 нм и Nd 425.24 нм, Y II 437.49 нм, Tm II 422.22 нм. На рис. 19 показан длинноволновый участок спектра

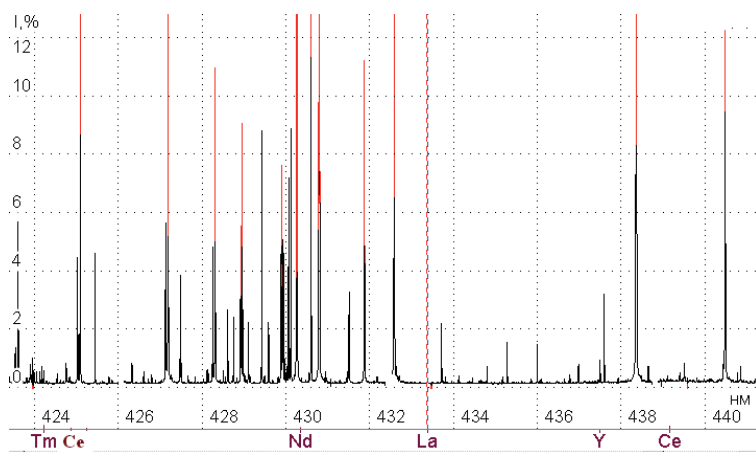


Рис. 19. Область спектра, регистрируемая на спектрографе ДФС-8. Обратная линейная дисперсия 0.2 нм/мм.

Спектрограф PGS-2, с обратной линейной дисперсией 0.27 нм/мм, используется для регистрации линий La II 333.75 нм, Y II 321.67 нм, Yb II 328.93 нм и Tm II 313.13 нм. На рис. 20 представлена коротковолновая область.

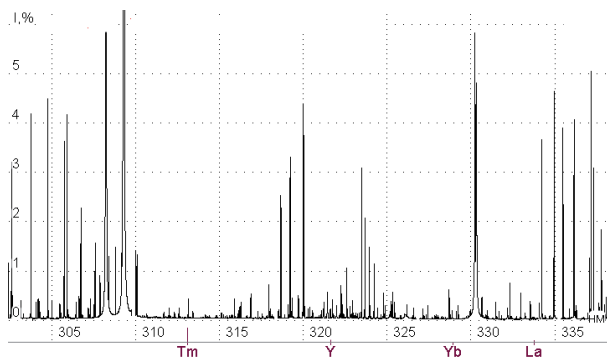


Рис. 20. Участок области длин волн, зарегистрированный на спектрографе PGS-2

Для измерения интенсивностей линий в Программе «АТОМ» задавался полуавтоматический поиск по трем диодам и автоматический поиск границы линии (фона) по 15 диодам. Значение интенсивности линии бралось интегралом по одному диоду, а вычисление фона задавалось программой для каждого элемента индивидуально (под максимумом пика - справа, слева - минимальное). В качестве примера на рис. 21 показано положение линий Ce II 424.868 нм и Cr I 424.871 нм в стандартном образце GSR-5 с содержанием Cr 99 мг/кг. Видно, что при заданных условиях мешающая линия хрома разрешается с аналитической линией церия.

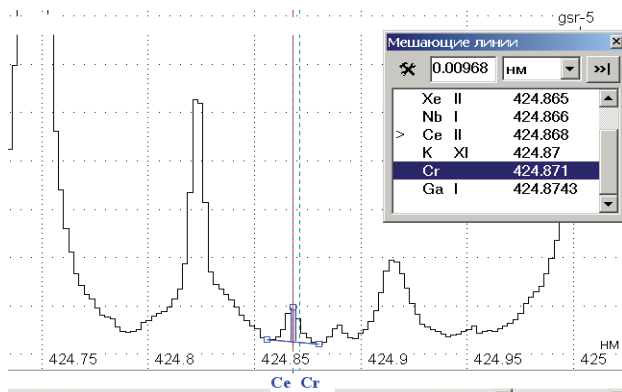


Рис. 21. Аналитическая линия Ce II 424.868 нм и мешающая линия Cr I 424.871 нм в спектре стандартного образца с содержанием хрома 99 мг/кг

Коротковолновая область спектра, где фиксируется аналитическая линия иттербия, представлена на рис. 22. При обратной линейной дисперсии 0.27 нм/мм, получаемой на спектрографе PGS-2, возможно завышение результатов анализа иттербия вследствие наложения на линию на Yb II 328.93 нм мешающей линии Fe II 328.9346 нм.

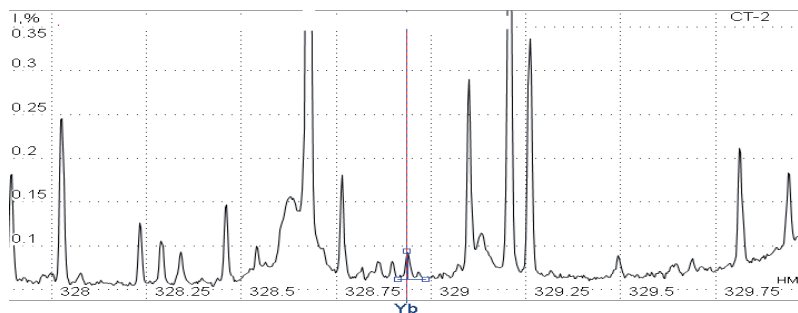


Рис. 22. Коротковолновый участок спектра, зарегистрированный от стандартного образца СТ-2, с содержанием железа около 14%

На рис. 23 показано, возможное частичное перекрытие контуров аналитической и мешающей линий. Такое наложение случается при содержаниях железа в пробе более 20 %, например, в железных рудах или минералах (гранатах, пиритах, магнетитах).

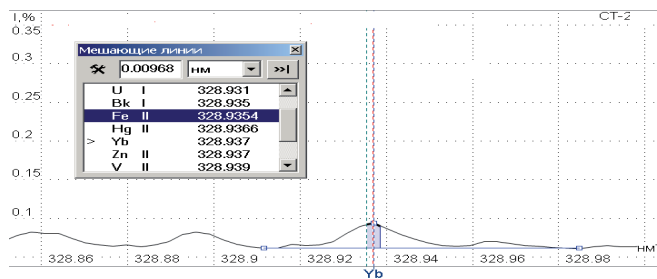


Рис.23. Аналитическая линия Yb II 328.93 нм и мешающая линия Fe II 328.9346 нм

Для анализа таких геологических объектов необходим учет межэлементного влияния, что также предусматривается в Программе «АТОМ» (рис. 14).

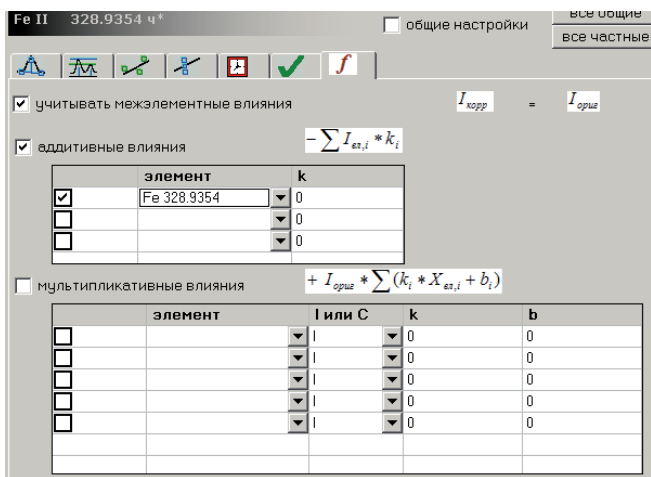


Рис. 24. Панель управления учетом влияния величины интенсивности линии железа на значение сигнала атомов иттербия в Программном обеспечении МАЭС

Метрологические характеристики методики рассчитывались стандартными способами. Предел обнаружения по 3σ критерию: $ПО = C_{контр} + 3\sigma$, где $C_{контр}$ величина среднего значения контрольного опыта; σ - относительное среднеквадратическое отклонение его измерений. Кроме того, оценивали предел количественного определения по 10σ - критерию.

В табл. 5 представлены результаты расчета пределов для фотографического ($C_{фото}$) и фотоэлектрического ($C_{МАЭС}$) способов регистрации сигнала.

Таблица 5. Пределы определения (мг/кг) редкоземельных элементов для двух способов регистрации сигнала

	La	Ce	Nd	Yb	Y
$C_{\text{маэс}}(3\sigma)$	1.8	5.8	1.6	0.56	0.66
$C_{\text{маэс}}(10\sigma)$	4	15.3	3.3	0.8	1.1
$C_{\text{фото}}(3\sigma)$	7	30	7	0.7	1

Видно, что пределы обнаружения при современной регистрации сигнала в два-пять раз ниже, чем при фоторегистрации. Такое снижение можно объяснить несколькими факторами: уменьшением погрешности измерений при использовании генератора «Шаровая молния»; более корректное измерение величины неравномерного фона под аналитической линией; более высокая чувствительность фотодиодных линеек по сравнению с фотопластинками в длинноволновой области спектра.

Для оценки погрешности воспроизводимости использовались результаты внутрिलाбораторного контроля, взятые по диапазонам содержания элементов, в 50 пробах. Зависимость $S_{r,e}=f(C)$ получена для всех элементов и находится в интервале 8-15%; и только для неодима с уменьшением содержания погрешность $S_{r,e}$ растет от 10 до 20% (рис. 25)

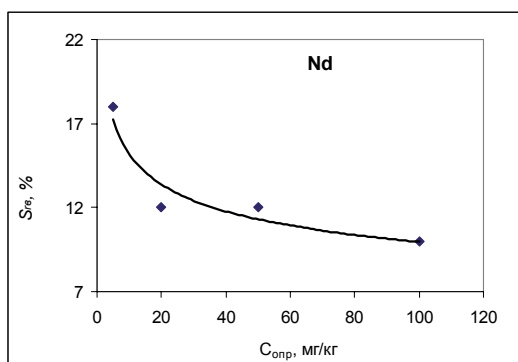


Рис.25. Зависимость погрешности воспроизводимости $S_{r,e}$ от содержания неодима в пробах

Такое увеличение величины погрешности вблизи предела определения связано с наложением на Nd II 430.358 нм фона от крыла интенсивной линии Ca 430.252 нм, как показано на рис. 26

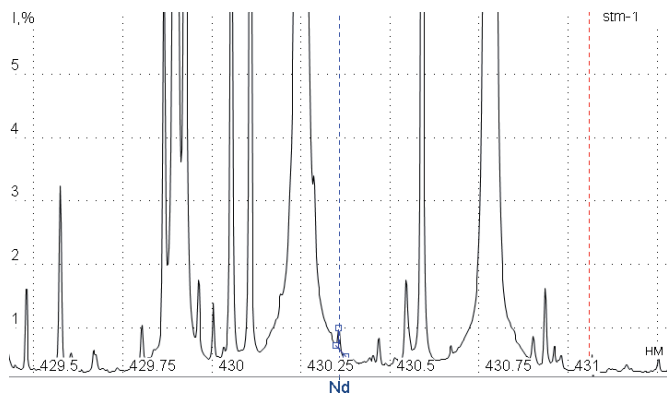
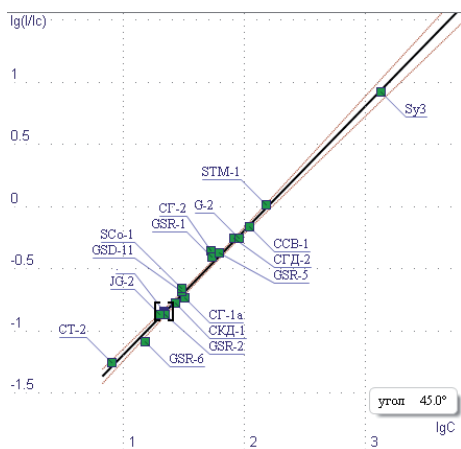


Рис. 26. Положение линии Nd II 430.358 нм в спектре стандартного образца сиенита STM-1 (содержание CaO 1.09%)

Контроль правильности осуществлялся по заложенной в программе «АТОМ» оценкой согласованности аналитического сигнала с содержанием элемента в аттестованных стандартных образцах (по критерию Фишера). Для всех элементов рассчитанные значения F-критерия были меньше табличных, а содержания находились в пределах доверительного интервала. На рис. 27 представлен аналитический график La II 433.37 нм и информация о графике, выдаваема Программой «АТОМ». Этот пример показывает, что сигнал от стандартного образца ложится на прямую линию независимо от макросостава пробы и от содержания в ней определяемого элемента.



Градуировочный график	
Спектральная линия:	La 433.374
Формула:	$lgI = c0 + c1 * lgC$
Коэффициенты:	$c0=-2.19197 \quad c1=1.00117$
угол:	45.03°
Дисп. Сходимости:	0.002917
Дисп. Адекватности:	0.003078
СКО градуировки:	0.05481
СО мин:	8
СО макс:	1340
Стип:	8
	Фишер
Расчетное	1.0552
Табличное	2.6450

Рис. 27. Градуировочная зависимость аналитического сигнала (La II 433.37 нм) от содержания лантана в стандартных образцах и информация о графике

Правильность результатов оценивали также участием в Программе профессионального тестирования геоаналитических лабораторий и, кроме того, сравнением результатов двух различных методов анализа: атомно-эмиссионного по представленной методике и масс-спектрометрического с индуктивно-связанной плазмой [42]. Сопоставление результатов двух методов определения РЗЭ проводилось при рутинном анализе геохимических проб. На рис. 28 показаны соотношения $C_{АЭА}$ и $C_{ИСП-МС}$ для пород разного состава: 1-5 гнейсы; 6, 7 амфиболиты; 8, 9 граниты; 10 габбро. Отношения $C_{АЭА}/C_{ИСП-МС}$

для большинства пород близки к 1 и не выходят за интервал $1 \pm 0,2$ (20% погрешности).

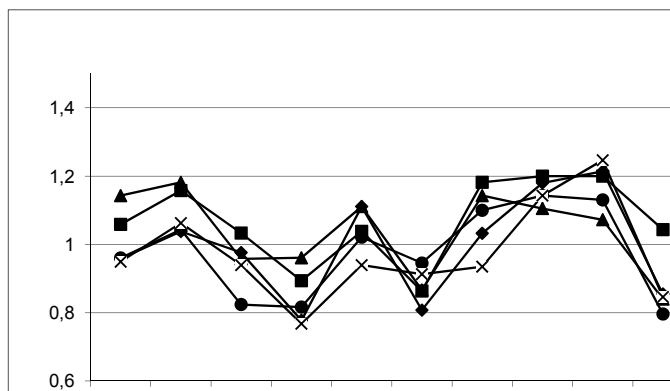


Рис. 28. Сравнение данных, полученных двумя методами, для гнейсов (1-5), амфиболитов(6, 7), гранитов (8, 9) и габбро (10)

Усовершенствованная методика определения La, Ce, Nd, Yb и Y [39] востребована при проведении геохимических исследований, аттестации стандартных образцов горных пород, почв, зол углей, донных отложений и других геологических и техногенных объектов.

2.4. Методика определения вольфрама

Главное требование, предъявляемое к аналитическим методикам определения вольфрама в горных породах, связано с необходимостью измерения его содержания ниже уровня Кларка [11]. Погрешность воспроизводимости результатов определения W не должна превышать 30%.

При АЭА с испарением пробы в плазму вертикально горящей дуги, проблемы определения обусловлены образованием труднолетучих карбидов вольфрама в канале угольного электрода. Методика, разработанная А.И. Кузнецовой, основана на использовании химических реакций, протекающих в

канале угольного электрода, с целью перевода присутствующих минеральных форм вольфрама в летучие соединения. В качестве модификатора был выбран природный антимонит (реактивный сульфид сурьмы), которым разбавляли пробу в отношении 1:1 по весу. Применяется электрод с каналом 3x4 мм, толщиной стенок 0,8 мм, под дном канала - отверстие диаметром 2 мм, для уменьшения теплоотвода в тело электрода [29, 37]. Образующийся при химических реакциях в канале электрода оксид вольфрама испаряется в дугу постоянного тока силой 10 А в течение 25 с из канала нижнего электрода (катода).

При переходе с фотографической на фотоэлектрическую регистрацию сигнала сохранены все параметры методики. Сигнал регистрируется на спектрографе ДФС-8 с обратной линейной дисперсии 0.2 нм/мм. Применение спектрографа с таким разрешением позволяет выделить пик аналитической линии W 429.461 нм на крыле интенсивной линии Fe I 429.125 нм, которая даёт сильный фон (рис. 29). Кроме того, обеспечивается возможность контролировать наложения линии Mo 429.459 нм и других мешающих элементов в образцах разного минерального состава, что было невозможно при фотографической регистрации.

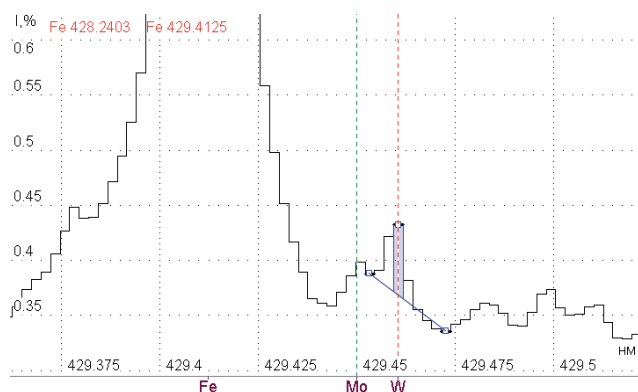


Рис. 29. Область спектра аналитической линии вольфрама и мешающей линии железа

Для регистрации аналитического сигнала выбраны параметры, показанные на рис. 30. Поиск, измерение и вычисление фона под максимумом пика линии определяемого элемента позволяет более корректно учитывать спектральные помехи.

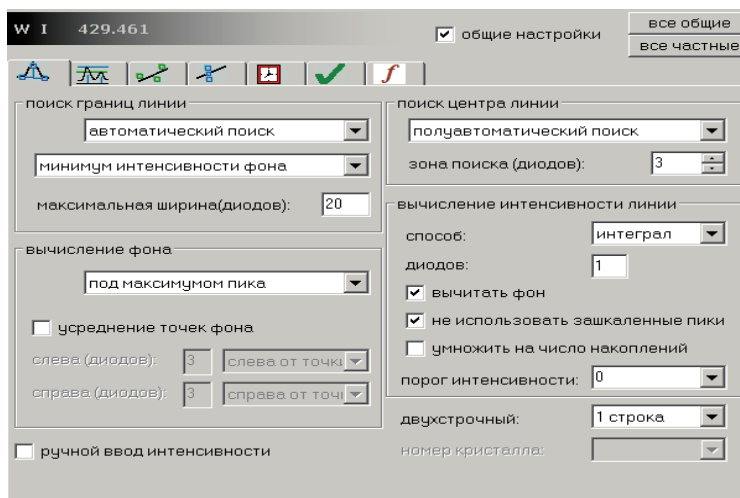


Рис. 30. Окно информации о построении аналитического графика

Величина интенсивности линии берется по одному интегралу, т.к. пик линии выделяется четко при разрешающей способности прибора 0.2 нм/мм.

Аналитические графики, рис. 31 построены в координатах $\lg(I_{\lambda}/I_{\phi})=a+b\lg C$ по стандартным образцам состава горных пород, почв и донных отложений, охватывающих измеряемый диапазон определения вольфрама и вариации макросостава природных сред. Кроме стандартных образцов, применяются приготовленные из шеелитовой руды образцы сравнения при определении повышенных содержаний вольфрама в геологических объектах. Как показали авторы [37], для вольфрама невозможно подобрать внутренний стандарт, поведение которого в процессе химических реакций и при переводе

элемента в летучие соединения было бы аналогично поведению W. Поэтому при построении градуировочных графиков в качестве аналитического параметра выбрано отношение сигнал-шум.

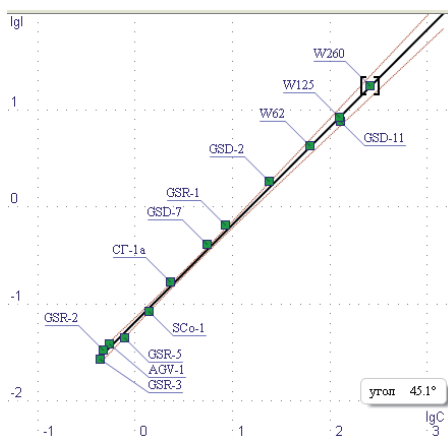


Рис.31. Зависимость интенсивности спектральной линии от содержания вольфрама в стандартных образцах

Предел обнаружения методики рассчитывался стандартно, по 3σ критерию, при обработке 20 спектров «пустой» породы». В качестве контрольного опыта («пустой» породы) использовался образец гранита (содержание $W \leq 0,1$ мг/кг), приготовленный и проанализированный по описываемой методике. Предел обнаружения методики составил 0.2 мг/кг.

Для оценки относительной погрешности воспроизводимости определений $S_{r,e}$ в пробах по диапазонам содержания вольфрама были использованы результаты внутрилабораторного контроля. Пробы подбирали так, чтобы охватить диапазон измеряемых значений, начиная с содержаний, близких к пределу обнаружения. Зависимость $S_{r,e}=f(C)$ рассчитана по 50 пробам из двух параллельных измерений каждая – представлена на рис. 32.

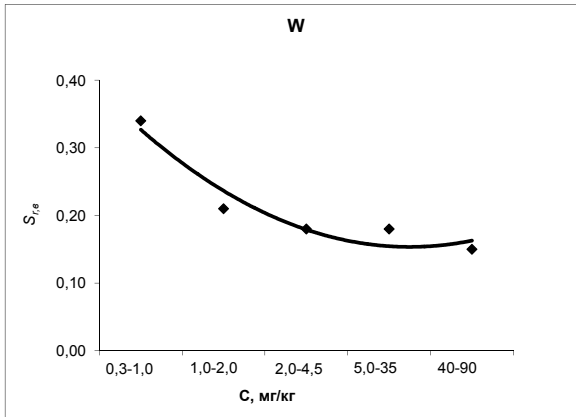


Рис. 32. Погрешность воспроизводимости $S_{r,e}$ определения вольфрама по автоматизированной методике

При рутинном анализе геохимических проб верхний диапазон, определяемых по методике содержания вольфрама, обычно не превышает 100 мг/кг и поэтому верхний предел диапазона ограничен величиной равной 90 мг/кг. Как видно (рис. 32), только в интервале близком к пределу обнаружения погрешность воспроизводимости $\geq 30\%$ отн. ед., в остальных случаях менее 20 %.

Контроль правильности результатов атомно-эмиссионного определения вольфрама выполнен сравнением со значениями, принятыми по международной Программе профессионального тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT [44]. На рис. 33 показаны результаты определения W по автоматизированной атомно-эмиссионной методике ($C_{опр}$) и, полученные опорные значения ($C_{асс}$) для проб нескольких раундов программы.

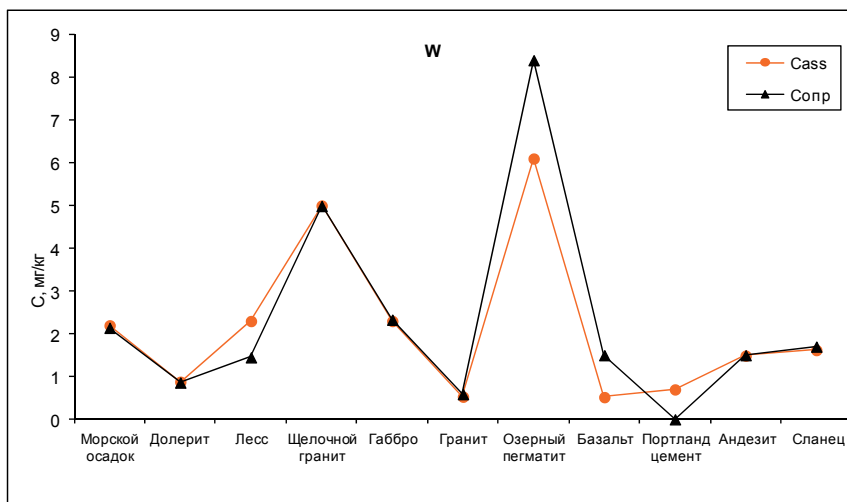


Рис. 33. Сравнение данных, полученных атомно-эмиссионным методом, с принятыми значениями Программы GeoPT

Расхождение результатов в некоторых раундах можно объяснить тем, что большинство данных Программы измерено методом ИСП-МС, в котором при химической подготовке пробы возможна неполнота её вскрытия, а в случае с портланд цементом методика АЭА дает результат ниже предела её определения. В целом, автоматизация методики атомно-эмиссионного определения вольфрама позволила повысить её экспрессность, снизить предел обнаружения, улучшить воспроизводимость результатов.

2.5. Методика определения фтора

Методика определения фтора разработана в Институте геохимии СО РАН в начале 1970-х годов В.Р. Огнёвым и Л.Л. Петровым. Предложены два варианта атомно-эмиссионного спектрального анализа:

а) для ореольной геохимической тематики, т.е. поисковой геохимии, предлагался способ просыпки - вдувания;

б) вариант испарение из канала электрода - для обеспечения исследований по отдельным вопросам геохимии фтора, т.е. количественный метод.

Обобщение исследований, проведенных при разработке методики, выполнены в работе [37]. Показано, что для получения наибольших интенсивностей молекулярной полосы CaF, по пикам которой при атомной эмиссии и определяется фтор, необходимо анализируемую пробу смешивать с модификатором. Состав буферной смеси (модификатора): 50% графитового порошка, 43% оксида кальция и 7% хлорида натрия. При измерении сигнала с фотографической регистрацией спектра был выбран первый кант полосы CaF с длиной волны 529.100 нм, как наиболее удобный и надежный.

Проведенные нами исследования, при использовании современных способов регистрации аналитического сигнала и обработки полученных результатов, позволили модернизировать методику определения F, предложенную авторами [37]. Пробу, разбавленную модификатором - угольный порошок (с добавками CaO, NaCl) в отношении 1:1 по весу, помещали в угольный электрод размером канала 3x4 мм и толщиной стенки 1 мм. Испарение пробы из канала нижнего электрода (анода) продолжалось в течение 50 с в плазму дугового разряда постоянного тока силой 10А. Параметры дугового разряда задаются генератором "FireBall". Излучение центральной части дугового столба фиксировалось на фотодиодных кристаллах регистрирующего блока многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС), установленного в кассетной части спектрографа ДФС-8, снабженного дифракционной решеткой 1800 штр/мм. Получаемая на таком спектральном приборе обратная линейная дисперсия (около 0.2 нм/мм), позволяет достаточно четко выделять кант молекулярной полосы CaF 529.286 нм, как показано на рис. 35.

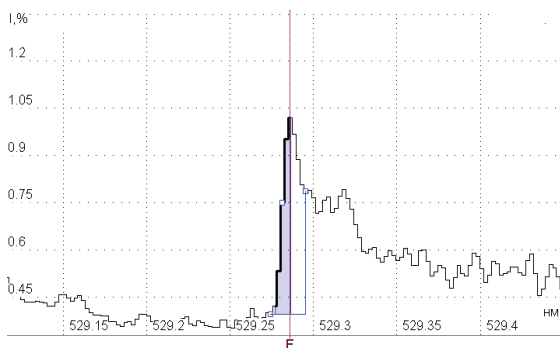


Рис. 35. Область спектра с молекулярной полосой CaF 529.286 нм

Программное обеспечение АТОМ обеспечивает вычисление величины фона в любой указанной точке зарегистрированного спектра, а аналитический сигнал можно вычислять несколькими способами под контуром линии.

Соответствующий пример управления при измерении аналитического сигнала виден на рис. 36. Нами принят автоматический поиск границы линии, т.е. (фон), по 15 диодам, положение точки вычисления - «слева». При измерении интенсивностей линий определяемого элемента и внутреннего стандарта использовали полуавтоматический поиск максимума спектральных линий в зоне по пяти фотодиодам. Измерение величины сигнала аналитической линии взято в виде интеграла по 4 диодам.

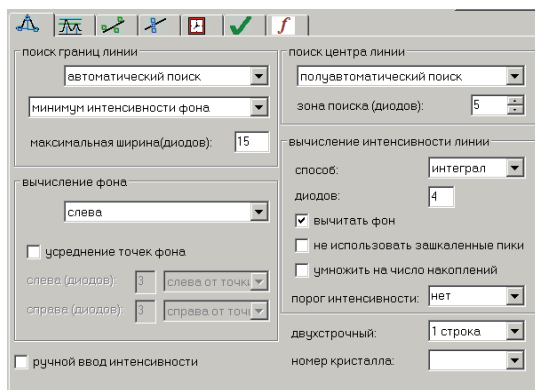


Рис. 36 . Панель программного управления поиском спектральных линий

На рис. 37 показан участок спектра, зарегистрированный от стандартного образца гранита GM с содержанием фтора 670 мг/кг. Видно, что для этого геологического объекта можно четко выделить регистрируемый аналитический сигнал. В программе «АТОМ» в базе данных спектральных линий не указаны длины волн кантов молекулярных полос и радикалов, поэтому на рисунках канты молекулярной полосы указаны как линия F 529.286 нм.

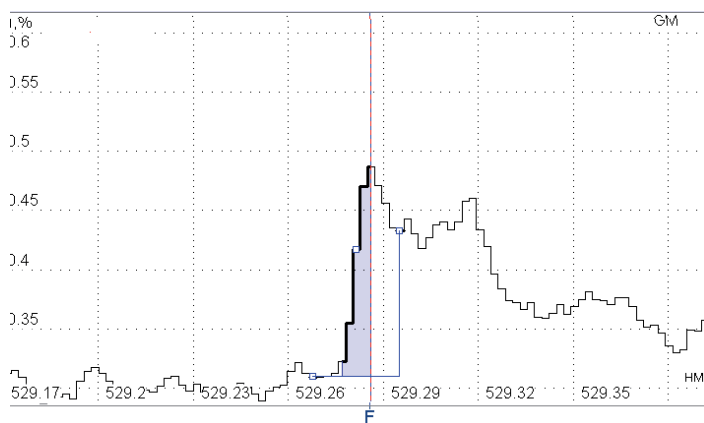


Рис.37. Кант молекулярной полосы CaF для гранита GM

На рис. 38 представлен спектр стандартного образца донных отложений GSD-10 с содержанием фтора 150 мг/кг, близкого к пределу определения методики. Превышение величины сигнала над шумом линейки достаточное, но кант полосы вычленить сложно. Программа вычисляет интенсивность сигнала канта полосы CaF 529.286 нм по привязке к реперной линии железа Fe I 528.179 нм.

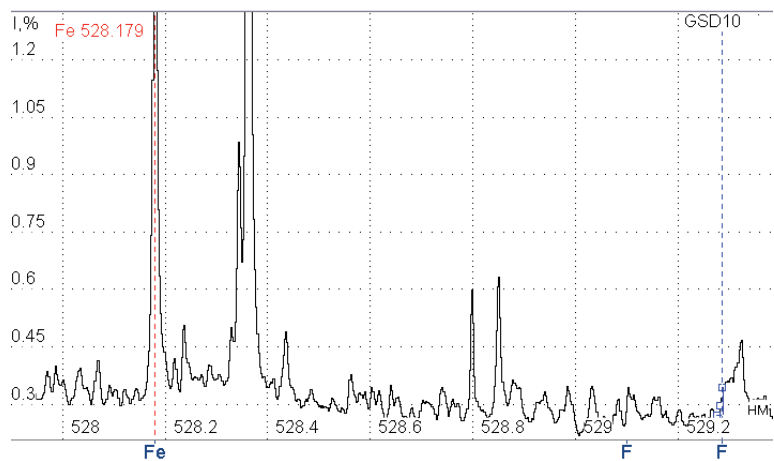


Рис. 38. Кант молекулярной полосы CaF для осадка GSD-10 и реперная линия Fe I 528,179 нм. Содержание фтора 150 мг/кг

Выбор вычисления величины интенсивности по интегралу с 4 диодами связан с тем, что мы применяем не спектральную линию, с ярко выраженным пиком интенсивности, а довольно широкую молекулярную полосу CaF, которая для разных геологических объектов может принимать несколько отличающуюся форму, особенно при низком содержании фтора в пробе. Это можно увидеть на рисунках 37 и 38 для образцов разного состава: гранита и донного осадка. Без учета конфигурации систематическая ошибка может стать значимой. Значение величины интеграла по 4 диодам выбрано после сравнения, по критерию Стьюдента $t = \frac{d\sqrt{n}}{S_{re}}$ данных, полученных методами потенциометрии и атомно-эмиссионного анализа. Электрохимический метод анализа – потенциометрия наименее подвержен влиянию макросостава пробы на результаты определения в ней фтора и может являться контрольным методом анализа [23]. Как видно из данных представленных в табл. 6, полученное значение расчетного коэффициента Стьюдента для результатов анализа по

одному диоду больше табличного и расхождение результатов между двумя методами надо считать значимыми.

Таблица 6. Оценка систематической погрешности для разных способов измерения сигнала

Содержание фтора, мг/кг		
Потенциометрия	АЭА _{1диод}	АЭА _{4диода}
620	1200	760
290	350	250
190	300	190
420	500	410
600	1100	870
540	720	550
320	400	290
340	300	350
150	230	120
270	200	250
620	1100	600
490	430	470
500	400	470
380	330	400
<i>t_{расч}</i>	2,16	0,78
<i>t_{табл}</i>	2,14	2,14

Для результатов анализа по четырем диодам $t_{расч} < t_{табл}$ и систематическая ошибка незначима

Поскольку применение полосы СаО в качестве внутреннего стандарта связано с невозможностью её выделения над уровнем шума фотодиода [3], мы предлагаем для этих целей применять линию Са I 526.0388 нм, интенсивность которой значительно превышает уровень шумов. Вычисление интенсивности проводится по всей площади под контуром линии для более корректного учета

фона, создаваемого матрицей пробы. На рис. 39 показан вид и расположение указанной линии кальция.

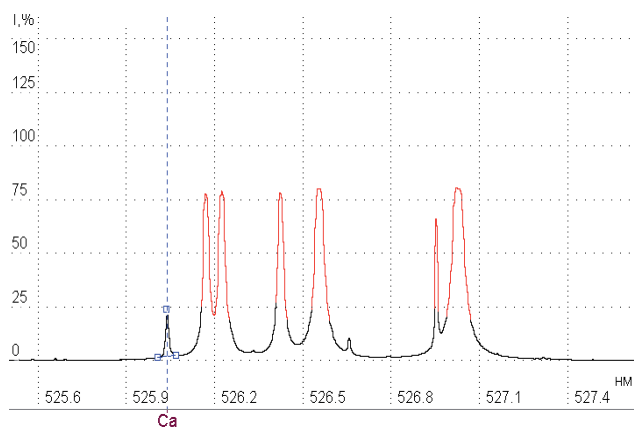


Рис.39. Участок спектра с линией Ca I 526.0388 нм

Для оценки погрешности сходимости измерения сигнала были использованы результаты определения фтора, выполненные по постоянному графику, в пробах разного состава с учетом внутреннего стандарта и без него. В табл. 7 представлены значения относительного среднеквадратичного отклонения ($S_{r,c}$) для результатов определения фтора в интервале содержаний 100-6000 мг/кг по двум параллельным измерениям. $S_{r,c}(1)$ - без внутреннего стандарта и $S_{r,c}(2)$ - с применением внутреннего стандарта. Из таблицы видно, что применение внутреннего стандарта снижает погрешность сходимости в два-три раза и позволяет получать более качественные результаты при определении фтора в геологических объектах.

Таблица 7. Погрешности сходимости результатов определения фтора с применением внутреннего стандарта и без него

Содержание, мг/кг	100-400	400-900	900-2000	2000-6000
$S_{r,c}(1)$	0,26	0,41	0,28	0,26
$S_{r,c}(2)$	0,15	0,14	0,13	0,11

Аналитические графики (рис. 40) построены в координатах $\lg(I_{\nu}/I_c)=a+b \lg C$ по стандартным образцам состава горных пород, почв и донных отложений, охватывающих измеряемый диапазон определения фтора и вариации макросостава природных сред [40]. Правильность построения аналитических графиков была оценена по согласованности аналитического сигнала с содержанием элемента в аттестованных стандартных образцах. Возможность такой процедуры заложена в программном обеспечении «Атом».

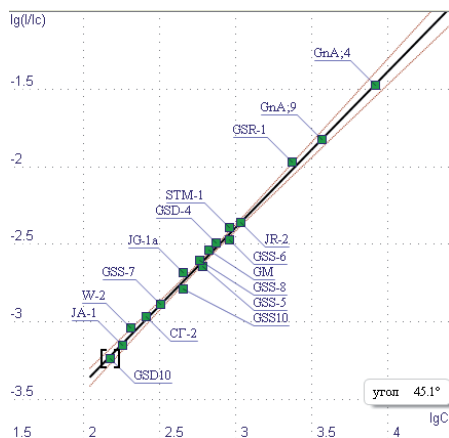


Рис. 40. Зависимость величины сигнала от содержания фтора в образце.

Отношение дисперсии адекватности к дисперсии сходимости дает расчетный критерий Фишера [20]. (рис.41)

Спектральная линия:	F 529.286
Формула:	$lgI = c_0 + c_1 * lgC$
Коэффициенты:	$c_0=-5.6095 \quad c_1=1.00426$
Угол:	45.12°
Дисп. Сходимости:	0.00529
Дисп. Адекватности:	0.002525
СКО градуировки:	0.06844
СО мин:	100
СО макс:	16600
Сmin:	97
	Фишер
Расчетное	0.4772
Табличное	1.6965

Рис. 41. Информация об аналитическом графике по программе «АТОМ»

Как видно из рис.41, расчетные значения F- критерия меньше табличного, а содержание аналита находится в пределах доверительного интервала (см.рис 40). Таким образом, показано, что систематическая и случайная погрешности при использовании настоящей методики – незначимы.

Предел обнаружения при определении фтора оценивали стандартным способом, по 3σ – критерию. Регистрировали 20 спектров образца кварца, подготовленного по используемой методике и содержащего ультрамалые концентрации фтора. Рассчитывали относительное среднеквадратичное отклонение измерений σ и величину среднего значения контрольного опыта. Предел обнаружения методики определения фтора атомно-эмиссионным способом равен 45 мг/кг, а предел количественного определения, рассчитанный по 10σ критерию - 100 мг/кг.

Для оценки воспроизводимости (S_{rel}) по диапазонам содержания элемента в пробе были использованы результаты внутрिलाбораторного контроля. Был охвачен весь диапазон измеряемых содержаний, начиная с концентраций, близких к пределу обнаружения. Расчет выполнен по 50 пробам из двух параллельных определений каждая.

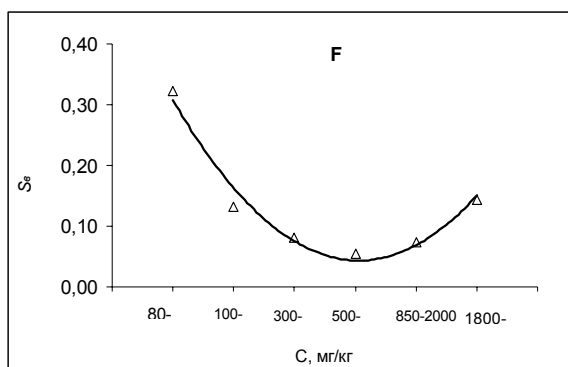


Рис.42. Погрешность воспроизводимости S_{rel} по диапазонам содержаний фтора

Как видно из рис. 42, в диапазоне содержания фтора от 100 до 8000 мг/кг погрешность $S_{r,e}=f(C)$ не превышает 30%, (предел допускаемой относительной погрешности количественного анализа) [19].

Контроль правильности осуществлялся также сравнением результатов анализа партии проб, полученных по нашей методике с результатами потенциометрии. На рис. 43 представлено соотношение данных двух методов по всему диапазону определяемых содержаний. Коэффициент корреляции близок к единице, что подтверждает правильность результатов, полученных методом атомно-эмиссионного анализа.

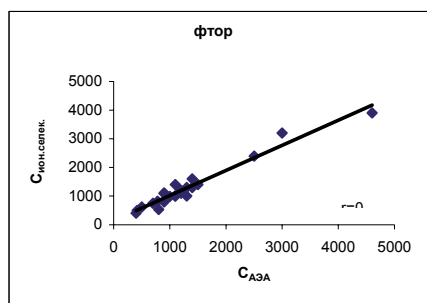


Рис. 43. Корреляционный анализ определения содержаний фтора двумя методами анализа

Таким образом, проведенные исследования показали, что применение комплекса МАЭС для определения фтора атомно-эмиссионным методом позволяет снизить предел определения данного элемента по сравнению с пределами, получаемыми химическими методами, уменьшить погрешность сходимости измерения аналитического сигнала по сравнению с фотографическим способом регистрации. Метод атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектральных линий и специальной пробоподготовкой применяется при анализе почв и донных отложений.

3. Обеспечение качества результатов атомно-эмиссионного анализа геологических проб

3.1. Оценка неоднородности геологических проб

При определении серебра, хрома, молибдена, бора и ряда других элементов особенно остро возникает проблема неоднородности их распределения в породах, вследствие чего возрастает общая ошибка анализа из-за непредставительности навески (30-50 мг), используемой в методиках эмиссионного спектрального анализа. Подробно влияние неоднородности геологической пробы на общую ошибку АЭА описано в работах [14, 29]. Проведенные 96 факторных экспериментов показали, что ошибка воспроизводимости, как характеристика методики, не превышает 10-15 %, а увеличение общей ошибки анализа связано с неоднородностью геохимической пробы. В качестве примера в табл. 8 показаны максимальные значения ошибки неоднородности (σ_n), выявленной по F-критерию и размах представительной навески (P) для пород разного состава.

При определении серебра погрешность неоднородности в большинстве случаев не была выявлена по F-критерию. Это означает, что дисперсия внутри навески больше, чем дисперсия между навесками, и общая ошибка анализа при определении содержания серебра в породах разного состава находится в интервале 0.23-1.19 отн.ед., часто превышающем допустимую для количественно анализа величину в 0.3.

Таблица 8. Погрешность неоднородности S_n и размах представительной навески (P) для атомно-эмиссионного анализа с испарением проб из канала электрода.

Элемент	Порода	S_n	P (мг)
В	Базальт океанический	0.65	650
	Габбро		160
Мо	Габбро	0.60	510
	Гранит лейкократовый		140
V	Пироксенит	0.43	280
	Сиенит редкометалльный		55
Zn	Гранит крупнозернистый	0.39	390
	Гранит лейкократовый		32
Cu	Пироксенит	0.39	240
	Гранит щелочной		45
Co	Лампроит	0.34	90
	Гранит щелочной		50
Sn	Гранит крупнозернистый	0.32	170
	Базальт щелочной		26
Pb	Базальт океанический	0.30	140
	Гранит лейкократовый		32
Ni	Лампроит	0.28	260
	Гранит щелочной		26
Ag	Базальт щелочной	0.23	80
	Базальт океанический	0.40	
Cr	Пироксенит	0.22	600
	Гранит щелочной		60
Ge	Гранит мелкозернистый	0.16	390
	Габбро		32

3.2. Предварительная подготовка проб, обогащенных органикой

При анализе почв и донных отложений одним из основных условий получения достоверных данных является правильная подготовка проб, обеспечивающая разрушение органической составляющей. Известно, что микроэлементы в почвах и донных отложениях способны накапливаться в органической составляющей. Это обстоятельство необходимо учитывать при использовании любых аналитических методов. Главный компонент органического вещества почв и донных отложений - гуминовые кислоты - обладают высокой сорбционной способностью по отношению к ионам тяжелых металлов. В природных процессах гуминовые кислоты ведут себя как комплексообразующие сорбенты. Устойчивые комплексы с гуминовыми и фульвокислотами способны образовывать многие элементы (Cu, V, Mo, Co, Pb и др.). По данным [10], от 17 до 56% содержания Cu, Zn, Mn, Mo в почвах может находиться в органическом веществе

Обычным способом разрушения органической составляющей почв и донных отложений является прокаливание при 500°C в течение 1-2 часов [2]. Считают, что в случае использования перекиси водорода можно избежать потерь элементов при прокаливании, но в то же время имеются наблюдения, что гумус черноземных почв не окисляется полностью перекисью водорода [30].

При выборе условий пробоподготовки задача состояла в разработке рациональной схемы анализа проб почв и донных грунтов с различным содержанием органического углерода при определении микроэлементов атомно-эмиссионным методом. Было установлено, что прокаливание сопровождается значительным улучшением воспроизводимости S_e измерений (см табл. 9).

Таблица 9 Влияние процедуры прокаливания почв на воспроизводимость ($S_{г,в}$) результатов АЭА

Элемент	S_g	
	Для прокаленных	Для непрокаленных
	0.20	0.53
B	0.19	0.35
Mo	0.16	0.35
Ba	0.20	0.67
Co	0.10	0.48
Cr	0.12	0.30
Cu	0.17	0.68
Sr	0.15	0.57
Zn	0.15	0.28
F	0.20	0.36

Как следует из данных табл. 9, воспроизводимость результатов для прокаленных проб улучшается в 3-5 раз. Большая погрешность воспроизводимости для непрокаленных проб почв связана с неконтролируемыми потерями элементов, присутствующих в органической фазе, в процессе испарения в дуговом электроде.

Прокаливание проб также сопровождается увеличением измеренного содержания элементов. На рис. 44 в качестве примера представлены результаты определения содержания фтора для 52 проб с содержанием $C_{орг}$ в интервале от 5 до 25%. Видно, что при содержании в почве $C_{орг} > 6\%$ в некоторых пробах происходит увеличение содержания фтора. Процесс возрастания содержания может быть связан с тем, что при правильном разрушении органической составляющей происходит полное вскрытие пробы почвы в канале электрода, и, кроме того, вся аналитическая навеска пробы попадает в плазму, а не выбрасывается в момент зажигания дуги за пределы дугового столба [15].

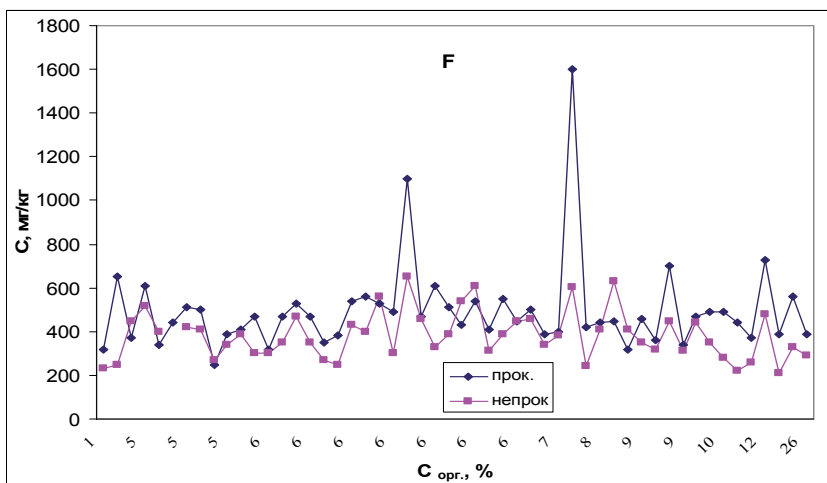


Рис. 44 Сравнение результатов анализа атомно-эмиссионным методом прокаленных и непрокаленных почв с содержанием $C_{орг.}$ 5-25.6 %

В то же время при повышенных содержаниях органического углерода в почвах (более 3-4%), и особенно в пробах гумуса, содержащих от 5 до 20% $C_{орг.}$, существует опасность потери некоторых элементов при прокаливании. В связи с этим были выполнены сравнительные измерения для прокаленных проб и проб, обработанных перекисью водорода перед прокаливанием. Пробы заливали перекисью водорода, нагревали до температура 70-80°C и высушивали. Выяснено, что процедура обработки проб перекисью водорода перед прокаливанием не влияет на результаты определения в пробах с низким содержанием ($C_{орг.} \leq 2\%$). Для оценки относительного изменения измеренного содержания в случае повышенного содержания $C_{орг.}$ рассчитывалась величина:

$$\Delta C_{nm} = \frac{C_2 - C_1}{C_1} \quad (9)$$

где C_2 и C_1 - среднее значение измеренного содержания элемента по двум определениям – соответственно: в пробе, подвергнутой обработке перекисью

водорода с последующим прокаливанием, и в пробе, прокаленной без обработки перекисью. Результаты оценки ΔC_{nn} показаны в табл. 10

Таблица 10. Влияние обработки почв H_2O_2 на результаты АЭА

Элемент	ΔC_{nn}		
	Гумус черно- бурый	Гумус черный	
	$C_{орг.}=6.7\%$	$C_{орг.}=10\%$	$C_{орг.}=25\%$
B	0.45	1.7	3.7
Ag	1.2	0.41	0.73
Mo	0.75	0.57	0.88
Zn	0.41	1.0	0.68
Cu	-0.15	0.17	-0.15
Pb	-0.07	0	-0.23
Co	-0.24	-0.22	-0.25
Ni	-0.19	0.14	0.14
V	0.03	-0.38	0.05
Sn	-0.12	-0.06	-0.25
Cr	-0.02	0.21	0.28

Можно предположить, что при простом прокаливании почв с высоким содержанием органики ($C_{орг.}>6\%$) возможны потери таких элементов как B, Ag, Mo, Zn. Следовательно, процедура обработки перекисью водорода перед прокаливанием, необходима для получения достоверных данных о содержаниях элементов в исследуемой пробе.

Правильность результатов определения методом атомной эмиссии с предварительным прокаливанием навески пробы оценивалась сравнением с данными разных методов анализа.

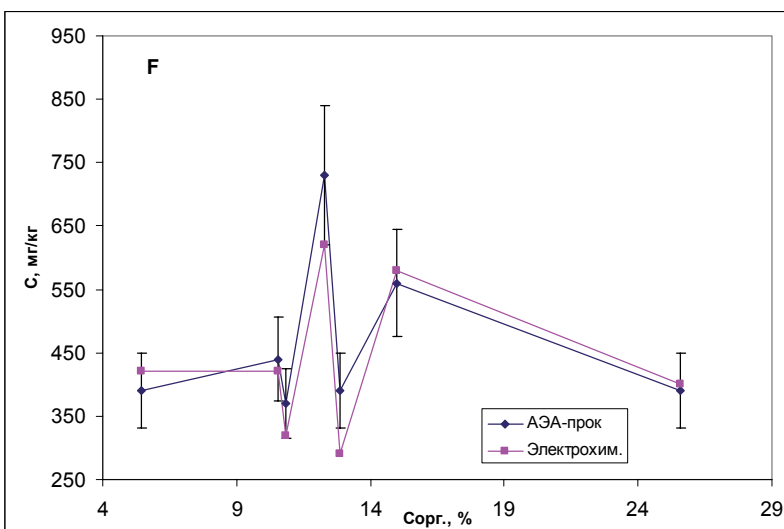


Рис. 45. Сравнение результатов атомно-эмиссионного метода анализа фтора для прокаленных проб и данных, полученных потенциометрией.

На рис. 45 приведены данные для фтора, полученные методами потенциометрии и АЭА, для разного содержания органики в почвах. Расхождение результатов лежит в интервале 5-15 %, что можно считать незначимым [6, 27].

Выполненные исследования позволили рекомендовать следующую схему подготовки почв и донных грунтов к атомно-эмиссионному анализу. При содержании органического углерода в почве $\leq 3\%$ пробоподготовка ограничивается прокаливанием при 500°C в течение 2-х часов. Это позволяет разрушить органическую составляющую без потерь. К числу таких почв обычно относятся дерново-подзолистые, суглинистые и глинистые почвы с содержанием гумуса $\sim 1\%$. Для черноземных почв, гумуса и донных грунтов с повышенным содержанием органического углерода следует применять предварительную обработку проб перекисью водорода с последующим прокаливанием. В обоих случаях достигается улучшение воспроизводимости результатов анализа

3.3. Учет контрольного опыта при измерении аналитического сигнала

Довольно часто при анализе геологических объектов на микропримеси возникает следующая проблема: очень сложно подобрать химические реактивы достаточно высокой чистоты для модификаторов при определении разных групп химических элементов. В некоторых случаях незначительные примеси определяемых элементов в модификаторе можно учесть, используют опцию «контрольный опыт» программы «АТОМ» (рис. 46).

Правильный учет «холостой» пробы позволяет сохранять прямолинейность графика на всем диапазоне определяемых содержаний элемента - при тангенсе угла наклона линии равным единице (необходимом условии количественного атомно-эмиссионного анализа) [36].

Методика | Реперные линии

- метод "постоянного графика" с переградуировкой по концентрациям
- одинаковые S_{00} для всех элементов
- добавлять усредненные спектры выгорания в таблицу анализа
- использовать норматив
- контроль марки сплава
- усреднение проб

работа с несколькими спектрами за экспозицию

если не удалось вычислить S_c , то выводить

единица измерения концентраций

контрольный опыт для образцов сравнения для рабочих проб

Рис. 46. Окно Программы «АТОМ» для учета добавки определяемого элемента в модификаторе

3.4. Воспроизводимость и правильность методик атомно-эмиссионного анализа

Объекты геологических исследований являются наиболее сложными структурами для любого метода химического анализа из-за разнообразия состава, влияние которого сказывается на результатах всех инструментальных методов. В связи с этим, контроль результатов анализа является обязательным условием аналитического процесса, позволяющим получать объективные метрологические характеристики методик анализа. Параметрами, которые оценивают качество результатов методики, являются её воспроизводимость (внутрилабораторная прецизионность) и правильность. Контроль воспроизводимости осуществляется с помощью внутрилабораторного контроля, выполняемого по разным схемам, но удовлетворяющим допускам этого контроля [22]. Из партий уже проанализированных проб разного состава выбирается около 50 контрольных проб, которые отдаются на повторный анализ с интервалом по времени. Накопленные первичные и повторные результаты группируются по интервалам содержаний элементов, а по результатам измерений этих пар рассчитывается величина относительного стандартного отклонения:

$$S_{r,s} = \frac{\sqrt{\frac{\sum d_i^2}{2n}}}{C_{cp}} \quad (11)$$

где C_{cp} - средняя концентрация в выборке, d_i - разность содержаний, установленных в анализе и контроле, n - число проб в выборке. При использовании схемы НСАМ допуск внутрилабораторного контроля с учетом 95 % вероятности рассчитывается по формуле:

$$D = 1.96\sqrt{2S_r} = 2.8S_{r,табл} \quad (12)$$

Для расчета D существуют таблицы $S_{r,табл}$ [21] для разных элементов по интервалам содержаний. По результатам рутинных анализов для всех представленных в работе методик построены графики зависимости $S_{r,s}=f(C)$. По

этим зависимостям оценены нижние границы интервала определяемых содержаний, не выходящие за допустимые значения, равные 30%: относительное стандартное отклонение для количественного анализа.

Разнообразие состава геологических проб предполагает и наличие систематических ошибок при определении содержаний элементов-примесей для всех инструментальных методов. Поэтому контроль правильности полученных данных - необходимое условие работы методики. Одним из методов контроля правильности полученных результатов является способ сравнения данных двух принципиально различающихся методов. Рассчитывается критерий Стьюдента по результатам, полученными этими методами:

$$t_{расч.} = \frac{d\sqrt{n}}{S_{rв}} \quad (13)$$

где d -разность данных двух методов, n -число проб, $S_{rв}$ - ошибка воспроизводимости методики. Если расчетный критерий меньше табличного, систематическая ошибка незначима и результаты анализа по контролируемой методике удовлетворительны.

Самым удобным способом можно считать контроль с помощью коллекции стандартных образцов разнообразного состава. В этом варианте стандартные образцы анализируются дважды во временном интервале и результаты анализа обрабатываются по схеме дисперсионного анализа, что позволяет оценить суммарную дисперсию $S_{r,общ}^2$, обусловленную временными факторами и меняющимся составом стандартных образцов по F-критерию. Систематическая погрешность оценивается выражением $d_f = (C_{ср} - 1)$, где $C_{ср}$ – средняя нормированная концентрация [29].

В этом случае величину критерия Стьюдента рассчитывают по формуле:

$$t_{расч.} = \frac{|d_r|\sqrt{N}}{S_{r,общ}} \quad (14)$$

где $N=kmn$ (k - число стандартных образцов (СО), m - число повторений каждого СО, n - количество параллельных определений. Значимость

систематической погрешности зависит от d_r и $S_{r,общ.}$. Поэтому погрешность может быть незначимой как из-за малой её величины, так и из-за высокой погрешности воспроизводимости. И, напротив, при хорошей воспроизводимости даже малые систематические погрешности могут быть значимыми.

Ещё одним способом контроля правильности может быть участие в межлабораторном эксперименте при аттестации стандартных образцов или в международной Программе профессионального тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT). Согласно Протоколу Программы, результаты, полученные участниками, оцениваются с помощью критерия Z , по формуле выражения (9) для анализа 2 категории, к которой относится геохимия. По условию Программы GeoPT, если $Z \leq \pm 2$, результаты считаются удовлетворительными [44].

Многолетнее участие в международной Программе профессионального тестирования геоаналитических лабораторий позволяет говорить о вполне удовлетворительном качестве анализа геологических проб способом атомно-эмиссионного спектрального анализа по методикам с современной регистрацией аналитического сигнала.

Литература

1. Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука. 1976.- 265 с.
2. Бок Р. А. Методы разложения в аналитической химии / Пер. с англ. В. А. Трофимовой. М: Химия. 1994. - 432 с.;
3. Васильева И.Е., Кузнецов А.М., Смирнова Е.В. Алгоритм поиска кантов молекулярных полос при автоматизированном способе атомно-эмиссионного определения фтора. // ЖАХ. 1998. Т. 53, № 2, с. 144-151.
4. Гольдфарб В.М. Ильина Е.В. Определение концентрации электронов в дуговой плазме различного состава. // В кн. Труды ленинградского механического института. -1963.- № 33. С. 42-149.
5. Гримм Г. Спектроскопия плазмы М.: Атомиздат,1969. - 452 с.
6. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М: Химия, 2001.- 263 с.
7. Специальный выпуск. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2007. - Т.73. С. 7-34.
8. Зарубина О. В., Кузнецова А. И., Складорова О. А., Воронова Т. М. Контроль правильности определения микроэлементов в почвах и донных грунтах с использованием разных методов анализа. // Аналитика и контроль. -2002.- №3. С. 44-50.
9. Зильберштейн Х.И. Современные источники света для оптического ЭСА. // Зав. лаб. -1980.- № 12. С.1095-1105.
10. Кабата - Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М: Мир. 1989. - 439 с.
11. Краткий справочник по геохимии / Войткевич Г.В. и др. М.: Недра, 1977.- 183 с.
12. Кринберг И.А. О связи между электронной концентрацией и температурой плазмы в дуговом источнике возбуждения спектра. // ЖПС.- 1967.- Т.7, в.4. С.555-558.

13. Кузнецова А.И., Чумакова Н.Л. Выбор условий и оценка метрологических характеристик совместного определения Ag, В, Cu, Ga, Ge, Mo, Pb, Sn, Tl, и Zn в геологических материалах методом атомно-эмиссионной спектрографии. // ЖАХ.- 1988.- Т. 43. № 2, с.2183-2190.
14. Кузнецова А.И., Чумакова Н.Л. Оценка влияния неоднородности минеральных проб на результаты АЭА. // ЖАХ. – 1990.- Т. 45, № 2. С.301-308.
15. Кузнецова А. И., Зарубина О. В., Чумакова Н. Л. Исследование условий подготовки почв при атомно-эмиссионном анализе. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2002.- Т. 68, №3. С. 3-7.
16. Кузнецова А. И., Зарубина О. В., Кажарская М. Г., Матвеева Л. Н.. Определение Ag, В и Sn атомно-эмиссионным методом в образцах Международной программы тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT). //Аналитика и контроль. -2009.- Т.13, №2. С. 96-105.
17. Лонщик С.В., Недлер В.В, Райхбаум Я.Д, Хохлов В.В. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. Л.: Недра. 1969,- 294 с.
18. Мандельштам С.Л. Введение в спектральный анализ. М.: Гостехиздат, 1946. - 260 с
19. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов./ под ред Г.В.Остроумова- М.: Недра, 1979. - 400 с
20. Орлов А.Г. Методы расчета в количественном спектральном анализе. Л: Недра, 1977. - 221 с.
21. ОСТ-41-08-214-04. Стандарт отрасли. УКАР. Внутренний лабораторный контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа. М.: ФГУП ВИМС (НСАМ), 2005.-103 с.
22. РМГ 76-2004. Государственная система обеспечения единства измерения Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. М.: Стандартиформ. 2006. - 82 с.
23. Руководство по аналитической химии. М.: Мир,1975.-462 с.
24. Русакова В.А., Кузнецова А.И. Применение многоканального анализатора МАЭС при определении Cr, Ni, Co, V, Sc, Ga, Ba, Sr в горных породах и

- почвах. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 1. - С. 16-20
25. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М.: Недра, 1978.-399 с.
26. Самервилл Д.М. Электрическая дуга. М.: Госэнергоиздат, 1962.-119 с.
27. Смагунова А.Н., Карпукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии. Иркутск. Изд-во иркутского государственного университета. 2008. - 339 с.
28. Смирнова Е.В., Конусова В.В. Спектральное и химикоспектральное определение редкоземельных элементов в геологических материалах. // В кн. геохимия редкоземельных элементов в эндогенных процессах. Новосибирск. Наука. 1982.- С. 3-31
29. Смирнова Е.В., Кузнецова А.И., Чумакова Н.Л. Атомно-эмиссионный анализ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1993.- 227 с.
30. Степанова М. Д. Микроэлементы в органическом веществе почв (черноземов и дерново-подзолистых). Новосибирск. Наука. 1976. -103 с.
31. Финкельбург В., Меккер Г. Электрические дуги и термическая плазма. М.: изд-во ИЛ, 1961. -369 с.
32. Чумакова Н.Л., Кринберг И.А. Смирнова Е.В. Влияние неупругих столкновений электронов с атомами матрицы на интенсивность спектральных линий примесей. // ЖПС. -1983. Т.39, в. 6. С. 899-905.
33. Чумакова Н.Л. Оценка потерь на излучение в дуговом разряде при спектральном анализе. // В кн.: Новые методы спектрального анализа. Новосибирск. Наука, 1983.- С. 86-88.
34. Чумакова Н.Л. Совместное определение бериллия и группы элементов средней летучести в геохимических объектах. // Intersibgeochem-01, Тезисы доклада. Иркутск. – 2001.- С. 91.
35. Чумакова Н.Л., Кузнецова А.И. Определение олова в геохимических стандартных образцах прямым атомно-эмиссионным методом. // Аналитика и контроль.- 2001. Т.5. № 2.- С. 157-161.

36. Чумакова Н.Л. Автоматизация методики количественного атомно-эмиссионного определения вольфрама в геологических объектах.// Аналитика и контроль. – 2009.- Т. 13. № 4, - С. 1-4.
37. Эмиссионный спектральный анализ в геохимии. / [Под редакцией Я.Д.Райхбаума]. Новосибирск.: Наука, 1976. - 279 с.
38. Boumans P.W.J.M. The theory of spectrochemical excitation. - London. Hilger and Watts LTD, 1966. - 383 p.
39. Chumakova N. L., Smirnova E. V. Determination of Lanthanum, Cerium, Neodymium, Ytterbium and Yttrium in Geological Samples with the Use of a Multichannel Analyzer of Atomic Emission Spectra. // Inorganic Materials. – 2011.- V. 47. No. 14. - P. 1522–1528.
40. Govindaraju K. // Geostandards Newsletter.-1994.-V.18. Special Issue.
41. Kuznetsova A.I., Chumakova N.L. Determination of trace abundances of Ag, B, Ge, Mo, Sn, Tl and W in geochemical reference samples // Geostand. Newsletter.- 1989.- V. 13. № 2. - P.269-272.
42. Smirnova E.V., Flem B., Anchutina E.A., Mysovskaya I.N., Lozhkin V.I. and Petrov L.L.. Determination of REE, Y, Nb, Zr, Hf, Ta, Th and U in LSHC-1 and Amf-1 Geological RMs by Solution and Laser Ablation ICP-MS. // Geostandards and geoanalytical research. - 2010. -V.34, №1. P.49-65.
43. Stallwood B.J. Air-cooled electrodes for spectrochemical analysis powders // J. Optical Society. -1964.- V.44, № 2. - P. 171-177.
44. Thompson M., Potts Ph. J., Webb P.C. International proficiency test for analytical geochemistry laboratories – Report on Round 1 (July 1996) // Geostandards Newsletter. -1996.- V. 20, № 2.- P. 295-325.



MoreBooks!
publishing



yes i want morebooks!

Покупайте Ваши книги быстро и без посредников он-лайн – в одном из самых быстрорастущих книжных он-лайн магазинов! окружающей среде благодаря технологии Печати-на-Заказ.

Покупайте Ваши книги на
www.more-books.ru

Buy your books fast and straightforward online - at one of world's fastest growing online book stores! Environmentally sound due to Print-on-Demand technologies.

Buy your books online at
www.get-morebooks.com



VDM Verlagsservicegesellschaft mbH

Heinrich-Böcking-Str. 6-8
D - 66121 Saarbrücken

Telefon: +49 681 3720 174
Telefax: +49 681 3720 1749

info@vdm-vsg.de
www.vdm-vsg.de

