

Особенности определения элементного состава кремнийсодержащих минеральных образцов

Малышева М.Б.^{1,3}, Бернадская Д.С.^{1,3}, Кольчурина Я.С.², Елизарова И.Р.¹

¹ *Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Апатиты*

² *Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты*

³ *Аспирантура ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, d.bernadskaya@ksc.ru, m.malysheva@ksc.ru*

Аннотация. Определены условия пробоподготовки минеральных образцов и предложен способ снижения влияния кремния (поликремниевых кислот) на результаты ИСП-МС анализа проб донных отложений введением добавок-комплексобразователей. Установлено, что использование добавок крахмала и глицина предотвращает взаимодействие ионов металлов пробы с кремниевой кислотой, в том числе и при образовании поликремниевой кислоты.

Ключевые слова: ИСП-МС, поликремниевые кислоты, ГСО 7176-95 БИЛ-2, крахмал, глицин, донные отложения.

Peculiarities of determining the elemental composition of silicon-bearing mineral samples

Malysheva M.B.^{1,3}, Bernadskaya D.S.^{1,3}, Kolchurina Y.S.², Elizarova I.R.¹

¹ *Institute of North Ecology Problems KSC RAS, Apatity, Russia*

² *Murmansk State Technical University, Apatity, Russia*

³ *Postgraduate education, FRC KSC RAS, Apatity, Russia, d.bernadskaya@ksc.ru, m.malysheva@ksc.ru*

Abstract. Conditions for preparation of mineral samples were determined. Proposed is a method to reduce the effect of silicon (polysilicic acids) on results of ICP-MS analysis of bottom sediment samples by introducing additives, i.e. complexing agents. It is defined that using starch and glycine additives prevents the interaction of sample metal ions with silicic acid, in particular, during the formation of polysilicic acid.

Keywords: ICP-MS, polysilicic acids, BIL-2 GSO 7176-95, starch, glycine, sediments.

Введение

В экологическом мониторинге различных природных сред и объектов отслеживают содержание микроэлементов, которые для конкретных географических мест являются индикаторными и свидетельствуют о степени антропогенного влияния при технологическом освоении территории. Часто химико-аналитическое определение концентрации некоторых микроэлементов невозможно традиционными атомно-эмиссионными (АЭС) или атомно-адсорбционными методами, даже если применять в качестве атомизатора индуктивно-связанную плазму (ИСП). Причина кроется в пределах обнаружения спектральных методов анализа или в наличии характерных спектральных помех. В связи с этим приходится прибегать к исследованию образцов методом масс-спектрометрии с ИСП (ИСП-МС).

При анализе проб методом ИСП-МС было отмечено мешающее влияние кремния (Малышева и др., 2021), а именно влияние полимерных форм кремниевой кислоты, которые образуются в процессе «старения» (хранение более 48 часов) растворов проб после микроволнового разложения в автоклавах. Данное явление наблюдалось при использовании метода ИСП-МС. При использовании метода ИСП-АЭС такой помехи нет.

Известен способ обхода проблемы влияния поликонденсации кремниевой кислоты – открытое кислотное разложение с отгонкой кремния в виде тетрафторида кремния SiF₄. Но не всегда можно воспользоваться этим методом перевода твердой пробы в раствор, так как иногда в образце необходимо определить содержание самого кремния или летучих компонентов.

Достаточно высокие концентрации кремния могут быть в образцах экологического контроля таких, как донные отложения (ДО), диатомовые водоросли и некоторые виды растений, например, осока (Syringaceae). В литературе нет данных про его влияние на пробоподготовку и анализ.

Определение условий пробоподготовки минеральных образцов и минимизирование влияния кремния (поликремниевых кислот) является актуальной проблемой в химико-экологическом анализе. Поэтому были поставлены задачи:

1. Исследовать влияние кремния на результаты анализа образцов растений и ДО после микроволнового кислотного разложения.
2. Предложить способ устранения влияния кремния при анализе минеральных проб, введением добавок-комплексобразователей.
3. Разработать метод разложения пробы минерального образца совместно с добавкой-комплексобразователем.
4. Получить численные данные, подтверждающие эффективность добавки.

Литературный обзор

Наличие кремния в составе минеральных образцов имеет важное значение при анализе. Большое его содержание в растворе пробы может приводить к спектральной помехе и, как следствие, искажению результатов анализа. В своих работах Жученко Н.А. (Жученко и др., 2008) рассматривала состав ДО БИЛ-1 (ГСО 7126-94) и проблему стабилизации растворов, связанную с процессами старения и образования твердых фаз. Кубракова И.В. совместно с Торопченковой Е.С. (Кубракова, 2013) рассмотрели различные методы пробоподготовки кремнийсодержащих геологических и экологических образцов, делая упор на микроволновую подготовку. В этом случае не происходит потеря кремния и летучих компонентов, например Hg, As. При микроволновом разложении образуются орто- и метакремниевые кислоты (Шабанова, 2012), которые могут полимеризоваться. В работе (Матыченков и др., 2016) обобщены механизмы взаимодействия монокремниевой кислоты с соединениями алюминия, фосфора и тяжелых металлов и определен цикл подвижных форм кремния в системе почва – микроорганизмы – растения. Этот процесс изучали еще Менделеев Д.И. и Бутлеров А.М., однако до сих пор точный механизм образования поликремниевых кислот до конца не ясен. Взаимодействие кремниевых кислот с микрокомпонентами пробы приводит к снижению интенсивности спектральных линий, создавая помехи при анализе.

Материалы и методы

Исследование проводилось на базе Института проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН в Центре коллективного пользования, использовались следующие реактивы:

- Азотная, фторводородная кислоты перегнанные (система перегонки кислот СПК-2, ООО «Аналит», Россия).
- Деионированная вода I класса чистоты по ГОСТ Р 52501-2005 (система получения ультрачистой воды «ULTRA CLEAR TP UV UF TM», EVOQUA, Германия).
- Пероксид водорода, медицинский или квалификации ос.ч.
- Многоэлементный стандартный раствор для ИСП-спектроскопии ICP-MS-68A Раствор А.
- Многоэлементный стандартный раствор для ИСП-спектроскопии ICP-MS-68A Раствор В.
- ГСО состава водного раствора ионов 7835-2000 железа, ГСО 7681-99 магния, ГСО 7682-99 кальция, ГСО 7927-2001 алюминия, ГСО 8934-2008 кремния.
- ГСО 7176-95 донных отложений озера Байкал (БИЛ-2), ГСО 8921-2007 (ЭК-1), ГСО 8923-2007 (ЛБ-1), ГСО 8922-2007 (Тр-1).
- Крахмал ч.д.а. ГОСТ 10163-76, глицин GE17-1323-01, Merck.
- Аргон высокой чистоты по ГОСТ 10157-2016.

В работе были использованы: методика выполнения измерений содержания металлов в твердых объектах методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98), методика определения содержания редкоземельных элементов (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu (Гребнева и др., 1996)), натрия, алюминия, калия, кальция, титана, железа, тория

и урана в апатитовом минеральном сырье и фосфогипсе методом ИСП-МС (ФР.1.31.2016.25424). Разложение проб проводилось в системе микроволнового разложения проб «MASTER-40» и «MASTER-16», SINEO, Китай. Измерения проводились на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой («ELAN 9000», PerkinElmer, США).

Результаты и обсуждение

Разработана методика пробоподготовки образцов ДО отстойников горно-обогатительных комбинатов (ЛГОК, КГОК, СЗФК), ДО озера Байкал БИЛ-2 (ГСО 7176-95) и растений с использованием микроволнового разложения для анализа методом ИСП-МС. ГСО использовали, в том числе, и для контроля метрологических параметров анализа.

ДО и растения сушили при температуре 105 °С до постоянной массы, измельчали до 70 мкм. Навески проб массой 0.050–0.085 г помещали во фторопластовый автоклав микроволновой системы разложения и добавляли реакционный раствор кислот: HNO₃ – 8 мл, HF – 4 мл и H₂O₂ – 1 мл (непосредственно перед укупоркой). Автоклавы не укупоривали и оставляли при комнатной температуре на 16–20 часов. За это время проходило частичное разложение пробы с удалением из реакционного пространства части газообразных продуктов. Далее автоклавы герметизировали в соответствии с описанием в инструкции по эксплуатации микроволновой системы разложения. Процесс растворения навески в смеси кислот шел в три этапа при мощности 1300 Вт. Первый этап в смеси реагентов, указанной выше. Далее происходило автоматическое охлаждение автоклавов до температуры 40 °С, автоклавы доставали из системы разложения, размещали их в вытяжном шкафу и открывали, чтобы сделать добавку концентрированных кислот: 6 мл HNO₃ и 1 мл HF. Повторяли разложение в том же режиме. На третьем этапе к раствору добавляли 5 мл HNO₃ (2 % раствор). Затем растворы из автоклавов количественно переносили в градуированные одноразовые пробирки объемом 50 мл и добавляли 5–7 капель ос.ч. H₂O₂ для комплексообразования и подавления гидролиза полиатомных металлов. В заключение раствор пробы доводили до фиксированного объема 50 мл добавлением 2 % перегнанной HNO₃ и передавали на анализ методом ИСП-МС.

Рабочие растворы, которые непосредственно вводились в систему ввода образца масс-спектрометра, получали разбавлением растворенной пробы 2 % перегнанной HNO₃ в таком соотношении, чтобы концентрация пробы в растворе не превышала значение 0.1 г/л.

В продолжение исследования (Мальшева и др., 2021) проведены эксперименты с растительными образцами. Актуальность экспериментов обусловлена наличием высоких концентраций кремния в некоторых видах растений. Моделирование такой ситуации и контроль за результатами анализа проводили, добавляя растворы ионов кремния к растворам ГСО элодеи канадской, листа березы и травосмеси (ЭК-1, ЛБ-1, Тр-1). Обнаружено, что как в растворах без добавки кремния, так и с добавкой до и после выдерживания раствора пробы в течение 48 часов изменения результатов анализа носили случайный статистический характер. Отклонение результатов друг от друга соответствовало прецизионному анализу в условиях воспроизводимости с промежутком повторения измерений через 48–72 часов (табл. 1).

В таблице представлены результаты для ГСО элодеи канадской, такой же характер имели полученные данные для листа березы и травосмеси.

Таким образом, обнаружено, что в кислотных растворах растительных образцов. Такая погрешность была показана на примере ИСП-МС анализа кислотных растворов ДО (Мальшева и др., 2021).

Для выяснения причин устранения помехи проведены эксперименты с микроволновым разложением и ИСП-МС анализом проб БИЛ-2 с добавкой глицина, крахмала и смеси глицина и крахмала. Такие добавки имитировали влияние белковой и углеводной матрицы растения на минеральный состав анализируемой пробы. Результаты представлены в таблице 2.

Расчет относительных расхождений результатов анализа производился по формуле:

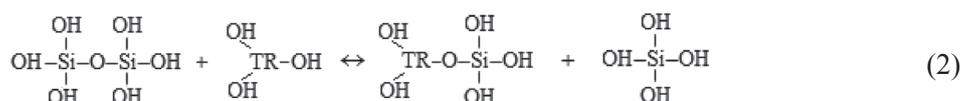
$$\Delta_{Si} = \frac{C_X - C_{X+Si}}{C_X} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где: C_X – концентрация элемента X, найденная в растворе без добавки; C_{X+Si} – концентрация элемента X, найденная в растворе с добавкой.

Таблица 1. Результаты анализа ГСО 8921-2007 элодеи канадской.
 Table 1. Results of GSO 8921-2007 Elodea Canadian analysis.

Элемент	Массовая доля, мг/кг			
	Без добавки Si	С добавкой Si (25 мг/л). свежий	С добавкой Si (25 мг/л). «состаренный»	Аттестовано
Ni	3.790	3.789	3.827	3.7 ± 0.4
Sr	169.2	171.8	169.3	174 ± 9
Zn	21.04	21.37	19.89	20.6 ± 1.4
Pb	1.157	1.181	1.138	(1.1 ± 0.1)
Cd	0.103	0.102	0.103	(0.10 ± 0.02)
Co	1.442	1.421	1.422	0.22 ± 0.02
B	33.32	33.77	32.25	(33 ± 10)
La	2.016	2.032	2.112	2.05 ± 0.14
Ce	3.324	3.429	3.531	3.4 ± 0.3
Pr	0.426	0.415	0.414	(0.42)
Nd	1.560	1.561	1.598	1.59 ± 0.17
Sm	0.305	0.307	0.305	0.31 ± 0.03
Gd	0.339	0.322	0.335	(0.35 ± 0.08)
Y	1.284	1.266	1.365	(1.3)
Ba	78.52	77.59	78.98	78 ± 7
Sb	0.0845	0.0866	0.0881	(0.08 ± 0.02)
As	0.749	0.744	0.778	0.76 ± 0.02
Sn	0.131	0.126	0.129	(0.12)
V	3.998	4.075	4.101	3.8 ± 0.4
Ti	79.19	78.36	76.19	77 ± 14
Cs	0.108	0.107	0.108	108 ± 8
U	1.512	1.494	1.453	1.4 ± 0.1
W	0.477	0.462	0.441	нет данных
Mo	1.162	1.063	1.102	(1.2)
Tl	0.0216	0.0199	0.0216	(0.02)
Массовая доля, %				
Fe	0.257	0.260	0.264	0.26 ± 0.10
Al	0.103	0.104	0.103	0.099 ± 0.012
P	0.252	0.231	0.243	0.24 ± 0.03
Mg	0.311	0.324	0.322	0.32 ± 0.02
Ca	2.747	2.856	2.771	2.80 ± 0.17
K	3.349	3.374	3.337	3.22 ± 0.16
Mn	0.0506	0.0495	0.0495	0.052 ± 0.003

Как показывают результаты анализа, добавка глицина и/или крахмала решает проблему влияния спектральной помехи и занижения результата анализа пробы, предотвращая негативное влияние процесса поликонденсации монокремниевой кислоты и возможного включения в неё аналита, например по реакции:



Этому препятствует образование комплексных соединений аналитов с продуктами взаимодействия кислот разложения с органическими компонентами. Для крахмала это глюконовая и глюкариновая кислоты.

Таблица 2. Отклонение (%) значений концентрации элементов от аттестованных значений в «состаренных» растворах ГСО 7176-95 (БИЛ-2) с добавкой Si, глицина (gl) и крахмала (st).

Table 2: Deviation (%) of element concentrations from certified values in «aged» solutions of BIL-2 GSO 7176-95 with the addition of Si, glycine (gl) and starch (st).

Элемент	BIL-2 gl	BIL-2 st	BIL-2 gl st	Элемент	BIL-2 gl	BIL-2 st	BIL-2 gl st
Ni	0.0395	1.765	4.867	Mn	2.668	4.075	0.438
Cr	3.643	2.490	6.211	Co	8.968	6.967	9.171
Sr	4.230	3.422	3.344	Al	0.686	1.421	9.265
Pb	2.383	2.954	0.976	Li	7.107	7.528	7.960
Ce	2.799	1.758	7.019	V	1.290	0.771	4.187
Pr	4.145	1.289	7.324	Ti	3.925	2.625	1.082
Sm	5.493	1.731	2.739	Cs	5.176	2.592	8.116
Gd	0.927	4.196	1.915	Rb	3.738	0.245	3.061
Ba	5.687	2.879	1.308	U	3.899	1.761	5.130

Константа диссоциации глюконовой кислоты составляет $1.38 \cdot 10^{-4}$ (Лурье, 1971).

Константы диссоциации метакремниевой кислоты $K_{a1} = 2.2 \cdot 10^{-10}$, $K_{a2} = 1.6 \cdot 10^{-12}$. Для ортокремниевой кислоты $K_{a1} = 2.0 \cdot 10^{-10}$, $K_{a2} = 2.0 \cdot 10^{-12}$, $K_{a3} = 1.0 \cdot 10^{-12}$, $K_{a4} = 1.0 \cdot 10^{-12}$ (Рабинович, Хавин, 1978).

При наличии крахмала и его гидролизе до глюкозы, а затем образовании глюконовой или глюкариновой кислоты, образование соединений аналитов (ионов металлов пробы) будет с этими кислотами более предпочтительным, чем с кремниевой кислотой.

Заключение

Таким образом, использование добавки крахмала и глицина к навеске минеральной пробы и кислотам разложения (например, HNO_3 и HF) предотвращает взаимодействие ионов металлов пробы с кремниевой кислотой, в том числе и при образовании поликремниевой кислоты. Данная операция приводит к снижению влияния кремния (поликремниевых кислот) на результаты ИСП-МС анализа проб донных отложений.

Литература

1. Гребнева О.Н., Баюнов П.А., Курбакова И.В., Кузьмин Н.М. Атомно-эмиссионное (с индуктивно связанной плазмой) определение 13 редкоземельных элементов и иттрия в геологических образцах после микроволнового разложения // Журнал аналитической химии. 1996. Т. 51. № 9. С. 1009–1013.
2. Жученко Н.А., Чебыкин Е.П., Степанова О.Г., Чебыкин А.П., Гольдберг Е.Л. Микроволновое разложение донных осадков оз. Байкал для ИСП-МС определения их элементного состава // Журнал аналитической химии. 2008. Т. 63. № 10. С. 1037–1044.
3. Кубракова И.В., Торопченкова Е.С. Микроволновая подготовка проб в геохимических и экологических исследованиях // Журнал аналитической химии. 2013. Т. 68. № 6. С. 524–534.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Издание 4-е. Москва. Изд-во: Химия. 1971. 249 с.
5. Мальшева М.Б., Бернадская Д.С., Рощин Е.В., Елизарова И.Р. Влияние кремния на определение элементного состава минеральных образцов // Материалы XV Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов: «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий». Апатиты. Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Вып. 2. 2021. Т. 11. № 5. С. 164–168.
6. Матыченко И.В., Хомяков Д.М., Пахненко Е.П., Бочарникова Е.А., Матыченков В.В. Подвижные кремниевые соединения в системе почва – растения и методы их определения // Вестник московского университета. Серия 17. Почвоведение. 2016. №3. С. 37–46.
7. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Ленинградское отделение. Изд-во: Химия. 1978. 234 с.
8. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кренезем. М. Изд-во: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2012. 328 с.