

ОПЫТ РАБОТЫ С СОВРЕМЕННЫМИ МИКРОВОЛНОВЫМИ СИСТЕМАМИ РАЗЛОЖЕНИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

*Н. В. Чередниченко, О. А. Березикова, Л. К. Дерюгина, Н. Г. Солошенко,
С. Л. Вотяков*

Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

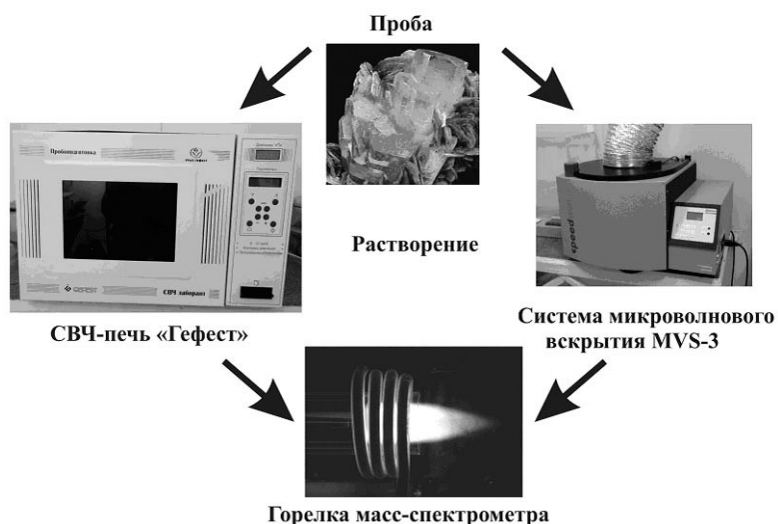
Пробоподготовка – неотъемлемая часть практически любой методики элементного анализа. До сих пор пробоподготовка является критичной стадией аналитического цикла с точки зрения качества результатов анализа, длительности и экономических затрат. В основе современных методов и приемов вскрытия проб лежит использование высокоагрессивных агентов, повышенных давления и температуры, а также различных физических полей. Интерес к микроволновой пробоподготовке связан с ускорением процессов, происходящих при разложении. Рационально использование для микроволновой подготовки закрытых систем и выполнение аналитических процедур при повышенных температуре и давлении. В этом случае упрощается состав используемой для химической обработки смеси, уменьшается расход реактивов, снижается вероятность загрязнения проб и потерь определяемых элементов в виде летучих соединений. Современные лабораторные системы обеспечивают контроль параметров происходящих процессов (времени, мощности излучения, температуры реакционной смеси, давления в системе) и, таким образом, обеспечивают надежность, воспроизводимость и предсказуемость состава получаемых растворов.

С 2003 г. в лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН эксплуатируется микроволновая система пробоподготовки «СВЧ-Лаборант» (производства НПО «Урал-Гефест»), предназначенная для разложения образцов с целью последующего определения концентраций элементов различными аналитическими методами. Печь укомплектована фторопластовыми сосудами объемом 100 мл марки Teflon PFA фирмы Du Pont, максимальная рабочая температура 200 °С, максимальное рабочее давление 13 бар. Разложение проводится по одной из программ, позволяющих управлять параметрами процесса (давление, продолжительность стадии, скорость нагрева и охлаждения, мощность СВЧ-излучения). В разработанных нами программах максимальное давление варьируется от 250 до 650 кПа, выдержка составляет от 10 до 20 мин. при максимальном давлении. Общее время разложения составляет 40–70 мин. Выбор программы конкретного опыта обусловлен минералогическим составом проб и составом кислотной смеси, поэтому допускается одновременное разложение образцов пород и минералов лишь сходного состава. В противном случае велика вероятность возникновения аварийной ситуации.

Силикатные породы. Сложность минералогического состава и обилие видов минералов, слагающих силикатные породы, обуславливают широкие колебания их химического состава. Методика, принятая лабораторией, использует разложение смесью 3 мл HCl + 1 мл HNO₃ + 1 мл HF. В зависимости от содержания трудновскрываемых компонентов соотношение HCl:HNO₃ в смеси кислот для разложения варьирует от 1:3 до 3:1. Анализ на масс-спектрометре ELAN 9000 требует отгонки кремния из-за спектральных наложений масс. Поэтому раствор после разложения в СВЧ установке переводится во фторопластовые стаканы, содержимое упаривается до влажных солей на электрической плитке. При этом кремний отгоняется в виде SiF₄ при многократной обработке азотной кислотой. В результате получаем раствор солей в 1 % HNO₃.

Карбонатные породы. Сложность разложения карбонатных пород заключается в наличии большого количества углеродсодержащих соединений и собственно углерода. Наиболее трудными для разложения являются пробы, имеющие в своем составе графит. Методика разложения, принятая для силикатов, не всегда подходит для вскрытия

таких образцов. Опыт работы с карбонатами показал, что использование смеси $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ в любых соотношениях может привести к неконтролируемому взрыву в процессе СВЧ-вскрытия. Поэтому первой ступенью при разложении углеродсодержащих соединений является отгонка углерода в виде CO_2 . Для этого в реакционную камеру к навеске пробы 100 мг добавляют 3 мл HCl (от 5М до 10М – в зависимости от материала) и выдерживают сначала на холоде, затем на водяной бане. В сосуд добавляют смесь 1 мл HNO_3 + 1 мл HF мл и проводят вскрытие в СВЧ-поле. Наличие графита в пробе не позволяет получить истинный раствор и может приводить к занижению результатов ИСП-МС анализа. Поэтому отдельно в группе карбонатов стоит отметить пробоподготовку углеродистых сланцев, которая будет рассмотрена ниже.



Сульфиды. При окислении сульфидной серы вероятно образование большого количества коллоидной серы. Это приводит к погрешности определения концентрации при масс-спектральном анализе из-за соосаждения анализируемых элементов на коллоидных частицах. Поэтому первым шагом при разложении сульфидов и сульфитов является отгонка серы в виде H_2S и SO_2 . Для этого в реакционный сосуд к навеске пробы 100 мг добавляют 3 мл разбавленной HCl , выдерживают на водяной бане до влажных солей, далее работают с материалами так же как с карбонатами.

Биологические материалы (фитопробы, растительные остатки и др.). СВЧ-вскрытию подобных проб предшествует выдержка в течение 12 ч. в смеси $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ на холоде, последующее разложение при 250 кПа. Если в реакционной камере после СВЧ-вскрытия наблюдаются осадки или взвеси, то в сосуд добавляется HCl , HF и проводится повторное вскрытие образца в печи. Обычно после этого получают раствор, с которым проводят операции отгонки матрицы и последующего перевода в нитраты.

Технологические продукты обогащения полиметаллических руд. Небольшой опыт работы с подобными соединениями позволяет рекомендовать микроволновое вскрытие этих объектов HCl и HNO_3 в различных соотношениях. Объемы реагентов выбирают в зависимости от навески. В нашей практике мы использовали максимальную навеску 1 г концентрата.

Работа в микроволновой печи «Урал-Гефест» с фторопластовыми сосудами не может осуществляться с использованием многих органических соединений и кислот, обладающих высокими температурами кипения (например, HClO_4 и H_2SO_4). Это, в свою очередь, не позволяет проводить количественное разложение трудновскрываемых пород и минералов, таких как сланцы, хромшпинелиды. Для вскрытия труднорастворимых проб нами использовалась микроволновая система разложения Speedwave MWS-3+ (Berghoff, Германия), максимальная рабочая температура которой 260 °С, максимальное рабочее давление 100 бар. Каждый автоклав состоит из реакционного сосуда из фторопласта ТФМ, предохранительного диска из монель-металла, внутренней и внешней соединительных крышек из фторопласта ТФМ. Система осуществляет регистрацию хода процесса в каждом автоклаве. Нами было проведено разложение углеродистых сланцев, при котором графит разложился почти полностью во всех исследуемых образ-

цах. В соответствии с методикой, описанной в руководстве по эксплуатации печи, разложение проводилось в 2 стадии: сначала к навеске образца прибавляли последовательно концентрированные кислоты HCl , HNO_3 , HF , помещали в микроволновую печь и проводили разложение при $200\text{ }^\circ\text{C}$, затем к охлажденной смеси добавляли раствор борной кислоты и снова нагревали при $200\text{ }^\circ\text{C}$. Полученный раствор готов к приборному определению. Таким образом, появилась возможность многоэлементного анализа состава образцов такого типа, за исключением бора.

Хромиты. В опытах с шпинель-содержащими породами всегда остается черный осадок истинной шпинели (по данным рентгеноструктурного анализа). Ранее в лаборатории ФХМИ была отработана методика поэтапного кислотного вскрытия хромитовых руд, в соответствии с которой осуществлялось последовательное разложение силикатной части и собственно стойкой шпинелевой составляющей. Силикатная часть легко вскрывается смесью концентрированных кислот HCl , HF , HNO_3 во фторопластовых сосудах в СВЧ-печи «Гефест» с последующей отгонкой фторводородной кислоты, как при анализе силикатов. Устойчивую хромшпинелевую часть разлагали смесью HClO_4 и H_2SO_4 открытым способом. Далее после разбавления полученных растворов проводили ИСП-МС анализ каждой части. Новая микроволновая система разложения Speedwave MWS-3+ (Berghoff, Германия), реализующая более жесткие условия по сравнению с установкой «Гефест», позволила провести количественное вскрытие хромшпинели за одну стадию. На основании программы, имеющейся в рабочей инструкции по эксплуатации, применяли следующий алгоритм разложения. Навеску образца (≈ 50 мг перетертой пудры) помещали в стакан, добавляли смесь концентрированных кислот: H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF , HNO_3 . Далее проводили разложение пробы в СВЧ-поле по заданной температурно-временной программе. После микроволнового вскрытия получили прозрачный окрашенный раствор, готовый для последующего приборного анализа. Ограничение методики обусловлено качеством H_2SO_4 , H_3PO_4 , очистка которых в условиях лаборатории не может быть реализована.

Для контроля правильности вскрытия и количественного приборного определения при рутинном анализе в партию обязательно вводится стандартный образец, соответствующий по составу анализируемой пробе. Сопоставление результатов измерений концентрации примесных элементов в СО состава горных пород с аттестованными значениями показывает достаточно хорошую корреляцию в широком диапазоне концентраций (0.01–100 мкг/г).

Следует особо отметить гармоничную сочетаемость микроволновой подготовки с инструментальным определением. Так, подготовленные к анализу микроволновым способом растворы могут быть проанализированы масс-спектрометрическим (с индуктивно связанной плазмой), атомно-эмиссионным (с индуктивно связанной плазмой) или атомно-абсорбционным методами. Применение микроволновой техники для пробоподготовки исследуемых материалов требует специальной подготовки персонала, обслуживающего установку. Для предотвращения возникновения аварийных ситуаций необходимо использовать для разложения методические рекомендации, предлагаемые фирмами-изготовителями микроволновых систем, и соблюдать правила техники безопасности.

Работа выполнена в рамках программ РАН № 14 «Научные основы рационального природопользования» и № 20 «Создание и совершенствование методов химического анализа», а также при поддержке гранта РФФИ № 07-05-00097а.

Литература

Кубракова И. В., Кузьмин Н. М. Микроволновая пробоподготовка в неорганическом элементном анализе // Завод. лаб., 1992. Т. 58. № 8. С. 1–5.

Микроволновая система разложения Speedwave MWS-3+. Руководство пользователя. Версия 2.0.