

ДОСТОВЕРНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

(Табл. 3)

Резюме: В работе описаны условия определения щелочных элементов в гранитоидных горных породах методами атомно абсорбционной спектрометрии, оптической эмиссионной спектроскопии и фотометрии пламени и сравнены их результаты полученные в разных лабораториях. В случае лития и рубидия полученные результаты сравнивались тоже с рекомендованными данными для стандартных образцов состава. Из статистической обработки вытекает, что описанные методы дадут (с исключением экстремно низких концентраций цезия) достоверные результаты применимые для геохимического исследования геологических материалов.

Abstract: Condition of the determination of alkaline elements in granitoid rocks by atomic absorption spectrometry, optical emission spectroscopy and flame photometry are described and results obtained in different laboratories are compared. The results of the determination of Li and Rb are also compared with the recommended values for standard reference materials. The statistical evaluation shows that the results obtained by the described methods are (with exclusion of extremely low Cs concentrations) reliable for geochemical study of geological materials.

Введение

Для геохимической оценки разных материалов применяющихся в исследовании как генезиса, так и их потенциальной рудоносности имеющей первичное экономическое значение, основными данными являются результаты химического анализа как макро-, так и микроэлементов исследуемых образцов.

В связи с этим мы занимаемся систематически изучением достоверности результатов определения химического состава геологических материалов с целью оценки их правильности и применимости для геохимического исследования главным образом области Западных Карпат.

Одним из важнейших проблемов этого исследования является межлабораторное сравнение результатов полученных с применением разных аналитических принципов, например оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС) (Medveď — Plško, 1982, 1984; Medveď — Plško — Cubínek, 1974), атомной абсорбционной спектрометрии (ААС) Мартины — Плшко, 1979), проведенных в разных лабораториях, в разное время разными аналитиками (Plško, 1982, 1984).

По нашему мнению применимость результатов химического анализа геологических материалов для их дальнейшей геохимической обработки зависит

*Проф. инж. Э. Плшко, д-р наук, Геологический институт Университета им. Коменского, Задунайская 15, 851 01 Братислава.

**Инж. Э. Мартины, канд. наук, Геологический институт Словацкой академии наук, Дубравска цеста 9, 814 73 Братислава.

***А. И. Самчук, канд. хим. наук, Институт геохимии и физики минералов АН УССР, проспект Палладина 34, 252 680 Киев.

главным образом не так от их точности тесно связанной с уровнем отбора образца, которая в реальных условиях теренного исследования в значной мере колеблется а их применимость определяется главным образом их правильностью, то значит, совпадением аналитического результата с истинной, но неизвестной концентрацией анализируемого элемента в исследуемом образце.

В согласии с этим мы занимаемся в настоящей работе некоторыми результатами нашего исследования правильности аналитического определения щелочных элементов, то есть лития, натрия, калия, рубидия и цезия в гранитоидных горных породах. Аналитическое определение вышеуведенных элементов проводится главным образом с применением ААС и фотометрии пламени. Кроме сравнения полученных результатов анализа стандартных образцов состава (СОС) с рекомендованными данными мы ещё сравнили результаты определения Li и Rb методом ААС с результатами ОЭС при которой применялись совсем отдельные синтетические калибрационные стандарты в твердом состоянии. Дальнейшую ступень нашего исследования правильности результатов химического анализа представляет сравнение результатов полученных на тех же самых образцах в Геологическом институте Словацкой академии наук в Братиславе и в Институте геохимии и физики минералов АН УССР в Киеве. Вместе было проанализировано как на одном так и на втором институте 76 избранных образцов гранитоидных пород подробнее описанных в работе Campbell — Martiny — Pitoňák (1983).

Экспериментальная часть

Атомно абсорбционной анализ

Образцы растворяются в $\text{HF} + \text{HClO}_4$. После двухкратного испарения добавляется 5 ml насыщенного раствора H_3BO_3 и снова испаряется. К сухому остатку добавляется 5 ml HNO_3 и раствор разбавляется до 100 ml редестилированной водой. Этот раствор служит прямо для определения лития по линии $\lambda = 670,8$ нм. Для определения рубидия и цезия к части запасного раствора прибавляется раствор KCl так, чтобы в полученном аналитическом растворе было 25 мг/мл. Rb определяется по длине волны $\lambda = 780,0$ нм и Cs по линии $\lambda = 852,1$ нм. Определение проводилось в ацетилен—воздушной пламени на атомно абсорбционном спектрометре Перкин-Эльмер 2380. Для Li была использована лампа с полым катодом и для Rb и Cs высокочастотные безэлектродные разрядные трубки. Во всех случаях был для понижения паразитного излучения применен красный фильтр с абсорбционной гранью при 650 нм.

Стандартные растворы приготавливались из реagenций спектральной чистоты (Джонсон-Метью). Описанный метод применяем для определения перечисленных элементов от 0,0001 0/0. Точность метода выраженная относительным стандартным отклонением лежит около 4 0/0.

Спектрохимический метод

Образцы перемешивались со спектрально чистым NaCl в отношении 1:1. Спектр возбуждается в дуге постоянного тока 6 А испарением из графитного электрода SU — 308 с применением угольного противэлектрода SG — 359 (Эле-

ктрокарбон, Топольчаны). Для получения спектра применяется трехпризменный стеклянный спектрограф ИСП — 51 с камерой $F = 270$ мм. Время экспозиции 60 с, фотопластинки ORWO I — 850. Аналитические линии $\lambda_{Li} = 670,8$ нм (граница определения 0,0001 %), $\lambda_{Rb} = 780,0$ нм (граница определения 0,001 %). Линия сравнения $\lambda_{Na} = 615,4$ нм.

Почернение линий трансформируется при помощи калибрационной кривой эмульсии. В случае лития применяется коррекция фона. Градуировочные кривые представлены как зависимость ΔY от логарифма значения концентрации с применением синтетических калибрационных стандартов составленных на базе химического состава гранитоидов. Точность определения выраженная относительным стандартным отклонением около 9 %. Описанный метод позволяет тоже совместное определение цезия по линии $\lambda = 852,1$ нм с границей определения 0,003 %.

Фотометрия пламени

В Геологическом институте САН определяется Na и K из запасного раствора описанного при AAC. Влияние ионизации было понижено прибавлением Ca и Al солей по Shuhknecht — Schinkel, 1963. Для измерения абсорбции использовали призменный прибор Флафо (К. Цейсс, Йена) в ацетилен—воздушной пламени. Определяемые концентрации натрия и калия представляющих макрокомпоненты лежат гораздо выше границы определения, причем точность определения соответствует своей величиной методу AAC.

В Институте геохимии и физики минералов АН УССР определяются Li, Na, K, Rb, Cs при следующих условиях: образцы растворяются после разложения кислотами. Полученный раствор анализируется с применением фотометрии пламени по методу описанному Самчуком и Пилипенко (1982). Границы определения первых четыре элементов значительно ниже их концентраций в анализируемых горных породах. Цезий определяется от концентрации 0,00008 %. Воспроизводимость метода характеризуется относительным стандартным отклонением 3—9%.

Результаты и их обсуждение

Сравнение результатов атомно абсорбционного определения лития и рубидия в стандартных образцах состава гранитоидных горных пород приведенных в таблице 1 с результатами спектрохимического анализа, как и с рекомендованными значениями показывает в сравнений с разностями результатов использованных для определения последних (Плшко, 1979), их хорошее совпадение свидетельствующее о отсутствии сигнификантных систематических ошибок нами описанных аналитических методов. Этот вывод подтверждается тоже в случае сравнения результатов полученных описанными аналитическими методами на нормальных образцах гранитоидных горных пород, как показывает пример в таб. 2.

В случае цезия сравнение не могло быть проведено, так как его рекомендованные концентрации в анализованных СОС не только мало достоверны, а находятся вблизи границы определения методом AAC, где аналитическая информация мало корректна как это еще будет подробно обсуждено.

Т а б л и ц а 1

Определение лития и рубидия в стандартных образцах состава методом оптической эмиссионной спектроскопии и атомной абсорбции

Элемент		Li (‰)			Rb (‰)		
Стандартный образец состава		G-2	GM	GSP-1	G-2	GM	GSP-1
Рекоменд. знач.		0,0037	0,0051	0,0034	0,0170	0,0250	0,0250
Спектрохим.		0,0045	0,0059		0,0182	0,0252	
Атомная абс.	$\bar{x}$	0,0033	0,0049	0,0031	0,0166	0,0252	0,0241
	s	0,0001	0,0002	0,0003	0,0005	0,0010	0,0007
	n	6	8	7	5	6	7

Пояснения: G — 2, GM — гранит; GSP — 1 гранодиорит; $\bar{x}$ — арифметическое среднее, s — стандартное отклонение, n — число повторений анализа.

Т а б л и ц а 2

Сравнение результатов определения лития и рубидия в гранитоидах

Образец	Метод	Li (‰)	Rb (‰)
А	Атом абс.	0,0018	0,0108
	Спектрохим.	0,0019	0,0100
Б	Атом. абс.	0,0008	0,0146
	Спектрохим.	0,0008	0,0187

Из оценки результатов полученных на сравнительно большом числе образцов (76) проанализированных на содержание всех щелочных элементов в Кневе (А) и в Братиславе (Б) и приведенных в таблице 3, мы сделали следующие выводы касающиеся достоверности примененных аналитических методов.

Таблица 3
Статистическая оценка результатов

Элемент	Li ($10^{-4}\%$)		Na (0%)		K (0%)		Rb ($10^{-4}\%$)		Cs ($10^{-4}\%$)	
	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б
n	76	76	76	76	76	76	76	76	76	76
$\bar{x}$	22,54	26,21	2,81	2,97	2,81	2,82	74,33	91,87	2,38	3,78
s	13,27	14,05	0,57	0,51	0,92	0,77	36,87	39,83	2,04	2,04
$t_{\text{экс.}}$	1,85		1,90		0,05		2,82		4,24	
$t_{\text{теор.}}$	1,99		1,99		1,99		1,99		1,99	
$F_{\text{экс.}}$	1,12		1,28		1,43		1,13		1,00	
$F_{\text{теор.}}$	1,46		1,46		1,46		1,46		1,46	

Пояснения: А — Институт геохимии и физики минералов АН УССР, Киев; Б — Геологический институт Словацкой академии наук, Братислава.

Для геохимических исследований разных форм нахождения элементов, как и для исследования распределения их содержаний важную роль может играть арифметическое среднее и стандартное отклонение характеризующее рассеяние в целом данном наборе образцов. С применением статистического сравнения при помощи теста „t“ по Студенту возможно определить равенство арифметических средних и при помощи теста „F“ по Снедекору равенство отвечающих стандартных отклонений.

Экспериментальное значение параметра t мы вычислили с применением уравнения:

$$t_{\text{exp}} = \frac{(\bar{x}_A - \bar{x}_B)}{\frac{s_A^2 + s_B^2}{n - 1}}$$

где $\bar{x}_A$ и $\bar{x}_B$ арифметические средние результатов полученных в Киеве и Братиславе, s_A и s_B стандартные отклонения концентраций во всем проанализированном наборе образцов. Экспериментальное значение критерия F было вычислено из уравнения:

$$F_{\text{exp}} = \frac{s_A^2}{s_B^2} \quad (s_A > s_B)$$

Описанным образом определенные экспериментальные значения мы сравнивали с их теоретическими значениями из таблиц для данной степени свободы на уровне вероятности 95%. Соответствующие численные данные в таблице 3.

Как видно из данных табл. 3 экспериментальные значения F для всех элементов ниже теоретического значения, так что рассеяния концентраций полученных в Киеве и в Братиславе сигнификатно равны. Значение экспериментальной величины t ниже теоретического для определения лития, натрия и калия. Это значит, что результаты не загружены сигнификантными систематическими ошибками, о чем свидетельствует тоже их корреляция.

Однако, в случае определения рутидны и цезия экспериментально рассчитанное значение параметра t выше ожидаемого на данном уровне вероятности. Из этого обстоятельства вытекает, что при определении этих элементов возможно при данных условиях ожидать появления систематических отклонений. В случае рутиды была получена отвечающая корреляция, но прямая регрессии проходит с параллельным сдвигом к теоретическому значению, причем результаты полученные в Киеве ниже результатов полученных в Братиславе в среднем на 0,0015%. Для геохимических интерпретаций, при которых применяется целая совокупность характеризованная результатами полученными только в одной лаборатории, это обстоятельство не играет важнейшей роли.

В случае цезия не было обнаружено ни статистически сигнификантного равенства средних данных, но к сожалению ни их удовлетворительной корреляции. Этот результат не слишком удивителен беря во внимание чрезвычайно низкие концентрации этого элемента на уровне 0,000х%, где использованные методы прямого анализа без применения подходящих методов обогащения не могут дать достаточно достоверные результаты и выражение концентра-

ций только на одну цифру ведет к высокой степени аналитической неопределенности.

Из данного исследования вытекает, что результаты прямого определения щелочных элементов в геологических материалах, полученные с применением разных описанных спектрально аналитических принципов и навывше в разных лабораториях на базе разных калибрационных образцов обладают достаточной достоверностью для их дальнейшей геохимической обработки с исключением чрезвычайно низких содержаний цезия, для которого надо искать новые, лучшие аналитические методы его определения.

Мы приносим благодарность О. Кареловой и инж. Э. Вальцелю за тщательное проведение спектрохимических и пламенно фотометрических анализов.

Перевод Е. Хмуликова

ЛИТЕРАТУРА

- CAMBEL, B. — MARTINY, E. — PITOŇÁK, P., 1983: Alkalies in the granitoids of the West Carpathians. *Geol. Zborn. Geol. carpath.* (Bratislava), 34, 1, с. 15—44.
- MARTINY, E. — PLŠKO, E., 1979: Hodnotenie spoľahlivosti výsledkov analýz bázičských hornín Západných Karpát, získaných atómovou absorpciou. *Symp. o petrogenéze a geochemii geol. procesov. VEDA, vydavateľstvo SAV, Bratislava*, с. 287—290.
- MEDVEĎ, J. — PLŠKO, E., 1982: The reliability of data on microelements in standard reference materials based on spectrochemical determination performed in long time interval. *Geol. Zborn. Geol. carpath.* (Bratislava), 33, 3, с. 343—361.
- MEDVEĎ, J. — PLŠKO, E., 1984: Reliability of spectrochemical determination of trace elements in carbonate standard reference materials. *Geol. Zborn. Geol. carpath.* (Bratislava), в печати.
- MEDVEĎ, J. — PLŠKO, E. — CUBÍNEK, J., 1974: Studium der Zuverlässigkeit der spektrochemischen Methode zur Bestimmung von Mikroelementen in Silikatgesteinen. *Acta geol. geogr. Univ. Comen. Geol.*, (Bratislava), 27, с. 183—194.
- PLŠKO, E., 1982: Zur Bewertung der Leistungsfähigkeit der Methoden der analytischen Geochemie. *Wissenschaftliche Beiträge, Analytiktreffen 1982, Karl-Marx-Univ.* (Leipzig), с. 197—205.
- PLŠKO, E., 1984: On the reliability of spectrochemical results. *Acta R. R. N. Univ. Comen. — Chimia* (Bratislava), в печати.
- SHUHKNECHT, V. — SCHINKEL, H., 1963: Beitrag zur Beseitigung der Anregungseinflussung bei flammenspektralanalytischen Untersuchungen. *Z. anal. Chem.* (Berlin), 194, с. 161—183.
- PLŠKO, E., 1979: Sovremennye vozmožnosti analitičeskoj chimii geologičeskich materialov. *Sympózium o petrogenéze a geochemii geologických procesov. VEDA, vydavateľstvo SAV, Bratislava*, с. 39—50.
- САМЧУК, А. И. — ПИЛИПЕНКО, А. Т., 1982: Аналитическая химия минералов. *Наукова думка* (Киев), с. 56—58.

Рецензия Я. ЯРКОВСКИП

Рукопись получена 5 сентября 1984

