

Л. А. Араратян, Г. М. Мкртчян

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА К,
Na, Rb, Li В ПОЧВАХ, ПОЧВЕННЫХ ВЫТЯЖКАХ И
РАСТЕНИЯХ

Спектральный метод является одним из наиболее удобных при определении элементов, в частности, микроэлементов. К числу достоинств спектрального метода относятся его простота, однотипность, использование малых навесок, возможность одновременного группового определения ряда элементов с точностью, не уступающей химическому анализу, особенно при определении микроколичеств. Последнее обстоятельство объясняется тем, что спектральный анализ, в отличие от химического, характеризуется относительной ошибкой, которая, как известно, в довольно широких пределах не зависит от концентрации элемента.

Относительно спектрального определения щелочных элементов (в частности, редких) в золе растений и в почвах имеется мало работ: Боровик-Романова (1,2), Митчел (3), Ванселов, Бредфорд (цитировано по /4/), Боровик-Романова и др. (4). При этом в качестве источника возбуждения спектра использовалась дуга постоянного тока. Боровик-Романова (5) определяла литий при работе с активизированной дугой переменного тока.

Большое количество работ посвящено спектральному определению исследуемых элементов в породах, особенно с использованием постоянного тока, так как создаваемая при этом в некоторых случаях высокая температура позволяет выбирать в качестве элемента сравнения такие элементы, температура испарения которых существенно отличается от температуры испарения анализируемых элементов, т.е. фракционность испарения сказывается меньше.

Поскольку создание постоянного тока связано с определенными трудностями, мы в качестве источника возбуждения использовали дугу переменного тока. Спектральное определение щелочных элементов в породах с применением дуги переменного тока проводилось рядом исследователей (4, 6-8). Однако эти определения или обладают малой чувствительностью, или носят полуколичественный характер, или разработаны для отдельных элементов или, наконец, требуют применения специальных технических приспособлений.

Целью наших исследований было разработать такую методику, которая обеспечивала бы удовлетворительную точность и чувствительность определений и была бы по возможности простой и комплексной. Разработанный нами количественный спектральный метод с применением элемента сравнения и буферной смеси позволяет нам удовлетворительно решить поставленную задачу.

С помощью разработанной методики в исследуемых объектах определялись следующие элементы:

- а) в почвах — K, Na, Rb, Li
- б) в почвенных вытяжках — Rb, Li
- в) в растениях — Rb, Li, Na.

Калий и натрий в почвенных вытяжках и калий в растениях целесообразнее определять методом пламенной фотометрии, так как для анализа растворов он более прост и обладает большой точностью, извлечение же калия в раствор из растений не представляет больших затруднений.

Выбор и разработка условий анализа

Известно, что наиболее чувствительные линии щелочных элементов расположены в инфракрасной части спектра. Нами был выбран прибор ИСП-51 с камерой УФ-84, обеспечивающий необходимый для наших целей интервал длин волн и хорошее разрешение линий. Образцы испарялись в дуге переменного тока, создаваемой генератором ДГ-2; сила тока 16 А.

Литературные данные свидетельствуют (5), что наибольшее влияние на почернение линий редких щелочных элементов оказывают другие щелочные элементы, содержание которых в исследуемых объектах обычно велико (калий, натрий). Нам необходимо было выяснить величину этого влияния для калия и натрия при определении рубидия в почвах и растениях.

С этой целью ставились две серии опытов: в обеих сериях содержание рубидия в эталонных образцах, приготовленных на почвенной основе (4), составляло 0,01%, а содержание калия и натрия менялось. В первой серии увеличивалось суммарное содержание калия и натрия. Готовились три эталонных образца с различным содержанием калия и натрия: 1) K=0,7%, Na=0,5%; 2) K=1,4%, Na=1,0%; 3) K=2,8%, Na=2,0%. Содержание калия и натрия в образце 2) примерно соответствовало среднему содержанию их в почвах. Во второй серии сумма щелочей оставалась постоянной (4%), изменялось лишь соотношение калия и натрия в сумме. Готовилось пять эталонных образцов с нижеследующими содержаниями калия и натрия: 1) K=3,5%, Na=0,5%; 2) K=3%, Na=1%; 3) K=2%, Na=2%; 4) K=1%, Na=3%; 5) K=0,5%, Na=3,5%. Образцы в обеих сериях анализировались в шестикратной повторности. Калий и натрий вводились в виде KCl и Na₂SO₄.

Полученные данные иллюстрируются на рис. 1 и 2, которые показывают, что с увеличением суммы щелочей (K+Na) почернение линий рубидия повышается (рис. 1), при этом калий сильнее действует на почернение линии рубидия (7800,23 Å), чем натрий (рис. 2).

Таким образом, исследования показали, что колебания в содержании калия и натрия, которые обычно имеют место в почвах, значительно влияют на почернение линий рубидия, и потому устранение

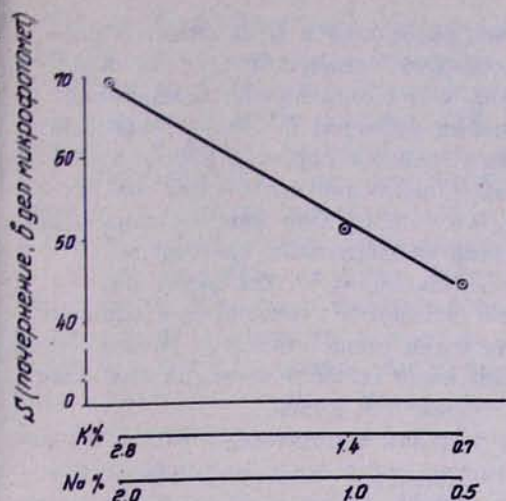


Рис. 1. Зависимость почернения линии рубидия ($7800,23 \text{ \AA}$) от различных содержаний калия и натрия в образцах.

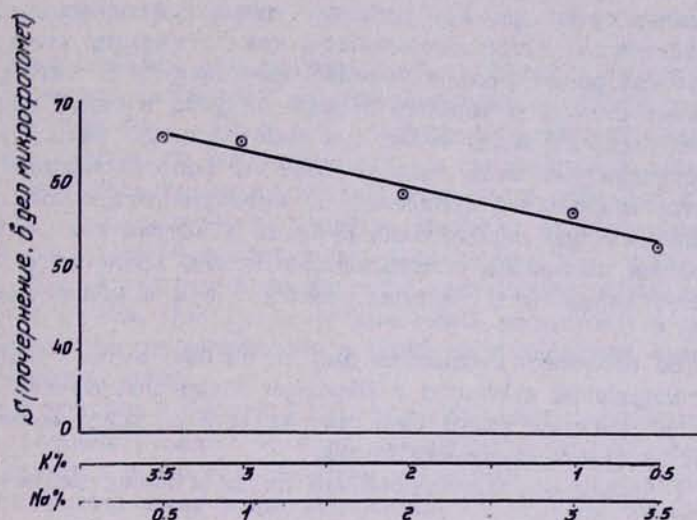


Рис. 2. Зависимость почернения линии рубидия ($7800,23 \text{ \AA}$) от различных содержаний калия и натрия в образцах, при одной и той же сумме их, равной 4%.

этих влияний необходимо для получения правильных результатов. С этой целью к исследуемым образцам подмешивали буферный порошок. Добавление различных солей и смесей для устранения влияний состава макросолевы на почернение линий редких щелочных элементов применялось многими исследователями (4, 6, 9). В качестве буферной смеси мы сочли целесообразным применить хлористый калий, ибо, как было показано выше, соли калия сильнее действуют на почернение линий рубидия, чем соли натрия. Это позволяет получать линии рубидия с нормальным почернением при меньшей навеске буфера, что в свою очередь помогает избежать излишнего наложения фона на линии щелочных элементов.

Добавление хлористого калия к исследуемым и эталонным образцам, кроме вышесказанного, стабилизирует процесс испарения образцов из канала угольного электрода и, что очень важно, значительно повышает чувствительность определения рубидия. В состав буферной смеси, помимо KCl , вводился также угольный порошок в соотношении 1:1, при этом не только устраняли наблюдаемые иногда выбросы корольков из углубления электрода, но еще больше нивелировали влияние макрооснов на почернение линий исследуемых элементов.

При выборе элемента сравнения необходимо, чтобы физические и химические свойства анализируемого элемента и элемента сравнения были близки, а также чтоб их линии были расположены в спектре возможно ближе (10,11). В исследуемой нами области спектра наиболее удобными являются линии серебра, бария или цезия.

Малых (6) при анализе рубидия и цезия в породах, работая с прерывистой активизированной дугой переменного тока, применял в качестве элемента сравнения серебро. Барий также использовался в качестве элемента сравнения при работе с дугой постоянного тока (9). Наши исследования с дугой переменного тока показали, что если рубидий испаряется равномерно в течение трех минут, то серебро полностью испаряется уже в течение первой минуты, а барий начинает интенсивно испаряться лишь через три минуты после начала испарения, т.е. когда рубидий уже весь вышел. Поэтому использование указанных элементов в качестве сравнения не представляется возможным. Наиболее удобным при определении рубидия и натрия в качестве элемента сравнения оказалось использование цезия, введенного в виде $CsNO_3$. Цезий вводился в образцы вместе с KCl в концентрации 0,2% в KCl .

В качестве элемента сравнения для лития был выбран калий, колебания в содержании которого в образцах после добавления к ним в виде буфера хлористого калия незначительны и не могут вызвать заметных ошибок при определении лития.

В табл. 1 приводятся аналитические линии и линии элементов сравнения.

Таблица 1.

Длины волн определяемых элементов и элементов сравнения

Анализируемый элемент	Длина волны, Å	Потенциал возбуждения, в	Элемент сравнения	Длина волны, Å	Потенциал возбуждения, в
Rb	7800,23	1,59	Cs	8521,11	1,46
Na	8183,27	3,61	Cs	8521,11	1,46
Li	6707,84	1,90	K	6911,3	3,41

Спектры регистрировались на фотопластинки "Инфра-840" для Rb и Na и "Инфра-760" для Li (4). Опытным путем была установлена также навеска анализируемого образца (почвы) и буферной смеси. Она оказалась равной (для единичной навески): 25 мг - для почвы, 40 мг - для буферной смеси, при этом из 40 мг 25 приходится на угольный порошок, а 15 - на KCl (с введенным в него $CsNO_3$).

На приборе были выбраны следующие условия: ширина щели — 26 μ , диафрагмы — 5 мм. На центральную часть кассеты длиной 12 см, т.е. на стыке двух кусочков фотопластинок ("Инфра-840" и "Инфра-760") был выведен участок спектра 7000 $\text{\AA}$, на который и был наведен фокус, при этом в фокусе находился весь необходимый для наших целей участок (8600–6500 $\text{\AA}$). Для того, чтобы иметь возможность пользоваться линиями с большим почернением (а к таковым относятся линии натрия и лития), перед щелью помещался трехступенчатый ослабитель.

Экспериментальным путем было установлено, что если рубидий испаряется из образца в течение первых трех минут, то подавляющая часть натрия испаряется в течение пяти минут, и потому испарение образца вместе с добавленной буферной смесью заканчивали через пять минут после начала испарения.

1. Анализ почвенных образцов

а) Определение Rb, Li, Na.

Эталонные образцы для анализа почв на натрий, рубидий и литий готовились на искусственной почвенной основе, рекомендованной Боровик-Романовой (4), из которой, естественно, натрий исключался. Исследуемые элементы вводились в виде соединений Na_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Li_2CO_3 . Готовилась серия из восьми эталонных образцов с различным содержанием натрия, рубидия и лития. Вначале готовили эталон с наибольшей концентрацией исследуемых элементов (Rb и Li — 0,2%, а Na — 20%), а последующие эталоны получались разбавлением предыдущих в 2–2,5 раза. Почвенная основа перед введением в нее определяемых элементов прокаливалась в муфельной печи при температуре 1000° в течение суток.

Для приготовления буферной смеси необходимое количество KCl и CsNO_3 растворяли в воде, сюда же добавляли угольный порошок, полученную смесь хорошо размешивали и выпаривали в сушильном шкафу до полного испарения воды. Высушенную смесь тщательно растирали и перемешивали до получения однородной массы.

Почвенные образцы перед анализом прокалывались при температуре 450° до постоянного веса.

Ход анализа. Исследуемые образцы анализировались в трехкратной повторности. Поэтому навеска почвенного образца при каждом определении составляла 75 мг. К этой навеске добавляли 120 мг буферной смеси, т.е. отношение образца к навеске угольного порошка и хлористого калия (с введенным в него CsNO_3) равнялось 5:5:3. Полученную смесь хорошо растирали и перемешивали в яшмовой ступке в течение пяти минут, делили на три равные части (по 65 мг в каждой) и набивали в отверстие угольного электрода диаметром 4 мм и глубиной 6 мм (толщина стенок при этом составила 1 мм). Угольный электрод вместе с наполненной смесью помещали в дуговой промежуток. Верхним электродом служил также угольный стержень, заточенный на усеченный конус. Сила тока и время испарения приведены нами выше. Пара фотопластинок "Инфра-840" и "Инфра-760" размером 8x12 дели-

лась на четыре части каждая и по одному кусочку от каждого типа помещалось в кассету с таким расчетом, чтобы линия лития попала на фотопластинку "Инфра-760" вместе с элементом сравнения для лития (калием), а линии натрия, рубидия и элемента сравнения (цезия) — на фотопластинку "Инфра-840". На каждую из трех пар регистрировался спектр одной повторности эталонных и анализируемых образцов, а на четвертую пару — лишь спектр эталонного образца для почв с концентрацией 0,02% рубидия и лития через девятиступенчатый ослабитель, что необходимо для перехода от абсолютных почернений к логарифмам интенсивностей (в ряде случаев из-за слишком малых или больших концентраций почернение линий попадает на криволинейный участок на графике зависимости почернений линий от концентраций). Все четыре кусочка фотопластинок проявлялись одновременно.

График для измерения концентраций строился в координатах

$$\lg R \left(\lg \frac{1}{1} \frac{\text{исследуемого элемента}}{\text{элемента сравнения}} \right) - \lg C$$

где I — интенсивность линий, а C — концентрация в процентах.

Средняя квадратичная ошибка результатов анализа определялась по текущим определениям (12), ибо при специальных исследованиях с использованием многократных данных анализов одного и того же образца условия испарения могут отличаться от обычных, когда анализируемые образцы несколько различны по физическому и химическому составу. Следует также учесть, что при специальных исследованиях трудно избежать психологического фактора (более тщательное обращение с образцами, чем при текущих определениях).

Результаты наших исследований показали, что средняя квадратичная ошибка составляет: для рубидия — 8,7%, натрия — 9,3%, лития — 15%.

Хотя применение буферной смеси исключает наличие больших систематических ошибок, тем не менее мы поставили опыт по проверке правильности определения рубидия и лития. В своем распоряжении мы не имели почвенных образцов с известным содержанием щелочных элементов. Поэтому для сравнения использовали образцы по-

Таблица 2

Сравнительные данные содержания рубидия и лития в породах, полученные в ИМГРЭ (на монохроматоре) и нами (на ИСП-51) — в %

№ образца	П о р о д а	Данные, полученные в ИМГРЭ ^х		Наши данные	
		Rb	Li	Rb	Li
105	гранит	0,011	0,0005	0,0099	0,00043
68	гранит	0,007	0,0004	0,0085	0,00033
88	кварцевый диорит	0,006	0,0010	0,0059	0,0012
49	габбро	0,005	0,0008	0,0038	0,00089

^хПроанализированные образцы пород с результатами анализов, полученных в ИМГРЭ, представлены нам Р. Л. Мелконяном (ИГН АН Арм ССР).

род с различным содержанием рубидия и лития, проанализированных Е. А. Фабриковой на монохроматоре, поскольку почвенные образцы пород близки по химическому составу, а после прокаливании и тщательного растирания их физические свойства также становятся схожими, тем более, что добавление буферной смеси значительно способствует нивелированию существующих различий в свойствах и составе почв и пород. Сравнительные результаты приводятся в табл. 2, откуда видно, что сходимость результатов удовлетворительная (можно было ожидать, что при анализе почвенных образцов с известным содержанием указанных элементов, для сравнения с нашими данными, сходимость могла быть выше).

б) Определение калия. Эталонные образцы для определения калия в почвах, так же, как и при определении остальных щелочных элементов, готовились на основе, из которой калий исключался. Элементом сравнения для калия служил рубидий, вводимый в буферную смесь (состоящую из Na_2SO_4 и угольного порошка, взятых в пропорции 1:1) в виде Rb_2SO_4 в количестве 1% Rb в Na_2SO_4 . Навеска образца для каждой из трех повторностей — 10 мг, а количество буфера — 30 мг. Глубина отверстия нижнего электрода — 4,5 мм. Съемку спектра проводили до полного испарения образца (около 4 минут). Спектр регистрировался на фотопластинку "Инфра-840". Остальные условия те же, что и при определении Rb , Li , Na . Коэффициент вариации метода составлял $\pm 9,8\%$.

2. Определение рубидия и лития в почвенных вытяжках.

Определение рубидия и лития в вытяжках (водных и кислотных) проводилось методом количественного спектрального анализа (калий и натрий определяли непосредственно в вытяжках методом пламенной фотометрии). Для определений использовали сухой остаток, получаемый высушиванием вытяжек при температуре $+105^\circ\text{C}$. Образцы анализировали в трехкратной повторности по 15 мг образца в каждой. Количество буферной смеси (использовалась та же смесь, что и при определении их в почве) при единичном определении составляло 30 мг. Элементы сравнения те же. Во избежание различий, зависящих от разного физического и химического состава почв и сухих остатков почвенных вытяжек, к каждому 15 мг образца добавляли также 15 мг основы, использованной нами при приготовлении почвенных эталонов. Определения проводили по почвенным эталонам. Все остальные условия те же, что и при анализе почв.

3. Определение рубидия, лития и натрия в растениях.

При приготовлении эталонных образцов в качестве основы применяли рекомендованную Боровик-Романовой (4) смесь для золы луговых трав. Для анализа использовали озоленные при 450° образцы растений. Навеска золы при единичном определении составляла 15 мг. Буфером служила смесь, используемая при определении этих же элементов в

почвах. Все остальные условия те же, что и при определении рубидия, лития и натрия в почвах. Коэффициент вариации определения исследуемых элементов составил $\pm 8-12\%$.

Լ. Ա. Արարատյան, Գ. Մ. Մկրտչյան

ՀՈՂԵՐՈՒՄ, ՀՈՂԱՑԻՆ ՔԱՇԱԾՔՆԵՐՈՒՄ ԵՎ ԲՈՒՑՍԵՐՈՒՄ
K, Na, Rb, Li-ի ՔԱՆԱԿԱԿԱՆ ՍՊԵԿՏՐԱԿԱՆ ԱՆԱԼԻԶԻ ՄԵԹՈԴԻԿԱՆ

Ամփոփում

Մշակված է ալկալիական տարրերի քանակական սպեկտրալ որոշման մեթոդիկա՝ համեմատական տարրերի օգտագործմամբ, որը նպաստում է անալիզի ավելի մեծ ճշտությանը: Այդ մեթոդիկան փաստորեն համընդհանուր է բոլոր հետազոտվող օբյեկտների համար և թույլ է տալիս հողերի, բույսերի և հողային ֆաշվածքների մեկ կշռամասում որոշել մի քանի տարրերի պարունակությունը:

L. A. Araratyan, G.M. Mkrtchyan

METHODICS OF THE QUANTITATIVE SPECTRAL ANALYSIS OF K, Na
Rb, Li IN SOILS, SOIL EXTRACTS AND PLANTS

Summary

A methodics has been worked out for the quantitative spectral determination of alkalic elements making use of the elements of comparison which contributes to make the analysis at a great precision. This methodics is in fact common to all objects under study and allows to determine the contents of several elements simultaneously in a unit of weight of plants, soils and soil extracts.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Ф. Боровик-Романова. О содержании рубидия в растениях. ДАН СССР, т. 44, № 7, 1944, с. 313-316.
2. Т. Ф. Боровик-Романова. Рубидий в биосфере. "Тр. биогеохим. лаборатории АН СССР", т. 8, 1946, с. 145-180.
3. R. Mitchell. The spectrographic analysis of soils, plants and related materials. England, 1948.
4. Т. Ф. Боровик-Романова, Ю. И. Беляев, Ю. И. Куценко, Л. И. Павленко, Е. Н. Савинов, М. М. Фарафонов. Спектральное определение редких и рассеянных элементов. М., 1962.

5. Т. Ф. Боровик-Романова. Спектрально-аналитическое определение щелочных и щелочноземельных элементов. Изд-во АН СССР, М., 1956.
6. В. Д. Малых. Методика определения рубидия и цезия в породах с применением прерывистой активизированной дуги переменного тока. "Совещание по химии, технологии и аналитической химии щелочных металлов", Москва-Новосибирск, 1958.
7. П. А. Степанов, В. А. Сергеев, М. В. Белобрагина и М. С. Лешинская. Скоростной спектральный анализ металлометрических проб на редкие щелочи, бор, фтор и другие элементы. "Изв. АН СССР", сер. физич., т. 23, № 9, 1960, с. 1149-1150.
8. П. А. Степанов, Е. А. Сергеев, М. В. Белобрагина. Методика полуколичественного спектрального анализа металлометрических проб на редкие щелочные элементы. "Обмен опытом", ОНТИ, Л., 1958.
9. В. М. Гольдшмидт. Сборник статей по геохимии редких элементов, т. 2, М.-Л., 1938.
10. В. К. Прокофьев. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов. Гостехиздат, М., 1951.
11. А. К. Русанов. Спектральный анализ руд и минералов. Госгеол-издат. М., 1948.
12. А. Б. Шаевич. Методы оценки точности спектрального анализа. Металлургиздат, Свердловск, 1964.