

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

ВОЛЖЕНИН Артем Владимирович

**ВОЗМОЖНОСТИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ
СПЕКТРОМЕТРИИ С ДВУХСТАДИЙНОЙ ЗОНДОВОЙ
ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ**

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.т.н. Сапрыкин Анатолий Ильич

Новосибирск – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1. Пробоподготовка при определении следовых количеств элементов в различных объектах	12
1.1. Растворение в кислотах.....	13
1.2. Методики с микроволновым и автоклавным разложением	13
1.3. Методики анализа с пробирным разложением проб	15
1.3.1. Пробирная плавка на свинец	16
1.3.2. Пробирная плавка на никелевый штейн	17
1.4. Галогенирование.....	18
1.4.1. Газофазное и жидкофазное фторирование	19
1.4.2. Окислительное фторирование твёрдым тетрафторборатом калия.....	20
1.4.3. Хлорирование	21
1.4.4. Хлорирование проб газообразным хлором.....	22
1.5. Щелочная плавка	23
1.6. Соосаждение	24
1.7. Разделение с использованием методов сорбции и экстракции.....	25
1.8. Методики с фракционным концентрированием аналитов	27
1.8.1. ДЗА-ЭТААС определение золота и серебра в породах и рудах.....	33

1.8.2. ДЗА-ЭТААС определение Cd и Pb в природных и биологических объектах.....	35
1.8.3. Моделирование стадии фракционирования пробы.....	36
2. Инструментальные методы анализа геологических, биологических и высокочистых веществ.....	37
2.1. Электрохимические методы	37
2.2. Рентгеновские методы	37
2.3. Атомно-абсорбционная спектрометрия	38
2.3.1. Пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия	38
2.3.2. Электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия.....	39
2.3.3. ААС с непрерывным источником спектра.....	40
2.4. Нейтронно-активационный анализ.....	41
2.5. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.....	42
2.6. Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой	44
Выводы из литературного обзора	47
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	50
2.1. Оборудование и программное обеспечение.....	50
2.2. Объекты исследования и стандартные образцы.....	52
2.2.1. Реактивы и химическая посуда	52
2.2.2. Растворы сравнения.....	52
2.2.3. Хранение и подготовка образцов.....	53
2.3. Оптимизация параметров	54
2.3.1. Температурная программа.....	54
2.3.2. Оптимизация положения зонда.....	57
2.3.3. Величина потока аргона.....	58
2.3.4. Концентрирование аналита на вольфрамовом зонде.....	59

ГЛАВА 3. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДЗА-ЭТААС ДЛЯ АНАЛИЗА ОБЪЕКТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ.....	62
3.1 Влияние основы на процесс улавливания в ДЗА.....	62
3.1 Определение Au, Pd в геологических объектах.....	64
3.3. Определение содержания токсичных металлов в биологических объектах.....	74
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	82
ВЫВОДЫ.....	84
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	86

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ААС	атомно-абсорбционная спектрометрия
АС	аналитический сигнал
АЭС	атомно-эмиссионная спектрометрия
БМ	благородные металлы
ГСО	государственный стандартный образец
ДЗА	двухстадийная зондовая атомизация
ДПТ-АЭС	атомно-эмиссионная спектрометрия с дугой постоянного тока
ИСП	индуктивно связанная плазма
КХА	количественный химический анализ
ЛПК	лампа полого катода
МС	масс-спектрометрия
НАА	нейтронно-активационный анализ
СКО	среднеквадратичное отклонение
САЭС	сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектрометрия
СО	стандартный образец
ПО	предел обнаружения
РФА	рентгенофлуоресцентный анализ
ЭТААС	атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией
ЭПГ	элементы платиновой группы

ВВЕДЕНИЕ

Определение следовых концентраций элементов играет важную роль в количественном химическом анализе (КХА) объектов различной природы: геологических, биологических, высокочистых и т.д. Требуемые уровни определения (10^{-6} мас.% и ниже) вполне достижимы для таких методов, как атомно-абсорбционная (ААС), масс-спектрометрия (МС) [1-12] и атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) [13], но точному количественному определению зачастую препятствуют значительные матричные помехи и неоднородное распределение аналита [2]. В связи с этим необходимы отбор и разложение больших (до 10 г) навесок проб, отделение матричных компонентов и концентрирование аналитов, что приводит к увеличению длительности и стоимости КХА [14-15], а также к возможности внесения неконтролируемых загрязнений. Фракционная отгонка основы с концентрированием аналита на вольфрамовом зонде позволяет избавляться от значительной части мешающих компонентов до поступления в прибор исходной смеси, устраняя тем самым нежелательные матричные эффекты. Разработанная фирмой ООО «АТЗОНД» специальная приставка для атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической двухстадийной атомизацией (ДЗА-ЭТААС) позволяет устранить ряд проблем, обусловленных матричным влиянием при анализе сложных по составу объектов с помощью концентрирования аналита на вольфрамовом зонде, помещенном над дозировочным отверстием графитовой кюветы. Благодаря этому стало возможным экспрессное определение содержания микропримесей в различных объектах сложного матричного состава. Создание надежных, простых и удобных в эксплуатации серийных приборов и разработка экспрессных методик анализа являются актуальными задачами, учитывая экономическую важность быстрой количественной оценки перспективности бедных месторождений и эффективности вторичной переработки рудных отвалов, извлечения благородных металлов (БМ), а также проведения экологического мониторинга состояния окружающей среды: экспрессного определения тяжелых металлов в биологических объектах.

Степень разработанности темы исследования

В своих работах сотрудники Казанского государственного университета показали [16-29], что матричные помехи при анализе сложных по составу объектов методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии можно уменьшить путем фракционного отделения основы и улавливания аналитов на холодном вольфрамовом зонде с последующим введением зонда в графитовую печь-атомизатор и проведением повторного нагрева печи-атомизатора и вольфрамового зонда с одновременной регистрацией аналитического сигнала аналитов осевших на поверхности зонда. Этот технический прием в сочетании с электротермическим атомно-абсорбционным анализом был назван двухстадийной зондовой атомизацией. Преимущества ДЗА были продемонстрированы при определении следовых количеств Ag, Au, Pb и Cd в сложных неорганических матрицах, таких как хлорид натрия, сульфат калия [28,29]. Были разработаны методики определения содержания Ag и Au в геологических объектах, Cd, Pb, Se, Au в почвах [19]. Применение ДЗА позволило реализовать прямое определение Cd и Pb в молочных продуктах [21]. Причиной эффективности метода ДЗА-ЭТААС является значительное снижение уровня фона неселективного поглощения, что позволяет в несколько раз увеличить отношение сигнал/фон и, соответственно, в разы снизить пределы обнаружения (ПО) по сравнению с традиционными методиками, использующими одностадийную атомизацию. Важно подчеркнуть, что метод ДЗА-ЭТААС позволяет значительно упростить предварительную минерализацию проб, а, следовательно, сократить время анализа.

К моменту начала работы над диссертацией метод ДЗА-ЭТААС развивался и использовался только в одной организации и нуждался в апробации на большем количестве объектов разнообразной природы, расширении списка определяемых элементов, изучении закономерностей изменения аналитического сигнала от параметров улавливания и оптимизации этих параметров.

Цель работы. Цель данного исследования – расширить сферу применения ДЗА-ЭТААС, оценить аналитические возможности использования приставки АТ-

ЗОНД (Россия) в сочетании с современными атомно-абсорбционными спектрометрами, показать перспективность данного приема и разработать методики определения следовых компонентов в объектах различной природы с использованием ДЗА.

В ходе работы решались следующие задачи:

- исследование и оптимизация параметров двухстадийной зондовой атомизации (положение зонда в процессе улавливания, величина потока аргона, температура и длительность стадий температурно-временной программы);
- оценка эффективности многократного концентрирования аналитов на зонд;
- изучение влияния матричного состава образцов на величину аналитического сигнала (АС) аналитов;
- исследование возможностей дополнительного снижения помех путем фиксирования по времени улавливания и использования модификаторов матрицы.

Научная новизна работы. Изучены параметры проведения двухстадийной зондовой атомизации с использованием приставки АТЗОНД в сочетании с атомно-абсорбционным спектрометром Thermo ICE 3500, что позволило в 10 и более раз снизить фоновое поглощение при анализе объектов сложного состава. Разработаны новые методики определения содержания Ag, Au и Pd в образцах горных пород и руд, Cd, Pb, и Zn в биологических: пробах крови быков и тканей мидий. Показана возможность прямого ААС определения ряда элементов из одной навески, благодаря регулированию чувствительности при изменении величины потока аргона или положения зонда в процессе улавливания. Для количественного определения не требуется полное переведение проб в раствор, что позволяет существенно упростить процедуру пробоподготовки и получать экспрессные данные о содержании аналитов в пробах различного состава. С целью дальнейшего снижения ПО аналитов исследована возможность применения многократного концентрирования аналитов на зонде.

Пределы обнаружения аналитов снижены по сравнению с традиционной атомизацией и составили 3×10^{-3} и 7×10^{-3} г/т для Au и Pd в геологических объектах, 0.01 и 0.2 мкг/л для Cd и Pb в биологических.

Практическая значимость работы. Разработанные методики внедрены в практику работы Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН. Учитывая дешевизну и простоту метода ДЗААС, разработанные методики рекомендованы для экспрессного анализа следовых содержаний элементов в различных объектах сложного состава. Достигнутые пределы обнаружения ряда аналитов (3×10^{-3} и 7×10^{-3} г/т для Au и Pd в геологических объектах, 0.01 и 0.2 мкг/л для Cd и Pb в биологических) ниже получаемых инструментальным ЭТААС методом и сопоставимы комбинированными методиками, включающими сложную пробоподготовку.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология исследования включает в себя процедуру извлечения БМ и эссенциальных тяжелых металлов с применением кислотного растворения с последующим определением содержания аналитов методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией. В случае необходимости использовали микроволновую минерализацию проб. Для осуществления ДЗА приставка АТЗОНД была установлена на атомно-абсорбционный спектрометр, решались все возникающие в связи с этим технические проблемы.

Контроль правильности результатов анализа проводили анализом государственных стандартных образцов и сравнением с результатами независимых методов.

На защиту выносятся:

– результаты исследования аналитических возможностей атомно-абсорбционного спектрометра Thermo ICE 3500, оснащенного приставкой «АТ-ЗОНД» для проведения двухстадийной зондовой атомизации;

– оптимизированные условия регистрации сигналов Ag, Au, Cd, Cu, Pb, Pd в ДЗА-ЭТААС;

– способ снижения ПО путем многократного концентрирования на зонде, исследование поведения АС при концентрировании;

– оценка влияния элементов матрицы на результаты количественного определения Au, Cd, Pb, Pd и способы их устранения;

– разработанные методики определения содержания Ag, Au и Pd в образцах

горных пород и руд, Cd, Pb, и Zn в биологических: пробах крови быков и тканей мидий методом ДЗА-ЭТААС. Правильность разработанных методик подтверждена анализом ГСО и результатами независимых методов: ИСП-АЭС, ИВА.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность представленных результатов обеспечена высоким методическим уровнем проведения работы, согласованностью экспериментальных данных, полученных разными методами, между собой и с данными других исследований. Достоверность подтверждается также признанием информативности и значимости результатов работы мировым научным сообществом – опубликование в рецензируемых российских и международных журналах и высокая оценка на российских и международных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на конференциях российского и международного уровней: X Аналитика Сибири и Дальнего востока (Новосибирск, Россия, 2016); XXI Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Верхняя Пышма, Россия, 2016); V Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, Россия, 2018)

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 3 статьи, из них 2 статьи в зарубежных рецензируемых журналах, 1 статья в рецензируемом российском журнале и тезисы 3 докладов на всероссийских и международных конференциях. Все статьи входят в списки индексируемых базами данных Web of Science и Scopus. Соавторы публикаций не возражают против использования представленных материалов в диссертационной работе Волженина А.В.

Личный вклад автора. В диссертационную работу включены результаты экспериментальных исследований, полученных автором. Анализ литературных данных по теме диссертации, планирование и выполнение экспериментов, метрологическая оценка полученных результатов и апробация разработанных подходов выполнения анализа на реальных объектах различной природы выполнены лично автором. Обсуждение полученных результатов и подготовка материалов к публикации проводились совместно с научным руководителем и соавто-

рами.

Структура и объем работы. Работа изложена на 109 страницах, иллюстрирована 28 рисунками и содержит 10 таблиц. Диссертация состоит из 3 глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Глава 1 посвящена литературному обзору по методам снижения матричного влияния в атомно-абсорбционном анализе. Глава 2 включает в себя экспериментальную часть, посвященную оптимизации условий ДЗА-ЭТААС определения аналитов. Глава 3 посвящена использованию метода ДЗА-ЭТААС при анализе объектов различной природы. Список цитируемой литературы включает 210 работ отечественных и зарубежных авторов.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Определение количественного элементного состава исследуемых материалов является основой многих современных отраслей науки: материаловедения, экологии и других [30,31]. Перспективными для анализа следовых количеств элементов являются многоэлементные методы анализа: ИСП-АЭС, ИСП-МС и нейтронно-активационные. Несмотря на то, что атомно-абсорбционная спектрометрия является одноэлементным методом, она до сих пор наиболее часто используется в различных сферах количественного химического анализа. В преимущества этого метода входят высокая скорость проведения измерений, селективность, чувствительность, повторяемость, большое число определяемых элементов, простота реализации и обслуживания. Однако существенными ограничениями ААС является неселективное поглощение и матричное подавление при анализе сложных по составу объектов. Таким образом, правильный учет матричного влияния имеет исключительное значение в атомно-абсорбционной спектрометрии. Для этого применяются как инструментальные разработки, так и различные методики отделения матрицы от определяемых элементов. Большая часть из перечисленных выше методов так или иначе подвержена матричным помехам, поэтому высокое значение имеет отделение матричных компонентов в ходе пробоподготовки. Распространенные способы ее проведения рассмотрены далее.

1. Пробоподготовка при определении следовых количеств элементов в различных объектах

Метод атомной абсорбции зачастую подразумевает перевод пробы в раствор для последующего отделения матрицы и концентрирования аналита. Это необходимо для гомогенизации пробы, возможности использования стандартных образцов сравнения, построения градуировочных прямых и устранения матричных помех. Описанные в следующих главах способы пробоподготовки активно используются и другими методами КХА для отделения аналитов от основы и концентрирования.

1.1. Растворение в кислотах

Кислотное растворение используется в большинстве методик анализа, особенно для определения содержания золота и благородных металлов. Используются смеси кислот HCl , HF , HClO_4 , HNO_3 , HBr , H_2O_2 и т.д. в открытых сосудах либо автоклавах. Способ растворения образца выбирается на основе данных о природе определяемых элементов и химической формы их нахождения в образце, а также матричного состава и ряда других факторов. Широко используется разложение в микроволновой печи. При анализе геологических объектов кислотное разложение не всегда приводит к полному растворению образца, соответственно требуются дополнительные методы отделения основы. Это происходит из-за сложного матричного состава пробы и наличия крупных частиц [35-36].

Кислотное разложение применяют как для непосредственного разложения горных пород и руд, так и для растворения продуктов их переработки после пробирной плавки, галогенирования, спекания и т.д. [37-38].

При кислотном разложении в открытых системах не всегда обеспечивается полный перевод аналитов в раствор, а также существует вероятность потерь летучих компонентов, поэтому чаще всего оно используется в комплексе с другими методами. Для обеспечения полного растворения пробы предварительно подвергают дополнительной обработке (обжигу в печи на воздухе/в токе кислорода/в присутствии окислителей) [39-40].

Пробы после кислотного разложения доступны для анализа напрямую методами ААС в пламени/графитовой печи, ИСП-АЭС или ИСП-МС. Однако прямой анализ, как правило, затруднен высоким содержанием солей и компонентов матрицы.

1.2. Методики с микроволновым и автоклавным разложением

Методики с микроволновым разложением часто применяются для вскрытия образцов различного происхождения: горных пород и руд [41-45], углеродистых материалов [46-48], биологических объектов [49-50] и т.д. Растворение проводят в смесях кислот HNO_3 , HCl , HF , HClO_4 . Процедура микроволнового разложения

обычно занимает от 1 часа до нескольких. Помимо значительного сокращения времени разложения, микроволновое разложение имеет ряд других достоинств: большая полнота разложения образцов по сравнению с разложением в открытых системах и значительное снижение объемов используемых кислот, совмещение процедур окисления и растворения, низкое значение контрольного опыта и снижение потерь и загрязнения образца, что важно в случае наличия улетучивающихся компонентов (черные сланцы). Однако, как и при кислотном разложении в открытых системах, не всегда удается добиться полного переведения пробы в раствор [42-43]. Поэтому для разложения нерастворимых остатков применяют дополнительные методы, например, щелочную плавку с последующим выщелачиванием соляной кислотой. Однако сильное разбавление растворов после кислотного разложения приводит к ухудшению пределов обнаружения. Тогда для определения более низких содержаний необходимо применять методы разделения и концентрирования. В некоторых случаях удается добиться полного растворения в «царской водке» с добавлением HF при температуре 160⁰C и давлении 60 атм. Микроволновое разложение технологических продуктов проводят при давлении 0.7 МПа в смеси кислот или при высоком давлении (1.4 МПа) в смеси «царской водки» и HF [45-46]. Для последующего определения аналитов используют методы ИСП-МС, ЭТААС и ИСП-АЭС.

Альтернативой микроволновому разложению является использование автоклава. Однако, в связи с меньшей доступностью оборудования, данные методики менее распространены. При анализе геологических образцов применяют автоклавное вскрытие при 160-170⁰C в смеси «царской водки» с HF [51-52]. В работе [53] стандартные образцы различного состава (габбро, ультрамафические рудные хвосты, перидотит, сульфид) разлагают 28-48 часов в смеси HNO₃ с HF. БМ отделяют от матричных компонентов на ионообменном сорбенте или соосаждением с Se или Te. Для сокращения времени разложения сульфидных медно-никелевых проб в работе [54] авторы использовали обработку проб низкотемпературной плазмой в специальном реакторе. Степень извлечения БМ составляла порядка 80%. При этом степень извлечения матричных элементов (Cu, Fe, Ni) составляла

50-70%, что можно считать благоприятным для ААС определения. Данный подход также уменьшает затраты реактивов. Для улучшения степени растворения проб проводят предварительный обжиг геологических проб в присутствии $Pb(NO_3)_2$. Определение БМ в сырье и продуктах медно-никелевого производства проводят методами ААС в пламени [41], ЭТААС [41, 51-52], ИСП-АЭС [55], ИСП-МС с изотопным разбавлением [56-58]. Прямое определение БМ в растворах после автоклавного разложения также обычно затруднено, поэтому используют сорбцию и соосаждение. Пределы обнаружения при разложении образцов в микроволновых печах и в автоклаве достигают в зависимости от методики и типа образца от 0.1 пг/г до 10 нг/г.

1.3. Методики анализа с пробирным разложением проб

Пробирное разложение проб широко применяется для концентрирования БМ в геологических объектах и не только. Оно особенно полезно при определении крайне низких концентраций в большом количестве образцов разнообразного состава. Определяемые элементы концентрируются на коллекторе, в качестве которого используются свинец, сульфид никеля, а так же медь, висмут, олово, Cu-Fe-Ni сплав. Навеска образца сплавляется с флюсом при $1000^{\circ}C$. Получающийся расплав разделяется на две несмешивающихся фазы: верхний стекловидный шлак, содержащий алюмосиликаты и цветные металлы, отбрасывают. Плотная фаза, как правило, состоящая из свинца или сульфида никеля опускается на дно. БМ входят в фазу коллектора, из которого они впоследствии могут быть выделены для анализа. Существенным преимуществом пробирного разложения является возможность анализа больших (до нескольких десятков грамм) навесок, что помогает снизить погрешность анализа из-за неоднородности распределения БМ в пробах. Комбинированные методики пробирного анализа с ИСП-АЭС и ИСП-МС методами обеспечивают высокую точность определения БМ, позволяя использовать их как контрольные и рассчитывать на основании полученных результатов содержание БМ в месторождениях.

1.3.1. Пробирная плавка на свинец

Свинцовый коллектор обычно используется для концентрирования Au, Pt и Pd. Это делает возможным прямое определение БМ в полученном сплаве методами нейтронно-активационного анализа (НАА), ИСП-МС или ИСП-АЭС с лазерной абляцией, АЭС с искровой или дуговой атомизацией [59-63]. Пределы обнаружения варьируются от 0.01 г/т до 10 г/т в зависимости от метода определения и типа образца [61-63]. Однако, в большинстве случаев проводят предварительное отделение свинца для уменьшения влияния на аналитический сигнал. Это проводят разными способами. Чаще всего – купелированием при 800-900⁰С в окислительной атмосфере (окислителем может выступать кислород воздуха) до массы 0.03-0.1г. При этом в образце должно быть достаточное количество Ag [64]. Также используют неполное купелирование, при котором удаление свинца проводят не полностью, это позволяет сократить потери БМ [64-69]. Свинцовый королек растворяют в кислотах (HNO₃, HCl+HNO₃, HCl+H₂O₂). Пробирная плавка может быть ускорена применением ультразвука [70]. Таким методом удается сократить время плавки в несколько раз и снизить температуру плавки. При этом степень извлечения БМ увеличивается до (97-99%). Определение БМ проводят методами ААС в пламени или ЭТААС, АЭС. ПО составляют 0.01 г/т. Однако степени отделения свинца при купелировании может оказаться недостаточно для определения методом ААС, что выражается в высоком уровне помех [68, 69].

Менее распространенный способ удаления свинца – пробирно-вакуумное концентрирование [71]. Часто проводят дополнительное отделение свинца в виде хлорида [64], осаждение сульфидом [72], а так же сорбцией [73]. Пределы обнаружения в таком случае снижаются примерно на порядок.

Для снижения влияния свинца разрабатываются методики микропробирного анализа. Аналитические навески при этом составляют менее 2.5 г. Определение проводят методами НАА (ПО составляют 10⁻⁶-10⁻² г/т) и АЭС с дугой постоянного тока (ДПТ-АЭС), ПО составляют 10⁻³-10⁻² г/т [74].

Недостатком метода плавки на свинец является высокое значение контрольного опыта [75-77].

1.3.2. Пробирная плавка на никелевый штейн

Впервые коллектор из сульфида никеля был применен для предварительного концентрирования осмия с его последующим определением спектрофотометрическим методом [80]. Пробирный анализ с концентрированием на сульфиде никеля широко используется в настоящее время и является очень эффективным для выделения БМ. Также он используется для концентрирования БМ перед НАА [81-82] и ИСП-МС анализом [83]. Метод применим к различным типам пород, но некоторые матрицы могут вызвать трудности при сплавлении. Так в работе [84] наблюдалось образование твердого осадка Cr, Al, Fe, что, тем не менее, не мешало полному переходу БМ в сульфидную фазу при условии тонкого измельчения пробы. Кроме самого сульфида никеля и БМ в сульфидную фазу могут переходить и сульфиды других элементов, присутствующих в пробе [85-87]. Это может вызвать трудности при дальнейшем определении БМ методами ИСП-АЭС и ИСП-МС. Например, при разложении образцов с содержанием меди более 10%, медь частично переходит в нерастворимый CuS и может сорбировать БМ, что выражается в потерях при дальнейшем растворении в соляной кислоте [88]. Если растворять сульфидный концентрат смесью кислот то растворы включают высокое содержание меди, что мешает определению Pd [89]. Если в пробе присутствует органический углерод (черные сланцы), это может препятствовать образованию никелевого штейна. Такой же эффект наблюдается для образцов магнетита, из-за высокого содержания кислорода, который окисляет серу, а так же при высоком содержании цинка.

Сульфидный концентрат после проведения плавки анализируют напрямую либо с растворением, либо проводят дополнительное разделение и концентрирование методами соосаждения и сорбции. Прямое определение обычно проводят методами НАА и ИСП-МС, ПО в этом случае составляют: Au – 0.01 г/т, Pt – 0.007-0.09 г/т, Pd – 0.08 г/т [90-92]. Однако в большинстве случаев прямой анализ невозможен, поэтому сульфидную фазу растворяют в концентрированной HCl и анализируют методом ИСП-МС, либо проводят соосаждение с Te. Остаток анализируют методом НАА или растворяют в смеси кислот (царская водка, с добавле-

нием перекиси водорода). ПО достигают 10-4 г/т. На сульфиде никеля также проводят микропробирное концентрирование [93].

Главным недостатком методик с плавкой на сульфиде никеля является высокое значение контрольного опыта, связанное с присутствием БМ в никелевом коллекторе. С целью устранить этот недостаток разрабатываются методики с применением меньшей массы никеля [94-96], при этом полное извлечение БМ при содержании БМ в образце на уровне 1 нг/г может быть проблематичным из-за зависимости степени извлечения от массы Ni. Поэтому, упрощение процедуры получения сульфидного концентрата и очистка реактивов являются обязательными для расширения применения метода при определении суб-нг концентраций БМ.

Таким образом, можно выделить преимущества методик пробирной плавки:

1. Легкость обработки выборки большой массы, содержащей низкие концентрации аналитов.
2. Количественное выделение БМ и их полное отделение от цветных металлов и других элементов матрицы.
3. Низкие ПО и высокая точность получаемых результатов.

Недостатки:

1. Большой расход реагентов, используемых для разложения остатка.
2. Необходимость тщательного выбора состава и массы флюса.
3. Высокие требования к квалификации персонала.
4. Высокий контрольный опыт.
5. Трудоемкость анализа.

Несмотря на недостатки, метод является одним из наиболее предпочтительных при концентрировании БМ из сложной матрицы геологических объектов.

1.4. Галогенирование

Заменой пробирной плавке может служить галогенирование. Сложные матрицы (черные сланцы, сульфиды, хромиты и т.д.) могут быть эффективно разложены с применением различных фторирующих агентов [78,79]. Для этого используются как газообразный фтор, так и различные твердые и жидкие фториды: ClF_3 ,

BrF_3 , BrF_5 , XeF_2 , XeF_4 , KBrF_4 . Следует отметить, что при окислительном фторировании образуются летучие фториды кремния, серы, мышьяка и других мешающих элементов. Удаление фтора при использовании фторокислителей обычно проводится обработкой небольшим количеством концентрированной HCl .

1.4.1. Газофазное и жидкофазное фторирование

Фторированию в открытых системах с применением F_2 , ClF_3 , BrF_3 , BrF_5 , XeF_2 , XeF_4 мешает образование на поверхности металлов фторидной пленки. Никель и платиновые металлы слабо реагируют с BrF_5 . Применение BrF_3 в качестве фторирующего агента приводит к образованию растворимых фторидов в зависимости от реакционной температуры [97]. Применяются методики газофазного и жидкостного фторирования различных золотосодержащих материалов, содержащих сульфиды, пирит, арсенопирит и силикаты. Газофазное фторирование проводится газообразным фтором и трифторидом хлора, при этом образцы, содержащие сурьму и серу могут возгораться, что приводит к потере образца. Потери золота наблюдались и для остальных образцов, независимо от типа, при температуре фторирования выше 300°C , что, скорее всего, связано с потерями золота в виде AuF_3 . Недостатком газофазного фторирования так же является трудоемкость и сложность с аппаратным оформлением ввиду крайне высокой реакционной способности газообразного фтора.

Жидкофазное фторирование трифторидом брома лишено этих недостатков. Окисление происходит быстро и не требует сложного оборудования (окисление проводят в кварцевой или стеклоуглеродной посуде). Удаление избыточного реагента проводят упариванием, при этом для образцов с высоким содержанием сурьмы наблюдается систематическое занижение результатов определения золота. Авторы [98] сравнивают две методики проведения фторирования. В первой методике проводилось разложение пробы трифторидом брома без предварительной обработки, во второй пробу предварительно обрабатывали царской водкой и упаривали до влажных солей.

Было установлено, что предварительная обработка кислотами не приводит к

снижению расхода фторирующего агента, однако способствует доступу реагента за счет дезагрегации пробы, в то время как при обычном фторировании возможно образование пленок фторидов Ni, Cu и других металлов, затрудняющих разложение. Результаты анализа, полученные при таком способе пробоподготовки хорошо согласуются с аттестованными при стандартном отклонении не выше 15%.

Для достижения низких ПО применяют технику автоклавного окислительно-го фторирования тетрафторидом ксенона с последующим разделением газообразных фторидов на хроматографической колонке и определением БМ атомно-флуоресцентным методом [99]. ПО в таком случае находятся на уровне 15-30 пг, а стандартное отклонение – 0.07.

Методика фторирования жидким BrF_3 применялась для анализа образцов черных сланцев [100]. Результаты анализа сходились с данными других методов. В работе [101] авторы анализируют образцы пироксенита, хромита и молибденита. В целом, время анализа большинства образцов (за исключением хромитов) сокращается в несколько раз. Было отмечено, что в случае образцов хромитов могут образовываться нерастворимые осадки, вызывая потери БМ и золота от 10% до 30%. В этом случае требуется дополнительное разложение осадков другими методами. Кроме того, работа с жидким BrF_3 требует использования средств защиты и серьезных мер безопасности, что затрудняет работу.

1.4.2. Окислительное фторирование твёрдым тетрафторборатом калия

Методики с разложением проб твердым KBrF_4 нашли широкое применение [102-106]. Тетрафторборат калия является менее опасным и более простым в обращении фторокислителем, чем жидкий BrF_3 или газообразные фторокислители. При использовании KBrF_4 для разложения любых образцов наблюдается почти полное отсутствие потерь БМ. При этом металлы быстро и полностью окисляются, даже находясь в виде крупных частиц при температуре 300-400°C. Неблагородные металлы, такие как Fe, Ni, Cu также полностью окисляются. Методика [102] отличается относительной простотой и снижением затрат времени на пробоподготовку, относительно других распространенных методик и является при-

годной для анализа образцов с высоким содержанием БМ (шлиховая платина и т.д.), бедных и трудноскрываемых геологических проб (хромиты, молибдениты, кварциты).

Помимо $KBrF_4$ применяются легкоплавкие смеси, которые проявляют большую активность. Методика вскрытия используется для вскрытия хромитов при температуре $360-440^\circ C$ с последующим удалением фторидов обработкой концентрированной серной кислотой, последующее определение проводят методами ДПТ-АЭС с пределами обнаружения $10^{-3}-10^{-2}$ г/т [103].

1.4.3. Хлорирование

Другим типом галогенирования является хлорирование. Существует несколько методик хлорирования: прямое хлорирование в присутствии больших количеств хлоридов щелочных или щелочноземельных металлов, сухое хлорирование газообразным хлором в присутствии хлорида натрия, хлорирование в закрытых системах хлорсодержащими реагентами или выделяющимся хлором [107-110]. Прямое хлорирование приводит к сильному загрязнению пробы хлоридами (более чем 10-кратному по массе), что исключает возможность анализа концентрата методом ИСП-АЭС из-за высокого содержания солей в растворах и подавления процесса ионизации в плазме легкоионизируемыми щелочными металлами [83].

Для хлорирования в закрытых системах (запаянных ампулах, автоклавах и т.д.) используют различные хлорсодержащие реагенты [108]. Для анализа продуктов переработки сульфидных медно-никелевых руд в автоклаве предложено использовать смесь $KMnO_4$ и HCl при температуре $160^\circ C$. В этих условиях удастся достигнуть полного разложения шламов, концентратов платиновых металлов и других продуктов переработки. Результаты определения БМ хорошо согласуются с результатами, полученными после спекания с BaO_2 и сплавления с N_2O_2 . Присутствие в конечном концентрате избытка марганца оказывает буферизирующее действие при анализе растворов методом ААС. При анализе методом ИСП-АЭС влияния солей марганца обнаружено не было. Однако, растворения сплавов на

основе платиновых металлов по данной методике добиться не удастся.

При проведении хлорирования в закрытых ампулах авторами предложено использовать четыреххлористый углерод для окисления небольших по массе проб при температуре от 300°C до 900°C. Удовлетворительные результаты были получены для образцов, содержащих платиновые металлы в виде примесей, концентратов платиновых металлов и оксидов. Но использование CCl_4 имеет некоторые недостатки: необходимость тщательного подбора соотношения массы пробы и хлорирующего агента, невозможность использования больших навесок проб (более 50 мг), высокое давление в ампулах. Для предотвращения этих недостатков предложено использовать $CuCl_2$. Хлорирование в таком случае протекает в более мягких условиях и значительно быстрее, появляется возможность использования больших навесок пробы.

1.4.4. Хлорирование проб газообразным хлором

Сухое хлорирование было разработано для определения низких концентраций БМ и Au. БМ в виде сплавов, самородных металлов и сульфидных минералов легко превращаются в водорастворимые соли натрия путем нагревания образцов с NaCl в токе хлора при 580°C. Хлоридные соли растворяются в теплой разбавленной HCl или в воде и, таким образом, отделяются от устойчивых к хлорированию и нерастворимых в воде компонентов [107,109]. Определение проводят методом ИСП-МС. Диапазон определяемых концентраций 10^{-7} - $10^{-8}\%$. Преимуществом является очень низкие затраты реагентов. В некоторых случаях происходит образование нерастворимого осадка, который подвергают дальнейшему микроволновому разложению в смеси кислот. Результаты анализов стандартных образцов предложенным способом были сопоставимы или лучше, чем полученные с помощью пробирной плавки. Уровень контрольного опыта был очень низкий.

Методики окислительного галогенирования адаптируются для все большего круга объектов. Очевидными плюсами методик является снижение времени анализа за счет быстрого разложения пробы и низкий контрольный опыт. Для боль-

шинства типов трудноскрываемых руд удается добиться количественного извлечения. Главные недостатки – возникновение нерастворимых осадков при растворении окисленных проб и использование опасных высокореакционных веществ, повышенных температур и давления, требующих использования повышенных мер безопасности, в некоторых случаях сложного оборудования, а также дороговизна некоторых реагентов, что не позволяет использовать метод повсеместно.

1.5. Щелочная плавка

Щелочная плавка редко используется как самостоятельный метод вскрытия проб. Обычно метод применяют для разложения нерастворимых остатков после вскрытия пробы другими методами. Для сплавления чаще всего используют пероксид натрия. Но применяют также и пероксиды щелочноземельных металлов, например BaO_2 [107]. Авторы [111] используют для плавки эвтектическую смесь LiVO_2 и $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ при температуре 950°C . Преимуществом метода является легкость и эффективность разложения сложных матриц, таких как хромиты, молибдениты, сульфидные руды [112]. После плавки проводят выщелачивание азотной кислотой.

Недостатком является использование малых навесок пробы 0.5-2 г, однако, в некоторых случаях используют большие навески до 20 г [113, 114]. Большая концентрация солей натрия, приводящая к дополнительному влиянию многоатомных ионов при определении БМ методом ИСП-МС и загрязнение из реагентов и материалов тигля, а также влияние компонентов матрицы препятствует прямому определению БМ в растворах, полученных после плавки. Следовательно, необходимо проведение дополнительных процедур очистки и концентрирования [115]. Ими являются соосаждение с Te или Se , о котором пойдет речь в следующем разделе.

Дальнейшее определение БМ проводят методами ИСП-МС, ИСП-АЭС, ЭТААС. Пределы обнаружения достигают 10^{-9} - 10^{-7} %.

1.6. Соосаждение

Соосаждение применяется для предварительного концентрирования следов элементов, после концентрирования определение проводят уже известными методами. Этот метод используется в химии рассеянных, редких и радиоактивных элементов, определяемые микрокомпоненты соосаждаются с носителем (или коллектором). Соосаждение вызывается несколькими причинами. В одних случаях оно может быть обусловлено поверхностной адсорбцией. Например, осадок AgI адсорбирует из раствора ионы Ag^+ , а последние, в свою очередь, могут удерживать ионы с противоположным зарядом NO_3^- -ионы, т. е. осадок AgI будет загрязнен $AgNO_3$ [116]. Но, кроме того, при осаждении примеси могут находиться внутри частиц осадка. Это происходит за счет образования химических соединений между осадком и соосаждаемой примесью, а также за счет образования смешанных кристаллов или же за счет внутренней адсорбции. Такой вид соосаждения называют окклюзией. Примеси в этом случае нельзя удалить промыванием. Соосаждение происходит во время образования осадка и необходимо его ослабить. Для ослабления соосаждения важное значение приобретает порядок сливания растворов, скорость приливания осадителя, концентрация используемых растворов. Эти моменты указываются в методиках и требуют неукоснительного выполнения. В роли коллектора используют малорастворимые неорганические, а также органические соединения. К их числу можно отнести тригидроксиды железа и алюминия, карбонат кальция, сульфат бария, фосфат кальция, Р-нафтол. Для определения БМ применяется соосаждение с теллуrom, селеном, тиомочевинной и хлоридом олова [117,118]. После осаждения растворы анализируют напрямую, либо растворяют в «царской водке» и отделяют мешающие элементы (Cu, Ni, Zr, Hf) сорбцией на колонке [119-121]. При анализе сульфидных концентратов, руд, штейнов и других геологических объектов после осаждения с Те не рекомендуется определять Au и Ag методом ЭТААС ввиду мешающего влияния Те [120]. В работе [121] авторы отмечают значительные потери Pt (около 50%) при определении БМ в стандартном образце SARM-7, что связано с неполным растворением хромитов, сперрилитов и других платиносодержащих руд в выбранных условиях.

Также наблюдается плохая воспроизводимость результатов определения Au. Предварительный обжиг проб при 700°C обеспечивает полное растворение проб и сходимость результатов определения платины с аттестованными значениями.

1.7. Разделение с использованием методов сорбции и экстракции

Экстракционные и сорбционные методы активно применяются для отделения от матрицы путем концентрирования аналита в отдельной фазе от основного матричного состава. Разработаны многочисленные способы экстракционного выделения и концентрирования химических элементов и органических веществ для последующего определения их самыми разными методами. К настоящему времени экстракция постепенно уступает место сорбции, но в экстракции есть и относительно новые области, которым уделяется немало внимания. Это, например, извлечение сверхкритическими флюидами и ионными жидкостями, экстракция очень малыми объемами органического растворителя, экстракция в проточно-инжекционном анализе, с использованием планетарной центрифуги и др. Кроме того, постоянно появляются новые экстракционные реагенты, например макроциклические. Перечисленные и другие, новые, направления представляют существенный интерес. В качестве примера можно привести данные об экстракции ионными жидкостями и сверхкритической экстракции, полученные на кафедре аналитической химии МГУ. Ионные жидкости — высокоэффективные экстракционные растворители, вполне способные заменить традиционные несмешивающиеся с водой разбавители. Уникальная их особенность — способность к ионообменной экстракции, особенно катионов. Такой метод обычно характеризуется весьма высокой эффективностью.

Методы сорбционного концентрирования позволяют анализировать весь концентрат из больших объемов проб. Большинство задач концентрирования органических и неорганических веществ и отделения их от сопутствующих компонентов решают сейчас с помощью сорбционных методов. Сорбционное концентрирование технологично, легко сочетается с методами последующего определения компонентов, не требуется сложной аппаратуры. Относительная простота ав-

томатизации самой стадии концентрирования и комбинации концентрирования с последующим определением обеспечила разработку и широкое распространение большого числа проточных автоматизированных методов анализа, включающих сорбционное концентрирование. Созданы новые высокоселективные сорбенты, такие как сорбенты с молекулярными отпечатками, иммуносорбенты, сорбенты с ограниченным доступом. Использование капиллярных сорбционных систем обеспечило снижение продолжительности анализа, расхода реагентов и растворителей, а также достижение низких пределов обнаружения при анализе минимальных количеств пробы.

Сорбенты активно используются для отделения БМ от основы: для этого применяют соли четвертичных аммониевых оснований, азот-, серосодержащие комплексообразующие сорбенты и др. Одним из наиболее эффективных способом концентрирования благородных металлов при анализе объектов сложного состава является сорбция комплексообразующими сорбентами, в частности, разработанными в институте ГЕОХИ РАН сорбентами серии ПОЛИОРГС, обладающими селективными свойствами по отношению к золоту и платиновым металлам в кислых растворах [122-130]. Сорбция обычно проводится из солянокислых растворов как в статическом, так и в динамическом режиме, при комнатной температуре, термическом нагреве или под воздействием микроволнового излучения. Время количественного извлечения Au и Pd при комнатной температуре составляет около 15 минут. Количественное извлечение платины достигается в течение 30-60 минут при нагреве. В работах [123-130] показана эффективность применения микроволнового излучения для интенсификации процесса сорбции.

Существует методика сорбционного ЭТААС определения БМ в рудах и горных породах с использованием азотсодержащих полистирольных сорбентов в динамических условиях [131,132]. В работах [133,134] используются N-производные хитозана для извлечения Pd и Pt. Разрабатываются методики сорбционного концентрирования с использованием анионообменных сорбентов на колонке с последующей десорбцией HCl и HNO₃ или разложением в автоклаве в азотной кислоте. Степень извлечения составляет 60-70% для Pt и Pd. Определение БМ в растворе

проводят методом ИСП-МС [58,135]. В работах [111,112,127,128] разработаны методики сорбционного ИСП-АЭС определения БМ в хромитах. Авторы отмечают снижение эффективности и избирательности извлечения сорбентами на основе четвертичных аммониевых оснований при высокой концентрации матричных компонентов в растворе, что объясняется тем, что такие сорбенты не являются селективными на БМ и могут сорбировать некоторые переходные металлы (Hf, Zr и др) [129]. В таком случае, необходима дополнительная очистка сорбента от благородных металлов элюированием или использование маскирующих агентов [130].

1.8. Методики с фракционным концентрированием аналитов

Одним из многообещающих методов уменьшения матричных помех является фракционная конденсация (**ФК**) паров элементов на охлаждаемой поверхности после предварительной электротермической атомизации анализируемого вещества. По ходу ФК сухой остаток образца превращается в химически более простую форму, компоненты неконденсирующейся матрицы улетучиваются, и тогда последующая атомизация конденсата подвергается меньшим помехам. В литературе имеются работы о применении различных поверхностей, размещенных внутри графитового трубчатого атомизатора: вставки из тантала, охлаждаемые потоком аргона [139-142], тугоплавкая проволока [143,144]. Матричные помехи действительно уменьшаются из-за стадии ФК, проводимой таким образом. Тем не менее, до сих пор ни один из этих методов уменьшения матричных помех не достиг уровня производства, как платформа Львова, преимуществами которой являются ее простота и универсальность [145]. Методы ФК, активно развивающиеся в настоящее время [146-150], предполагают значительное усложнение атомизатора.

Авторами [17-29] показано, что матричные помехи при анализе сложных по составу объектов методом ЭТААС можно уменьшить путем фракционного отделения основы и улавливания аналитов на зонде с использованием техники двухстадийной зондовой атомизации. Принцип действия ДЗА заключается в следую-

шем: электротермическую атомизацию проводят в две стадии: на первой стадии (улавливание) над дозировочным отверстием графитового атомизатора помещают вольфрамовый зонд (рис. 1, б), к которому внутренний поток аргона направляет пары пробы. Аналиты или их труднолетучие соединения конденсируются на холодном зонде, а пары большинства матричных компонентов (или их летучие соединения) выносятся потоком аргона. На следующей стадии зонд возвращают в исходное положение (рис. 1, а), а кювету нагревают до более высокой температуры для удаления остатков матричных компонентов.

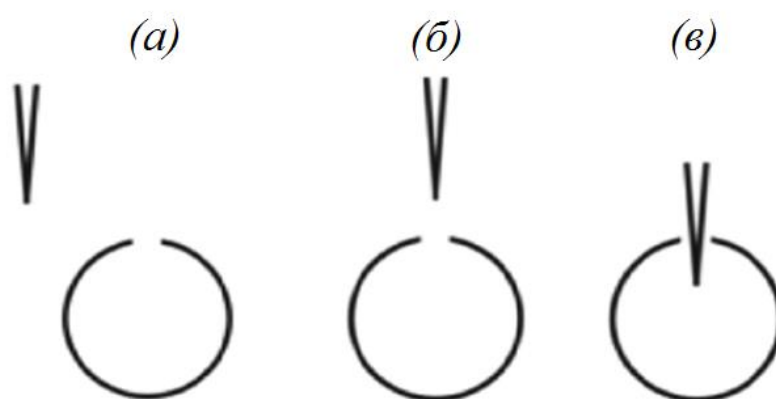


Рис. 1. Положения зонда относительно графитовой кюветы, показанной в поперечном сечении: начальное (а), улавливание (б) и вторичная атомизация (в).

После этого зонд вводят внутрь графитового атомизатора (рис. 1, в) и проводят пиролиз соединений, осевших на зонд. Затем кювета и зонд одновременно нагреваются, происходит испарение и атомизация конденсата с поверхности зонда, регистрируется АС определяемого аналита. Цикл завершается кратковременным повышением температуры нагрева для очистки атомизатора и зонда.

Процесс полностью автоматизирован: составляется температурно-временная программа, совмещающая стадии нагрева графитовой кюветы и перемещения вольфрамового зонда (рис. 2).

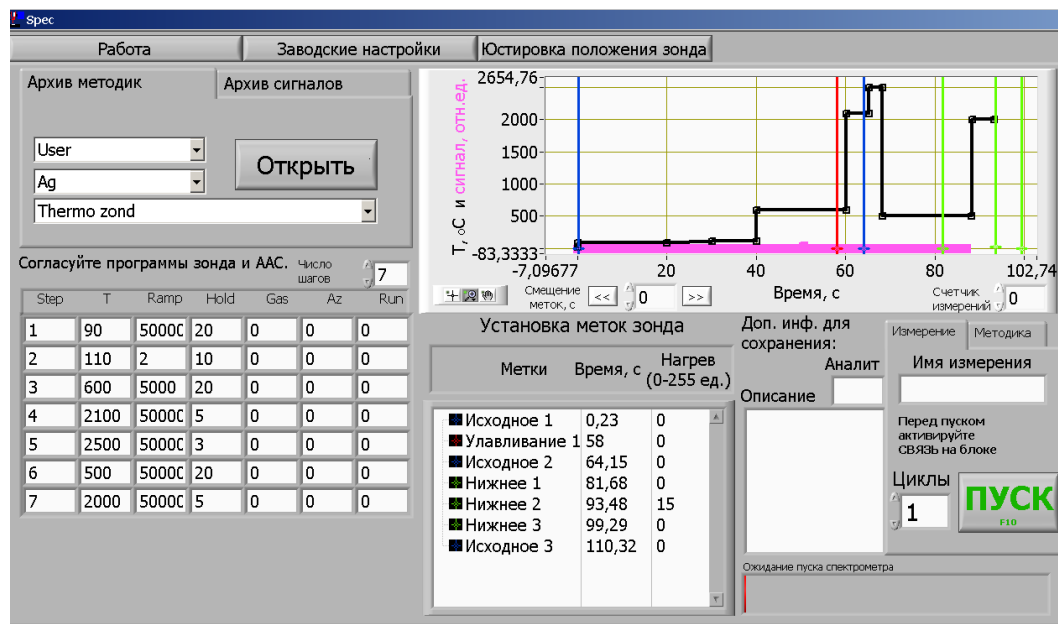


Рис. 2 . Температурно-временная программа работы блока управления АТЗОНД

Данный подход к проведению ЭТА был опробован для определения аналитов в различных объектах сложного состава. Сначала преимущества ДЗА были продемонстрированы в определении следовых концентраций Ag, Au, Pd и Cd в присутствии тяжелых неорганических матриц (хлорид натрия, сульфат калия) [28, 29]. При традиционном ААС анализе данных объектов не обойтись без предварительного вскрытия пробы. Инструментальных методов снижения матричного влияния в этом случае оказывается недостаточно. К примеру, коррекция на основе эффекта Зеемана справляется с амплитудой неселективного поглощения не более единицы, иначе начинается перекомпенсация и аналитический сигнал снижается, а то и вовсе уходит в отрицательную область (рис. 3) [25].

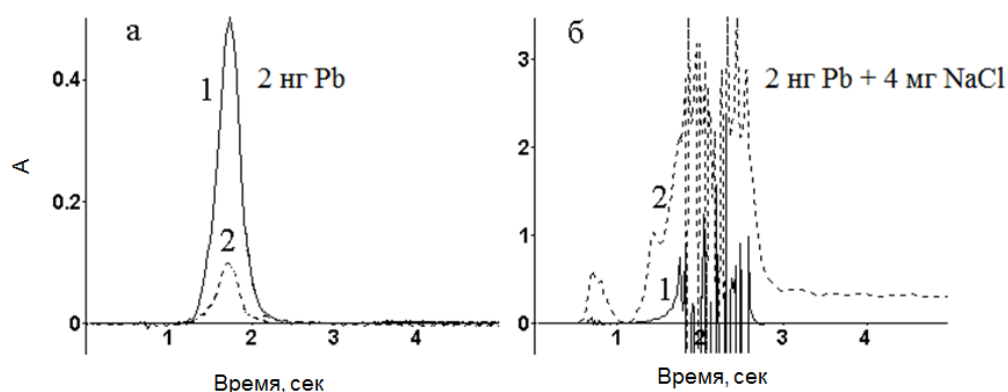


Рис. 3. Абсорбция 2 нг Pb без добавок (а), и с 4 мг NaCl (б) 1 - сигнал атомной абсорбции, 2 - сигнал неселективного поглощения [25].

С применением ДЗА удалось добиться значительного снижения неселективного поглощения за счет фракционирования определяемых элементов. Несмотря на то, что часть аналита улетучивается без конденсации на зонде, выигрыш в снижении фона позволяет увеличить в несколько раз соотношение сигнал/шум. Также авторами была продемонстрирована способность отдельного улавливания компонентов пробы, улетучивающихся при разных температурах, что дополнительно повышает эффективность методики и увеличивает количество основы, которое допускается в пробе без существенного влияния на АС (табл. 1).

С целью проследить изменение состояния пробы после ее термической перегонки из печи на зонд и дополнительной термообработки на зонде авторы исследовали поверхность вольфрамового U-образного зонда с помощью растровой сканирующей электронной микроскопии [17]. Было выявлено, что в ходе первичной атомизации многокомпонентной по матричному составу пробы (суспензии размолотой до 80 мкм золотосодержащей руды), получается конденсатное отложение в виде слоя слипшихся поликристаллических частиц размером не более 1 мкм. После стадии пиролиза на зонде при температуре печи 1500°C это отложение превращается в оплавленную пленку с каплями восстановленных металлов диаметром до 1 мкм.

Максимальная масса матрицы в пробах, не создающая помех для регистрации атомной абсорбции элементов при разных способах атомизации

Элемент и его характеристическая масса* для платформы Львова (СТПП)/ДЗА, пг	NaCl/K ₂ SO ₄ , мкг			
	Классическая атомизация	СТПП [12]	ДЗА	Селективная по времени ДЗА
Pb, 30/60	40/1.5	150/75	600/300	4000/2800
Cd, 1.3/3.1	20/20	75/650	700/110	4000/2800
Tl, 53/106	0.5/10	9/300	100/500	4000/2800

*Примечание.** Характеристическая масса вызывает 1% поглощения просвечивающего излучения (0.0044 единицы абсорбции) в отсутствие матричных помех [25].

В случае однокомпонентной по матричному составу пробы (водного раствора нитрата палладия) на зонде откладывается монолитная пленка со сгустками и хлопьями из микрокапель палладия размером 50-100 нм. В результате такого фракционирования химический состав пробы упрощается, а также она компактно локализуется на кончике зонда в пределах 2 мм. Это положительно сказывается на аналитическом сигнале, регистрируемом при вторичной атомизации конденсата с зонда, погружаемого в графитовую печь.

На рис 4. приведены концы зондов после стадии очистки (а) и конденсации различных проб: руды (б) и палладия (в). В электронном микроскопе очищенная отжигом в графитовой печи поверхность вольфрама видится светлой (а), а прилипшие к ней инородные частицы (вероятно графита) выглядят черными точками. Конденсат паров руды (б), состоящий по большей части из кремния и алюминия, имеет на снимках серый цвет. Хорошо видно, что конденсат в основном сосредоточен на первых двух миллиметрах длины зонда. Это согласуется с расчетами авторов и позволяет проводить атомно-абсорбционный анализ в стандартных печах с внутренним диаметром 6 мм при двухмиллиметровом погружении зонда в печь, то есть без перекрытия просвечивающего луча спектрометра.

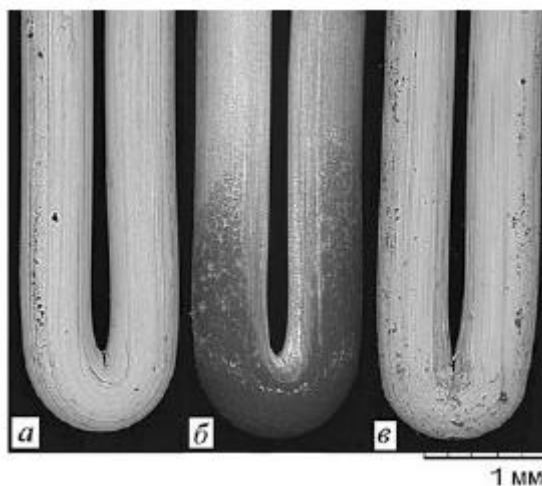


Рис. 4. Изображение кончиков зондов после:— отжига-очистки (а), б – конденсации паров руды, в – конденсации паров палладия. Увеличение показано масштабным отрезком. [26]

Конденсат паров палладия (в) по контрасту изображения слабо отличается от вольфрама, но обнаруживается в виде шероховатых сгустков на ровной поверхности зонда. При изготовлении зондов вольфрамовую проволоку приходится сильно изгибать в подогретом состоянии. При недостаточном прогреве иногда происходит расслоение волокон и растрескивание на внутреннем изгибе, которые хорошо заметны на очищенном зонде (рис. 5, а). Снимки на рис. 4, б и в показывают, что конденсат обеих проб не является монолитной пленкой, а представляет собой сросшиеся островки вещества, которые достигали 80 мкм [17].

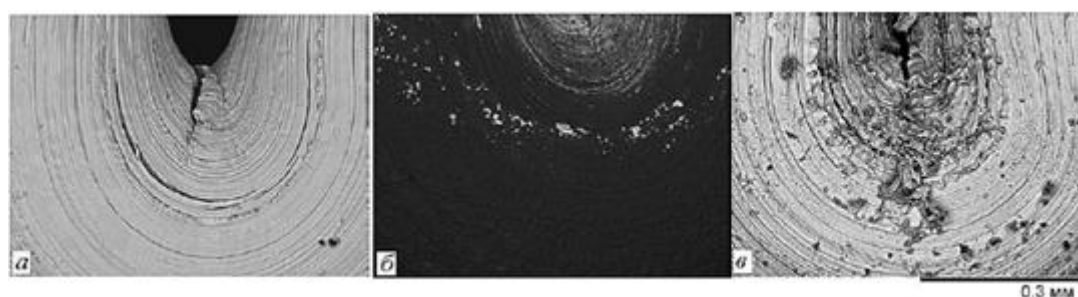


Рис. 5. Изображение поверхности зондов на внутреннем сгибе после: отжига-очистки (а), конденсации паров руды (б), конденсации паров палладия (в). Увеличение показано масштабным отрезком [26]

При атомизации микрограммовой порции палладиевого модификатора в графитовой печи образуется не только атомный пар, но и облако конденсированных

частиц этого металла. Процессы формирования облака таких частиц в условиях атомизатора описаны в [151]. Согласно измерениям, выполненным в работе [17], размеры конденсированных частиц, выдуваемых из атомизатора, варьируются от 0.1 до 1 мкм. В ходе импульсного испарения пробы соотношение между количеством компонент в струе аргона меняется. Пар и частицы взаимодействуют с зондом по-разному, атомы и молекулы адсорбируются на поверхности вольфрама и постепенно сливаются в сплошную пленку со сгустками. Кластеры и капли налипают на поверхность зонда и оплавляются, обдуваемые горячим потоком аргона. Поэтому слой конденсата достаточно прочно удерживается на зонде и не разрушается при механических перемещениях манипулятора. Представленные на снимках конденсатные отложения получены при использовании весьма высокой температуры 2100 °С для первичной атомизации исходного вещества.

Вместе с золотом из пробы при этих условиях на зонд перегоняются все другие элементы по летучести, не превосходящие золото. Для определения легко летучих элементов типа кадмия, цинка, свинца первичную атомизацию логично проводить при существенно меньших температурах 1600-1800 °С. В этом случае на зонде будет осаждаться гораздо меньшее количество матрицы. При выборе методики анализа того или иного вещества на содержание следовых элементов аналитик исходит из оценки необходимой чувствительности спектрометра, трудоемкости процедуры пробоподготовки, рисков внесения загрязнений, наличия адекватных стандартных образцов.

Представление о процессе преобразования пробы на зонде позволило продвинуться вперед в создании полностью автоматизированного комплекса из атомно-абсорбционного спектрометра и приставки АТЗОНД, скорректировать размер и форму зонда, а также дать понятие о пользе применения ФК в различных объектах.

1.8.1. ДЗА-ЭТААС определение золота и серебра в породах и рудах

При определении следовых концентраций благородных металлов в рудах и горных породах геологи сталкиваются с рядом проблем. Так, например, пробир-

ный анализ выполняется за 24-35 часов [152]. Атомно-абсорбционный и масс-спектрометрический методы требуют подачи пробы в виде раствора простого матричного состава, а растворение пробы, отделение мешающих компонентов и концентрирование тоже занимает чересчур длительное время, как и использование автоклава [153-157]. Из-за крайне неравномерного распределения драгоценных металлов в породах существующие методы отбора и анализа проб часто приводят к занижению истинных содержаний в месторождении [158-159]. К таким проблемным породам относят, в частности, углистые (черные) сланцы, которые к тому же крайне трудно поддаются кислотному вскрытию [160]. При пробирном анализе из-за наличия графита в пробе замечено улетучивание тонкодисперсного золота в процессе сплавления, что приводит к существенной погрешности. Поэтому упомянутые методы анализа руд и пород нуждаются в усовершенствовании.

Техника ДЗА предоставляет возможность прямого анализа проб или их суспензий благодаря снижению помех сложной матрицы. Пробоподготовка осуществлялась следующим образом: навески ГСО руд разлагали действием царской водки с выдержкой 20 мин, после чего разбавляли бидистиллированной водой до 10 мл для оптимального перемешивания суспензии барботированием воздуха. Суспензию после барботирования вводили в атолизатор, используя автосамплер. На Рис. 6 приведены зависимости интегральной абсорбционности от массы дозируемого в атолизатор серебра при различных способах атолизации. Верхний предел определяемых концентраций серебра составляет 4.5 г/т при дозировке в печь 10 мкл образца. Величина S_r в этой точке $\leq 4.5\%$ ($n = 5$) [22].

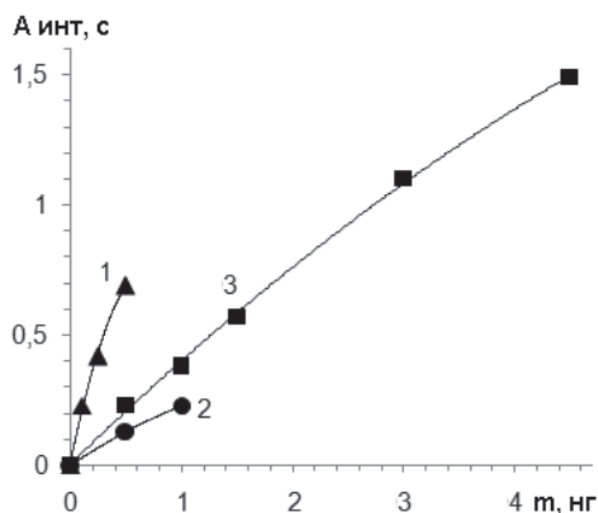


Рис.6. Зависимость интегральной абсорбционности от массы вносимого в печь серебра при использовании ОА (1) и ДЗА (2 – первичный и 3 – вторичный сигналы) [22]

Техника ДЗА также предоставляет возможность регулировать количество улавливаемого аналита на стадии атомизации путем изменения положения вольфрамового зонда. Это устраняет необходимость прибегать к разбавлению пробы в случае зашкаливающей пробы. То есть можно из одной разложенной навески определять несколько элементов с разным содержанием. Рабочий диапазон определяемых содержаний Au составил 0.03-20 г/т, а Ag 0.0004-4.5 г/т с учетом такой возможности. Благодаря этому техника двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи может являться прямым экспрессным определением Au и Ag как в бедных, так и в богатых горных породах и рудах, приготовленных к анализу в виде суспензии, что является существенным преимуществом при ведении геологоразведочных работ, где требуется быстрое определение состава большого количества проб.

1.8.2. ДЗА-ЭТААС определение Cd и Pb в природных и биологических объектах

Преимущества методики ДЗА были исследованы не только на геологических образцах. В работе [21] продемонстрирован способ прямого атомно-абсорбционного анализа цельного молока, сливок и порошковой молочной смеси для детского питания на содержание свинца и кадмия с использованием пристав-

ки АТЗОНД-1. Пределы обнаружения были улучшены по сравнению с методикой, использующей традиционную одностадийную атомизацию, и составили в жидких продуктах (в мкг/л) для Pb – 0.5, для Cd – 0.04, а в порошковых смесях (в мкг/кг) соответственно 1.7 и 0.14. За счет исключения процедуры пробоподготовки время на проведение одного анализа лимитируется только производительностью атомно-абсорбционного спектрометра и составляет несколько минут на элементопределение. Данный способ измерения упрощает и удешевляет анализ, повышает его точность. Он предоставляет техническую возможность для снижения существующих значений ПДК в молочных продуктах для детского питания как минимум в 5 раз, то есть до 10 мкг/кг для свинца и до 4 мкг/кг для кадмия. Предложенный подход перспективен для приборов с одновременной регистрацией нескольких элементов, так как условия ДЗА свинца и кадмия одинаковы. Практически полное устранение неселективного поглощения после фракционирования на зонде позволяет рассчитывать на применимость данного способа измерения при прямом анализе других биологических объектов (соки, кровь, сахаросодержащие напитки и т.п.).

1.8.3. Моделирование стадии фракционирования пробы

Усиливающееся внимание к процессам ФК потребовало развития теоретической базы и расчетов для происходящих процессов. Были проведены расчеты и трехмерное компьютерное моделирование процессов фракционного улавливания высокотемпературных паров вещества на холодной поверхности и последующего формирования аналитического сигнала в графитовом трубчатом атомизаторе, теоретически исследованы процессы фракционирования проб посредством двухстадийной атомизации с промежуточной конденсацией аналита на холодной поверхности в графитовых печах. В работах [24, 26, 27] решено уравнение переноса атомов, молекул и конденсированных частиц пробы из потока аргона, направленного вдоль такой поверхности, а также рассчитаны пространственные распределения пара и образующегося конденсата в зависимости от состава и скорости потока. С помощью расчетов было показано, что для полного улавливания атомного

пара аналита из слоя аргона, имеющего скорость порядка 1 м/с и толщину 5 мм, достаточно участка холодной поверхности длиной 6 мм. При этом молекулы и кластеры с коэффициентом конденсации меньше единицы осаждаются незначительно, т.е. фракционно отделяются. Были интерпретированы результаты теневой спектральной визуализации процесса фракционирования проб на холодной поверхности зонда в серийных атомизаторах типа HGA и THGA, показаны преимущества аналитического сигнала при испарении конденсата пробы с зонда в таких атомизаторах и индуктивно связанной плазме.

2. Инструментальные методы анализа геологических, биологических и высокочистых веществ

После отделения от основы, концентрирования или других способов пробоподготовки содержание аналитов в пробе определяют различными инструментальными и классическими методами. Метод зависит от способа концентрирования и типа образца.

2.1. Электрохимические методы

Методы, основанные на электрохимических свойствах металлов часто используются для их определения. Они особенно полезны для определения форм и мониторинга концентраций в стандартных образцах, биологических и экологических объектах [136,137]. Метод инверсионной вольтамперометрии применяется для определения тяжелых металлов в крови человека или рогатого скота, в тканях и биологических жидкостях [169].

2.2. Рентгеновские методы

Аналитические методы, основанные на рентгеновском излучении, находят применение там, где особенно важен неразрушающий анализ. Однако, ввиду низкой чувствительности при прямом анализе, отсутствия стандартных образцов с матричным составом, адекватным составу исследуемых образцов, метод в основном используется для проведения анализа богатых руд и стандартных образцов, а также концентратов полученных после пробирной плавки, сорбции и т.д. Рентге-

но-флуоресцентный анализ (РФА) используют для определения БМ в рудах после проведения пробирной плавки на NiS и восстановления металлов тетрагидроборатом натрия [138]. Разработаны методики РФА определения Au и Ag в рудах и продуктах их переработки после сорбции комплексообразующими сорбентами [162,163], Pt и Au в геологических образцах после концентрирования экстракцией, низких содержаний Au в рудах после концентрирования на активированном угле-роде, Au, Ag и некоторых цветных металлов в стандартных образцах [161].

2.3. Атомно-абсорбционная спектрометрия

2.3.1. Пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия

В пламенной ААС раствор образца распыляется в пламя воздух-ацетилен или закись азота-ацетилен. Метод применяют в основном при анализе концентратов и образцов с высоким содержанием аналитов [173], так как чувствительность низкая. Пределы обнаружения БМ в растворе примерно равны 0,1-1 мкг/мл, что в среднем на 1-3 порядка выше, чем в методах ИСП-МС, ЭТААС и сопоставимы с пределами методом ИСП-АЭС [174]. Метод применяют при анализе концентратов, полученных после пробирной плавки, кислотного разложения, галогенирования и щелочной плавки.

Недостатками пламенного варианта являются низкая эффективность использования пробы при большом ее расходе, высокие пределы обнаружения, фактическая невозможность определения элементов в порошкообразных и твердых пробах. Однако, в работе [175] рассматривается возможность прямого введения порошковых проб почв, горных пород и минералов в пламя. Автор применяет суспензию для распыления порошковых материалов и построения градуировочных графиков. Эффективность такого метода зависит от крупности частиц пробы, о возможности такого способа ввода пробы при определении БМ информации нет. Более широкое распространение при анализе БМ на низких уровнях в настоящее время получила ЭТААС.

2.3.2. Электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия

ЭТААС является хорошим дополнением к методу ИСП-АЭС при определении наиболее летучих компонентов – золота и палладия. Время пребывания отдельных атомов в оптическом пути составляет примерно 1-2 с, в то время как в пламенном варианте 10^{-4} с. Таким образом, пределы обнаружения снижаются по меньшей мере на 1-2 порядка в зависимости от элемента и объема образца. Метод сопоставим по пределам обнаружения с ИСП-МС и НАА [174]. Тем не менее, очень часто, из-за влияния матрицы, необходимы некоторые дополнительные операции при подготовке образцов минералов. Из-за очень низкой концентрации БМ в пробах, необходимо отделить и сконцентрировать эти элементы. Для достижения этой цели могут быть использованы различные методы: экстракция, ионный обмен, осаждение и т.д. Для устранения помех может быть использована модификация матрицы, коррекция фона, источники непрерывного излучения, метод стандартных добавок и др. методы. Основными недостатками по сравнению с пламенным вариантом ААС является более низкая производительность (традиционная программа печи, которая включает в себя стадии сушки, озоления, атомизации и очистки, длится более 100 сек) и худшая сходимости результатов. В графитовую кювету пробу обычно вводят в виде раствора, что приводит к необходимости кислотного разложения проб. Одним из наиболее существенных недостатков метода атомно-абсорбционного анализа является необходимость последовательного определения отдельных элементов. Но и в этом направлении за последние годы достигнуты серьезные успехи.

ЭТААС также применяется для мониторинга концентрации токсичных металлов, играет важную роль в медицине и биологии, поскольку позволяет выявить влияние аналитов на органы и другие важные корреляции [187]. Избыток или нехватка некоторых элементов в крови и тканях крупного рогатого скота может негативно сказаться на продуктах питания или поголовье крупного рогатого скота. Особого внимания при этом требует определение следовых токсичных металлов, таких как Pb и Cd [188].

2.3.3. ААС с непрерывным источником спектра

В последние годы в ААС активно развиваются альтернативные способы снижения матричного влияния. В атомно-абсорбционных приборах высокого разрешения с непрерывным источником спектра в качестве источника излучения используется ксеноновая лампа сверхвысокого давления, обеспечивающая интенсивное излучение в диапазоне 190—900 нм. Дуговые ксеноновые лампы высокого и сверхвысокого давления являются источниками стабильного и интенсивного спектра с непрерывным распределением излучения в широком спектральном диапазоне: 190—900 нм с максимумом около 500 нм. Лампа работает при номинальной мощности 300 Вт (типично 20В и 15А) с использованием постоянного тока. [32]. Поджиг лампы осуществляется дополнительным электрическим импульсом в 30 кВ. Для получения приемлемой рабочей температуры лампа монтируется в водоохлаждаемом корпусе, который интегрирован с замкнутой автономной системой охлаждения атомно-абсорбционного спектрометра. В приборах ААС высокого разрешения не используются традиционные способы коррекции фона (дейтериевая, Зеемановская, Смита-Хифти). Линейная сборка пикселей в приборах типа *contrAA* позволяет с высоким разрешением детектировать одновременно аналитическую линию и спектральный диапазон в ~ 1 нм вокруг неё. Обычно только около трёх-семи пикселей сборки CCD используются для изучения сигнала аналитической линии, в то время как все другие из 200 пикселей доступны для проведения процедуры коррекции фона. Фактически система состоит из почти 200 независимых детекторов, которые могут быть использованы для регистрации большого спектрального интервала. Поскольку все пиксели освещаются и читаются одновременно, то данный вид коррекции можно осуществлять мгновенно и синхронно с измерением аналитического сигнала. Поэтому колебания в интенсивности эмиссии ксеноновой лампы с непрерывным спектром и учёт фона могут корректироваться автоматически [32] и дополнительных приборов для этого не требуется, как и смены лампы при многоэлементном анализе. Однако такой подход на данный момент еще слабо изучен и имеет свои недостатки [32]:

1. Сравнительно высокая стоимость приборов, по сравнению с приборами с

селективными источниками света, особенно в варианте конструкции с одним пламенным атомизатором;

2. Сложность освоения новых возможностей атомно-абсорбционных приборов высокого разрешения с непрерывным источником спектра аналитиками, осуществляющими традиционный подход к процедуре измерений с помощью этих приборов;

3. Падение интенсивности излучения ксеноновой лампы со временем эксплуатации должно приводить к некоторому ухудшению пределов обнаружения элементов;

4. Ограниченный срок службы ксеноновой лампы, непрерывно работающей при всех видах измерений;

5. Не прослеживается ощутимых преимуществ новых приборов над классической техникой гидридов и «холодного пара».

2.4. Нейтронно-активационный анализ

Активационные методы играют важную роль в определении БМ во многих типах образцов и геологических материалах. Инструментальный нейтронно-активационный анализ представляет собой метод, основанный на измерении гамма-излучения индуцированного путем облучения образца нейтронами. Основным источником нейтронов, как правило, является ядерный реактор. Каждый элемент, который был активирован, испускает индивидуальный спектр гамма излучения, которое может быть количественно измерено. Исследуемые образцы и образцы сравнения облучаются в одном реакторе. Гамма спектр в НАА существенно проще и меньше подвержен интерференциям, чем спектры в методе ИСП-АЭС или рентгеновские спектры [176]. Измерения в НАА основаны на физических явлениях, происходящих в ядрах элементов, поэтому результаты не зависят от формы нахождения элемента в образце. Главным достоинством метода является тот факт, что образец не нужно переводить в раствор, что зачастую представляет серьезную трудность для некоторых типов матриц. Кроме того, отсутствие стадии разложения образца в НАА избавляет от загрязнения, связанного со стадией разло-

жения. Единственным источником загрязнения может выступать стадия подготовки образца к анализу и взвешивание. После того, как образец подвергается облучению, любое вносимое загрязнение будет невозможно обнаружить. Поэтому, образцы сначала подвергают облучению, а затем разлагают [88]. В большинстве случаев, НАА проводят после плавки на NiS для предварительного выделения аналитов из матрицы. В результате, пределы обнаружения снижаются из-за более низкого фонового сигнала. Данная процедура так же устраняет проблему неоднородности в распределении определяемого аналита. Хоффман [81] впервые применил процедуру пробирного концентрирования на NiS перед НАА и получил пределы обнаружения 0.1 (Au) – 5 (Pt, Pd) ppb. В работах [177,178] подробно обсуждаются различные радиохимические процедуры разделения для определения БМ в геологических образцах. Помимо пробирного разделения применяются методы возгонки, ионного обмена, экстракции, осаждения и др. Принимая во внимание тот факт, что БМ очень неоднородно распределены в геологических матрицах, требуется анализ большого объема материала. В работе [179] описаны различные методики определения Au в горных породах, почвах, донных отложениях и т.д., количество образца варьируется от 1 до 500г. Главным недостатком метода является ограниченная доступность источников нейтронов, в связи с чем, метод не получил широкого распространения. С появлением более универсальных методов ИСП-МС и ИСП-АЭС использование НАА стало постепенно снижаться.

2.5. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

ИСП-МС является мощным методом для определения следовых количеств элементов. Преимуществом метода является более простой по сравнению с ИСП-АЭС спектр, широкий динамический диапазон (6-8 порядков), низкие пределы обнаружения в растворе (обычно 10^{-10} - 10^{-8} %) и возможность измерения изотопного соотношения. Методики пробирной плавки на NiS с последующим ИСП-МС анализом являются наиболее широко используемыми для определения БМ в геологических материалах [72, 174]. По сравнению с НАА с близкими пределами обнаружения, NiS/ИСП-МС дает преимущество по скорости определения. Применя-

ется ИСП-МС и при анализе биологических объектов [189-193].

Спектральных помех обычно меньше чем в ИСП-АЭС анализе, однако не-спектральные помехи и матричные влияния более серьезны для легких элементов. Основным ограничением является сильное влияние высоких концентраций солей в растворе. Общее содержание растворенных солей обычно не должно превышать 0.1-0.5% мас. Наиболее распространены квадрупольные масс-спектрометры, имеющие ограниченное разрешение, что приводит к перекрыванию сигналов от ионов, многоатомных ионов и аналитов, чьи массы различаются менее чем на 0.5 ед. [180]. Помехи в ИСП-МС делятся на три типа: полиатомные ионы, двукратно заряженные ионы и тугоплавкие оксиды. Они могут быть уменьшены с помощью разделения. Новые методы введения образца, такие как лазерная абляция, электротермическое испарение, распыление суспензий и т.д. расширили применимость метода, так же как и новые модификации приборов (время-пролетные масс спектрометры, приборы высокого разрешения и т.д.) [174]. Применение масс-спектрометров с магнитным сектором частично решает проблему перекрывания сигналов за счет более высокого разрешения. Кроме того, такие спектрометры имеют более низкий фоновый сигнал [181]. Пределы обнаружения могут достигать 10^{-4} г/г в образцах хромита и базальта [56].

Лазерная абляция представляет собой универсальный способ отбора твердых проб. Коротким лазерным импульсом небольшой объем образца испаряется с поверхности и транспортируется в индуктивно связанную плазму. Преимуществами лазерной абляции является возможность прямого анализа твердых проб, что устраняет необходимость растворения образца. Еще одной важной особенностью является возможность изучения пространственного распределения аналита в образце. Метод широко используется для определения БМ в образцах сравнения после пробирной плавки на NiS [90,91], сульфидных, силикатных и хромитовых пород [182], и для анализа распределения элементов в образце [183]. Пределы обнаружения составляют 0.1-100 нг/г в зависимости от элемента и типа образца.

Метод ИСП-МС с изотопным разбавлением (ИР) в настоящее время является одним из наиболее точных методом определения элементов и БМ в частности.

Одним из главных преимуществ метода является отсутствие влияния потерь аналита в процессе пробоподготовки на результаты анализа, кроме того, на результаты не влияют матричные эффекты [57]. Пределы обнаружения обычно на порядок ниже, чем в обычном ИСП-МС анализе. Разработаны методики ИСП-МС с ИР определения БМ в разнообразных геологических объектах [56, 129]. Существенным недостатком метода является необходимость использования стандартных образцов с точно известным изотопным составом, а так же необходимость наличия у определяемого элемента не менее 2-х стабильных изотопов [57].

2.6. Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой в качестве источника возбуждения спектров получила широкое распространение как универсальный аналитический метод анализа широкого спектра проб. Метод характеризуется низким фоновым сигналом, высокой чувствительностью и широким динамическим диапазоном. Высокая температура плазмы (до 10000 К) дает снижение влияния матрицы. Образец обычно вводится в виде раствора и распыляется в центр плазмы, где происходит выпаривание, атомизация, ионизация и возбуждение. В ИСП-АЭС излучение измеряется оптическим спектрометром. Преимущество использования плазмы состоит в возможности одновременного многоэлементного анализа. Кроме того, калибровочные кривые являются линейными в диапазоне по меньшей мере 3-4 порядка по сравнению с 2-3 для ААС. ИСП-АЭС спектрометрия в сочетании с пробирным анализом на Рb и кислотным разложением широко применяется для определения БМ в геологических образцах и обеспечивает пределы обнаружения на уровне 0.01 г/т. Для повышения точности и сведения к минимуму помех, связанных с разницей кислотности растворов, используют внутренний стандарт. Спектральные помехи в ИСП-АЭС можно разделить на два типа: перекрывание, вызванное повышением фона вблизи аналитической линии и спектральные наложения, приводящие к увеличению интенсивности линии [184]. На результаты определения БМ оказывают влияние такие элементы как Al, Fe, Cu, Ni, Ca, Mg, Mn, Ti и др. Пределы обнаружения в идеальном

растворе обычно составляют 0.01-0.1 мкг/мл, но, ввиду необходимости использования большой степени разбавления для сведения к минимуму спектральных помех, реальные пределы обнаружения, как правило, на 1-2 порядка выше [185].

Разработка новых источников возбуждения спектров приводит к усовершенствованию метода АЭС. Прямой анализ порошковых и твердых образцов приводит к уменьшению количества стадий пробоподготовки и объемов используемых реагентов, что снижает риск потери аналита или внесения загрязнения. Таким образом, в промышленности широко используются методы анализа твердых образцов [186]. Искровая АЭС широко используется в металлургической промышленности, включая платино-металлургическую промышленность. В этом методе прикладывается высокая разность потенциалов между двумя электродами в атмосфере аргона, одним из которых является образец, в результате происходит испарение части вещества с поверхности. В работе [63] показано, что пределы обнаружения БМ методом искровой АЭС сопоставимы с ПО метода ИСП-АЭС с лазерной абляцией при прямом определении после плавки на Рb и составляют 0.01-0.1 г/т, а результаты могут быть получены значительно быстрее, т.к. не требуется вскрытие проб (менее 100 секунд в среднем на один образец). В то же время, авторы отмечают невозможность использования некоторых чувствительных аналитических линий ввиду сильных спектральных помех.

2.7. Сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектрометрия

Сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектрометрия (САЭС) основана на счете вспышек определяемого элемента при вдувании порошковой пробы в источник возбуждения спектров [197-199]. Метод наиболее эффективен при регистрации аналитов, находящихся в пробе в виде дискретных частиц и тем эффективнее, чем более неоднородно распределение аналита в пробе. Благодаря высокому временному разрешению и высокой концентрации паров аналита во время прохождения через зону регистрации спектра, интенсивность импульса может значительно превышать уровень фона. Ввиду недостаточного уровня теоретического и методического развития метода, а так же из-за отсутствия серийного про-

изводства приборов, сцинтилляционный метод анализа долгое время не находил широкого применения. С развитием теоретической базы и совершенствованием систем регистрации метод стал находить применение при решении различных задач: изучение распределения элементов (Nb, Ta, Au, Hg и тд) в минералах [199-201], анализ аэрозолей [202], при геохимическом поиске золотосодержащих месторождений [203].

Аналитическим сигналом является некоторый единичный импульс, форма и величина которого характеризует массу частицы. Регистрацию сигнала проводят атомно-эмиссионным или атомно-абсорбционным способом, где в качестве аналитического сигнала используют один из возможных параметров импульса: число импульсов N , площадь импульса S , амплитуду A , длительность T , или совокупность тех или иных перечисленных величин. При использовании в качестве аналитического сигнала числа импульсов требуется наличие стандартных образцов с гранулометрическим составом, идентичным составу анализируемых образцов. Такое условие выполнить достаточно трудно. Поэтому в качестве аналитического сигнала целесообразнее использовать амплитуду импульсов или их площадь [204, 205]. Для измерения используются анализаторы с высоким временным разрешением до 3-4 мс. Измерение интенсивности аналитических линий во времени позволяет получать информацию об элементном, фазовом составе пробы, количестве частиц аналита и однородности его распределения в пробе. Кроме того, интенсивность вспышек дает информацию об их размерах, что позволяет получать информацию о гранулометрическом составе пробы. Длительность импульса определяется скоростью испарения вещества частицы, т.е. ее объемом и составом, временем нахождения частицы в аналитической зоне. В качестве источника возбуждения используется дуга постоянного или переменного тока, плазмотрон и ацетилен-воздушное пламя [206,207]. Эффективнее всего применять для данных целей высокотемпературные источники возбуждения спектров. Так, при использовании дуги постоянного тока (при $I=15$ А), для испарения частиц менее 100 мкм длительность импульса составляет от 2 до 10 мс [207]. При использовании более высокотемпературного источника (плазмотрон), время импульса снижается в разы.

Выводы из литературного обзора

1) Все инструментальные методы анализа в той или иной степени подвержены матричным влияниям, обусловленными спектральными наложениями, подавлением сигнала аналитов, высоким фоновым поглощением и др. Для решения этих проблем разработаны многочисленные подходы в каждом из методов. Чаще всего это кислотное вскрытие, различные способы плавки, галогенирование. После вскрытия пробы матричные компоненты отделяются с применением экстракцией, сорбцией, фильтрованием и др. Использование различных методов химического отделения основы является длительным и трудоемким процессом, многократно усложняющим пробоподготовку. Требования к чистоте реактивов и вероятность внесения загрязнения, необходимость разбавления и нахождения компромиссных условий для комбинированных методик определения содержания ряда элементов из одной навески – все это вынуждает искать новые пути разделения и концентрирования определяемых элементов, в том числе и разработку инструментальных приборов и приставок.

2) Несмотря на то, что атомно-абсорбционная спектрометрия является одноэлементным методом, она до сих пор наиболее часто используется в различных сферах количественного химического анализа. В преимущества этого метода входят высокая скорость проведения измерений, селективность, чувствительность, повторяемость, большое число определяемых элементов, простота реализации и обслуживания. Однако и она подвержена матричному влиянию при анализе сложных по составу объектов. При этом зачастую наблюдается уровень неселективного поглощения, с которым не в состоянии справиться классические инструментальные методы коррекции: дейтериевая лампа или использование эффекта Зеемана.

3) Методика двухстадийной зондовой атомизации, разработанная для ЭТААС, освобождает от необходимости полного химического вскрытия проб, отделения

основы и концентрирования аналитов с использованием экстракции и сорбции, что позволяет сократить продолжительность анализа с 1–2 дней до 1–2 ч. ДЗА позволяет существенно снизить неселективное поглощение и в ряде случаев полностью устранить матричное подавление АС. Методика подтверждена теоретическими и практическими исследованиями: установлены закономерности формирования поглощающих слоев и соответствующих сигналов абсорбции, получаемых с помощью ДЗА, получены результаты, представляющие основу для создания атомно-абсорбционных спектрометров нового поколения с улучшенными аналитическими характеристиками за счет применения ДЗА, найдены оптимальные характеристики зонда: форма, размер, состав. ДЗА также предоставляет атомно-абсорбционным спектрометрам дополнительные инструментальные возможности в регулировке чувствительности детектирования. Вместо разбавления пробы можно менять положение зонда, тем самым снижая процент улавливаемого аналита. Таким образом, можно определять концентрации разных аналитов из одной суспензии и проводить анализ образцов с неизвестным содержанием. Комплекс этих преимуществ делает целесообразным широкое внедрение ДЗА в ЭТААС. ДЗА может быть рекомендован как вариант инструментального окончания при определении следовых элементов в сложных пробах, причем вариант, альтернативный мокрой химической пробоподготовке.

4) Существуют и некоторые трудности в применении вольфрамовых зондов для ФК. Собственное свечение нагретого зонда вынуждает снижать температуру атомизации для некоторых элементов, тем самым снижая чувствительность их детектирования на порядок по сравнению с ОА. Также введение зонда внутрь графитового атомизатора может вызывать перекрытие светового пучка лампы полого катода. Важной проблемой являются большие потери при улавливании многих аналитов, из-за чего возможный аналитический сигнал снижается на 60-80%. На данный момент методика ДЗА нуждается в апробации на большем количестве объектов разнообразной природы (геологических, технологических, биологических), атомно-абсорбционных спектрометрах разной модели, расширении списка

определяемых компонентов, оптимизации параметров ДЗА и изучении закономерностей изменения аналитического сигнала от исследуемых параметров. Этому и посвящена данная диссертационная работа.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Оборудование и программное обеспечение.

Измерения проводили на атомно-абсорбционном спектрометре Thermo ICE 3500 (США) с атомизатором GFS35Z и коррекцией неселективного поглощения по Зееману. Использовали стандартные графитовые атомизаторы продольного нагрева с пиропокрытием (Thermo Scientific) и без него. На стадии атомизации поток аргона прекращали и регистрировали АС как площадь пика поглощения. Анализируемые растворы вводили в графитовый атомизатор микродозаторами объемом 10 и 20 мкл. Для определения Ag, Au, Cd, Cu, Pb, Pd, и Zn использовали одноэлементные лампы с полым катодом и аналитические линии 328.1; 267.6; 228.8; 324.8; 283.3; 340.5 и 213,9 нм, соответственно.

Для осуществления двухстадийной зондовой атомизации спектрометр Thermo ICE 3500 был оборудован устройством АТЗОНД-1 (Россия), которое состоит из источника питания и манипулятора, с помощью которого осуществляется движение вольфрамового зонда (рис. 7).



Рис.7. Атомно-абсорбционный спектрометр Thermo ICE (слева), укомплектованный приставкой АТЗОНД-1 и манипулятор с вольфрамовым зондом (справа)

Для управления устройством использовали ПК. С помощью шаговых двигателей манипулятор обеспечивает перемещение вольфрамового зонда по горизонтали и вертикали с шагом 0.5 мм и точностью 0.1 мм соответственно. Зонд, вводимый в графитовый атомизатор, изготовлен из вольфрамовой проволоки диаметром 0.9 мм, имеет U-образную форму и длину 30 мм (Рис.7). Существует возможность программируемого нагрева зонда путем пропускания по нему электрического тока. Температурно-временная программа нагрева атомизатора для работы в режиме ДЗА согласована с программой блока АТЗОНД-1, который автоматически срабатывает при запуске нагрева графитового атомизатора (рис.8). В ходе вторичной атомизации зонд погружали внутрь графитового атомизатора на 1–2 мм. Это не вызывало перекрытия просвечивающего пучка лампы с полым катодом. При таком погружении скорость нагрева зонда от печи недостаточно высока для импульсного испарения конденсата пробы. Поэтому применяли независимый подогрев пропусканием через зонд электрического тока. Использовали лабораторную микроволновую систему MARS-5 для автоклавной обработки образцов (рис. 9). Микроволновое разложение проводили в две стадии: 5 мин при 90°C (скорость нагрева 13 град/мин) и 15 мин при 150°C (скорость нагрева 12 град/мин). Для разложения образцов крови использовали нагревание на водяной бане.

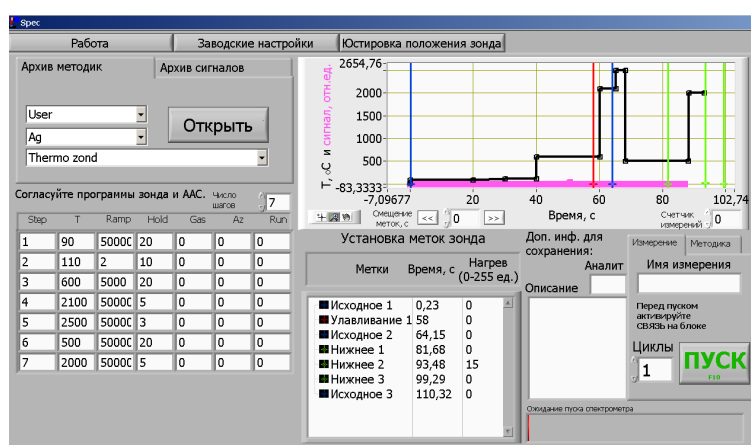


Рис.8. Блок управления и окно программы для работы с АТЗОНД-1.



Рис.9. Микроволновая система MARS -5.

2.2. Объекты исследования и стандартные образцы

2.2.1. Реактивы и химическая посуда

Использовали деионизованную воду с удельным сопротивлением 18.2 МОм (Direct-Q3, Millipore), а также HNO_3 и HCl ос.ч. 27-5 и ос.ч. 20-4, дополнительно очищенные суббойлерной дистилляцией (DuoPUR, Milestone). Концентрации HNO_3 и HCl после дистилляции составляли ~14 и 10 М соответственно. Перекись водорода (30%), проверенная на чистоту, использовалась для обработки образцов. В качестве химического модификатора использовали 1 М HNO_3 раствор $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (MERCK), который содержал 10 г/л Pd^{2+} . Раствор рабочего модификатора содержал 0,5 г/л $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ в 1 М HNO_3 . Для продувки атомизатора использовали аргон высокой чистоты (ТУ 6-21-12-94). Для разложения образцов, хранения анализируемых и рабочих растворов сравнения использовали одноразовые пробирки из полиэтилена с пробками емк. 15 мл, а также автоклавы.

2.2.2. Растворы сравнения

Для приготовления исходных растворов сравнения с концентрацией Au и Pd 1 г/л навески металлов (~ 100 мг) растворяли в смеси конц. HNO_3 и HCl (1:3) при нагревании до 60–70°C. После двойной обработки этих растворов упариванием с конц. HCl при 60–70°C объем раствора довели до 100 мл 2 М HCl . Ра-

бочие растворы сравнения (0.01–0.15, 0.03–0.5 мкг/мл для Au и Pd) готовили последовательным разбавлением ~ 2 М HCl исходных растворов с концентрацией 1 г/л.

Рабочие растворы кадмия и свинца готовили последовательным разбавлением стандартных растворов 1 г/л (Верхняя Пышма, Россия) 1 М HNO₃.

Исходный раствор сравнения с концентрацией серебра 1 мг/мл готовили растворением навески металлического серебра 100 мг в концентрированной азотной кислоте при нагревании ~ 60 -70°C, разбавляли ~ 1 М HNO₃ в колбе на 100 мл.

Раствор сравнения с содержанием меди 1 мг/мл, полученный растворением навески металлической меди 100 мг в разбавленной азотной кислоте (в колбе на 100 мл), использовали для приготовления рабочих растворов сравнения.

Исходный раствор сравнения с концентрацией цинка 1 мг/мл готовили растворением навески металлического цинка 100 мг в смеси HCl и HNO₃, разбавляли ~ 1 М HNO₃ в колбе на 100 мл.

Исходный раствор сравнения с концентрацией галлия 1 мг/мл готовили растворением навески металлического галлия 100 мг в смеси HCl и HNO₃, разбавляли ~ 1 М HNO₃ в колбе на 100 мл.

2.2.3. Хранение и подготовка образцов

ГСО горных пород и руд (СЗХ-3, СОП-2-90, РМО-5, СЧС-1) взвешивали, затем разлагали с использованием царской водки в течение получаса на водяной бане. Затем полученную суспензию разбавляли смесью воды и глицерина (1:1) для предотвращения преждевременной седиментации частиц и вносили в графитовую кювету. Воспроизводимость аналитического сигнала при перемешивании барботированием доказывает однородность полученной суспензии. Если такого способа разложения оказывалось недостаточно для получения однородной суспензии, то применялось автоклавное вскрытие пробы в микроволновой печи.

Образцы крови быков, полученные из яремной вены (5-10 мл), смешивали с подходящим количеством 5% раствора этилендиаминтетрауксусной кислоты в качестве антикоагулянта (0.04 мл на 1.0 мл крови). Образцы тщательно перемешивали в стеклянной пробирке и хранили в морозильной камере (-18°C). Это стабилизирует кровь на срок до 30 дней. Цельная кровь слишком вязкая для введения в графитовую трубку и вызывает проблемы с очисткой кюветы, поэтому пришлось провести краткую обработку. Образцы крови (200 мкл) смешивали в пластиковой пробирке с азотной кислотой и перекисью водорода (1: 1: 1) и нагревали на водяной бане в течение 5 минут до кипения. Полученную суспензию после барботирования вводили в графитовую трубку. Модификатор (10 мкл 0.5 г / л) добавляли вместе с аликвотой образца. Воспроизводимые аналитические сигналы ЭТААС подтверждают однородность такой смеси.

Образцы мидий были разделены на три части - мышцы, мантию и внутренности. Каждый образец взвешивали, переносили в пластиковую пробирку с 5 мл концентрированной HNO_3 и перекиси водорода (1:1) и кипятили в течение 10 минут. Полученную суспензию вводили в графитовый атолизатор.

Образцы углеродного сорбента и печатных плат готовили к анализу аналогично рудам.

2.3. Оптимизация параметров

2.3.1. Температурная программа

Оптимальные температуры пиролиза и атомизации определялись экспериментально. На рис.10 изображены пиролизные кривые для Ag, Au, Cd, Cu, Ga, Pb Pd и Zn. Температура пиролиза определялась как максимальная, при которой еще не наблюдается потерь вещества. Температура атомизации – минимальная, при которой наблюдается выход аналитического сигнала на плато, для экономии срока службы графитовой кюветы. Итоговые параметры проведения ЭТААС анализа приведены в Таблице 3.

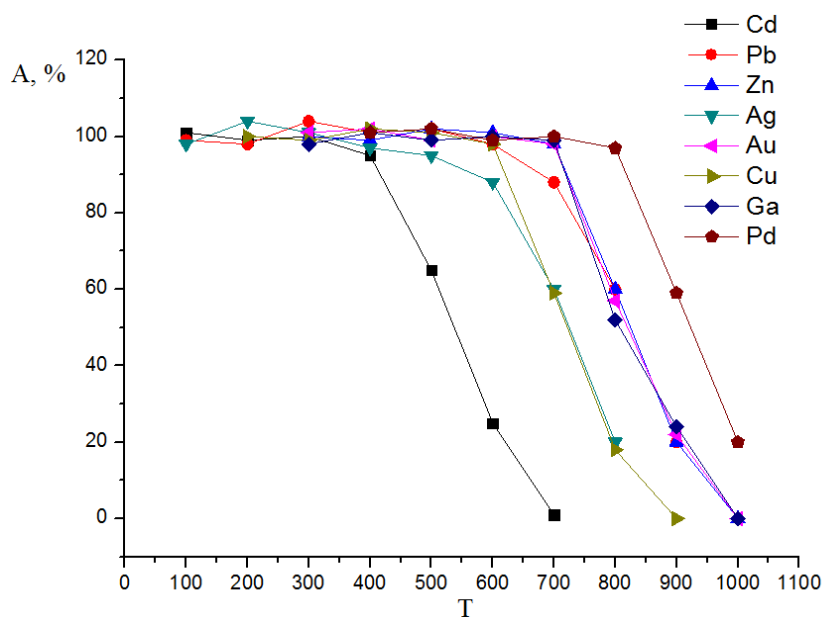


Рис.10. Кривые пиролиза для Ag, Au, Cd, Cu, Ga, Pb, Pd, Zn. Ось y – проценты от АС без потерь при пиролизе.

После концентрирования аналита на зонде проводится повторный пиролиз соединений, осевших на нем. Это упрощает структуру конденсата и способствует более равномерному испарению и последующей регистрации сигнала. Температура повторного пиролиза выше, чем первичного, это связано с тем, что зонд нагревается дольше и слабее, чем аналит на поверхности графитовой кюветы.

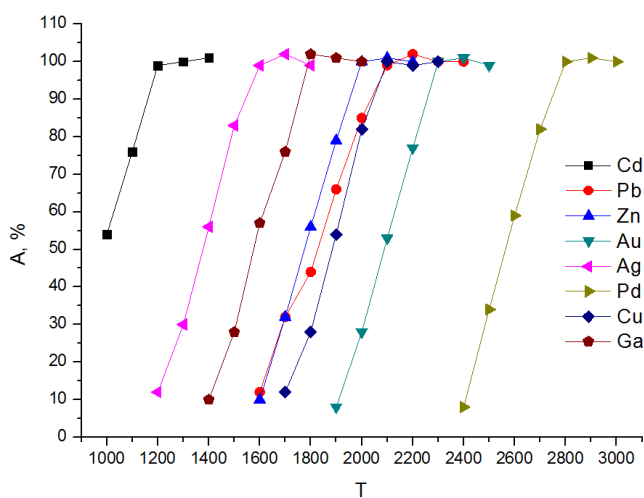


Рис.11. Кривые атомизации для Ag, Au, Cd, Cu, Ga, Pb, Pd, Zn. Ось y – проценты от АС без потерь при пиролизе.

Температурно-временные программы ДЗА-ЭТААС определения элементов

Стадия	Температура, °С	Длительность, с	Скорость нагрева, град/с	Расход аргона, л/мин
Сушка	90	15	1000	0.2
	120	14	5	0.2
Пиролиз	300 (Cd, Ga) 400 (Ag), 600 (Au, Cu, Pb), 700 (Zn), 800 (Pd)	10	12	0.2
Первичная Атомизация	1300 (Cd), 1600 (Ag), 1800 (Ga), 2100 (Zn), 2200 (Cu), 2300 (Au), 2800 (Pd)	8	3000	0,1
Пиролиз на зонде	300 (Cd, Ga) 400 (Ag), 700 (Au, Cu, Pb), 800 (Zn), 900 (Pd)	10	12	0.2
Атомизация и регистра- ция сигнала	1300 (Cd), 1600 (Ag), 1800 (Ga), 2100 (Zn), 2200 (Cu), 2300 (Au), 2800 (Pd)	3	3000	0
Очистка	2800	3	1000	0.2

2.3.2. Оптимизация положения зонда

Известно, что на величину АС при анализе методом ЭТААС-ДЗА влияют различные факторы. Так, количество улавливаемого зондом аналита зависит от положения зонда над дозировочным отверстием и потока газа в направлении зонда на стадии первичной атомизации пробы. Зависимость объясняется следующим образом: если зонд расположен слишком низко, он нагревается и конденсация не происходит. Если слишком высоко, то пары пробы рассеиваются и не достигают поверхности зонда. При этом может существенно влиять конструкция атомизатора. Поскольку атомизатор спектрометра ICE 3500 – GFS35Z имеет конструктивные отличия от атомизаторов, использовавшихся в работах [19-29], необходимо было выбрать положение зонда, обеспечивающее максимальную эффективность

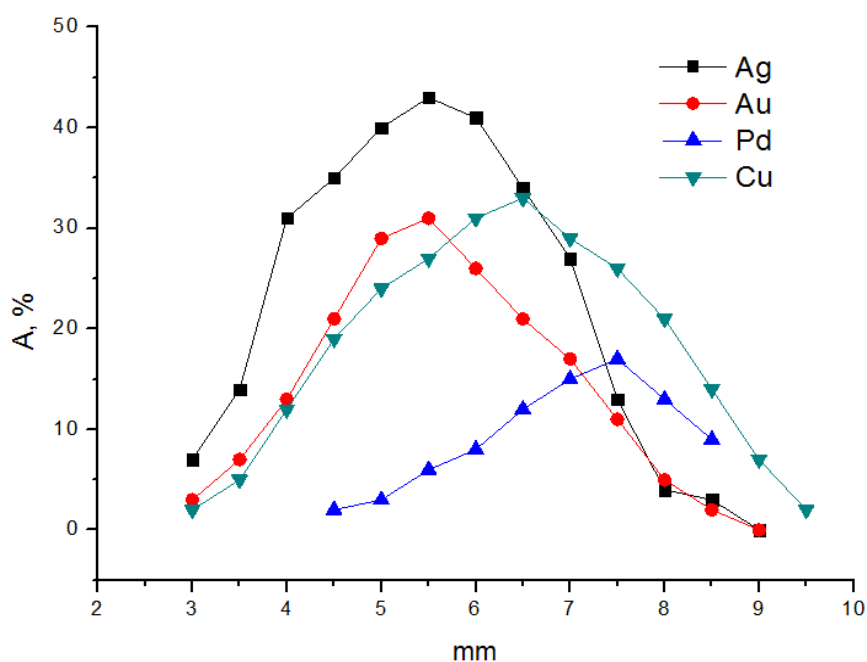


Рис.12. Зависимости величины АС Ag, Au, Cu и Pd от высоты зонда над дном печи (h) при внутреннем потоке аргона на стадии улавливания 0.1 л/мин;

Ось у – проценты от АС аналогичного количества пробы, полученного одностадийной атомизацией

улавливания аналита. На рис. 12 приведены зависимости величины АС Ag, Au, Cu и Pd от расстояния между зондом и дном графитовой кюветы, а на Рис.13 – для Cd, Ga, Pb и Zn. Видно, что оптимальное расстояние зонда от дна кюветы на стадии улавливания варьируется от 5 до 8 мм для различных элементов.

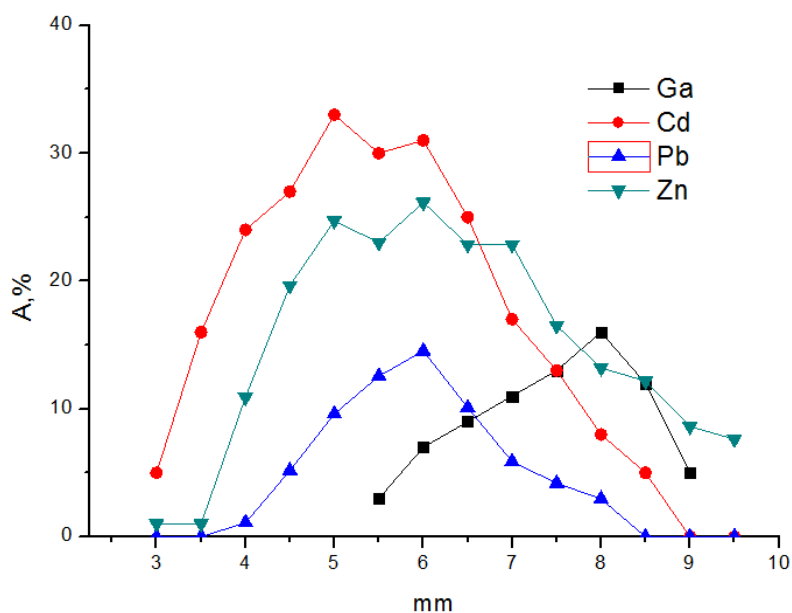


Рис.13. Зависимости величины АС Cd, Ga, Pb и Zn от высоты зонда над дном печи (h) при внутреннем потоке аргона на стадии улавливания 0.1 л/мин;

Ось у – проценты от АС аналогичного количества пробы, полученного одностадийной атомизацией

2.3.3. Величина потока аргона

Внутренний поток аргона выносит пары аналита через дозировочное отверстие на зонд, поэтому его значение имеет прямое влияние на величину улавливания. Увеличение потока аргона с 0.1 до 0.3 л/мин приводит к сдвигу максимума улавливания в сторону увеличения расстояния от дна кюветы (рис. 14), поэтому при определении Au и Pd использовали минимально возможную по техническим характеристикам спектрометра скорость потока – 0.1 л/мин.

Такой ход кривых соответствует данным, полученным в работах [19-29]. Реакция АС на усиление внутреннего потока аргона согласуется с наблюдениями, сделанными для выдуваемой из дозировочного отверстия печи струей пара [19]. Совокупность кривых, представленных на рис. 12-14, показывает возможность регулировать чувствительность анализа. Например, для достижения максимального значения АС аналитов зонд необходимо установить на расстоянии 5 мм от дна атомизатора. Если же имеется проба, для которой АС слишком велик (зашкаливает), измерение можно повторить, задав больший поток аргона. Увеличение

потока до 0.3 л/мин уменьшит АС примерно на порядок. Поскольку в спектрометре ICE 3500 предусмотрено только три значения потока, то более тонкую регулировку величины АС можно реализовать изменением положения зонда над дозирующим отверстием (h).

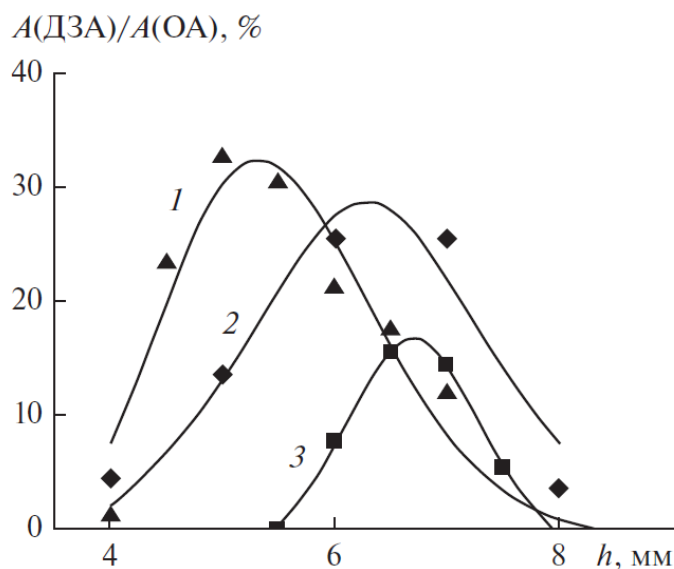


Рис. 14. Зависимость величины АС раствора с концентрацией 0.075 мкг/мл Au от h при потоке аргона 0.1 (1), 0.2 (2), 0.3 (3) л/мин. АДЗА и АОА – сигналы абсорбции при ДЗА и одностадийной атомизации соответственно.

2.3.4. Концентрирование аналита на вольфрамовом зонде

Как было показано выше, эффективность улавливания колеблется от 15% до 35% при условии, что все рабочие параметры оптимизированы. Хотя значение аналитического сигнала в 3-4 раза ниже, метод ДЗА позволяет удалять матричные компоненты, что уменьшает фоновый уровень в десятки раз, увеличивает соотношение сигнал/фон. Чтобы достичь лучших результатов в ДЗА, следует сгладить факт неполного улавливания аналитов зондом. Нельзя увеличить аликвоту, помещенной в графитную печь во время одностадийной атомизации в случае сложных геологических объектов, так как большее количество суспензии вызывает слишком много дыма при атомизации, ухудшает воспроизводимость и срок службы

графитовой трубки. Но мы можем выполнить несколько циклов сушки, пиролиза и улавливания перед проведением последней атомизации и регистрации сигнала. Для этого температурная программа была дополнена так, что этапы сушки, пиролиза, атомизации и очистки повторялись несколько раз до того, как будет проведено измерение. Используя эту программу, мы получили сигналы Au и Pd в зависимости от количества циклов концентрирования. На рис. 15 представлены аналитические сигналы одно- и пятикратно сконцентрированных растворов Au и Pd. Как видно, аналитический сигнал растет, а фоновый уровень остается практически неизменным, зависимость сигнала от количества циклов улавливания является линейной (рис. 16), а площадь сигнала увеличивается в пять раз после пяти циклов концентрирования. Таким образом, для стандартных растворов количество возможных циклов почти неограничено.

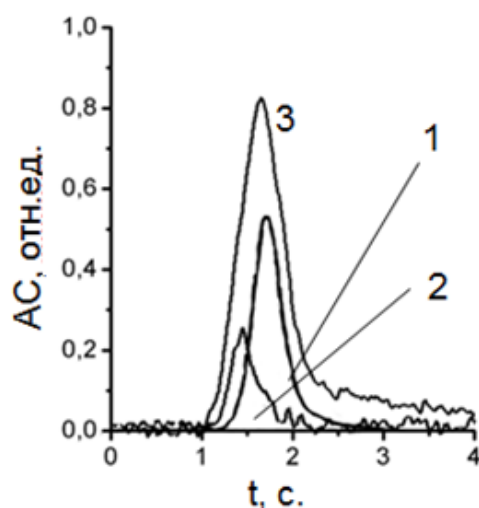


Рис. 15. АС раствора сравнения Au с концентрацией 0.075 мкг/мл при концентрировании на вольфрамовом зонде: без концентрирования (1), однократное концентрирование (2) и пятикратное концентрирование (3).

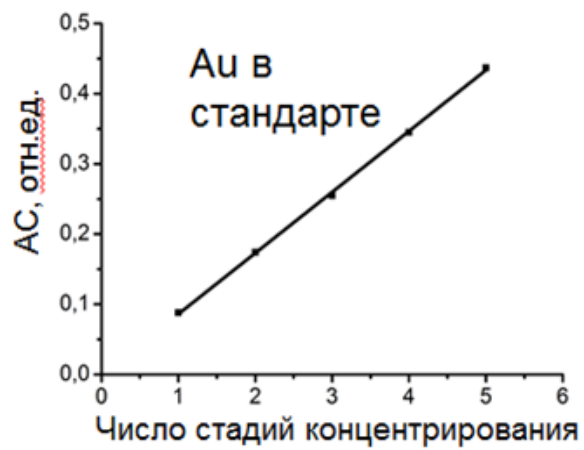


Рис. 16. АС раствора сравнения Au с концентрацией 0.075 мкг/мл в зависимости от количества стадий концентрирования

ГЛАВА 3. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДЗА-ЭТААС ДЛЯ АНАЛИЗА ОБЪЕКТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

3.1 Влияние основы на процесс улавливания в ДЗА

Аналитический сигнал зависит от формы нахождения аналита в пробе, поэтому было важно убедиться, что данный факт не влияет на процессы улавливания на зонд. Для этого снова были проведены измерения оптимального положения зонда при улавливании золота из растворов различного происхождения: серноокислых, азотноокислых, многоэлементных растворов и суспензии руды РМО-5. Многоэлементный раствор содержал значительные (до 50 мкг/мл) концентрации иных улавливаемых аналитов, руда РМО-5 отобрана как наиболее сложная по составу из проанализированных в работе ГСО (сульфидная медно-никелевая руда). Для каждого объекта были построены зависимости % улавливания от положения зонда в ходе конденсации на зонд.

Величина АС золота действительно несколько менялась в зависимости от формы аналита, однако, как видно из рис.18, количество улавливаемого аналита в процентах от сигнала раствора без зондовой атомизации остается практически неизменным, как и оптимальное положение зонда. Это происходит, потому что после стадий сушки и пиролиза в образовании конденсата на зонде участвуют практически только атомные пары аналитов, одинаково образующиеся из разных форм золота. Таким образом, наличие различных форм аналита или больших концентраций матрицы не оказывает существенного влияния на процесс конденсации паров аналита на зонд, а если и оказывает, то влияние одинаково для улавливаемой добавки и пробы.

Состав ГСО РМО-5 (сульфидная медно-никелевая руда)

Массовая доля элемента	Обозначение физической величины	Аттестованное значение	Абсолютная погрешность аттестованного значения
Pt	млн ⁻¹	4,2	0,1
Pd	млн ⁻¹	16,0	0,4
Rh	млн ⁻¹	0,029	0,006
Ir	млн ⁻¹	0,003	0,001
Ru	млн ⁻¹	0,007	0,001
Au	млн ⁻¹	1,4	0,1
Ag	млн ⁻¹	22,8	0,7
Ni	%	1,26	0,02
Cu	%	6,9	0,1
Co	%	0,0383	0,0009
S	%	13,7	0,1
Se	%	0,0035	0,0002
Te	%	0,00056	0,0001

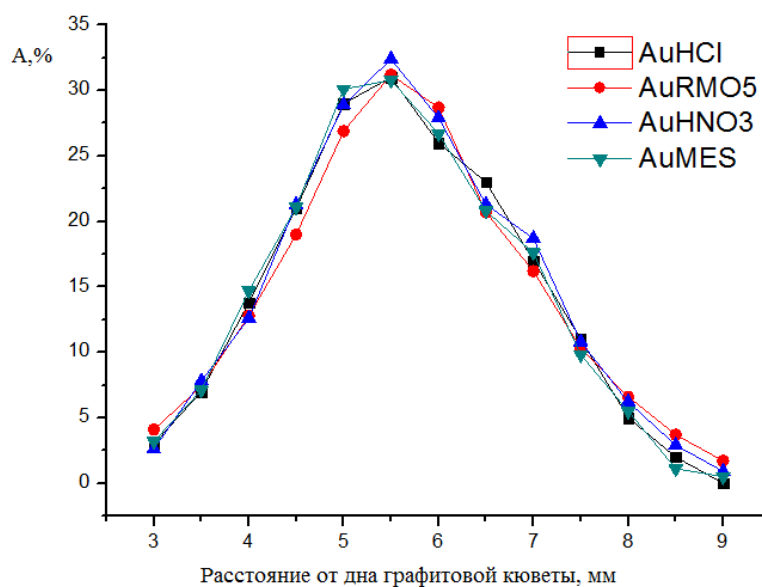


Рис. 17. Зависимость улавливания от положения зонда для разных форм золота в присутствии различной матрицы: солянокислой, азотнокислой, суспензии руды РМО-5 и МЭС.

3.1 Определение Au, Pd в геологических объектах

Поскольку БМ в рудах часто присутствуют в виде самородных частиц размером до нескольких микрометров [7], без предварительного (неполного) растворения этих частиц невозможно отобрать представительные аликвоты суспензий. Поэтому кислотная обработка является обязательной стадией анализа геологических проб в виде суспензий методом ЭТААС-ДЗА. Для большинства исследованных образцов горных пород и руд подходит следующий способ пробоподготовки: к навеске массой 500 мг добавляли 4 мл смеси конц. HNO_3 и HCl (1 : 3), выдерживали 30 мин, а затем разбавляли деионированной водой для получения суспензии с концентрацией 100 г/л (способ № 1). Однако при таком подходе некоторые ГСО не образовывали подходящую для анализа суспензию из-за недостаточного разложения и образования крупных слипающихся частиц в ходе кислотной обработки (Рис.18, а). Гомогенизация суспензии происходила только после кислотной обработки в течение 3 суток. Нашей целью является создание экспрессной методики определения БМ с минимальной пробоподготовкой и устранением остающихся помех способом ДЗА, поэтому в случае подобных образцов подготовка была дополнена автоклавным разложением в микроволновой печи MARS-5 с добавлением 4 мл аналогичной смеси. Полученные после автоклавной обработки суспензии разбавляли смесью воды и глицерина (1:1) до 10 мл (способ № 2). Добавление глицерина повышает вязкость раствора, что препятствует быстрому оседанию частиц суспензии и способствует повышению представительности отбора проб микродозатором.

Получасовая обработка в автоклаве дает полностью однородную суспензию (Рис. 18, б), позволяя представительно отобрать аликвоту. Таким образом, при выполнении рутинного анализа серии образцов следует после обработки по способу № 1 отобрать пробирки с крупными частицами и использовать для них микроволновое разложение для получения полностью разложенных проб.

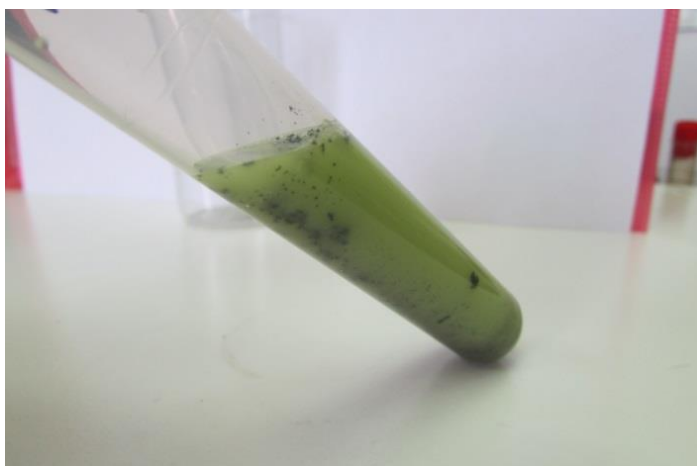


Рис.18. Фотографии суспензий, получающихся после обработки навески РМО-5 по способам № 1 (слева) и №2 (справа).

Для обеспечения представительного отбора аликвот полученные суспензии предварительно перемешивали барботированием воздуха. Непосредственно перед отбором проб микродозатором барботирование смесей прекращали. Суспензию вносили пипеткой с предварительно расширенным носиком наконечника.

Таким образом, были получены подходящие для анализа однородные суспензии всех ГСО, что подтверждается воспроизводимостью аналитического сигнала при отборе пробы из любого участка суспензии. Данный способ пробоподготовки имеет важные преимущества по сравнению с обычно используемыми для геологических объектов:

- 1) Длительность анализа снижена с нескольких часов или суток до полутора часов;
- 2) Прямой анализ пробы, не требуется полное переведение пробы в раствор или методы отделения от матрицы: плавка, экстракция, сорбция
- 3) Пробоподготовка большинства проб осуществляется в пластиковой пробирке, а при необходимости масштабируется до нескольких литров, что невозможно при автоклавном разложении в микроволновой печи.

3.1.1. Определение содержания золота

Для исследования аналитических возможностей способа ДЗА проводили анализ, используя как двухстадийную атомизацию, так и классическую одностадийную. На Рис. 19, а представлен АС золота в растворе сравнения с содержанием 0.05 мкг/мл Au при одностадийной атомизации (20 мкл). Сигнал абсорбции от такого же количества Au, но в составе суспензии РМО-5 сопровождается мощным неселективным поглощением (рис. 19, б) с амплитудой 1.2, что вызывает эффект перекомпенсации в районе третьей секунды испарения. АС Au подавляется матрицей как по амплитуде (в ~ 10 раз), так и по площади (в 4 раза) и проводить измерения в этом режиме не представляется возможным. Соответствующие аналитические сигналы, полученные с помощью ДЗА, показаны на Рис. 19, в и г. Они свободны от эффектов перекомпенсации неселективного поглощения, так как его уровень снижается более чем в 10 раз, значительно снижается и матричное подавление. Чувствительность определения при ДЗА по сравнению с одностадийной атомизацией уменьшается в ~ 4 раза из-за неполного улавливания, однако импульсы имеют правильную форму и длятся не более двух секунд. Аналогичные результаты получены и для других исследованных ГСО. Несмотря на отделение большей части основы, матричные эффекты при ДЗА-анализе некоторых ГСО присутствуют, что выражается в подавлении АС Au на 10% в РМО-5, 30% в СЗХ-3 и 20% в СОП-2-90, поэтому для определения Au в этих рудах необходимо использовать метод стандартных добавок. Добавка вводилась в анализируемую суспензию заранее. Рассчитанный по 3σ -критерию предел обнаружения Pd составил 0.01 г/т.

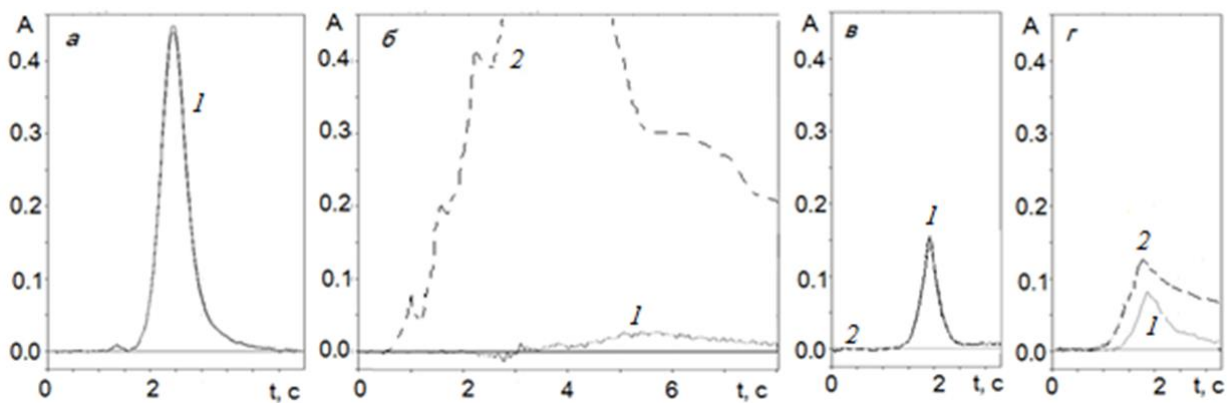


Рис. 19. Атомный (сплошная линия, 1) и неселективный (пунктир, 2) сигналы абсорбции проб (20 мкл) с содержанием 0.05 мкг/мл Au при одностадийной атомизации (а, б) и ДЗА (в, г); (а) и (в) – данные для раствора сравнения, (б) и (г) – для суспензии РМО-5.

Чувствительность анализа может быть улучшена, если увеличить массу вносимой суспензии. Однако из-за сложного состава пробы при атомизации большого количества суспензии возникает слишком много искр и дыма, резко ухудшается повторяемость сигнала и срок службы графитовой кюветы. Чтобы установить оптимальную массу суспензии, вносимой с аликвотой в кювету, была построена зависимость АС Au от количества руды (0.25–6 мг), вносимой в атомизатор (рис. 20). Видно, что линейный диапазон при данном способе измерения АС позволяет вносить в атомизатор до 2.5 мг руды, при этом предел обнаружения Au по 3σ -критерию составляет 0.01 г/т, тогда как при традиционном способе атомизации количество пробы ограничено 1 мг и предел обнаружения существенно выше. Для исследуемых нами образцов, содержащих Au на уровне 0.64–1.4 г/т, достаточно дозировать 10–20 мкл суспензии с концентрацией 100 г/л. Повышение дозируемого количества руды в данном случае смещает АС в область, в которой градуировочный график не является линейным, а также сокращает срок службы печи и зонда.

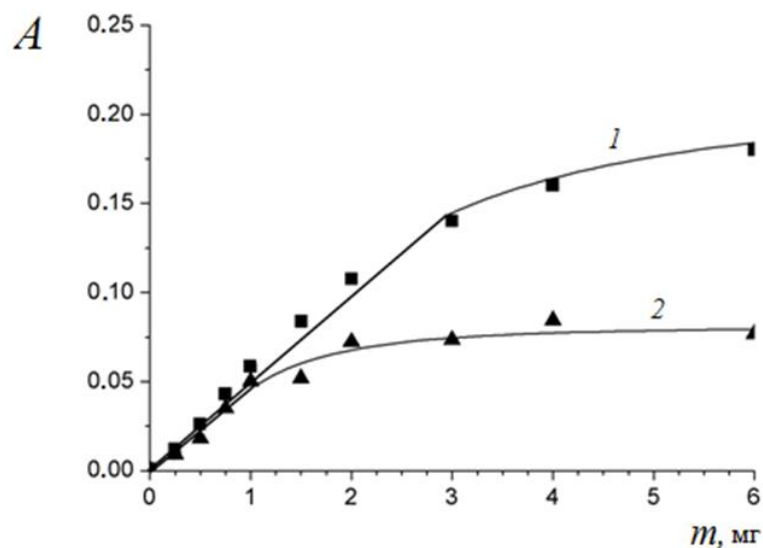


Рис. 20. Зависимость величины АС Au от массы образца РМО-5 (m , мг), вносимой в атомизатор: 1 – сигнал абсорбции при ДЗА, 2 – сигнал абсорбции при ОА.

3.1.2. Определение содержания палладия.

На Рис. 21, а показан АС раствора сравнения с содержанием 0.5 мкг/мл Pd при одностадийной атомизации аликвоты 20 мкл. АС от идентичного количества Pd в составе суспензии РМО-5 сопровождается неселективным поглощением средней величины (Рис. 20, б) с амплитудой 0.5. В данном случае АС Pd также несколько подавлен матрицей (по амплитуде на 30 % и по площади на 20%). Соответствующие сигналы абсорбции, полученные с использованием ДЗА, показаны на Рис. 21, в и г. Здесь имеется возможность продемонстрировать селективное по времени улавливание аналита при ДЗА. Как видно из Рис. 21, а, сигнал палладия при атомизации значительно отстает по времени от большей части пробы, так как температура атомизации палладия выше и составляет 2900 °С. Внесение зонда спустя 2.8 с после начала первичной атомизации позволяет селективно уловить значительную часть Pd, практически избегая попадания паров матрицы на зонд, что дополнительно устраняет матричное подавление при использовании ДЗА. Амплитуда неселективного поглощения по сравнению с одностадийной атомизацией снижается в 9 раз. Аналогичное поведение АС Pd наблюдали при анализе других образцов.

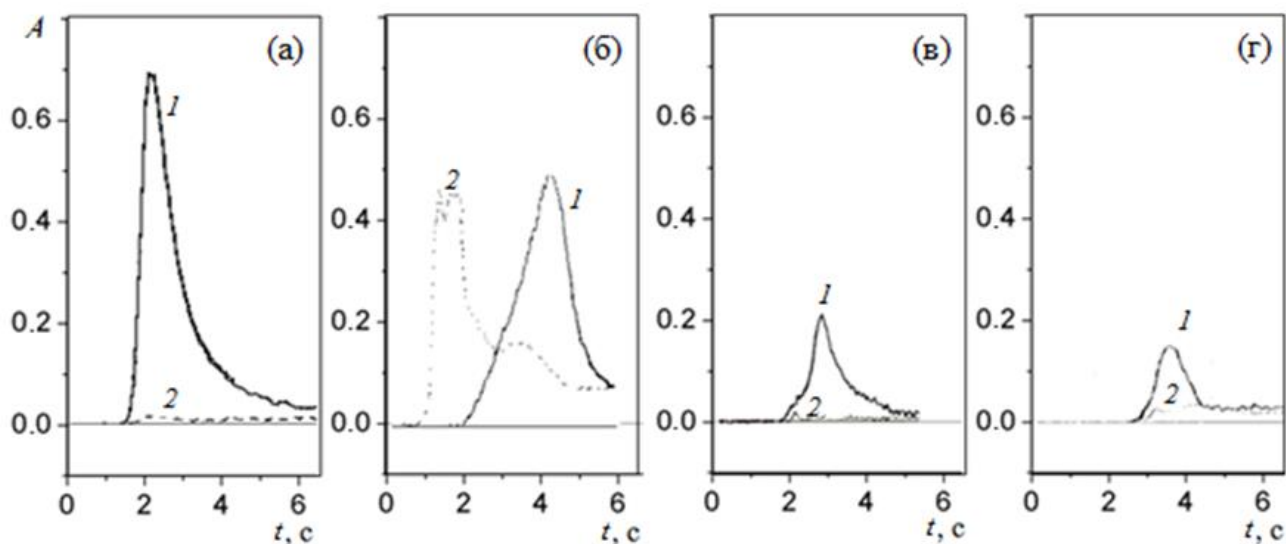


Рис. 21. Атомный (сплошная линия, 1) и неселективный (пунктир, 2) сигналы абсорбции проб (20 мкл) с содержанием 0.5 мкг/мл Pd при ОА (а, б) и ДЗА (в, г); (а) и (в) – данные для раствора сравнения, (б) и (г) – для суспензии РМО-5.

Содержание Pd в руде РМО-5 почти в 11 раз выше, чем Au, поэтому при их одновременном определении в одной суспензии АС Pd выходит за пределы линейности градуировочного графика. Это можно исправить благодаря изменению положения зонда или увеличению потока газа: это снижает чувствительность и тогда содержание палладия можно определять в той же суспензии, что и Au, устраняя необходимость разбавления пробы. Вносимое количество образца при определении Pd в рудах следует ограничить 2.5 мг (как и для Au) в связи со снижением срока службы печи и зонда. Ввиду отсутствия влияния матрицы в изученном диапазоне концентраций содержание аналита определяли по градуировочному графику, построенному с использованием рабочих растворов сравнения. Рассчитанный по 3σ -критерию предел обнаружения Pd составил 0.04 г/т.

В табл. 4 приведены результаты ДЗА-ЭТААС анализа ГСО горных пород и руд. Значимые систематические погрешности отсутствуют. На примере анализа ГСО руд РМО-5, СЗХ-3, СОП-2-90 и СЧС-1 оптимизирована представительность отбора порошковых проб, температурная программа, положение зонда и потока аргона во время фракционного разделения при анализе методом ЭТААС-ДЗА, что

позволило количественное определение Au и Pd с пределами обнаружения 0.01 и 0.04 г/т соответственно. Верхняя граница определяемых содержаний аналитов при варьировании положения зонда и потока газа на стадии первичной атомизации составляет 50–100 г/т. Разработанная методика имеет перспективы при экспрессной оценке бедных месторождений БМ и эффективности вторичной переработки рудных отвалов.

Т а б л и ц а 4

Результаты (г/т) анализа стандартных образцов методом ЭТААС-ДЗА ($n = 5, P = 0.95$)

Образец	Аттестованное содержание аналита		Найдено	
	Au	Pd	Au	Pd
РМО-5	1.4 ± 0.1	16.0 ± 0.4	1.4 ± 0.2	16.1 ± 0.4
СЗХ-3	0.9 ± 0.1	н/а	1.0 ± 0.2	-
СОП-2-90	0.64 ± 0.03	0.30 ± 0.06	0.7 ± 0.1	0.20 ± 0.06
СЧС-1	0.10 ± 0.02	-	0.12 ± 0.02	-

3.1.4. Анализ геологических образцов методом ДЗА-ЭТААС с концентрированием на зонде

После разработки методики анализа БМ в геологических объектах была проведена оценка возможности концентрирования аналитов на зонде из суспензии руды. В горных породах и рудах имеются значительные концентрации других металлов (Cu, Fe, Ni и т. д.), поэтому поверхность зонда с течением времени начинает покрываться ими, и зонд после определенного числа концентрирований увеличивается в размерах, затрудняя дальнейшее улавливание.

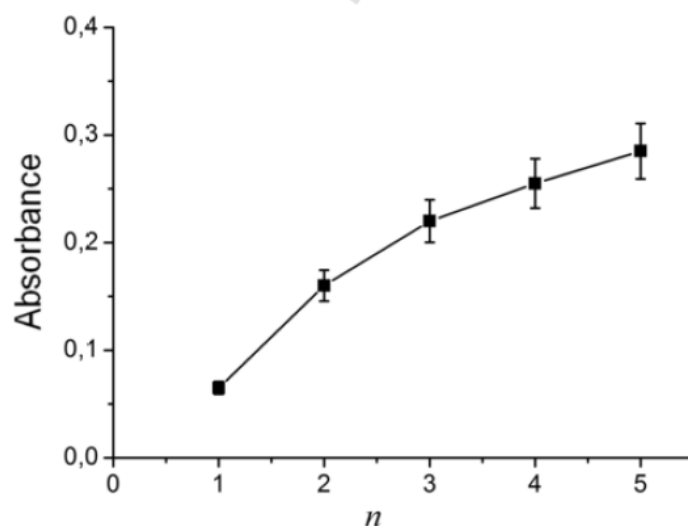


Рис. 22. АС Au в суспензии РМО-5 в зависимости от числа циклов концентрирования

Так как подавление матрицей усиливается, зависимость для суспензии РМО-5 не является линейной, в отличие от стандартных растворов сравнения, и максимальное количество концентрационных циклов равно пяти (Рис.22). Аналитический сигнал при этом вырос в четыре раза по сравнению с однократным концентрированием. Следует отметить, что фоновый сигнал после ДЗА значительно уменьшается и остается практически неизменным на этапах концентрирования. Добавка раствора сравнения вводилась одновременно с пятым циклом концентрирования. Концентрирование при анализе содержания Pd ограничено 5-ю циклами по тем же причинам.

При проведении концентрирования ПО уменьшились в пять раз по сравнению с результатами, полученными в результате однократного улавливания (3σ -тест), и составили 3×10^{-3} и 7×10^{-3} мкг / г для Au и Pd , соответственно.

Таким образом, концентрирование аналитов на поверхности вольфрамового зонда увеличивает аналитические сигналы Au и Pd и сглаживает факт неполного улавливания. Использование этого подхода позволяет расширить диапазон концентраций Au и Pd, которые могут быть определены в горных породах и рудах с использованием ДЗА-ЭТААС.

В Таблице 5 приведены данные по сравнению метрологических характери-

стик ДЗА-ЭТААС с однократным и пятикратным улавливанием. Помимо снижения ПО наблюдалось увеличение точности анализа.

Т а б л и ц а 5

Метрологические характеристики метода ДЗА-ЭТААС с однократным и пятикратным улавливанием при анализе руды РМО-5

Образец	Аттестовано, г/т	ЭТААС с ДЗА Найдено, г/т		S _r , %		ПО, г/т	
		1	5	1	5	1	5
РМО-5	Au 1.4±0.1	1.4±0.2	1.4±0.1	9.5	5.5	0.01	0.0025
	Pd 16.0±0.4	16.1±0.4	16.0±0.4	10.1	6.4	0.04	0.007

3.2. Определение Au и Pd в отходах металлообрабатывающей промышленности

Благородные металлы находят широкое применение при изготовлении печатных плат и электронных схем. В промышленности используются проводники из золота, серебра. Основное количество БМ сосредоточено в контактах и гальваническом покрытии, конденсаторах, диодах и других деталях. Таким образом, печатные платы и детали электронных схем являются важным вторичным источником благородных металлов. Определение БМ в таких объектах является сложной и трудоемкой аналитической задачей. Платы предварительно измельчают, но полное переведение в раствор даже измельченных деталей невозможно без использования микроволнового разложения. Способ ДЗА позволяет избежать микроволнового разложения. Измельченные платы растворяли в царской водке в течение 10 минут при нагревании на водяной бане, при этом получали суспензии с высоким либо низким содержанием БМ в зависимости от предоставленного образца.



Рис. 23. Измельченные печатные платы (слева) и суспензия, полученная при их кратковременном разложении для определения Au и Pd методом ДЗА-ЭТААС

Сходимость результатов определения как Au, так и Pd методом ДЗА-ЭТААС с результатами независимого метода ДДП-САЭС достаточно высокая (табл.6).

Т а б л и ц а 6

Результаты определения Au и Pd в печатных платах, г/т

Образец	Au		Pd	
	ДДП-САЭС	ДЗА-ЭТААС	ДДП-САЭС	ДЗА-ЭТААС
П-1	9,6±3,4	12,4±0,2	3,5±1,4	3,5±0,1
П-2	155±33	119±7	57±22	58±3

Также метод ДЗА-ЭТААС применяли для анализа углеродного сорбента в виде порошка. Образец был проанализирован методами: ДЗА-ЭТААС, ДДП-АЭС и ДДП-САЭС. Результаты анализа приведены в табл. 7.

Результаты (г/т) определения Au и Pd в углеродном сорбенте

Элемент	ДДП-САЭС	ДЗА-ЭТА-ААС	ДДП-АЭС
Au	0,21±0.08	0,30±0,04	<0.5
Pd	<0.003	<0.007	<1

3.3. Определение содержания токсичных металлов в биологических объектах**3.3.1. Определение кадмия и свинца в крови быков**

Поскольку методика ДЗА устраняет влияние матрицы в различных типах объектов, мы оценили ее возможности при анализе биологических объектов, органическая матрица которых может доставлять немало проблем при анализе.

Кровь содержит органическую матрицу и в этом случае необходима максимальная температура пиролиза, поэтому мы использовали модификатор $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Данный модификатор используется для определения микроэлементов в ЭТААС [194-196], поскольку он взаимодействует с аналитами, образуя менее летучие твердые растворы и / или интерметаллические соединения [195]. Это позволяет повысить температуру пиролиза для более полного разложения пробы. Применение $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ позволило увеличить аналитический сигнал Cd и температуру пиролиза Cd и Pb до 600°C и 900°C. На Рис. 24 представлены кривые пиролиза при применении модификатора и без него. Раствор модификатора, содержащий 5 мкг Pd^{2+} , вводили в графитовую кювету вместе с аликвотой образца. Это количество является оптимальным и определялось экспериментально. Также были опробованы различные температуры атомизации с использованием полученных условий пиролиза. Максимальный аналитический сигнал наблюдался при 1500° С и 1800° С для Cd и Pb соответственно.

Традиционная атомизация Cd и Pb в исследуемых образцах крови демонстрирует высокий уровень неселективной абсорбции и подавления матрицы, поэтому для такого анализа требуются полностью разложенные образцы и использование метода стандартных добавок. Использование ДЗА вместе с палладиевым

модификатором устраняет подавление матрицы, поэтому концентрации аналитов определяли с использованием растворов сравнения по температурной программе, приведенной в Таблице 3. Сигнал аналитов уменьшается из-за неполного улавливания, но эта проблема была решена использованием концентрирования. Аналитические сигналы кадмия и свинца, полученные в одностадийной ЭТААС, ДЗА с однократным и 5-ти кратным концентрированием, представлены на Рис. 25-26. Наблюдается снижение уровня фона. В результате соотношение сигнал / фон значительно увеличивается, подтверждая эффективность ДЗА при анализе данного объекта.

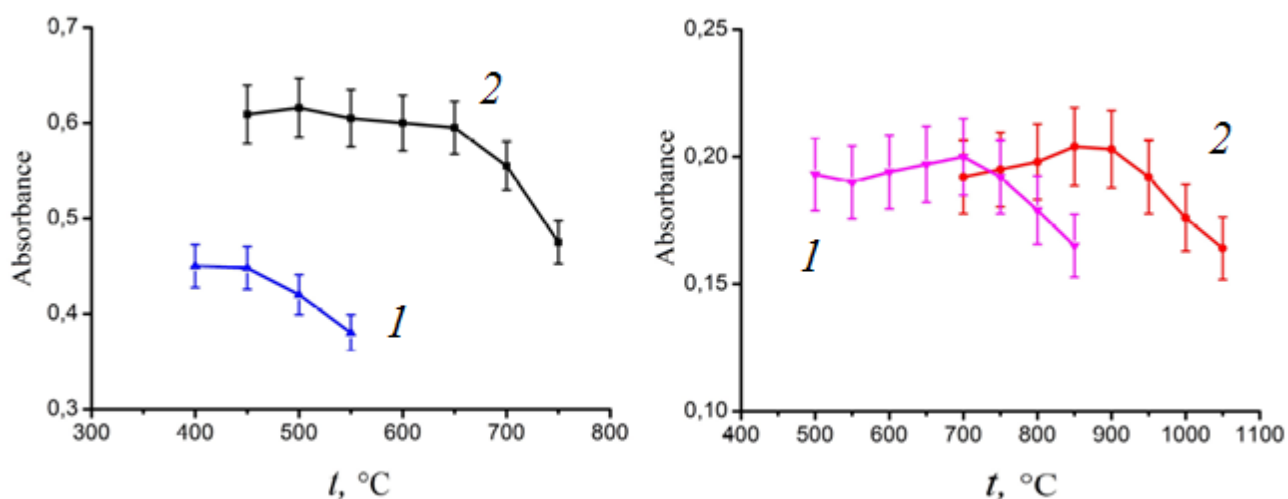


Рис. 24. Кривые пиролиза для 0.01 мкг/мл Cd (1 - Cd, 2- Cd с модификатором) и 0.1 мкг/мл Pb (1-Pb, 2- Pb с модификатором).

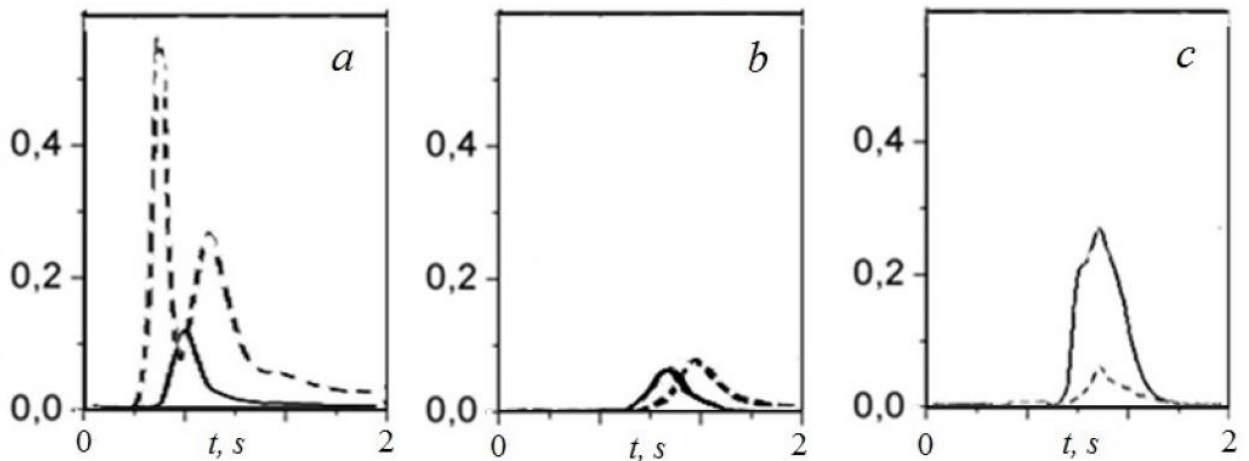


Рис. 25. АС Cd в образцах крови с использованием Pd модификатора: (а) без ДЗА, (б) ДЗА (в) 15-кратное концентрирование с ДЗА. Пунктирная линия – сигнал неселективного поглощения

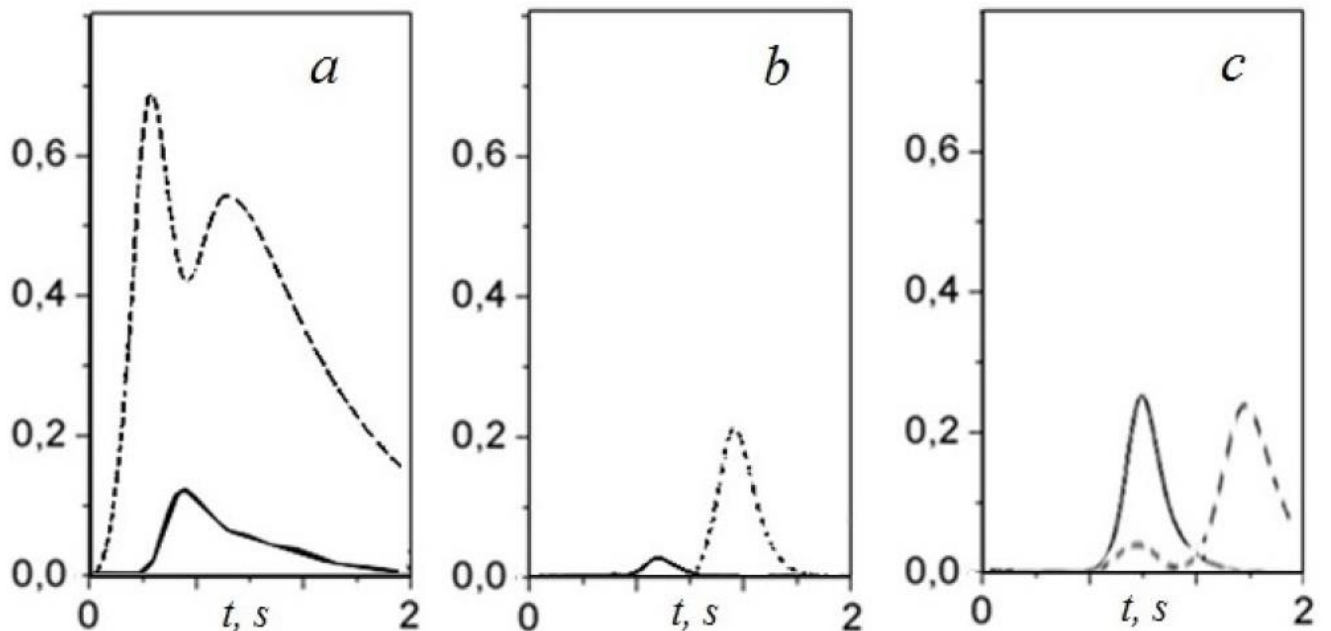


Рис. 26. АС Pb в образцах крови с использованием Pd модификатора: (а) без ДЗА, (б) ДЗА (в) 15-кратное концентрирование с ДЗА. Пунктирная линия – сигнал неселективного поглощения

При определении содержания Zn в крови применение ДЗА не требуется ввиду высокой концентрации цинка и невысокого уровня помех. Однако в случае более низких содержаний ДЗА определение Zn с концентрированием не вызовет проблем.

Были исследованы возможности многократного концентрирования применительно к образцам крови, и найдено оптимальное количество циклов концентри-

рования, обеспечивающих максимальный аналитический сигнал и самые низкие ПО. На Рис. 27 показана зависимость величины аналитического сигнала Cd и Pb от количества проведенных циклов концентрирования для образцов крови. Только после более чем 10 циклов аналитический сигнал начинает уменьшаться из-за накопления матричных отложений на поверхности зонда (14-ти для Cd).

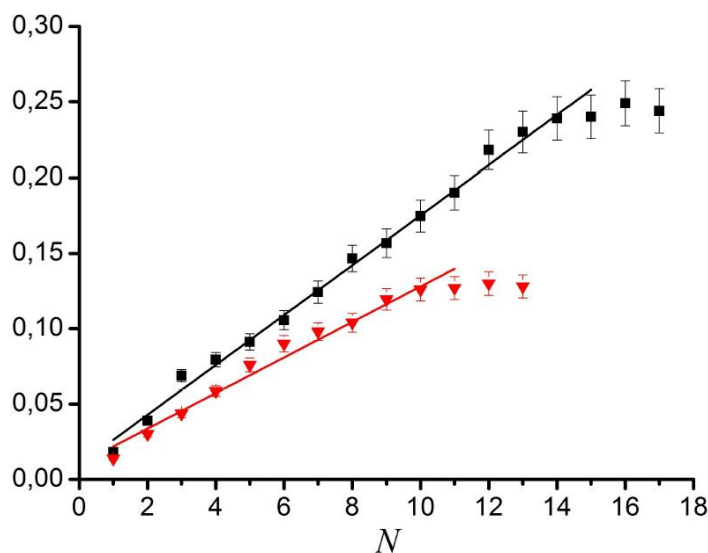


Рис. 27. АС Cd (черный цвет) и Pb (красный цвет) в крови в зависимости от числа циклов концентрирования.

Для проверки правильности использовался независимый метод - инверсионная вольтамперометрия (ИВА). Данные, полученные с помощью ДЗА-ЭТААС и ИВА, приведены в Таблице 8. Результаты хорошо согласуются, значительных расхождений не наблюдается.

Результаты (мкг/л) определения содержания Cd и Pb ($P = 0.95, n = 5$)

№	Элемент	ДЗА-ЭТААС	ИВА
6-7123	Cd	5.5±0.4	5.3±0.7
	Pb	39±2	37±2
7-7133	Cd	7.9±0.5	7.2±1.0
	Pb	40±3	41±2
8-7081	Cd	8.2±0.5	7.6±0.6
	Pb	63±5	67±4

Благодаря концентрированию ПО уменьшились в 10 раз для Pb и 15 для Cd по сравнению с результатами, полученными в ходе однократного улавливания (3s-тест), и составили 0.01 и 0.2 мкг / л для Cd и Pb соответственно. Относительное стандартное отклонение для концентрации 5.1 мкг / л Cd составляло 6.4% и 7.5% для 26 мкг/л Pb ($n = 5$).

Сравнение ПО, полученных для крови с помощью ДЗА-ЭТААС, с другими опубликованными методиками представлено в табл. 9. Большинство представленных ПО выше, чем в настоящей работе. Сопоставимые ПО были получены с использованием предварительного вскрытия с помощью микроволнового кислотного вскрытия или осаждения белков, которые усложняют анализ: значительно продлевают время анализа и приводят к риску загрязнения, в то время как предварительная обработка в случае ДЗА-ЭТААС минимальна. Во многих случаях [164-172] образцы разбавляли в 10 и более раз. Некоторые методики ИСП-МС анализа [164, 168] обеспечивают значительно более низкие пределы обнаружения, что обусловлено возможностями этого метода. Таким образом, предлагаемая методика ДЗА-ЭТААС имеет преимущества, когда не требуется многоэлементный анализ (ИСП-МС): низкая стоимость и простота в обслуживании.

**Сравнение полученных ПО (мг/л) в крови быков с опубликованными данными ИВА,
ЭТААС, ИСП-МС – методов анализа аналогичных объектов**

Пробоподготовка	Метод	Cd	Pb	Источ точ- ник
HNO_3 , H_2O_2 (1:1), 10 мин	ДЗА-ЭТААС	0.01	0.2	Настоящая работа
Кислотное разложение, разбавление водой	ИСП-МС секторного поля	0.001	0.006	[164]
Кислотное разложение, разбавление водой	ИСП-МС	0.2	5.7	[49]
Разбавление 0.4 %, 1% этанол 0.05 % Тритон X-100, 0.01% APDC	ИСП-МС	0.1	0.07	[166]
Разбавление 0.05 % Тритон X-100, 1% изопропанол	ИСП-МС	0.3	4.8	[167]
Разбавление 0.05 % Тритон X-100, 0.5% NH_3	ИСП-МС	0.1	0.008	[168]
Разбавление электролитом	ИВА	0.2	0.09	[169]
Микроволновое кислотное разложение, разбавление водой	ЭТААС	0.02	1.2	[2]
Разбавление 0.1 % Тритон X-100, HNO_3 , вода	ЭТААС	0.3	2.7	[6]
Предварительное осаждение белков трихлоруксусной кислотой	ЭТААС	0.03	0.65	[9]

3.3.2. ДЗА-ЭТААС определение Cd и Pb в мидиях

Мидии являются актуальным объектом для анализа состояния окружающей среды из-за их образа жизни, в который входит фильтрование огромного объема воды в течение своей жизни. Благодаря этому они являются аккумуляторами различных тяжелых металлов и более перспективным и показательным объектом для анализа, нежели пробы воды. Была проведена работа по оценке накопления токсичных металлов в различных частях мидий, возможности ДЗА анализа таких биологических объектов и, как следствие, разработана методика для определения уровня концентрации токсичных металлов в тканях мидий. Пробоподготовка и температурная программа атомизатора использовались те же, что и при определении этих металлов в крови. Проверка правильности проводилась сравнением с результатами, полученными методом ИСП-АЭС (Таблица 10.).

Мидии делили на потрошки, мантию и мускул (мускул отбрасывали, посторонние элементы в нем практически не накапливаются). Результаты ДЗА-ЭТААС анализа покупных мидий (пр-во Чили) и отобранных на побережье Японского моря хорошо соотносятся с таковыми, полученными ИСП-АЭС методом. Несколько мидий были сварены в воде, чтобы на основании разницы полного сигнала, сигнала слива раствора и сигнала оставшейся массы мидии установить количество тяжелых металлов, которое остается в составе мидии после готовки (по результатам анализов эта величина составляет примерно 30% общего содержания металлов). Установлено, что содержание токсичных металлов находится в пределах норм, установленных для тканей моллюсков и ракообразных как в покупных мидиях, так и в добытых в Японском море.

Успех опробованной методики подтверждает применимость метода ДЗА-ЭТААС для мониторинга концентраций тяжелых металлов в экологических объектах практически без пробоподготовки.



Рис. 28. Фотография суспензии, полученной после разложения мидии

Т а б л и ц а 10

Результаты ДЗА-ЭТААС и ИСП-АЭС анализа мидий

Проба	ДЗА-ЭТААС		ИСП-АЭС	
	Cd	Pb	Cd	Pb
<u>Потрошки,</u> чили	1,6	0,4	1,9	0,3
Мантия, чили	1,0	0,1	1,6	0,3
Мантия	0,2	0,07		-

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фракционное концентрирование аналитов – перспективное направление количественного химического анализа. Применение концентрирования на вольфрамовом зонде в ЭТААС позволило напрямую определять содержание примесей во многих объектах сложного состава в виде суспензий, минуя трудоемкую пробоподготовку. Анализ суспензий – слабо изученная тема, в том числе и из за большого количества помех при анализе. Применение ДЗА позволило разлагать пробу не полностью, а лишь частично, до образования однородной суспензии, которая вводилась в графитовый атолизатор.

В рамках данной работы исследованы возможности приставки АТЗОНД-1 (Россия) в сочетании с атомно-абсорбционным спектрометром Thermo ICE 3500 (США). Оптимизированы условия пробоподготовки и максимального осаждения аналитов на зонд, температурная программа графитового атолизатора. Изучено влияние элементов матрицы на результаты количественного определения аналитов.

Использование двухстадийной зондовой атомизации в 10 и более раз снижает уровень фонового сигнала, снижает пределы обнаружения и значительно упрощает и ускоряет проведение массовых экспрессных определений аналитов при оценке перспективности рудных отвалов, объектов вторичной переработки, а также играет существенную роль при мониторинге токсичных металлов в объектах окружающей среды. Разработаны методики анализа содержания Au и Pd в геологических объектах (горные породы, руды, стандартные образцы), технологических (печатные платы, углеродные сорбенты), а также кадмия, свинца и цинка в биологических (кровь быков, ткани мидий). Проверка правильности разработанных методик с использованием стандартных образцов и независимых методов (ИСП-АЭС, ИСП-МС, ИВА) показала высокую степень сходимости. Методики апробированы и внедрены в работу аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.

В перспективе планируется адаптировать приставку для проведения ДЗА в других методах анализа: ИСП-АЭС, ИСП-МС. Для этого приставка будет перене-

сена на устройство для электротермического испарения проб (ЭТИ). Этот способ введения проб имеет преимущества перед распылительным: требуется меньшее количество раствора, так как процент попадания в плазму намного выше. Такое оборудование позволит расширить возможности двухстадийной зондовой атомизации до многоэлементного определения содержания аналитов в пробах сложного состава, что безусловно будет перспективным. Для этого потребуются находить компромиссные условия для конденсации на зонд набора интересующих аналитов (поток аргона, положение зонда).

ВЫВОДЫ

1. Исследованы аналитические возможности комплекса, состоящего из атомно-абсорбционного спектрометра Thermo ICE 3500, оснащенного приставкой АТ-ЗОНД-1, при определении содержания Au, Ag, Cu, Cd, Ga, Pb, Pd и Zn.
2. Установлены условия максимального осаждения аналитов на поверхность зонда (положение зонда, поток аргона, подходящая температурная программа).
3. Предложен способ снижения ПО аналитов путем многократного концентрирования на зонде. Исследованы возможности и рамки применения данного способа для различных объектов. Показано, что многократное концентрирование дополнительно позволяет снизить ПО золота и палладия в горных породах и рудах в 5 раз, кадмия и свинца в биологических объектах – в 15 и 10 раз соответственно.
4. Продемонстрирована возможность прямого анализа элементов из одной навески. Это достигается благодаря регулированию чувствительности посредством изменения величины потока аргона или положения зонда в процессе улавливания.
5. Используемый в работе подход ДЗА позволяет исключить или упростить пробоподготовку, заменив разложение в микроволновой печи на кратковременную (до 30 мин.) обработку смесью кислот. Таким образом, для выполнения анализа не требуется полное переведение проб в раствор, применение методов разделения, что позволяет существенно упростить процедуру пробоподготовки и получать экспрессные данные о содержании аналитов в пробах различного состава. Время анализа в среднем было сокращено с нескольких дней до часа (в случае геологических объектов).
6. Разработаны методики прямого определения содержания Au и Pd в геологических объектах (горные породы, руды, стандартные образцы), технологических (печатные платы, углеродные сорбенты), а также кадмия, свинца и цинка в биологических (кровь быков, ткани мидий). Оценка влияния элементов матрицы на результаты количественного определения Au, Cd, Pb, Pd и способы их устранения; ПО золота и палладия в геологических объектах составили 0.003 и 0.007 г/т соответственно. ПО кадмия и свинца в биологических объектах находятся на

уровне 0.01 и 0.2 мкг/л. Достигнутые пределы обнаружения ниже получаемых традиционной ЭТААС либо сопоставимы в случаях, когда применялось трудоемкое отделение матрицы и концентрирование сорбцией или экстракцией. Разработанные методики внедрены в практику работы Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ring G, O'Mullane J., O'Riordan A., Furey A. Trace metal determination as it relates to metallosis of orthopaedic implants: evolution and current status // *Clin. Biochem.* 2016. V. 49. P. 617–635.
2. Viitak A., Volynsky A.B. Simple procedure for the determination of Cd, Pb, As and Se in biological samples by electrothermal atomic absorption spectrometry using colloidal Pd modifier // *Talanta.* 2006. V. 70. P. 890–895.
3. Afridi H.I., Kazi T.G., Kazi N., Jamali M.K., Arain M.B., Jalbani N., Baig J.A., Sarfraz R.A. Evaluation of status of toxic metals in biological samples of diabetes mellitus patients // *Diabetes Res. Clinical Pract.* 2008. V. 80. P. 280–288.
4. Wójciak-Kosior M., Szwerc W., Strzemiński M., Wichłacz Z., Sawicki J., Kocjan R., Latański M., Sowa I. Optimization of high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct analysis of selected trace elements in whole blood samples // *Talanta.* 2017. V. 165. P. 351–356.
5. Tsalev D.L., Lampugnani L., Georgieva R., Chakarova K.K., Petrov I.I. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of cadmium and lead with stabilized phosphate deposited on permanently modified platforms // *Talanta.* 2002. V. 58 P. 331–340.
6. Kummrow F., Silva F.F., Kuno R., Souza A.L., Oliveira P.V. Biomonitoring method for the simultaneous determination of cadmium and lead in whole blood by electrothermal atomic absorption spectrometry for assessment of environmental exposure // *Talanta.* 2008. V. 75. P. 246–252.
7. Vasil'eva L.A., Grinshtein I.L., Gucerb S., Izgib B. Determination of lead and Cadmium in urine by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry // *J. Anal. Chem.* 2008. V. 63. P.649–654.
8. Butcher D. Recent highlights in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Appl. Spectrosc. Rev.* 2017. V. 52. P. 755–773.
9. Moreira F.R., Mello M.G., Campos R.C. Different platform and tube geometries and atomization temperatures in graphite furnace atomic absorption spectrometry: cad-

mium determination in whole blood as a case study // Spectrochim. Acta Part B. 2007. V. 62. P. 1273–1277.

10. Бусев А.И., Иванов В.М.. Аналитическая химия золота. М.: Наука, 1973. 263 с.

11. Васильева И.Е., Пожидаев Ю.Н., Власова Н.Н., Воронков М.Г., Филипченко Ю.А. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в горных породах и рудах с использованием сорбента ПСТМ-3Т // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. С. 16-24.

12. Balaram V., Mathur R., Satyanarayanan M., Sawani S., Roy P., Subramanyam S. V., Kamala C. T., Anjaiah K. V., Ramesh S. L., Dasaram B.// MAPAN J. Metrology Soc. India. 2012. V. 27. № 2. P. 87.

13. Arpadjan S., Jordanova L, Karadjova I. // Fresenius J. Anal. Chem. 1993. V. 347. P. 480.

14. Пономарева Г.А., Панкратьев П.В. Патент № 2409810 РФ // Б.И. 2011. № 2.

15. Kirillova A.V., Danilushkina A.A., Irisov D.S., Bruslik N.L., Fakhrullin R.F., Zakharov Y.A., Assessment of Resistance and Bioremediation Ability of Lactobacillus Strains to Lead and Cadmium // International Journal of Microbiology. 2017. V. 4. P. 1-7.

16. Захаров Ю.А., Ирисов Д.С., Хайбуллин Р.Р., Чистяков И.В. Преобразование пробы при двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи для атомно-абсорбционной спектроскопии // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 1. С. 32-39.

17. Захаров Ю.А., Ирисов Д.С., Окунев Р.В., Мусин Р.Х., Хайбуллин Р.Р. Прямое определение золота в суспензиях стандартных образцов горных пород и руды методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения // Аналитика и контроль. 2014. Т.18. № 4. С. 392-403.

18. Захаров Ю.А., Окунев Р.В., Хайбуллин Р.Р., Ирисов Д.С., Садыков М.Ф. Модернизация атомно-абсорбционных спектрометров серии МГА-915 для выполнения анализа горных пород и донных отложений в виде суспензий // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. №2. С. 12-17.

19. Захаров Ю.А., Кокорина О.Б., Григорьян Б.Р., Окунев Р.В., Ирисов Д.С., Хайбуллин Р.Р., Садыков М.Ф., Гайнутдинов А.Р. Прямой атомно-абсорбционный анализ почв с помощью приставки Атзонд-1 для двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 2. С. 159-169.
20. Захаров Ю.А., Кокорина О.Б., Хасанова С.И., Ирисов Д.С., Хайбуллин Р.Р. Прямое атомно-абсорбционное определение свинца и кадмия в питьевых молочных продуктах с помощью двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи // Аналитика и контроль. 2013. Т.17. №3. С.275-280.
21. Захаров Ю.А., Окунев Р.В., Хасанова С.И., Ирисов Д.С., Хайбуллин Р.Р. Атомно-абсорбционное определение золота и серебра в породах и рудах с помощью двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 4. С. 414-422.
22. Захаров Ю.А., Хайбуллин Р.Р., Ирисов Д.С., Садыков М.Ф., Гайнутдинов А.Р. Аппаратно-программный комплекс для атомно-абсорбционной спектрометрии с многостадийной зондовой атомизацией // Научное приборостроение. 2013. Т. 23. №4. С. 104–111.
23. Захаров Ю. А., Кокорина О. Б., Лысогорский Ю. В., Староверов А. Е. Компьютерное моделирование двухстадийной атомизации в графитовых печах для аналитической атомной спектрометрии // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67. № 8. С. 790-798.
24. Захаров Ю. А., Кокорина О. Б. Электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия с двухстадийной зондовой атомизацией и обратной связью по первичному сигналу абсорбции // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67. № 6. С. 782-789.
25. Захаров Ю.А., Кокорина О.Б., Севастьянов А.А., Лысогорский Ю.В. Динамика фракционной конденсации вещества на зонде для спектрального анализа // Оптика и спектроскопия. 2008. Т. 105. № 5. С. 744-749.
26. Захаров Ю.А., Кокорина О.Б., Волошин А.В., Севастьянов А.А. Пространственная структура поглощающих паров в графитовом атомизаторе поперечного нагрева с зондом // Оптика и спектроскопия. 2006. Т. 100. № 6. С. 963-970.

27. Захаров Ю.А., Кокорина О.Б., Гильмутдинов А.Х. Электротермическая атомизация веществ с фракционной конденсацией определяемого элемента на зонде // Журнал прикладной спектроскопии. 2005. Т. 72. № 1. С. 124-128.
28. Захаров Ю.А., Кокорина О.Б., Гильмутдинов А.Х. Концентрирование определяемых элементов на зонде в электротермическом атомизаторе // Журнал прикладной спектроскопии. 2005. Т. 72. № 2. С. 256-259.
29. Ганеев А.А., Пупышев А.А., Большаков А.А., Погарев С.Е. Атомно-абсорбционный анализ: Учебное пособие. – Спб.: Издательство «Лань», 2011. 304с.
30. Отто М. Современные методы аналитической химии. Издательство «Техносфера», 2008. 539 с.
31. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Наука, 1966. 392 с.
32. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционные спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра // Аналитика и контроль. 2008. Т. 12. № 3-4.
33. Welz B. Background absorption and background correction – the Achilles heel of AAS // Analytic Jena AG. 2007. 7 p.
34. Potts P.J. A Handbook of Silicate Rock Analysis. London: Blackie and Sons. 1987. 622 p.
35. Hall G.E.M., Vaive J.E., Coope J.A., Weiland E.F. Bias in the analysis of geological materials for gold using current methods // Journal of Geochemical Exploration. 1989. V. 34 (2), P. 157-171.
36. Gupta J.G.S., Gregoire D.C. Determination of Ruthenium, Palladium and iridium in 27 international reference silicate and iron-formation rocks, ores and related materials by isotope-dilution inductively-coupled plasma mass-spectrometry // Geostandards Newsletter. 1987. V. 13. P.197-204.
37. Gowing C.J.B., Potts P.J. Evaluation of a rapid technique for the determination of precious metals in geological samples based on a selective aqua regia leach // Analyst. 1991. V. 116. P. 773–779.

38. Данилова Ф.И., Орбинская В.А., Парфенова В.С., Назаренко Р.М., Хитров В.Г., Белоусов Г.Е. Химико-спектральное определение платиновых металлов и золота в медно-никелевых сплавах от плавки сульфидных медно-никелевых руд // Журнал аналитической химии. 1974. Т. 29. №11. С. 2142-2146.
39. Mitkin V.N., Galitsky A.A., Korda T.M. Application of fluoroxidants for the decomposition and analysis of platinum metals and gold in black shale ores // Fresenius' journal of analytical chemistry. 1999. Т. 365. №. 4. P. 374-376.
40. Кузьмин Н.М., Кубракова И.В., Пуховская В.М., Кудинова Т.Ф. Ускоренное определение благородных металлов, в некоторых рудах, продуктах их переработки и катализаторах методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной (с индуктивно-связанной плазмой) спектрометрии // Журн. аналит. химии. 1994. Т.49. №2. С.199-208.
41. Kubrakova I.V., Kudinova T.F., Kuz`min N.M., Kovalev I.A., Tsysin G.I., Zolotov Yu.A. Determination of low levels of platinum group metals: new solutions // Analytica chimica acta. 1996. V. 334. N. 1. P. 167-175.
42. Jarvis I., Totland M.M., Jarvis K.E. Determination of the platinum-group elements in geological materials by ICP-MS using microwave digestion, alkali fusion and cation-exchange chromatography // Chemical Geology. 1997. V. 143. P. 27-42.
43. Kubrakova I. V. Myasoedova G.V., Shumskaya T.V., Zakhartchenko E.A., Kudinova T.F. A new approach to the determination of noble metals in natural and technological samples // Mendeleev Communications. 2003. Т.13. №.6. P. 249-250.
44. Totland M.M., Jarvis I., Jarvis K.E. Microwave digestion and alkali fusion procedures for the determination of the platinum-group elements and gold in geological materials by ICP-MS // Chemical Geology. 1995. V. 124 (1). P. 21-36.
45. Jarvis I., Totland M.M., Jarvis K.E. Assessment of Dowex 1-X8-based anion-exchange procedures for the separation and determination of ruthenium, rhodium, palladium, iridium, platinum and gold in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry // Analyst. 1997. V. 122 (1). P. 19-26.
46. Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В. Концентрирование благородных металлов комплексообразующим сорбентом ПОЛИОРГС 4 под воздей-

ствием микроволнового излучения // Журнал аналитической химии. 2007. Т.62. №5. С.454-458.

47. Kubrakova I. Microwave-assisted sample preparation and preconcentration for ETAAS // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 1997. Т. 52. №. 9. С. 1469-1481.

48. D'Ilio S., Violante N., Gregorio M.D., Senofonte O., Petrucci F. Simultaneous quantification of 17 trace elements in blood by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry (DRC-ICP-MS) equipped with a high-efficiency sample introduction system // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 579. P. 202–208.

49. Viitak A., Volynsky A.B. Simple procedure for the determination of Cd, Pb, As and Se in biological samples by electrothermal atomic absorption spectrometry using colloidal Pd modifier // Talanta. 2006. V. 70. P. 890–895.

50. Eller R. Alt F., Tölg G., Tobschall H.J. An efficient combined procedure for the extreme trace analysis of gold, platinum, palladium and rhodium with the aid of graphite furnace atomic absorption spectrometry and total-reflection X-ray fluorescence analysis // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. 1989. V. 334. N. 8. P. 723-739.

51. Kritsotakis K., Tobschall H.J. Determination of the Precious Metals Au, Pd, Pt, Rh and Ir in Rocks and Ores by Electrothermal Atomic Absorption-Spectrometry // Fresenius' Z. Anal. Chem. 1985. V. 320. N. 1. P. 15-21.

52. Qi L., Gao J., Huang X., Hu J., Zhou M.F., Zhong H. An improved digestion technique for determination of platinum group elements in geological samples // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2011. V. 26. N. 9. P. 1900-1904.

53. Чмиленко Ф.А., Деркач Т.М., Смитюк А.В. Интенсификация разложения сульфидных медно-никелевых руд с использованием низкотемпературной плазмы // Журнал аналитической химии. 2000. Т.55. №4. С. 366-370.

54. Jankowski K., Jackowska A., Łukasiak P. Determination of precious metals in geological samples by continuous powder introduction microwave induced plasma atomic emission spectrometry after preconcentration on activated carbon // Analytica chimica acta. 2005. V.540. N.1. P. 197-205.

55. Meisel T. Moser J., Fellner N., Wegscheider W., Schoenberg R. Simplified method for the determination of Ru, Pd, Re, Os, Ir and Pt in chromitites and other geological materials by isotope dilution ICP-MS and acid digestion // *Analyst*. 2001. V. 126. N. 3. P. 322-328.
56. Палесский С.В., Николаева И.В., Козьменко О.А., Аношин Г.Н. Определения элементов платиновой группы и рения в стандартных геологических образцах изотопным разбавлением с масс-спектрометрическим окончанием // *Журнал аналитической химии*. 2009. Т.64. №3. С. 287-291.
57. Meisel T. Moser J., Fellner N., Wegscheider W., Schoenberg R. Simplified method for the determination of Ru, Pd, Re, Os, Ir and Pt in chromitites and other geological materials by isotope dilution ICP-MS and acid digestion // *Analyst*. 2001. V. 126. N. 3. P. 322-328.
58. Vanhaecke, F., Resano, M., Garcia-Ruiz, E., Balcaen, L., Koch, K. R., McIntosh, K.. Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry (LA-ICP-DRC-MS) for the determination of Pt, Pd and Rh in Pb buttons obtained by fire assay of platiniferous ores // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2004. V. 19. N. 5. P. 632-638.
59. Vanhaecke, F., Resano, M., Koch, J., McIntosh, K., Günther, D.. Femtosecond laser ablation-ICP-mass spectrometry analysis of a heavy metallic matrix: Determination of platinum group metals and gold in lead fire-assay buttons as a case study // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2010. V. 25(8). P. 1259-1267.
60. Compernelle, S., Wambeke, D., De Raedt, I., Vanhaecke, F. Evaluation of a combination of isotope dilution and single standard addition as an alternative calibration method for the determination of precious metals in lead fire assay buttons by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2012. V. 67. P. 50-56.
61. Compernelle, S., Wambeke, D., De Raedt, I., Kimpe, K., Vanhaecke, F.. Direct determination of Pd, Pt and Rh in fire assay lead buttons by laser ablation-ICP-OES: automotive exhaust catalysts as an example // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2011. V. 26(8). P. 1679-1684.

62. Resano, M., Garcia-Ruiz, E., McIntosh, K. S., Hinrichs, J., Deconinck, I., Vanhaecke, F. Comparison of the solid sampling techniques laser ablation-ICP-MS, glow discharge-MS and spark-OES for the determination of platinum group metals in Pb buttons obtained by fire assay of platiniferous ores // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2006. V. 21(9). P. 899-909.
63. Barefoot R.R.. Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 1998 V. 13. P. 1077-1084.
64. Колосова Л.П. Сокращенный свинцовый королек коллектор благородных металлов. // Заводская лаборатория. 1982. Т.48, № 7 С.8-15.
65. Васильева А.А., Корда Т.М., Торгов В.Г., Татарчук А.Н. Пробирно-экстракционное концентрирование платиновых металлов при анализе продуктов сложного состава // Журнал аналитической химии. 1991. Т. 46. №7. С. 1293-1300.
66. Раковский Э.Е., Здорова Э.Н., Кулигин В.И. Комбинированные методы определения благородных металлов, основанные на пробирном концентрировании в свинцовый королек // Заводская лаборатория. 1982. Т.48. № 8. С.11-12.
67. Колосова Л.П., Аладышкина А.Е., Новацкая Н.В. Химико-спектральное определение платины, палладия, родия, иридия, рутения и золота в природных и промышленных материалах с использованием пробирного концентрирования свинцом и неполного купелирования // Журнал аналитической химии. 1984. Т. 39. № 8. С. 1469-1474.
68. Колосова Л.П., Новацкая Н.В., Рыжова Р.И., Аладышкина А.Е. Атомно-абсорбционное (в пламени и графитовой печи) определение платины, палладия, родия, иридия, рутения и золота в природных и промышленных материалах с использованием пробирного концентрирования свинцом и неполного купелирования // Журнал аналитической химии. 1984. Т. 39. № 8. С. 1475-1481.
69. Чмиленко Ф.А., Воропаев В.А., Деркач Т.М., Бакланов А.Н. Пробирно-атомно абсорбционное определение содержания благородных металлов в рудах с использованием ультразвука при разложении проб // Журнал аналитической химии. 2002. Т. 57. № 9. С. 929-932.

70. Колосова Л.П., Аладышкина А.Е., Ушинская ЛА. Пробирно-вакуумное концентрирование микро- и наногаммовых количеств осмия // Журнал аналитической химии. 1988. Т. 43. № 4. С. 689-94.
71. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов: Пер. с англ. – Мир, 1969. С. 218.
72. Колосова Л.П., Аладышкина А.Е., Ушинская Л.А., Копылова Т.Н. Одновременное атомно-эмиссионное определение Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os и Au в пробирно-вакуумном концентрате // Журнал аналитической химии. 1991. Т. 46. № 7. С. 1386-1390.
73. Артемьев О.И., Степанов В.М., Терехович С.Л., Каратаев Б.М. Микропробирное концентрирование благородных и сопутствующих элементов // Журнал аналитической химии. 1993. Т. 48. № 1. С. 91-100.
74. Wall S. G., Chow A. The determination of losses in the fire assay of gold: Part I. Cupellation and parting losses // *Analytica Chimica Acta*. 1974. V. 69. N. 2. P. 439-450.
75. Hall G.E.M., Pelchat J.C.. Analysis of geological materials for gold, platinum and palladium at low ppb levels by fire assay-ICP mass spectrometry // *Chemical Geology*. 1994. V.115. P. 61-72.
76. Wall S. G., Chow A. The determination of losses in the fire assay of gold: Part II. Losses in the complete assay and application of optimal procedures // *Analytica Chimica Acta*. 1974. Т. 70. №. 2. С. 425-438.
77. Mit'kin V. N. Fluorine oxidants in the analytical chemistry of noble metals // *Journal of analytical chemistry*. 2001. Т. 56. №. 2. С. 100-122.
78. Mitkin V. N. Gold and Platinum-Group Element Analysis of Geochemical and Platinum Reference Materials Using Fluoroxidation Decomposition // *Geostandards Newsletter*. 2000. Т. 24. №. 2. С. 157-170.
79. Williamson J.E., Savage J.A. The determination of osmiridium in witwatersrand ores // *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*. 1965. V. 65. P. 343-356.
80. Hoffman E.L., Naldrett A.J., Van Loon J.C., Hancock R.G.V., Manson A. The determination of all the platinum group elements and gold in rocks and ore by neutron

activation analysis after preconcentration by a nickel sulphide fire-assay technique on large samples // *Analytica Chimica Acta*. 1978. V.102. P. 157-166.

81. Mc Donald I., Hart R.J., Tredoux M. Determination of the platinum-group elements in South African kimberlites by nickel sulphide fire-assay and neutron activation analysis // *Analytica Chimica Acta*. 1994. V.289. P. 237-247.

82. Date A.R., Davies A.E., Cheung Y.Y. The potential of fire assay and inductively coupled plasma source mass spectrometry for the determination of platinum group elements in geological materials // *Analyst*. 1987. V. 112. P. 1217-1222.

83. Borthwick A. A., Naldrett A. J. Neutron Activation Analysis for Platinum Group Elements in Chromitites // *Ontario Geological Survey Miscellaneous Paper*. 1983. V. 113. P. 7-11.

84. Paukert T., Rubeska I. Effects of fusion charge composition on the determination of platinum group elements using collection into a minimized nickel sulphide button // *Analytica Chimica Acta*. 1993. V. 278. P. 125-136.

85. Yan M., Wang C., Gu T., Chi Q., Zhang Z. Platinum-Group Element Geochemical Certified Reference Materials (GPT1-7) // *Geostandards Newsletter*. 1998. V. 22. №2. P. 235-246.

86. Boisvert R., Bergeron M., Turcotte J. Re-examination of the determination of palladium, platinum and rhodium in rocks by nickel sulphide fire assay followed by graphite furnace atomic absorption measurements // *Analytica Chimica Acta*. 1991. V. 246. P. 365-373.

87. Hall G.E.M., Bonham-Carter G.F. Review of methods to determine gold, platinum and palladium in production-oriented geochemical laboratories, with application of a statistical procedure to test for bias // *Journal of Geochemical Exploration*. 1988. V. 30. P. 255-286.

88. Jackson S.E., Fryer B.J., Goose W., Healey D.C., Longerich H.P., Strong D.F. Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) with nickel sulphide fire-assay collection and tellurium coprecipitation // *Microanalytical Methods in Mineralogy and Geochemistry*. 1990 V. 83. P. 119-132.

89. Jarvis K.E., Williams J.G., Parry S.J., Bertalan E. Quantitative determination of the platinum-group elements and gold using NiS fire assay with laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) // *Chemical Geology*. 1995. V. 124. P. 37-46.
90. Shibuya E.K., Sarkis J.E.S., Enzweiler J., Jorge A.P.S., Figueiredo A.M.G. Determination of platinum-group elements and Au in geological materials using an ultra violet laser ablation high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometric technique // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1999. V. 13. P. 941-944.
91. Figueiredo A.M.G., Enzweiler J., Sarkis J.E.S., Jorge A.P.S., Shibuya E.K. NAA and UV laser ablation ICP-MS for platinum group elements and gold determination in NiS fire assay button: A comparison between two methods // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2000. V. 244, №.3. P. 623-625.
92. Колесов Г.М., Сапожников Д.Ю. Определение благородных металлов радиоактивационным методом с микропробирным концентрированием на сульфиде никеля. // *Журнал аналитической химии*. 1996. Т.51. С. 234-241.
93. Sun Yali, Guan K, Andao D. Determination of platinum-group elements by ICP-MS with nickel sulfide fire assay collection and tellurium coprecipitation // *ICP Inf. Newsletter*. 1998. V. 24. P. 114-115.
94. Asif M. Parry S. J. Elimination of Reagent Blank Problems in the Fire-assay pre-concentration of the Platinum Group Elements and Gold With a Nickel Sulphide Bead of Less Than One Gram Mass // *Analyst*. 1989. V. 114. P. 1057-1059.
95. Asif M., Parry S. J., Malik H. Instrumental Neutron Activation Analysis of a Nickel Sulfide Fire Assay Button to Determine the Platinum Group Elements and Gold // *Analyst*, 1992. V. 117. P. 1351-1353.
96. Mit'kin V. N. Fluorine oxidants in the analytical chemistry of noble metals // *Journal of analytical chemistry*. 2001. V. 56. N. 2. P. 100-122.
97. Митькин В.Н., Васильева А.А., Корда Т.М., Земсков С.В., Торгов В.Г., Татарчук А.Н. Разложение проб жидкофазным окислительным фторированием трифторидом брома при анализе на благородные металлы // *Журнал аналитической химии*. 1989. Т.44. №.9. С. 1589-1593.

98. Ригин В.И. Атомно-флуоресцентное определение платиновых металлов разложением проб фтором // Журнал аналитической химии. 1984. Т.39. №.4. С. 648-653.
99. Mitkin V.N., Galitsky A.A., Korda T.M. Application of fluoroxidants for the decomposition and analysis of platinum metals and gold in black shale ores // Fresenius' journal of analytical chemistry. 1999. V. 365. N. 4. P. 374-376.
100. Tsimbalis V.G., Anoshin G.N., Mitkin V.N., Razvorotneva L.I., Golovanova N.P. Observations on New Approaches for the Determination of Platinum-Group Elements, Gold and Silver in Different Geochemical Samples from Siberia and the Far East // Geostandards Newsletter. 2000. T. 24. №. 2. С. 171-182.
101. Митькин В.Н., Земсков С.В., Заксас Б.И., Петрова Е.А., Курский А.Н. Анализ шлиховой платины методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Журнал аналитической химии. 1991. Т.46. №.12. С. 2416-2422.
102. Mitkin V.N., Zayakina S.B., Tsimbalist V.G., Galizky A. A. Application of potassium tetrafluorobromate to the rapid decomposition and determination of noble metals in chromites and related materials // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2003. T. 58. №. 2. С. 297-310.
103. Митькин В.Н., Заякина С.Б., Цимбалист В.Г. Пробоподготовка с использованием окислительного фторидного разложения и сульфатизации на примере определения благородных металлов в стандартных образцах состава геологических проб // Журнал аналитической химии. 2003 Т.58. №.1. С. 22-33.
104. Mitkin V.N., Zayakina S.B., Anoshin G.N. New technique for the determination of trace noble metal content in geological and process materials // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2003. T. 58. №. 2. С. 311-328.
105. Mitkin V.N. Khanchuk A.I., Likhoidov G.G., Zayakina S.B., Galizky A.A., Tsimbalist V.G.. Study of reference sample candidate for the noble metal contents (PGM, Au, Ag) in a graphitized rocks // Doklady Earth Sciences. 2009. T. 424. №. 1. С. 133-138.

106. Perry, B. J., Speller, D. V., Barefoot, R. R., & Van Loon, J. C. A large sample dry chlorination ICP-MS analytical method for the determination of platinum group elements and gold in rocks // *Canadian Journal of Applied Spectroscopy*. 1993. V. 38, P. 131–136.
107. Беляев В.Н., Владимирский И.Н., Колина Л.Н., Ковалев Г.Г., Кузнецов Л.Б., Ширяева О.А. Вскрытие платиносодержащих материалов хлорированием в замкнутых системах // *Журнал аналитической химии*. 1985. Т.40. №.1. С. 135-140.
108. B.J. Perry, D.V. Speller, R.R. Barefoot, J.C. Van Loon. Detection of noble-metal depletion in layered mafic intrusions - a potential aid to exploration for platinum-group element deposits // *Chemical geology*, 1995. V. 124(1-2), P. 47-53.
109. Balcerzak M. Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques // *Analytical sciences*. 2002. T. 18. №. 7. С. 737-750.
110. Chung Y. S., Barnes R. M. Determination of gold, platinum, palladium and silver in geological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after poly (dithiocarbamate) resin pre-treatment // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1988. V. 3. N. 8. P. 1079-1082.
111. Choi K.S. Lee C.H., Park Y.J., Joe K.S., Kim W.H. Separation of gold, palladium and platinum in chromite by anion exchange chromatography for inductively coupled plasma atomic emission spectrometric analysis // *Bulletin-korean chemical society*. 2001. V. 22. N. 8. P. 801-806.
112. Gueddari K., Piboule M., Amossé J. Differentiation of platinum-group elements (PGE) and of gold during partial melting of peridotites in the Iherzolitic massifs of the Betico-Rifean range (Ronda and Beni Bousera) // *Chemical Geology*. 1996. V. 134. N. 1. P. 181-197.
113. Jin X., Zhu H. Determination of platinum group elements and gold in geological samples with ICP-MS using a sodium peroxide fusion and tellurium co-precipitation // *Journal of analytical atomic spectrometry*. 2000. V. 15. N. 6. P. 747-751.
114. Enzweiler J., Potts P.J., Jarvis K.E. Determination of platinum, palladium, ruthenium and iridium in geological samples by isotope dilution inductively coupled plasma

mass spectrometry using a sodium peroxide fusion and tellurium co-precipitation // Analyst. 1995 V. 120. P. 1391-1396.

115. Пискарева С.К., Барашков К.М., Ольшанова К.М. Аналитическая химия. Изд. второе. 1994. 384с.

116. Amosse J. Determination of Platinum-Group Elements and Gold in Geological Matrices by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) after Separation with Selenium and Tellurium Carriers // Geostandards Newsletter. 1998. V. 22(1). P. 93-102.

117. Malhotra R.K., Satyanarayana K., Ramanaiah G.V. Determination of Au, Pd, Pt, and Rh in Rocks, Ores, Concentrates, and Sulfide Float Samples by ICP-OES/FAAS After Reductive Coprecipitation Using Se as Collector // Atomic Spectroscopy. 1999. V. 20 (3). P. 92-102.

118. Qi L., Zhou M. F., Wang C. Y. Determination of low concentrations of platinum group elements in geological samples by ID-ICP-MS // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2004. V. 19. N. 10. P. 1335-1339.

119. Gupta J.G.S. Determination of trace and ultra-trace amounts of noble metals in geological and related materials by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry after separation by ion-exchange or co-precipitation with tellurium // Talanta. 1989. V. 36. N. 6. P. 651-656.

120. Niskavaara H., Kontas E. Reductive coprecipitation as a separation method for the determination of gold, palladium, platinum, rhodium, silver, selenium and tellurium in geological samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry // Analytica Chimica Acta. 1990. V. 231. P. 273-282.

121. Мясоедова Г.В., Никашина В.А., Молочникова Н.П., Лилеева Л.В, Свойства новых типов волокнистых сорбентов с амидоксимными и гидразидиновыми группами // Журнал аналитической химии. 2000. Т.58. №6. С.611-615.

122. Кубракова И.В., Абузвейда М., Кудинова Т.Ф., Шемарыкина Т.П., Кузьмин Н.М. Концентрирование палладия и родия на сорбенте ПОЛИОРГС IV в высокочастотном поле и последующий электротермический атомно-абсорбционный анализ концентратов // Журнал аналитической химии. 1989. Т.44. №10. С.1793-1798.

123. Кубракова И.В., Варшал Г.М., Кудинова Т.Ф. Особенности атомно-абсорбционного определения благородных металлов при непосредственном внесении органических сорбентов в графитовую печь // Журнал аналитической химии. 1987. Т.42. №1. С.126-131.
124. Myasoedova G.V. Zaharchenko E.A., Mokhodoeva O.B., Kubrakova I.V., & Nikashina V.A. Sorption preconcentration of platinum-group metals with filled fibrous POLYORGS sorbents // Journal of Analytical Chemistry. 2004. Т. 59. №. 6. С. 536-540.
125. Myasoedova G.V. POLYORGS as complexing sorbents for preconcentration of trace metals // Fresenius' journal of analytical chemistry. 1991. V. 341. N. 10. P. 586-591.
126. Wu Y. Jiang Z., Hu B., Duan J. Electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry determination of gold, palladium, and platinum using chelating resin YPA 4 as both extractant and chemical modifier // Talanta. 2004. V. 63. N. 3. P. 585-592.
127. Kovacheva P., Djingova R. Ion-exchange method for separation and concentration of platinum and palladium for analysis of environmental samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // Analytica Chimica Acta. 2002. V. 464. N. 1. P. 7-13.
128. Pearson D.G., Woodland S.J. Solvent extraction/anion exchange separation and determination of PGEs (Os, Ir, Pt, Pd, Ru) and Re–Os isotopes in geological samples by isotope dilution ICP-MS // Chemical Geology. 2000. V. 165. N. 1. P. 87-107.
129. Данилова Ф.И., Оробинская В.А., Парфенова В.С., Назаренко Р.М., Хитров В.Г., Белоусов Г.Е. Химико-спектральное определение платиновых металлов и золота в медно-никелевых сплавах от плавки сульфидных медно-никелевых руд // Журнал аналитической химии. 1974. Т. 29. №11. С. 2142-2146.
130. Kubrakova I.V. Effect of microwave radiation on physicochemical processes in solutions and heterogeneous systems: applications in analytical chemistry // Journal of Analytical Chemistry. 2000. Т. 55. №. 12. С. 1113-1122.

131. Кузьмин Н.М., Кубракова И.В., Дементьев А.В., Мясоедова Г.В. СВЧ-излучение как фактор интенсификации концентрирования. Сорбция платины (IV) и родия (III) на сорбенте ПОЛИОРГС XI-н // Журнал аналитической химии. 1990. Т.45. №.1. С. 46-50.
132. Mokhodoeva O.B., Myasoedova G.V., Kubrakova I.V. Preconcentration of noble metals with the POLYORGS 4 complexing sorbent under the action of microwave irradiation // Journal of Analytical Chemistry. 2007. V. 62. N. 5. P. 406-410.
133. Kubrakova I.V., Toropchenova E.S. Microwave heating for enhancing efficiency of analytical operations (Review) // Inorganic Materials. 2008. V. 44. N. 14. P. 1509-1519.
134. Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Динамическое сорбционное концентрирование веществ в аналитической химии // Журнал аналитической химии. 2003. Т.58. №.7. С. 687-688.
135. Цизин Г.И. Развитие методов концентрирования микрокомпонентов в России (1991-2010 гг.) // Журнал аналитической химии. 2011. Т.66. №.11. С. 1135-1143.
136. Chassary P. Vincent T., Marcano J.S., Macaskie L.E., Guibal E. Palladium and platinum recovery from bicomponent mixtures using chitosan derivatives // Hydrometallurgy. 2005. V. 76. N. 1. P. 131-147.
137. Godlewska-Żyłkiewicz B. Biosorption of platinum and palladium for their separation/preconcentration prior to graphite furnace atomic absorption spectro-metric determination // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2003. V. 58. N. 8. P. 1531-1540.
138. Pearson D.G., Woodland S.J. Solvent extraction/anion exchange separation and determination of PGEs (Os, Ir, Pt, Pd, Ru) and Re–Os isotopes in geological samples by isotope dilution ICP-MS // Chemical Geology. 2000. V. 165. N. 1. P. 87-107.
139. Gonzalez, F ; Camacho, M; Tiburon, NP; Pena, MZ; Rueda, LR (Revuelta Rueda, Luis; Luzardo, OP Suitability of anodic stripping voltammetry for routine analysis of venous blood from raptors // Environmental Toxicology and Chemistry. 1998. V. 38. N. 4 P. 737-747.

140. Petsawi, P; Yaiwong, P; Laocharoensuk, R; Ounnunkad, K Determination of Copper(II) and Cadmium(II) in Rice Samples by Anodic Stripping Square Wave Voltammetry Using Reduced Graphene Oxide/Polypyrrole Composite Modified Screen-printed Carbon Electrode // Chiang Mai Journal of Science. 2006. V. 46. N. 2. P. 322-336.
141. Eddy B. T., Stuckenberg B. L., Pansi G. X-ray fluorescence and fire-assay collection: useful partners in the determination of the platinum-group elements // Advances in X-Ray Analysis. 1990. V. 34. P. 277-283.
142. Rettberg T. M., Holcombe J. A. Interference minimization using second surface atomizer for furnace atomic absorption // Spectrochim. Acta. 1984. V.39A. P. 249-260 (1984).
143. Rettberg T. M., Holcombe J. A. A temperature controlled, tantalum second surface for graphite-furnace atomization // Spectrochim. Acta. V. 41A. P. 377-389 (1986).
144. Rettberg T. M., Holcombe J. A. Vaporization kinetics for solids analysis with electrothermal atomic-absorption spectrometry - determination of lead in metal samples // Anal. Chem. 1986. V.58. P.1462-1467.
145. Rettberg T. M., Holcombe J. A. Direct analysis of solids by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry using a 2nd surface atomizer // Anal. Chem. 1988. V.60. P.600-605.
146. Katskov D. A., Orlov N. A. Atomic-Absorption Analysis of Geological Samples. Electrothermal Atomization, Apatity (1990).
147. P. Hocquillet, Spectrochim. Acta, 47A, 719-729 (1992).
148. B. V. L'vov, Atomic-Absorption Analysis, Nauka, Moscow (1966).
149. Nagulin K. Yu., Gil'mutdinov A. Kh., Grishin L. A. Two-stage atomizer for electrothermal atomic absorption spectrometry: Dynamics of the spatial temperature distribution Zh. Anal. Khim., 58, 439-446 (2003).
150. Rcheushvilli A. N, Zh. Anal. Khim., 36, 1889-1894 (1981).

151. Grinshtein I. L., Vil'pan Y. A., Saraev A. V., Vasilieva L. A., in: Proc. 4th Eur. Furnace Symp. and XVth Slovak Spectroscopic Conf., Kosice–Hihg Tetras–Slovakia (2000), pp. 229–234.
152. I. L. Grinshtein, Y. A. Vil'pan, A. V. Saraev, and L. A. Vasilieva, *Spectrochim. Acta*, 56B, 261–274 (2001).
153. Hermann G., Trenin A., Matz R., Gafurov M., Gil'mutdinov A. Kh., Nagulin K. Yu., Frech W., Bjorn E., Grinshtein I., Vasilieva L. // *Spectrochim. Acta*. 2004. V. 59B. P. 737–748.
154. Kantor T. Interpreting some analytical characteristics of thermal dispersion methods used for sample introduction in atomic spectrometry. *Spectrochim. Acta*. 1988. V. 43B. P. 1299–1320.
155. Shvecov V. A. The assay analysis at investigation of gold fields. Dr. chem. sci. diss. Irkutsk. 2006. 259 p.
156. Sedyh Je.M., Mjasoedova G.V., Ishmijarova G.R., Kasimova O.G. Direct analysis of the sorbent-concentrate in the graphite furnace // *Journal of analytical chemistry*. 1990. V.45. N. 10. P.1895-1902.
157. Kubrakova I.V., Varshal G.M., Kudinova T.F. Features of atomic absorption determination of noble metals at direct entering of organic sorbents into the graphite furnace // *Journal of analytical chemistry*. 1987. V. 42. N. 1, P. 126-131.
158. Mjasoedova G.V., Antokol'skaja I.I., Kubrakova I.V. Concentrating of platinum group metals and gold by sorption on the sorbent POLIORGS-IX and their atomic absorption definition in the sorbent suspension // *Journal of analytical chemistry*. 1986. V. 41, N. 10, P. 1816-1819.
159. Ponomareva G.A., e.a. Sposob razlozhenija prob pri opredelenii blagorodnyh metallov v uglerodistyh porodah. Patent RF, no. 2409810, 2010.
160. Kubrakova I.V., Toropchenova E.S. Microwave sample preparation for geochemical and ecological studies. *Journal of analytical chemistry*. 2013, vol. 68, no. 6, pp. 524–534.
161. Kulikov A.A., Kulikova A.B. Technical and methodical bases of approbation of rocks on gold. Moskva, Nauka, 1988. 112 p.

162. Vysockij I.V., Kovalev S.G. The problem of reliability at noble metals determinations // Geological collection, 2009, no 8, pp. 145-153.
163. Anoshkina Yu.V., Asochakova E.V., Buharova O.V., Otmahov V.I., Tishin P.A. [Optimization of conditions for sample preparation of carbonaceous geological samples for subsequent mass spectrometry with inductively coupled plasma analysis // Analytics and control, 2013, vol. 17, no. 1, pp. 47-58.
164. Qu B.. Recent developments in the determination of precious metals. A review // Analyst. 1996. V. 121. P. 139-161.
165. Eddy B. T., Stuckenberg B. L., Pansi G. X-ray fluorescence and fire-assay collection: useful partners in the determination of the platinum-group elements // Advances in X-Ray Analysis. 1990. T. 34. C. 277-283.
166. Фролова М.М., Голентовская И.П., Смагунова А.Н., Морозова В.Д., Трофимов Б.А. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение серебра и золота в продуктах цветной металлургии. // Заводская лаборатория. 1990. Т. 56. № 8. С.33-35.
167. B. Bocca, A. Alimonti, F. Petrucci, N. Violante, G. Sancesario, G. Forte, O. Senofonte. Quantification of trace elements by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry in urine, serum, blood and cerebrospinal fluid of patients with Parkinson's disease, Spectrochim. Acta, Part B, 59 (2004) 559–566.
168. S. D'Ilio, N. Violante, M.D. Gregorio, O. Senofonte, F. Petrucci, Simultaneous quantification of 17 trace elements in blood by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry (DRC-ICP-MS) equipped with a high-efficiency sample introduction system, Anal. Chim. Acta, 579 (2006) 202–208.
169. D.R. Jones, J.M. Jarrett, D.S. Tevis, M. Franklin, N.J. Mullinix, K.L. Wallon, C.D. Quarles, K.L. Caldwell, R.L. Jones, Analysis of whole human blood for Pb, Cd, Hg, Se, and Mn by ICP-DRC-MS for biomonitoring and acute exposures, Talanta, 162 (2017) 114–122.
170. W.J. McShane, R.S. Pappas, V. Wilson-McElpran, D. Paschal, A rugged and transferable method for determining blood cadmium, mercury, and lead with inductively coupled plasma-mass spectrometry, Spectrochim. Acta, Part B, 63 (2008) 638–644.

171. P. Heitland, H.D. Koster, Biomonitoring of 37 trace elements in blood samples from inhabitants of northern Germany by ICP–MS, *J. Trace Elem. in Medicine and Biology*, 20 (2006) 253–262.
172. T.V. Skiba, A.R. Tsygankova, N.S. Borisova, K.N. Narozhnykh, T.V. Konovalova, O.I. Sebezko, O.S. Korotkevich, V.L. Petukhov, L.V. Osadchuk, Direct determination of copper, lead and cadmium in the whole bovine blood using thick film modified graphite electrodes, *J. Pharm. Sci. & Res.*, 9 (2017) 958–964.
173. A. Viitak, A.B. Volynsky, Simple procedure for the determination of Cd, Pb, As and Se in biological samples by electrothermal atomic absorption spectrometry using Colloidal Pd modifier, *Talanta*, 70 (2006) 890–895.
174. M. Wójciak-Kosior, W. Szwerc, M. Strzemski, Z. Wichłacz, J. Sawicki, R. Kocjan, M. Latański, I. Sowa, Optimization of high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct analysis of selected trace elements in whole blood samples, *Talanta*, 165 (2017) 351–356.
175. F.R. Moreira, M.G. Mello, R.C. Campos, Different platform and tube geometries and atomization temperatures in graphite furnace atomic absorption spectrometry: cadmium determination in whole blood as a case study, *Spectrochim. Acta Part B*, 62 (2007) 1273–1277.
176. Beamish F.E., Van Loon J.C., *Analysis of Noble Metals; Overview and Selected Methods*. New York: Academic Press, 1977. 326 p.
177. Reddi G.S., Rao C.R.M. Analytical techniques for the determination of precious metals in geological and related materials // *Analyst*. 1999. V. 124 P. 1531-1540.
178. Willis J. B. Atomic absorption spectrometric analysis by direct introduction of powders into the flame // *Analytical Chemistry*. 1975. T. 47. №. 11. C. 1752-1758.
179. Hoffman E.L. Instrumental neutron activation in geoanalysis // *Journal of Geochemical Exploration*. 1992. T. 44. №. 1. C. 297-319.
180. Parry S.J.. The role of neutron activation with radiochemistry in geoanalysis // *Journal of Geochemical Exploration*. 1992. V. 44. P. 321-349.
181. Artem'ev O.I.. Metal extraction in activation analysis // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1993. V. 173. P. 125-135.

182. Hoffman E. L. Instrumental neutron activation analysis as an analytical technique for gold exploration // *Journal of Geochemical Exploration*. 1989. T. 32. №. 1. C. 301-308.
183. Balcerzak M. Analytical Methods for the Determination of Platinum in Biological and Environmental Materials: A Review // *Analyst*. 1997. V. 122. P. 67R-74R.
184. Jakubowski N., Moens L., Vanhaecke F. Sector field mass spectrometers in ICP-MS // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 1998. T. 53. №. 13. C. 1739-1763.
185. Ballhaus C., Sylvester P. Noble metal enrichment processes in the Merensky Reef, Bushveld Complex // *Journal of Petrology*. 2000. T. 41. №. 4. C. 545-561.
186. Garbe-Schönberg C. D., McMurtry G. M. In-situ micro-analysis of platinum and rare earths in ferromanganese crusts by laser ablation-ICP-MS (LAICPMS) // *Fresenius' journal of analytical chemistry*. 1994. T. 350. №. 4-5. C. 264-271.
187. Daskalova N., Boevski I. Spectral interferences in the determination of trace elements in environmental materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 1999. T. 54. №. 7. C. 1099-1122.
188. Petrova P. Velichkov S., Velitchkova N., Havezov I., Daskalova N. Problems, possibilities and limitations of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in the determination of platinum, palladium and rhodium in samples with different matrix composition // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2010. T. 65. №. 2. C. 130-136.
189. Randolph N. G. Precious metals // *Pure and applied chemistry*. 1993. T. 65. №. 12. C. 2411-2416.
190. P.J. Parsons, F. Barbosa, Atomic spectrometry and trends in clinical laboratory medicine, *Spectrochim. Acta, Part B*, 62 (2007) 992–1003.
191. P. Wu, C. Li, J. Chen, C. Zheng, X. Hou, Determination of cadmium in biological samples: an update from 2006 to 2011, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 47 (2012) 327–370.
192. B. Bocca, A. Alimonti, F. Petrucci, N. Violante, G. Sancesario, G. Forte, O. Senofonte. Quantification of trace elements by sector field inductively coupled plasma

mass spectrometry in urine, serum, blood and cerebrospinal fluid of patients with Parkinson's disease, *Spectrochim. Acta, Part B*, 59 (2004) 559–566.

193. D'Ilio S., Violante N., Gregorio M.D., Senofonte O., Petrucci F. Simultaneous quantification of 17 trace elements in blood by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry (DRC-ICP-MS) equipped with a high-efficiency sample introduction system. // *Anal. Chim. Acta*. 2006. V. 579. P. 202–208.

194. Jones D.R., Jarrett J.M., Tevis D.S., Franklin M., Mullinix N.J., Wallon K.L., Quarles C.D., Caldwell K.L., Jones R.L. Analysis of whole human blood for Pb, Cd, Hg, Se, and Mn by ICP-DRC-MS for biomonitoring and acute exposures // *Talanta*. 2017. V. 162 P. 114–122.

195. McShane W.J., Pappas R.S., Wilson-McElpran V., Paschal D. A rugged and transferable method for determining blood cadmium, mercury, and lead with inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Spectrochim. Acta, Part B*. 2008. V. 63. P. 638–644.

196. Heitland P., Koster H.D., Biomonitoring of 37 trace elements in blood samples from inhabitants of northern Germany by ICP-MS // *J. Trace Elem. in Medicine and Biology*. 2006. V.20. P. 253–262.

197. Viitak A., Volynsky A.B., Simple procedure for the determination of Cd, Pb, As and Se in biological samples by electrothermal atomic absorption spectrometry using colloidal Pd modifier // *Talanta*. 2006. V. 70. P. 890–895.

198. Afridi H.I., Kazi T.G., Kazi N., Jamali M.K., Arain M.B., Jalbani N., Baig J.A., Sarfraz R.A. Evaluation of status of toxic metals in biological samples of diabetes mellitus patients // *Diabetes Res. Clinical Pract.* 2008. V.80. P. 280–288.

199. Arslan Z., Tyson J. F. Slurry sampling for determination of lead in marine plankton by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Microchem. J.* 2007. V.86. P. 227–234.

200. Binek B. Szintillations spektral analysator fur Aerosol teilchen // *Staub*. 1960. V. 20. P. 184-185.

201. Прокопчук С.И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. – Иркутск: Сиб ГЕОХИ, 1993. – 69 с.

202. Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа. – М:Наука, 1980. – 160 с.
203. Райхбаум Я.Д., Малых В.Д., Лужнова М.А. Сцинтилляционный метод спектрального анализа Та и Nb в рудах // Заводская Лаборатория. 1963. Т. 29, № 7. С. 124- 129.
204. Паничев Н.А., Туркин Ю.И. Спектральный анализ порошковых проб в пламени с использованием сцинтилляционного метода регистрации // Журнал прикладной спектроскопии. 1970. Т. 12, № 2. С. 213-216.
205. Паничев Н.А., Прудников Е.Д., Татти А.В., Туркин Ю.И. Применение сцинтилляционного способа регистрации для атомно-абсорбционного анализа аэрозолей // Журнал прикладной спектроскопии. 1975. Т. 12, № 3. С. 391-395.
206. Прокопчук С.И., Туговик Г.И. Установление крупности золота с помощью СЭС-анализа // Разведка и охрана недр. 1984. № 2. С. 24-27.
207. Агеенко Е.Б., Дроков В.Г., Казмиров А.Д., Морозов В.Н., Попялковская Л.К. Сцинтилляционные измерения содержания и гранулометрического состава тонкодисперсного золота в рудах // Журнал аналитической химии. 1995. Т. 50, №12. С. 1296-1303.
208. Аполицкий В. Н. Интегрально-сцинтилляционный спектральный элементно-фазовый метод исследования вещества // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. №. 7. С. 11-17.
209. Дроков В.Г., Морозов В.Н., Разин Л.В. Атомно-абсорбционный вариант оптического сцинтилляционного анализа геолого-поисковых проб на элементы платиновой группы.// Журнал аналитической химии. 1991. Т.46, №8. С.1601-1605.
210. Райхбаум Я.Д., Стахеев Ю.И. Сцинтилляционный спектральный метод минералогического анализа // Журнал аналитической химии. 1965. Т.20. №3. С. 299-304.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.т.н. Сапрыкину Анатолию Ильичу за постановку задачи, помощь при выполнении работы и обсуждении полученных результатов, аналитической лаборатории ИНХ СО РАН за помощь, поддержку и обсуждение работы.