

УДК 546.91.543.42

А.І. Самчук, О.М. Пономаренко, О.Г. Антоненко

АНАЛІТИЧНІ СХЕМИ МІКРОХВИЛЬОВОГО РОЗКЛАДУ ГІРСЬКИХ ПОРІД І МІНЕРАЛІВ ТА ВИЗНАЧЕННЯ В НИХ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ МЕТОДОМ МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ З ІНДУКЦІЙНО ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ

Представлено аналітичні схеми розкладання гірських порід та мінералів з використанням мікрохвильової системи ETNOS-1, що дозволяють значно зменшити тривалість та працемісткість пробопідготовки. Наведено результати визначення мікроелементів з використанням мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою (ICP-MS) без попереднього концентрування.

ВСТУП. На сьогоднішній день мас-спектрометрія з індукційно зв'язаною плазмою (ICP-MS) є новим методом в аналітичній хімії і займає провідне положення в ряду найефективніших методів аналітичної хімії. З перших днів існування ICP-MS недоліком цього методу була велика кількість спектроскопічних і несpectроскопічних інтерференцій, які лімітували його аналітичні переваги. Однак з 1988 року з появою приладів ICP-MS другого покоління з високою роздільною здатністю та з подвійною фокусуванням, що комбінують магнетичні та електростатичні аналізатори, виникла можливість подолання обмежень цього методу.

Широта областей використання ICP-MS пояснюється її винятковими аналітичними характеристиками: надзвичайно висока чутливість визначення (до 0.0001 ppb), висока відтворюваність (S_r – 0.001—0.03), велика кількість елементів, які можна одночасно визначати (до 70), висока експресивність — повний багатоелементний аналіз може бути виконаний всього за 60 с при використанні розчину проби тільки 0.5 мл. За оцінками автора роботи [1] плазменна спектроскопія вже пройшла революційну стадію розвитку, увійшла в еволюційний період і в найближчі роки не очікується виникнення нового методу, який би за своїми аналітичними характеристиками переважав цей метод.

Підготовка проби до аналізу є важливою та невід'ємною частиною і одночасно найбільш тривалою за трудомісткістю та економічно затратною стадією аналітичних методів. Формування аналітичного сигналу, його достовірність найбільшою мірою пов'язано зі стадією пробопідготовки [1—3].

У літературі описано багато різних науково обґрунтованих методів розкладу мінералів та гір-

ських порід. Більшість із них заснована на розкладі в кислотах або на сплавленні [3].

Нині помітно зростає інтерес аналітиків до розробки нових ефективних способів пробопідготовки геологічних об'єктів із використанням мікрохвильових (МХ) систем. Такий інтерес до МХ-випромінювання для пробопідготовки обумовлений прискоренням фізико-хімічних процесів під час розкладу проб у кислотах та досягненням повноти розкладу [4, 5].

Особливо перспективним є гармонійне поєднання розкладу гірських порід у мікрохвильових печах і визначення мікроелементів методом ICP-MS. Використання мікрохвильового випромінювання дозволяє досягти істотного зменшення часу переводи проби гірської породи або мінералу в розчин. Скорочення часу розчинення гірських порід у мікрохвильових печах обумовлене створенням в автоклаві високої температури і тиску (тиск до 8 МПа і температура до 250 °С) та впливом МХ-випромінювання на розчин і твердий зразок [1—3].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Метою цього дослідження було створення аналітичних схем аналізу гірських порід, що побудоване за блочно-модульним типом. Ці схеми включають пробопідготовку як із мікрохвильовим розкладом, так і з класичним розкладом, одержання аналітичних форм та подальше ICP-MS-визначення рідкісних і благородних елементів.

Об'єкти та методи дослідження. У роботі використовували: лужні плавні Na_2O_2 , LiBO_2 (ч.д.а.), концентровані HF , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 (ос.ч.), які додатково очищали за допомогою системи Sub-boiling. Воду із опором 18.2 мОм/см одержували за допомогою системи DIRECT-03 фірми MILLI-

PORE. Для побудови градувальних графіків застосовували стандартні розчини елементів Fluka (фірми SIGMA-OLORICH, Швейцарія), а також стандартні зразки Одеського фізико-технічного інституту ім. А.В. Богатського.

Розчинення проб проводили в мікрохвильовій печі ETNOS фірми MILESTONE (Італія). Робоча частота мікрохвильового випромінювання — 2450 мН, максимальна потужність — 1600 Вт. Значення температури, часу розкладу природних об'єктів та контроль за параметрами при проходженні реакції в автоклавах задається та здійснюється сенсором із керамічним і тефлоновим покриттям та управляється терміналом із кольоровим монітором (VGA 640-480).

Перебіг реакції в автоклавах здійснюється автоматично відповідно до заданої програми і відображається графічно на екрані комп'ютера.

Вміст рідкісних та благородних елементів визначали мас-спектрометром з індукційно зв'язаною плазмою (ICP-MS) аналізатора Element-2 (Німеччина). В якості внутрішнього стандарту використовували індій (^{115}In), в якості зовнішнього — стандарти СГД-1А, СГД-2, СЗХ-3 (Інститут геохімії ім. А.П. Виноградова СВ РАН) (табл. 1) [6].

Аналитичні схеми, результати та їх обговорення. Найчастіше при аналізі твердих проб гірських порід спостерігаються сильні перешкоди. В сучасній ICP-MS проби вводять у плазму, як правило, у вигляді розчинів. Тому зараз актуальною за-

Т а б л и ц я 1

Аналитичні схеми розкладу гірських порід та мінералів для ICP-MS -аналізу

Об'єкт аналізу	Реагент	Умови розкладу
Альбітизований граніт (Cr-1A)	$4\text{HNO}_3 + 3\text{HCl} + 2\text{HF}$ $\text{LiBO}_2 : n = 5:1$	МХП* — 220 °С; 25 хв Сплавлення при 900 °С; 30 хв
Амфібол, олівін, сфен, епідот	„	„
	Стійкі силікатні мінерали	
Гранат	$4\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 + 2\text{HF}$	МХП — 240 °С; 30 хв
Топаз, берил	$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{LiF}$ KHF_2	Сплавлення при 800 °С Сплавлення при 600 °С
Циркон	$\text{KHF}_2 : n = 10:1; \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{LiF}$ $\text{LiBO}_2 : n = 5:1$	Сплавлення при 1000 °С; 45 хв
Турмалін	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$	МХП — 240 °С; 25 хв
Сланці, руди і шлами флотації та гравітації	$\text{Na}_2\text{O}_2 : n = 5:1$ $3\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 + 2\text{HF}$	Сплавлення при 600 °С; 30 хв МХП — 230 °С; 30 хв
	Карбонатні породи, мінерали	
Доломіт, сидерит, паризит	$6\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 + 2\text{HF}$	МХП — 220 °С; 20 хв
Платинові концентрати, "хвости" флотації та гравітації	$6\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 + 2\text{HF}$ Na_2O_2	МХП — 240 °С; 30 хв Сплавлення при 600 °С; 30 хв
Сульфідні руди	$6\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 + 2\text{HF}$	МХП — 220 °С; 20 хв
Пірит, халькопірит, галеніт, сфалерит	$\text{HCl} + \text{HNO}_3$	МХП — 220 °С; 20 хв
	Оксиди, фосфати	
Колумбіт	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$	МХП — 240 °С; 25 хв
Ільменіт	$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{NaF}$	Сплавлення при 900 °С; 5 хв
Магнетит, хромові руди, хромшпінель	$3\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_3\text{PO}_4$	МХП — 240 °С; 30 хв
Рутил, корунд, колумбіт	$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaF}, \text{LiBO}_2$	Сплавлення при 800 °С
Шееліт, вольфраміт, каситерит	HCl $\text{LiBO}_2 : n = 6:1$	МХП — 210 °С; 20 хв Сплавлення при 1000 °С; 30 хв
Апатит	$4\text{HNO}_3 + 2\text{HCl} + 2\text{HF}$	МХП — 200 °С; 15 хв
Монацит	$4\text{HNO}_3 + 2\text{HCl} + 2\text{HF}; \text{H}_2\text{SO}_4$	МХП — 210 °С С; 20 хв

* МХП — мікрохвильова піч ETNOS.

лишається проблема розкладу мінеральної речовини з метою одержання розчинів необхідних для аналізу.

З літературних даних витікає, що при розкладі геологічних матеріалів не завжди враховуються особливості ICP-MS аналізу. Раціональний хід аналізу повинен передбачати відповідність розчинників і реагентів умовам як для розкладу, так і для подальшого вимірювання аналітичного сигналу. У зв'язку з цим виникає потреба в розгляді особливостей і можливостей використання різних способів розкладу гірських порід і мінералів і переведення їх у розчин для подальшого аналізу. При розкладі гірських порід елементи, що визначаються, необхідно перевести в такі сполуки, які досить легко транспортуються в плазму. Окрім того, при застосуванні ICP-MS концентрація речовини в розчині не повинна перевищувати 10 мг/мл. Це обумовлено тим, що склад і концентрація розчину значно впливають на процеси переносу і розподілу атомів у плазмі. Від складу розчину залежить величина аналітичного сигналу на всіх стадіях його формування. Кількість і склад розчиненої речовини впливає на процес синтезу і випаровування часточок аерозолі. Підвищення концентрації, поверхневого натягу, в'язкості розчину приводить до збільшення розміру часточок в аерозолі, зниження ефективності небулайзера і, як наслідок, до виникнення ефекту матричної інтерференції [7].

Раціональні схеми розкладу для подальшого ICP-MS-аналізу повинні забезпечити такі умови: повне вилучення елементів, що визначаються із дослідженої проби; універсальність або застосування до проб різного складу; можливість визначення багатьох компонентів; низький сигнал холостої проби, що особливо важливо при визначенні нанограммового вмісту елементів; мінеральні перешкоди, відокремлення деяких заважаючих компонентів (фтор-йонів); високу чутливість і відтворюваність визначення; використання стандартних зразків гірських порід, мінералів.

Для розкладу геологічного матеріалу найчастіше застосовують фтористо-водневу, соляну, азотну і сірчану кислоти. Процес розкладу ґрунтується на руйнуванні структури мінералів у результаті хімічної взаємодії їх компонентів із введеними реагентами і сольватації, його швидкість залежить від складу речовини, що аналізується, наважки і розміру часточок, а також від температури і концентрації кислоти. Переваги застосування

кислотного розкладу в порівнянні зі сплавленням при ICP-MS та атомно-адсорбційному аналізі геологічних матеріалів полягає в тому, що в розчин не вводяться йони лужних металів.

У зв'язку з пошуком раціональних методик розкладу гірських порід і мінералів проведена порівняльна характеристика аналітичних схем розкладу. При цьому застосовували схеми розкладу геологічних матеріалів як за допомогою суміші кислот, так і комбіновані зі сплавленням. Поряд з цим здійснювали також розклад в МХ-полі при підвищеному тиску і температурі, для чого використовували колекцію стандартних зразків гірських порід, мінералів, руд і ґрунтів з різним складом і властивостями, в яких вміст елементів був атестований.

Як критерії оцінки схем розкладу і розчинення проб геологічних матеріалів використовували коефіцієнт вилучення елементу із твердої проби в розчин. Коефіцієнт визначали зі співвідношення вмісту елементу в розчині до його атестованого вмісту в пробі [7, 8].

Таким чином, повноту переведення елементу в розчин і ефективність аналітичних схем розкладу характеризує збільшення коефіцієнту і наближення його значення до одиниці.

Поведінку мінералів, гірських порід і ґрунтів при розкладі вивчали за наступними аналітичними схемами розкладу.

1. *Розклад хлористо-водневою і азотною кислотами в мікрохвильовій печі.* Наважку 0.2—0.1 г тонко подрібненого матеріалу закладали в тефлоновий автоклав, добавляли 9 мл хлористо-водневої кислоти (густина 1.19 г/см³), залишали при кімнатній температурі на 20 хв, доливали 3 мл азотної кислоти (густиною 1.4 г/см³) і поміщали автоклав у ротор МХ-печі, яку нагрівали за програмою при 220 °С протягом 25 хв. Після охолодження автоклав розкривали, обмивали кришку водою. Розчин випаровували на водяній бані до сухих солей. Залишок розчиняли в 10 мл хлористо-водневої кислоти (1.19 г/см³) і повторювали випаровування до вологих солей, які розчиняли в 10 %-й хлористо-водневій кислоті при нагріванні. Розчин переносили в мірну колбу місткістю 50 мл і доливали до мітки тією ж кислотою.

2. *Розклад фтористо-водневою і сірчаною кислотами в мікрохвильовій печі.* Наважку 0.1 г тонко подрібненого досліджуваного матеріалу поміщали в автоклав із фторопласту. Приливали 10 мл фтористо-водневої і 2 мл сірчаної кислоти (1:1). Ротор

переносили в МХ-піч і проводили розклад досліджуваного матеріалу за програмою при 240 °С протягом 30 хв. Потім повторювали обробку кислотами, якщо розклад проби був неповний. Після охолодження автоклаву обмивали стінки струменем води. Для видалення фтору розчин випаровували на піщаній бані до появи густих білих парів сірчаної кислоти. Залишок сухих солей розчиняли при нагріванні в 10 мл хлористо-водневої кислоти (1:1). Розчин випаровували до вологих солей, які розчиняли в 20 мл 10 %-ї хлористо-водневої кислоти. Розчин переводили в мірну колбу об'ємом 100 мл і доводили до мітки 10 %-м розчином тієї ж кислоти.

3. *Розклад фтористо-водневою, хлористо-водневою і азотною кислотами в МХ-печі.* Наважку 0.2—0.1 г досліджуваного матеріалу поміщали в автоклав із фторопласту, змочували 10 мл фтористо-водневої кислоти. Коли закінчувалося виділення газу, брали 15 мл свіжоприготовленої суміші (3:1) хлористо-водневої і азотної кислот і продовжували розклад в МХ-печі за програмою при 230 °С на протязі 35 хв. Одержаний розчин випарювали до сухих солей, обмивали край чашки водою, повторювали випарювання на піщаній бані до видалення парів кислот. Залишок солей розчиняли в 5 мл хлористо-водневої кислоти при нагріванні. Розчин випарювали до вологих солей, які розчиняли 10 %-ю хлористо-водневою кислотою. Розчин переводили в мірну колбу об'ємом 25 мл і доводили об'єм до мітки 10 %-ю соляною кислотою.

4. *Розклад геологічного матеріалу в суміші фосфорної та сірчаної кислот в МХ-печі.* В тефлоновий автоклав поміщали 0.1 г тонко подрібненої породи і доливали 3 мл H_2SO_4 і 4 мл H_3PO_4 . Ротор вставляли в МХ-піч, яку нагрівали за програмою при 240 °С на протязі 30 хв. Після охолодження автоклаву розчин випарювали, розбавляли 1 %-м розчином HNO_3 і переводили в мірну колбу місткістю 50 мл.

5. *Розклад геологічного матеріалу в суміші хлористо-водневої, азотної, фтористо-водневої і сірчаної кислот у МХ-печі.* Наважку проби 0.1—0.2 г поміщали в автоклав із фторопласту, приливали 10 мл хлористо-водневої і 2 мл азотної кислот та 2 мл фтористо-водневої і 1 мл сірчаної кислоти. Тефлонова посудина повинна бути при цьому заповнена менш, ніж на половину свого об'єму. Посудину щільно закривали кришкою і поміщали ротор у МХ-піч, яку нагрівали за програмою при

230 °С протягом 30 хв. Після охолодження автоклав розкривали, обмивали кришку посудини водою і випарювали розчин досуха. Сухий залишок розчиняли в 10 мл хлористо-водневої кислоти (1:1) і переводили розчин у мірну колбу місткістю 50 мл та доливали до мітки водою.

6. *Комбінований метод розкладу на основі розчинення проб в кислотах і подальшого сплавлення нерозчинного залишку з метаборатом літію.* Наважку 0.1—0.2 г досліджуваного матеріалу поміщали в автоклав і розкладали в 10 мл фтористо-водневої і 2 мл азотної кислот (1:1). Розчин випарювали до парів сірчаного ангідриду. Після охолодження стінки чашки обмивали водою і повторювали випарювання досуха; сухий залишок розчиняли при нагріванні в 20 мл хлористо-водневої кислоти (1:1). Нерозчинний осад відфільтровували через щільний фільтр, промивали 5 %-м розчином соляної кислоти, а потім водою. Фільтр з осадом поміщали в платиновий тигель, висушували, озоляли. Залишок сплавили з 1 г метаборату літію при 1000 °С у платиновому тиглі протягом 15 хв. Плав розчиняли в 10 %-му розчині хлористо-водневої кислоти і приєднували одержаний розчин до основного, який переводили в мірну колбу місткістю 50 мл і доливали до мітки дистильованою водою. Ця аналітична схема використовується для переводу в розчин стійких оксидів, корунду, хроміту, хромшпинелю та залізних і марганцевих руд.

7. *Розклад геологічного матеріалу сплавленням із метаборатом літію та розчиненням у 5 %-ї азотній кислоті.* Наважку 0.1 г досліджуваного матеріалу поміщали в платиновий тигель, добавляли 0.5 г безводного метаборату літію і перемішували. Суміш сплавили впродовж 30 хв, а стійкі силікати — 45 хв у муфельній печі при 1000 °С. Під час сплавлення плав необхідно обережно перемішувати, а після цього охолоджувати до кімнатної температури. Плав розчиняли в 5 %-му розчині азотної кислоти. Плавень поступово на протязі 1 год розчиняли, утворюючи прозорий стійкий розчин. Метаборат літію є активним плавнем, що розкладає всі основні породоутворювальні силікатні породи та більшу частину акцесорних мінералів. Ця аналітична схема не придатна для розкладу стійких силікатів та циркону, топазу, турмаліну.

8. *Розклад гірської породи, мінералу сплавленням із пероксидом натрію та наступним розчиненням сплаву в азотній кислоті.* Наважку 0.1—0.5 г тонко подрібненого та розтертого досліджувано-

го матеріалу поміщали в цирконієвий або в керамічний тигель, добавляли 0.5—2 г пероксиду натрію і старанно перемішували. Пробу сплавляли із пероксидом натрію в співвідношенні наважка до плавню 1:5, за температури 750—800 °С на протязі 30 хв. Після охолодження тигель із сплавом переносили в стакан із водою, добавляли азотну кислоту (1:3) приблизно 15—20 мл, ставили на магнітну мішалку і розчиняли плав до повного розчинення. Переводили розчин у мірну колбу на 50 мл. Для вимірювання аналітичного сигналу на приладі ICP-MS Element-2 брали аліквоту 2—5 мл, доводили до 10 мл 3 %-ю азотною кислотою. Запропонована аналітична схема окиснювального сплавлення із Na₂O₂ найбільш придатна для кількісного переходу благородних металів у розчин ($K > 0.9$). Встановлено, що проби з високим вмістом кремнезему необхідно попередньо обробляти фтористо-водневою кислотою, а сульфідні матеріали підлягають обпаленню при 700 °С [7—9].

Вивчення поведінки гірських порід і мінералів при розкладі показує, що в деяких випадках у розчинах, одержаних після обробки досліджуваних проб за описаними схемами, спостерігаються осади. Склад одержаних осадів, після їх відокремлення і висушування, вивчали емісійним спектральним і ААС-методами. Як і можна було чекати, найбільша кількість осадів спостерігається під час використання аналітичних схем 1 і 2. Було виявлено, що при розкладі силікатних гірських порід і мінералів у сумішах хлористо-водневої і азотної кислот не досягається повного вилучення в розчин головних породоутворюючих елементів. Аналітична схема розкладу 1 найбільш ефективна для розчинення поліметалічних руд, сульфідних мінералів, карбонатних порід. При розкладі фтористо-водневою і сірчаною кислотами по схемі 2 спостерігається низький коефіцієнт вилучення в розчин стронцію, кальцію, молібдену, свинцю, барію. Не розкладаються турмалін, циркон, колумбін, берил, топаз, ставроліт, сподумен.

Одержані результати свідчать, що при використанні схем 1 і 2 найбільш повно розкладаються сульфідні, карбонатні, а також фосфатні рідкісноземельних елементів (табл. 2).

Розклад проб різних геологічних матеріалів по схемах 3 і 4 забезпечує кількісний перехід в розчин більшості досліджуваних елементів — міді, кадмію, свинцю, цинку, нікелю, кобальту, індію, молібдену, ванадію.

Вивчення поведінки при розкладі під тиском

Т а б л и ц я 2

Результати ICP-MS-визначення мікроелементів у гірських породах ($P = 0.95$; $n = 10$)

Об'єкт аналізу	Ізотоп	Атестовано, % ($c \pm \Delta$)* · 10 ⁻⁴ [6]	Знайдено c^{**} ICP-MS, ppm
Альбітизований граніт СГ-1А	Ag ₁₀₇	0.1 ± 0.05	0.09
	Cd ₁₁₃	0.1 ± 0.05	0.198
	W ₁₈₄	2.3 ± 0.4	2.19
	U ₂₃₈	63 ± 4.0	
Габро есекситове СГД-1А	La ₁₃₉	80 ± 2	79
	Pr ₁₄₁	15 ± 5	14.8
	Nd ₁₄₂	70 ± 10	69.5
	Sm ₁₅₂	17 ± 0.05	16.8
	Eu ₁₅₃	5 ± 0.1	4.9
	Gd ₁₅₇	10 ± 3	9.9
	Ho ₁₆₅	1.2 ± 0.1	1.1
	Nb ₉₃	8.0 ± 10	8.01
Гірська порода "трап" (СТ 1А)	Ta ₁₈₁	1.1 ± 0.2	1.11
	Re ₁₈₅	2 ± 0.1	2.03
	Be ₉	0.8 ± 0.01	0.79
	Ge ₇₂	1.6 ± 0.04	1.19
"Хвості" граві- тації золотовмі- сної руди (СЗХ 3)	Tl ₁₉₇	2.0 ± 0.1	
	Au ₁₉₇	0.9 ± 0.1	0.82
	Ag ₁₀₇	0.3 ± 0.02	0.33
Дерново-підзо- листі ґрунти (СДПС-1)	Sb	19 ± 2	20.0
	Se ₇₇	1.0 ± 0.05	1.1
	Hg ₂₀₂	0.3	0.35
	Cd ₁₁₄	1.1 ± 0.01	1.01

* Масова доля компонентів у розрахунку на матеріал, висушений за температури 95 °С; абсолютне значення похибки (в %) або похибка визначена при $P = 0.95$ [6];
** відносне стандартне відхилення 0.10—0.25.

в автоклавах при підвищеній температурі показує, що повністю розкладаються по схемі 5 як силікатні породи, поліметалічні руди, так і стійкі мінерали — турмалін, аксиніт, берил, хризоберил, ільменіт, хроміт, танталіт, колумбін, циркон, ставроліт.

Природні карбонати легко розчиняються в соляній, азотній кислотах з інтенсивним вилученням вуглекислого газу. Однак при цьому залишається нерозчинний залишок мінеральної речовини, яка складається найчастіше із кварцу нерозчинних силікатів і піриту. Дослідження поводження карбонатних мінералів — кальциту, витериту, стронциту, сидериту, доломіту, малахіту, смітсо-

ніту, ставіту — в соляній і азотній кислотах показує, що розклад цих мінералів відбувається досить швидко без нагрівання. Однак складні фторвмісні карбонати рідкісноземельних елементів, наприклад паризит, розкладається в концентрованих соляній або азотній кислотах при нагріванні.

Природні сульфідні мінерали — галеніт, булантерит, колевін, гринкіт, сфалерит розкладаються в концентрованих соляній або азотній кислотах на холоді. В соляній кислоті не розкладаються кіновар, молібденіт, нікелін, гердофіт, арсенопірит.

У концентрованій азотній або сірчаній кислотах розкладаються при нагріванні сульфідні мінерали олова, сурми, миш'яку, молібдену.

Природні оксиди та гідроксиди — гематит, лимоніт, піролюзит, гаусманіт повільно розчиняються під дією соляної і азотної кислот. Гідратовані оксиди соляна і азотна кислоти розчиняють значно легше, ніж безводні. Високою стійкістю до дії соляної, азотної і сірчаної кислот відзначаються каситерит, рутил, кварц, корунд, а також хризоберил, бакеліт, колумбіт. Добре розчиняються в концентрованій азотній кислоті оксидні мінерали молібдену і вольфраму — повеліт, молібдит, шееліт, вольфраміт.

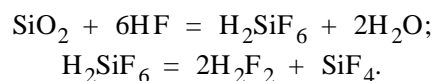
Щодо фосфатів кальцію і рідкісноземельних елементів, то мінерали апатит, монацит, ксенотим розкладаються в соляній кислоті не повністю. Однак фосфати заліза, марганцю, алюмінію, міді легко розчиняються в соляній кислоті (табл. 2). В азотній кислоті добре розчиняються більшість фосфатів, наприклад апатит, ксенотим, монацит.

Силікатні породи та мінерали не розкладаються мінеральними кислотами або розкладаються не повністю. Стійкість силікатних мінералів відносно соляної та інших мінеральних кислот залежить головним чином від співвідношення кількості кремнієвої кислоти і основ. Встановлено, що чим сильніша основність катіонів і чим менше вказане співвідношення, тим краще силікатний мінерал розкладається. Швидкість розкладу залежить від властивостей і складу даної системи, від величини проби та температури.

На розчинність силікатних порід значно впливає також характер металу. Так, силікати, які мають у своєму складі важкий метал, розкладаються в більшості мінеральних кислот. Так, в'єліт, родоніт, хризокол, каламін, ортит, а також цеоліти розчиняються в соляній, азотній кислотах.

Для розкладу силікатів найчастіше застосо-

вують суміш фтористо-водневої і сірчаної або хлорної кислот. В основі цього розкладу лежить реакція утворення легколетючого фториду кремнію:



Дослідження поведження гранітів, базальтів, діабазів і основних породоутворюючих мінералів — біотиту, амфіболу, серпентину, слюди, епідоту, гіперстену, актиноліту, олівіну при розкладі у відкритих системах сумішшю фтористо-водневої, хлористо-водневої, сірчаної і азотної кислот показує, що на протязі 4 год при 90—100 °С і при перемішуванні відбувається повний розклад вказаних зразків.

Деякі силікатні мінерали при розчиненні в суміші фтористо-водневої і сірчаної кислот виявляють значну стійкість навіть при тривалій дії цих реагентів при нагріванні. До таких мінералів відносяться топаз, аксиніт, циркон, ставроліт, берил, гранат. Для розчинення цих мінералів найбільш раціонально використання мікрохвильової печі ET-NOS-1. У цьому випадку швидкість реакції розчинення зростає в 50—100 разів у порівнянні з класичними методами пробопідготовки.

ВИСНОВКИ. Розроблено аналітичні схеми розкладу гірських порід мінералів із використанням мікрохвильового поля, які дозволяють ефективно переводити їх у розчин і значно зменшити тривалість та трудомісткість пробопідготовки. Приведені результати ICP-MS визначення мікроелементів у природних об'єктах без попереднього концентрування. Розроблено комплекс методик ICP-MS визначення рідкісних та благородних металів у гірських породах в діапазоні 0.01 до 10 ppm з відносним стандартним відхиленням 0.10—0.2.

РЕЗЮМЕ. Приведены аналитические схемы разложения горных пород и минералов с применением микроволновой системы ETHOS-1 для последующего определения микроэлементов методом ICP-MS-спектрометрии. Разработанные методики отличаются высокой эффективностью и позволяют значительно уменьшить время и трудоемкость пробоподготовки в сравнении с классическими схемами.

SUMMARY. Analytical schemes for decomposition of rocks and minerals applying microwave system ETHOS-1 for the following determination of microelements using ICP-MS spectrometry are represented. The methods developed are highly effective and time-saving in comparison with classical schemes.

1. Томпсон М. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно связанной плазмой. -М.: Недра, 1988.
2. Бердонсон С.С., Бердоносова Д.Г., Знаменская И.В. // Хим. технология. -2000. -№ 3. -С. 2—8.
3. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. -М.: Химия, 1984.
4. Кубрикова И.В., Кузьмин Н.М. // Завод. лаборатория. -1992. -58, № 8. -С. 2—5.
5. Пробоподготовка в микроволновых печах: Теория и практика / Под ред. Г.М. Кингстона, Л.Б. Джеси.

- М.: Мир, 1991.
6. Каталог стандартных образцов. -Иркутск: Упрпролиграфиздат, 1990.
7. Самчук А.И., Пилипенко А.Т. Аналитическая химия минералов. -Киев: Наук. думка, 1982.
8. Симонова З.И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. -Новосибирск: Наука, 1986.
9. Физические методы анализа в геохимии. Сб. тр. -Новосибирск: Наука, 1978.

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка, Київ

Надійшла 07.10.2009

УДК 543.064:547.551

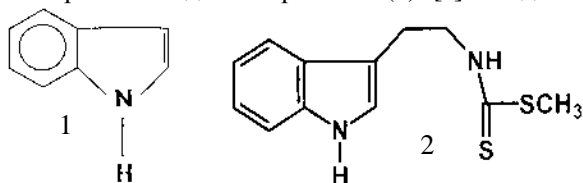
І.М. Мага

ВИКОРИСТАННЯ РЕАКЦІЇ АЗОСПОЛУЧЕННЯ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ІНДОЛУ МЕТОДОМ ВИСОКОЕФЕКТИВНОЇ РІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Методами спектрофотометрії, високоефективної рідинної хроматографії показано, що індол з діазотованим 4-нітрофенілдіазонієм утворює азобарвник, максимальний вихід якого спостерігається при рН 4.3—5.8 за 20-кратного надлишку реагента. Реакцію отримання азопохідного проведено в 30 %-му водно-етанольному розчині на протязі 20 хв. Методами ІЧ-спектроскопії, спектрофотометрії встановлено структуру сполуки та визначено її хроматографічні, оптичні та фізико-хімічні характеристики. Індол із взірців проб екстрагували сумішшю розчинників гексан : 2-пропанол = 98:2 об. Лінійний діапазон залежності площі піку від концентрації індолу спостерігається в межах 20—500 мкг/дм³. Розроблено методіку визначення індолу у вигляді азобарвника методом високоефективної рідинної хроматографії.

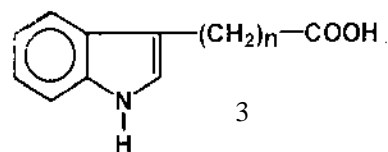
ВСТУП. Індол — це безбарвні листовидні кристали із запахом, що нагадує нафталін. Його температура плавлення становить 52 °С, кипіння — 254 °С (з розкладом) [1]. Розчинний у воді (100 °С), бензені, діетиловому етері, легко розчинний у лігроїні, етанолі. Є родоначальником широкого класу природних сполук. Міститься в кам'яновугільній смолі, в деяких ефірних оліях (наприклад, в олії жасмину).

Індольний фрагмент (1) входить до складу багатьох органічних сполук [2]. Чимало з них використовуються в сільському господарстві, зокрема, метилтриптаміндітіокарбамат (2) [3] — діюча



речовина фунгіцидного препарату Брассінін.

Індоліл-3-ацетатна кислота (ІАА) (3) [4], ($n=1$) — гетероауксин — діюча речовина препарату Ризипон А, використовується як регулятор росту рослин [5].



ІАА є фітогормоном з групи ауксинів [6] і відповідає за координований процес росту і розвитку рослини [7]. Однак ІАА є активною в дуже вузькому діапазоні концентрацій [8].

4-(Індоліл-3)масляна кислота ($n=3$) — діюча речовина таких препаратів, як Гормодин, Серадикс. Використовується як регулятор росту для покращення вкорінення деяких плодкових рослин [9].

Наявність у молекулі індолу нітрогену надає

© І.М. Мага, 2010