

## МУЛЬТИЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ КИСЛОТНЫМ РАЗЛОЖЕНИЕМ И ОКОНЧАНИЕМ НА HR ICP-MS ELEMENT2

Ю.Л. Ронкин, О.П. Лепихина, С.В. Голик, Д.З. Журавлев, О.Ю. Попова

В настоящее время геохимические методы исследований занимают одно из ведущих мест в геологических исследованиях, что стало возможным с развитием инновационных технологий и созданием новых поколений аналитических приборов, внедрение которых вывело прикладную геохимию на качественно новый уровень. Достаточно взглянуть на любую современную публикацию, чтобы убедиться, что без геохимических данных невозможно практически ни одно более-менее законченное геологическое изыскание. Более того, можно без всякого преувеличения сказать, что современные геохимические методы исследований в значительной степени способствуют переводу геологической науки из разряда «описательной» в «цифровую», имеющую соответствующую методологическую основу. Изучение разнообразных геологических объектов геохимическими методами позволило выявить неизвестные ранее закономерности и, главное, показало важность геохимических данных при построении разнообразных геологических моделей.

Рассматривая базовые понятия и определения геохимических исследований, можно выделить четыре основных группы элементов, поведение которых является предметом геохимических изысканий:

1. Главные элементы (major elements) – Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P и рассматриваемые в рамках этой же подгруппы – летучие (volatiles)  $H_2O$ ,  $CO_2$ , S.

2. Элементы-примеси (trace elements), представленные по сути всей, за исключением главных, Периодической системой элементов. При типичных геохимических исследованиях обычно изучают закономерности поведения 20-50 элементов, выделяя подгруппу крупноионных литофилов Cs, Rb, K, Ba; подгруппу высокозарядных элементов – Sc, REE, Y, Th, U, Pb, Zr, Ti, Nb, Ta; подгруппу транзитных элементов – V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn; подгруппу платиноидов – Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt.

3. Радиогенные (radiogenic) системы – равновесные K-Ar, K-Ca, Rb-Sr, Sm-Nd, Lu-Hf, Re-Os, U-Th-Pb и неравновесные, основанные

на явлении нарушения радиоактивного равновесия U и Th

4. Стабильные (stable) изотопы, традиционные – кислород, водород, углерод, азот, сера и нетрадиционные – Ti, Cr, Fe, Cu, Zn, Ge, Mo, Cd, Sb, Tl, Hg.

Геохимические методы исследований, использующие дискретные измерения техническими средствами количественных показателей неоднородности геологического материала, неизбежно отягощены погрешностями. Погрешности геохимических исследований включают в себя неопределенности опробования, лабораторного анализа и интерпретации геохимических данных. Фокусируясь на аналитике, можно выделить несколько основных, широко используемых в настоящее время аналитических методов определения распространенностей геохимических элементов: рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (XRF), инструментальные нейтронно-активационный и радиохимический (INNA, RNNА) методы, атомно-абсорбционная спектрометрия (AAS) и наиболее широко распространенная и динамично развивающаяся масс-спектрометрия с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (ICP-MS) [Montaser, 1992; Jarvis et al., 1992]. Стартовав в 1983 году, сегодня масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой представляет собой один из наиболее совершенных методов атомной спектроскопии благодаря высокой чувствительности, точности и возможности выполнения многоэлементного анализа в ходе одного эксперимента. Первым коммерческим прибором, представленным на ежегодной Питтсбургской конференции по аналитической химии и прикладной спектроскопии, был квадрупольный масс-анализатор низкого разрешения. К 1992 году уже было выпущено более 500 таких приборов. Новое поколение ICP-MS анализаторов, основанных на применении тандемной масс-спектрометрии высокого разрешения, появилось на рынке в 1988 году. В общем случае основными проблемами, лимитирующими возможности при анализе вещества методом ICP-MS, являются наличие изобарических и по-

лиатомных интерференций (более развернуто обсуждаемых в статье этого сборника «Прецизионный анализ изотопного состава ...»), влияние матричных эффектов, и, кроме того, существенное значение имеет оптимальный выбор конкретных операционных параметров таких как: поток распыляющего газа и расход пробы, мощность генератора, напряжение на линзах, расход и состав плазмообразующего и охлаждающего газов.

Однако при прочих равных условиях основным параметром, определяющим достоверность анализа методом ICP-MS, конечно, является разрешение прибора. В таблице 1 приведены величины требуемого разрешения масс-

анализатора (R), необходимого для разделения некоторых нуклидов от соответствующих интерференций [Jakubowski, 1998]. Не вдаваясь в подробности, следует признать, что единственным радикальным способом преодоления ограничений, связанных с дифференцированием наложений при анализе методом ICP-MS, является использование масс-спектрометров высокого разрешения **HR (High Resolution)**. Эти приборы, признанные, по общему мнению, «золотым стандартом» для элементного анализа, представляют собой тандемные масс-спектрометры с двойной фокусировкой, имеющие магнитный и электростатический анализаторы. Этим и определяется их основное принципиальное отличие от приборов низкого разрешения, реализованных на базе более дешевых и, как следствие, простых квадрупольных анализаторов.

В настоящей работе кратко рассматривается опыт 3-х летнего применения HR ICP-MS ELEMENT2 (ThermoFinnigan) для мультиэлементного (более 57 элементов за один опыт) анализа геологического материала. HR ICP-MS ELEMENT2 (рис. 1) представляет собой одну из самых чувствительных и компактных масс-спектрометрических систем, позволяющих достигнуть пределов обнаружения на уровне ppt [Giessmann & Greb, 1993]. По скорости сканирования этот прибор не уступает стандартным квадрупольным системам ICP-MS и значительно превосходит анализаторы, снабженные камерами соударений. Широчайший диапазон детектора позволяет в одной съемке образца анализировать матрицу и микропримеси, отличающиеся по концентрации друг от друга до 10 порядков. Великолепные точностные характеристики FINNIGAN ELEMENT2 (для своего класса) позволяют использовать его и для изотопного скрининга, причем точность определения изотопных отношений может достигать сотых долей процента, что является немаловажным фактором при использовании прибора в изотопной геохимии.

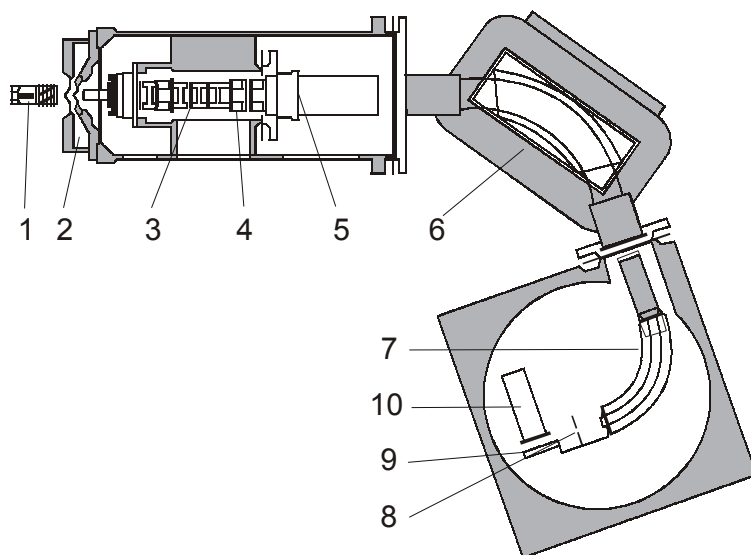
**Подготовка геологического материала для HR ICP-MS окончания.** В случае оснащения HR ICP-MS дополнительным оборудованием для лазерной абляции (Laser Ablation) исследователь может анализировать твердофазные образцы, однако в основном для ICP-MS мультиэлементного анализа требуется перевод геологического материала в раствор. Методы ICP-MS, развиваемые в ИГГ УрО РАН, ориентированы в подавляющем большинстве на ана-

Таблица 1. Разрешение масс-анализатора (R), необходимое для разделения некоторых нуклидов от соответствующих интерференций.

Молекулярный ион	Нуклид	Разрешение
<b>R &lt; 3000</b>		
$^{12}\text{C}_2^+$	$^{24}\text{Mg}^+$	1605
$^{14}\text{N}_2^+$	$^{28}\text{Si}^+$	958
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$	$^{28}\text{Si}^+$	1557
$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	$^{31}\text{P}^+$	968
$^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$	$^{31}\text{P}^+$	1458
$^{16}\text{O}_2^+$	$^{32}\text{S}_2^+$	1801
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$	$^{44}\text{Ca}^+$	1281
$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	$^{51}\text{V}^+$	2572
$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	$^{52}\text{Cr}^+$	1671
$^{40}\text{Ar}^{12}\text{N}^+$	$^{52}\text{Cr}^+$	2375
$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$	$^{54}\text{Fe}^+$	2088
$^{40}\text{Ar}^{16}\text{N}^+$	$^{56}\text{Fe}^+$	2502
$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$	$^{63}\text{Cu}^+$	2790
$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$	$^{64}\text{Zn}^+$	1952
<b>R: 3000-7500</b>		
$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$	$^{48}\text{Ti}^+$	2519
$^{32}\text{S}_2^+$	$^{64}\text{Zn}^+$	4261
<b>R: 7500-10000</b>		
$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	$^{75}\text{As}^+$	7775
$^{40}\text{Ar}_2^+$	$^{80}\text{Se}^+$	9688

Рис. 1. Упрощенная схема масс-спектрометра высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой ELEMENT2.

1 – ИСП источник ионов; 2 – интерфейс с конусом образца и скиммерным конусом; 3 – передающая и фокусирующая оптика; 4 – фокусировка пучка ионов и ускорение; 5 – входная щель; 6 – электромагнит; 7 – электростатический сектор; 8 – выходная щель; 9 – конверсионный диод; 10 – электронный умножитель.



лиз силикатных образцов – пород, минералов и руд, поэтому важнейшей предпосылкой получения воспроизводимых и правильных результатов анализа является использование такой методики пробоподготовки геологического материала, которая надежно обеспечивала бы максимально полное разложение образца без заметных потерь анализируемых элементов и минимальный уровень загрязнения его компонентами, содержащимися в используемых реактивах.

В настоящее время в практике микроэлементного анализа применяются два принципиально различающихся способа разложения силикатных проб – сплавление с флюсом и кислотное разложение. Оба они имеют определенные преимущества и недостатки. Так, сплавление образца с метабора́том лития обеспечивает полное разложение практически всех компонентов горных пород и характеризуется достаточно высокой производительностью. В то же время условия сплавления (десятикратное по отношению к массе образца количество флюса, почти непреодолимые трудности по обеспечению чистоты и предотвращению перекрестного загрязнения образцов во время сплавления и последующего растворения сплава) гарантируют высокий уровень загрязнения пробы посторонним веществом, что для ряда микроэлементов может оказаться решающим фактором в возможности точного определения их концентраций. Кроме того, масса анализируемого образца многократно увеличивается за счет флюса, что приводит к нежелательному увеличению матричного эффекта во время собственно масс-спектрометрического анализа.

Кислотное разложение силикатного ма-

териала также имеет некоторые недостатки, среди которых главным может считаться неполное вскрытие ряда минералов, устойчивых к действию кислот (главным образом различные оксиды: шпинелиды, корунд и др.). Однако эти минералы обычно не являются концентраторами микроэлементов, интересующих геохимиков (за исключением хрома, платиноидов и некоторых других), и их неполное разложение не сказывается значительно на результатах рутинного микроэлементного анализа горных пород. С другой стороны, использование способа кислотного разложения позволяет сравнительно просто обеспечить низкий уровень загрязнения проб микроэлементами из реактивов, поскольку кислоты и реагенты легко подвергаются глубокой очистке в лабораторных условиях при наличии соответствующего оборудования. Очень важным преимуществом кислотного способа разложения является также отсутствие дополнительных матричных эффектов при масс-спектрометрическом анализе и более низкий (на порядок и более) предел обнаружения большинства микроэлементов.

Оба способа разложения имеют общий и очень важный минус, ограничивающий круг анализируемых элементов, а именно: неконтролируемые потери легколетучих элементов при выпаривании (кислотное разложение) и сплавлении. Поэтому достаточно точный анализ таких элементов, как сера, селен, мышьяк, олово и ряд других легколетучих элементов, возможен только для проб воды, нефтей и прочих сред, в процедуре подготовки к анализу которых отсутствуют (или сведены к минимуму) стадии выпаривания растворов проб.

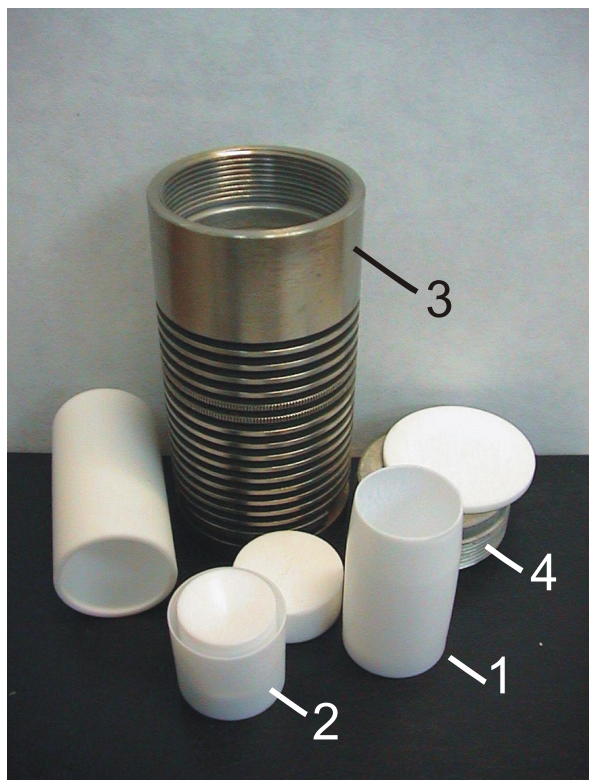


Рис. 2. Тefлоновый автоклав для кислотного разложения проб.

1 – нижняя и 2 – верхняя части капсулы из тefлона имеющие специализированную форму сочленения для обеспечения герметичности во время разложения; 3 – армирующий корпус и 4 – герметизирующая крышка из нержавеющей стали. Остальные детали выполнены из фторопласта и предназначены для фиксации капсулы в сборе внутри металлического кожуха.

Основываясь на изучении литературных данных и собственном многолетнем опыте работ по разложению пород и минералов для анализа масс-спектрометрическим методом изотопного разбавления [Рыбкин и др., 1987; Лепихина и др., 1988; Ронкин и др., 2000, 2003; Maslov et al., 2004], мы сконцентрировали усилия на разработке надежной и достаточно производительной процедуре кислотного вскрытия геологического материала с последующим окончанием на HR ICP-MS ELEMENT2. Были отработаны два варианта, суть первого состояла в разложении на горячей поверхности в герметичных автоклавах. Пробы горных пород (в виде тщательно перетертой пудры) весом

около 50 мг помещались в тefлоновые капсулы, армированные оболочкой из нержавеющей стали (рис. 2), и разлагались под давлением смесью плавиковой и азотной кислот (соотношение 5:1) при температуре 180°C до полного разложения на электроплитах с тefлоновым покрытием ВУТАС® и цифровым управлением, позволяющим поддерживать температуру с высокой точностью  $\pm 5\text{K}$  (рис.3). Далее исследуемое вещество переводилось в раствор 5% азотной кислотой с коэффициентом разбавления исходной пробы около  $10^3$ . Существенным недостатком этого способа разложения является относительно низкая производительность. Во втором случае (для трудно «вскрываемых» пород и минералов, нефтей и платиноидов) осуществлялось кислотное разложение в микроволновой печи Multiwave 3000 с ротором XQ80 (материал ячейки – кварц), позволяющей реализовать более жесткие условия (максимальная температура – 300° С, максимальное рабочее давление – 120 атм). Для силикатных проб с высоким содержанием органики (черные сланцы, почвы и пр.) разработан вариант методики, включающий дополнительную стадию, суть которой состояла в том, что после разрушения фторидов проба выдерживалась в течение 30 минут при температуре 250° С в смеси 3 мл царской водки и 0,5 мл 30%-ной перекиси водорода, что обеспечивало окисление органического вещества до углекислоты и выпадение графита в пробе в виде сине-черного осадка.

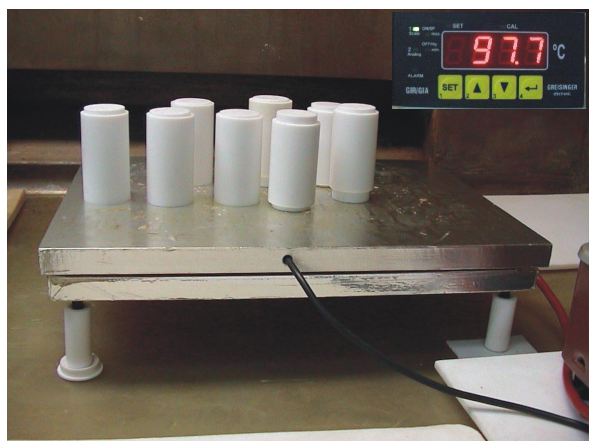


Рис. 3. Нагревательная поверхность (из алюминия с тefлоновым покрытием ВУТЕК) с цифровым управлением, позволяющим поддерживать температуру с высокой точностью.

**Минимизация контаминации на этапе кислотного разложения проб.**

Необходимым условием качественного HR ICP-MS мультиэлементного микроанализа геологического вещества является производство химической подготовки проб в так называемом «чистом» помещении (clean room), предусматривающем целый комплекс технических и методических решений, направленных на получение чистой среды с определенными параметрами [Mood, 1982; Whyte, 1991; Boutron, 1990; Austin, 2000] и минимальными загрязнениями.

Как известно, для суммарной неопределенности любого аналитического определения справедливо выражение [Harris, 1987]:

$$\sigma_{\text{сумм}} = \sqrt{\sigma^2_{\text{образец}} + \sigma^2_{\text{холостой}}},$$

где:  $\sigma$  – соответствующие дисперсии, численно равные математическому ожиданию квадрата отклонения случайных величин от их математического ожидания ((сумм – суммарная; образец – полезный сигнал; холостой – бланк), исходя из чего, к примеру, в случае измерения концентрации  $0,5 \pm 0,025$  ppm и содержания «холостого» (бланка) свинца  $0,01 \pm 0,005$  ppm можно посчитать, что неопределенность определения Pb составит 0,0255. В итоге содержание свинца определяется как  $0.4900 \pm 0,0255$ , и в этом случае концентрация холостого опыта практически не влияет на конечный результат. Рассматривая другой случай, когда 0,05 ppm свинца измерено с погрешностью  $\pm 0,02$  ppm, а бланк характеризуется величиной  $0,01 \pm 0,05$  ppm, можно констатировать, что результирующая погрешность определения концентрации свинца будет целиком определяться холостым. Приведенный простенький пример наглядно демонстрирует «архиважность» минимизации ксеногенных загрязнений при производстве микроанализа, что является весьма непростой задачей, решение которой требует значительных затрат. Появление

в России ряда высокоточных анализаторов (и в частности применяемого в настоящей работе HR ICP-MS ELEMENT2) стимулировало развитие данного направления применительно к аналитическим работам в области микроанализа. При этом подавляющее число лабораторий вынуждено производить соответствующие реконструкции в пределах имеющихся «старых» площадей, что накладывает существенные ограничения на этапах проектирования и реализации проектов. Главной особенностью подобных стерильно-производственных помещений (СПП) является наличие определенного микроклимата и, в частности, избыточного давления (относительно вмещающей среды) очищенного воздуха в рабочей зоне. Мировой опыт создания стерильно-производственных помещений превышает 40-летний период, и главная направленность мировых разработок касается областей производства полупроводниковых микропроцессорных приборов и космических исследований. Более того, в ряде стран существует Федеральные стандарты на этот счет (к примеру в США («FEDERAL STANDARD 209E» Airborne Particulate Cleanliness Classes in Cleanrooms and Clean Zones [<http://www.contest.com/cleanroom.html#cleanroom>]), регламентирующие определенные параметры стерильно-производственных помещений. Основопологающим параметром, рассматриваемым в пределах указанных стандартов, служит концентрация частиц в единице контролируемого объема. Согласно этому документу, класс стерильно-производственного помещения определяется целым числом (кратным 10) и отражает количество микрочастиц размером  $>0,5$  мкм в фут<sup>3</sup> (табл. 2).

В соответствии с имеющимися данными по ведущим изотопным лабораториям, класс стерильно-производственного помещения обычно соответствует ди-

Таблица 2

Классифицирующие параметры СПП

Класс СПП	Микрочастицы			Микроорганизмы	
	размер (мкм)	концентр. фут <sup>-3</sup>	концентр. литр <sup>-1</sup>	концентр. литр <sup>-1</sup>	Количество осаждающихся микроорганизмов за рабочий цикл, м <sup>-2</sup>
100	>0,5	<100	<3,5	<0,0035	<12900
10000	>0,5	<10000	<350	<0,0176	<64600
10000	>5	<65	<2,0		
100000	>0,5	<100000	<3500	<0,0884	<323000
100000	>5	<700	<700		

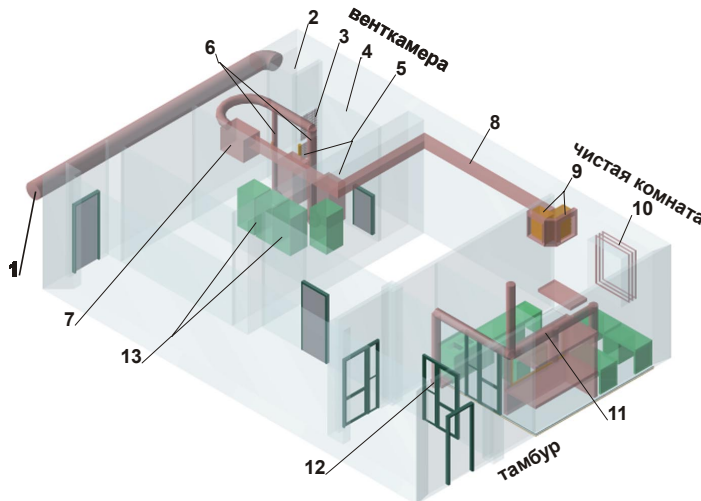


Рис. 4. Объемный вид площадей в пределах чистой комнаты (срез на уровне 3 м).

1 – воздухозабор; 2 – предварительная камера; 3 – фильтры грубой очистки; 4 – основная камера; 5 – управляемые автоматикой тепловые конвекторы; 6 – два (постоянный и дополнительный) воздуховода от соответствующих вентиляторов; 7 – выравниватель давления; 8 – транспортирующий воздуховод; 9 – фильтры тонкой очистки воздуха (типа HEPA); 10 – тройное остекление; 11 – вытяжка из аналитического шкафа; 12 – вытяжка на отметке пола; 13 – шкафы с автоматикой

апазону 100-10000 [<http://www.uq.edu.au/>; <http://www.soest.hawaii.edu/>; <http://www.mun.ca/>], что и определило направление реконструкции соответствующих площадей ИГГ УрО РАН. Для реконструкции под стерильно-производственное помещение были выбраны два помещения: для собственно чистой комнаты – площадью порядка 20 м<sup>2</sup>, и около 15 м<sup>2</sup> – для венткамеры, в пределах которой концентрировалось специальное оборудование, предназначенное для первичной фильтрации и термостатирования отбираемого воздуха (рис. 4). Забор воздуха осуществлялся на уровне конька крыши 2-х этажного пристроя основного здания плюс 1,5 метра. Далее воздух по воздуховоду 1 (диаметр ~500 мм) подается в предварительное помещение объемом около 6 м<sup>3</sup>. Затем через два фильтра грубой очистки воздух попадает в следующий объем 13 м<sup>3</sup>, откуда через два конвектора (с регулируемой автоматически температурой теплоносителя в зависимости от заданного режима) с помощью двух вентиляторов через 2 HEPA (High Efficiency Particulate Arresting) фильтра нагнетается в стерильно-производственное помещение, поддерживая избыточное давление относительно вмещающих объемов. При этом предусматривается два режима работы вентиляторов: первый – круглосуточное поддержание небольшого избытка воздуха с помощью одного из вентиляторов; второй – (рабочий) определяет подключение более мощного агрегата для непосредственного создания положительного перепада во время производства собственно микроаналитических операций с использованием

вытяжки. В объеме стерильно-производственного помещения предусмотрен шлюз (тамбур) для осуществления корректного перехода из зоны с избыточным давлением во внешний объем. При возведении стерильно-производственного помещения использовались специальные материалы для пола (ReoKorr – производства MUKISZOLG ltd.), стен и потолка (радиальное примыкание стен с полом и потолком). Для герметизации единственного окна стерильно-производственного помещения было выполнено тройное остекление. Искусственное освещение осуществлялось посредством специализированных пылезащищенных светильников. Эксплуатация реализованного стерильно-производственного помещения предусматривает целый комплекс рутинных мероприятий по уборке оборудования и площадей, проводимых во времени с различной цикличностью, что является необходимым условием поддержания контролируемого минимального уровня загрязнений ксеногенным материалом.

**Очистка реагентов** от соответствующих загрязнений, как уже отмечалось выше, является абсолютно необходимым условием получения достоверных результатов при производстве мультиэлементного анализа геологических образцов. Производимые отечественными промышленностью минеральные кислоты особой чистоты для таких работ не годятся, в связи с чем используемые в работе кислоты (HF, HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>) и вода были очищены методом недокипания [Kuehner, 1972; Mattinson, 1972] в специ-

Рис. 5. Перегонный аппарат из кварцевого стекла для очистки  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  и воды методом недокипания.

1 – лифт с фиксатором; 2 – приемная колба; 3 – изолирующая муфта; 4 – штуцеры для подачи и отвода охладителя; 5 – инфракрасный нагреватель; 6 – штуцер для наполнения реагентом.

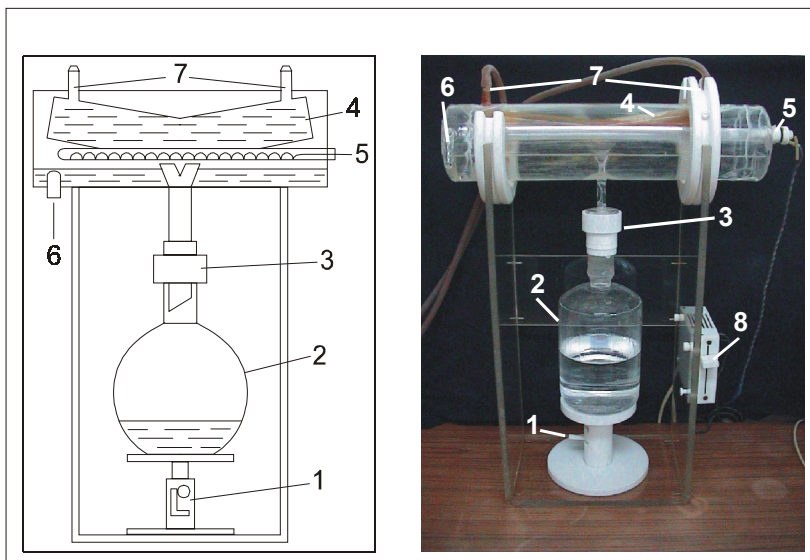
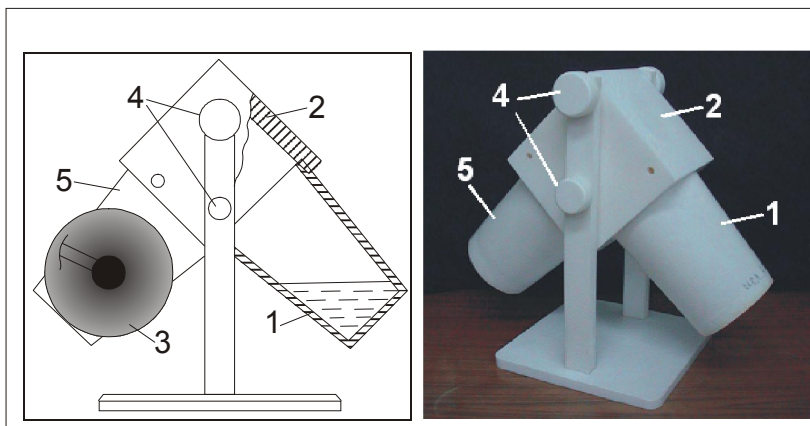


Рис. 6. Перегонный аппарат из политетрафторэтилена для очистки  $\text{HF}$  методом недокипания.

1 – тefлоновые стаканы для исходной и очищенной кислот; 2 – переходная муфта из политетрафторэтилена; 3 – инфракрасный нагреватель; 4 – приспособления для фиксации и поворота аппарата.



ально изготовленных аппаратах для этих целей (рис. 5, 6) [Лепихина и др., 1988]. Уровень загрязнений оценивался для каждой партии используемых реактивов и контролировался периодически при выполнении анализа. По результатам аттестации перегнанных реактивов можно сделать вывод, что главными примесями в очищенных недокипящей дистилляцией кислотах и воде являются элементы с малыми массами, а общий уровень примесных элементов позволяет достаточно уверенно работать с низкими содержаниями определяемых элементов в горных породах и минералах.

Анализ 57 элементов-примесей из силикатных проб проводился на анализаторе HR ICP-MS ELEMENT2 в режиме дифференцированного разрешения при следующих параметрах (табл. 3).

Измерения выполнялись с использованием системы стабильного ввода, которая включает в себя термостабилизированную распылительную камеру (комбинация двухпроходной и циклонного типа) и “self aspirating” (самораспыляющий) распылитель, позволяющий вводить раствор пробы без применения перистальтического насоса, что позволяет минимизиро-

Таблица 3

Поток распыляющего аргона	0,84 л/мин
Плазмообразующий поток аргона	0,85 л/мин
Охлаждающий поток аргона	16 л/мин
Мощность генератора плазмы	1050 Вт
Напряжение на двухступенчатом детекторе, с автоматической калибровкой аналоговой и счетной составляющих	1900 В

вать нестабильность плазмы. После процедуры ежедневной проверки чувствительности прибора, рекомендованной фирмой производителем, проводилась калибровка чувствительности прибора по всей шкале масс с помощью шести стандартных растворов: 1) U, Th; 2) Y, Zr, Sc, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Hf; 3) Be, Mg, Al, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Sr, Cd, In, Ba, Tl, Pb, Bi; 4) B, P, Ti, Ge, Nb, Mo, Ta, W, Re; 5) Na, K, Rb, Cs; 6) Ag.

Растворы для калибровки готовились из стандартных образцов растворов металлов с концентрацией 10 мг/л методом последовательных разбавлений. Погрешность определения концентраций в этих растворах была не хуже  $\pm 1\%$  отн. Для разбавления использовался 1% раствор азотной кислоты (ОСЧ), прошедшей дополнительную очистку методом докисления, описанным выше. Вода, использованная для приготовления разбавленной кислоты, также подвергалась финишной очистке на соответствующей установке для очистки воды ELGA и характеризовалась сопротивлением более 18 Мом/см. Серия рабочих калибровочных растворов имела концентрации 0.01, 1 и 10 мкг/л соответственно. Такая концентрация растворов выбрана с целью перекрытия наиболее вероятных концентраций микроэлементов в растворе пробы. По результатам измерений стандартных растворов строились зависимости в координатах «сигнал-концентрация», используемые в дальнейшем для расчета концентраций элементов в реальных геологических образцах (эти процедуры осуществляются автоматически с помощью штатного программного обеспечения ELEMENT2). Основная часть элементов измерялась в режиме дифференцированного разрешения, позволяющего избавиться от соответствующих интерференций в зависимости от конкретного состава проб, что, как уже отмечалось, является принципиальным отличием данного прибора от квадрупольных анализаторов, в сравнении с которыми ELEMENT-2 имеет больший коэффициент пропускания ионов и соответственно примерно в 20 раз большую чувствительность и более низкие пределы обнаружения. Выигрыш в чувствительности приводит к снижению погрешности при регистрации элементов, находящихся в пробе в следовых количествах. Для учета межэлементных влияний и влияния матрицы пробы использовался внутренний стандарт, в качестве которого использовался родий, вводимый во все ка-

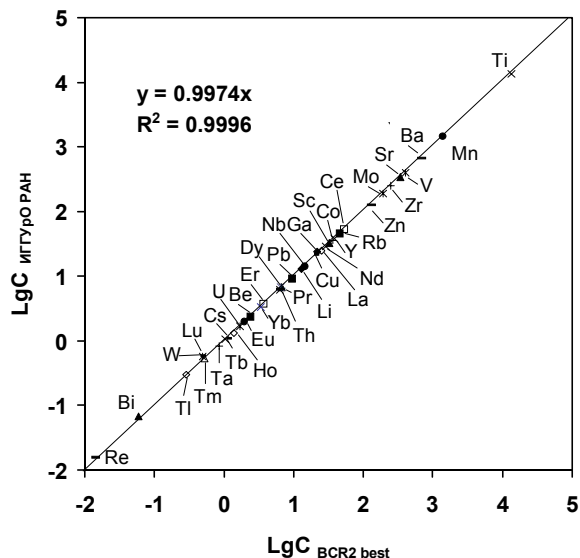
либровочные и анализируемые растворы в известной концентрации. Особенности конструкции прибора таковы, что вся аналитическая часть и каплеотделительная камера термостабилизированы, что позволяет добиться высокой стабильности выполнения измерений. Использование автоматического пробоотборника при проведении измерений позволяло исключить субъективные ошибки оператора во время выполнения измерений.

**Оперативный контроль точности.** Программное обеспечение прибора позволяет в автоматическом режиме проводить непосредственный оперативный контроль точности выполнения измерений. После измерения очередных 10 анализируемых проб, проводилось измерение калибровочного раствора и в случае фиксации оператором значимых отклонений от предыдущей калибровки выполнялась полная повторная перекалибровка.

**Контроль качества получаемых результатов** осуществлялся путем параллельных анализов внутренних сверочных проб и стандартных образцов горных пород, концентрации элементов в которых аттестованы с точностью не хуже 1% отн., а процедура кислотного разложения не вызывала сомнений относительно своей совершенности (использовались образцы СГ-1А, СГД-1А, ВСР-2). Статистика параллельных измерений сверочных проб и стандартных образцов горных пород давала возможность осуществления оценки качества анализа всей серии геологических проб (воспроизводимость результатов параллельных анализов стандартных образцов является наиболее надежной оценкой точности анализа геологических проб и в зависимости от элемента и его концентрации не превышала 3-12% отн.). В течение анализа серии проб измерение стандартного образца (в подавляющем большинстве – BCR2 Basalt Columbia River, U.S. Geological Survey) [Wilson, 1997]) проводилось с периодичностью 1:5 – 1:10, что является существенным моментом в разработанной методике и обеспечивает учет возможного дрейфа параметров прибора во всем диапазоне измеряемых масс при последующей обработке результатов. Двойной учет возможных погрешностей позволяет проводить анализ 57 элементов (Li, Be, B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Tl, Pb, Bi, Th, U) с точностью не



Рис. 7. Результаты сравнения измеренных (данные по 259 опытам, полученные в течение 2003-2004 гг.) концентраций (ось ординат ИГГ УрО РАН) с аттестованными значениями международного стандарта BCR2 (ось абсцисс – BCR2 best).

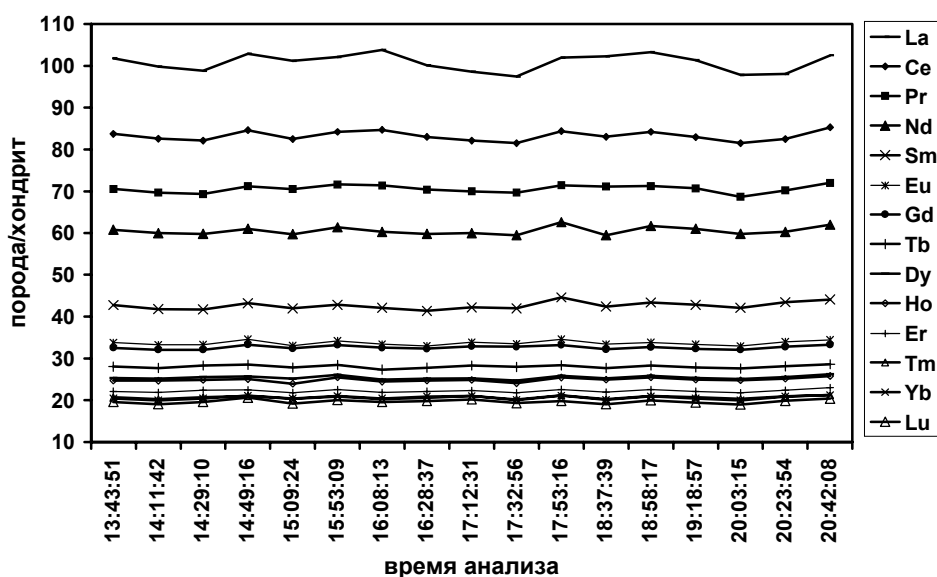


хуже  $\pm(8-10)\%$  отн. при содержании элемента больше 10-20 предела его обнаружения. Здесь имеется в виду только аппаратная погрешность. Ошибки, связанные с «недоразложением» пробы (характерным к примеру для Cr) или с непредставительностью навески, могут иногда, как показала практика, существенно превышать указанную величину.

В качестве иллюстрации возможностей описываемой методики анализа на рисунке 7 приведены результаты сравнения измеренных (данные по 259 опытам, полученные в течение 2003-2004 г.г.) концентраций (ось ординат ИГГ УрО РАН) с аттестованными значениями международного стандарта BCR2 (ось абсцисс – BCR2 best). Аппроксимация рассматриваемой совокупности линейной зависимостью описываемой уравнением  $LgC_{ИГГ\ УрО\ РАН} = 0.9974 * LgC_{BCR2\ best}$  (фиксируя отсутствие систематических погрешностей, поскольку полученная прямая проходит практически через начало координат), характеризуется высоким значением параметра  $R^2 = 0.9996$ . Калькуляция рассматриваемой выборки определяет среднее значение коэффициента вариаций равным 1.88% ( $100 * STD / Mean$ , где STD – стандартное отклонение, Mean – среднее значение по выборке  $N=259$ ). Существенная часть

указанной погрешности, по-видимому, не является собственно аппаратной, а связана с ошибками взвешивания, не совсем правильным учетом матричных эффектов и др., что отчетливо проявляется при анализе графиков на рис. 8, на котором представлены результаты определения концентраций REE для 17-ти анализов BCR2, выполненных в процессе одной сессии. На этом рисунке по оси ординат отложены величины нормированных по хондриту концентраций REE. На фоне относительно постоянного среднего уровня измеренных концентраций элементов наблюдаются выбросы как в большую, так и в меньшую стороны. Однако в большинстве случаев для всех REE эти выбросы скоррелированы, что особенно отчетливо видно для пары Eu-Gd. Это означает, что элементные отношения в данной выборке воспроизво-

Рис. 8. Результаты определения концентраций REE для 17-ти анализов BCR2, выполненных в процессе одной сессии совместно с образцами горных пород.



дятся гораздо лучше, чем концентрации отдельных элементов, и главная составляющая погрешностей анализа, приведенных на графике 8, определяется не аппаратурной погрешностью, а другими факторами (неоднородность образца, ошибки взвешивания и пр.).

### Выводы

1. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой представляет собой один из наиболее совершенных методов изучения геологического материала благодаря высокой чувствительности, точности и возможности выполнения многоэлементного анализа в ходе одного эксперимента.

2. Возникающие при анализе ICP-MS методом различные по своей природе спектроскопические интерференции являются главным препятствием на пути получения достоверных результатов, однако использование тандемных масс-спектрометров высокого разрешения позволяет радикальным способом решить эту проблему.

3. На стадии подготовки геологического материала к ICP-MS применяются два принципиально различающихся способа разложения силикатных проб – сплавление с флюсом и кислотное разложение, однако последний представляется более выигрышным, поскольку использование кислотного разложения позволяет сравнительно просто обеспечить низкий уровень загрязнения проб микроэлементами, отсутствие дополнительных матричных эффектов при масс-спектрометрическом анализе и сравнительно более низкий предел обнаружения большинства микроэлементов.

4. Необходимым условием качественного HR ICP-MS мультиэлементного анализа геологического вещества, является производство химической подготовки проб в специальном стерильно-производственном помещении, предусматривающем целый комплекс технических и методических решений, направленных на получение чистой среды с определенными параметрами и минимизации ксеногенных загрязнений.

5. Разработанная методика определения содержания 57 элементов (Li, Be, B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Tl, Pb, Bi, Th, U) в геологическом материале с применением кис-

лотного разложения и HR ICP-MS окончанием характеризуется точностью не хуже  $\pm(8-10)\%$  отн. при содержании элемента больше 10-20 предела его обнаружения.

### Список литературы

*Лепихина О.П., Ронкин Ю.Л., Рыбкин В.В.* Способы снижения фоновых загрязнений при изотопном анализе Rb и Sr // Ежегодник-1987 ИГГ. Свердловск: УрО АН СССР, 1988. С. 126-129.

*Ронкин Ю.Л., Sindern S., Kramm U. и др.* Оценка степени гомогенизации изотопного состава Sr-Nd высокометаморфизованных пород методом «тонких пластин» (на примере Тараташского комплекса, Южный Урал) // Материалы II Российской конференции по геохронологии. Санкт-Петербург, 2003. С. 420-424.

*Ронкин Ю.Л., Лепихина О.П., Еришов В.М.* Стерильно-производственное помещение для химической подготовки проб для изотопного анализа // Тезисы научной конференции «Изотопное датирование геологических процессов: новые методы и результаты», 2000. С. 297-299

*Рыбкин В.В., Ронкин Ю.Л., Лепихина О.П.* О возможности применения метода направленной кристаллизации с целью концентрирования микроэлементов для изотопного анализа // Методы изотопной геологии: Тезисы докл. Всесоюзного Школы-семинара. Москва: АН СССР, 1987. С. 194-195.

*Austin P.R.* Encyclopedia of Clean Rooms, Bio-Clean rooms and Aseptic Areas. 3<sup>rd</sup> ed. Acorn Industries, 2000.

*Boutron C.F.* Fresenius Journal of Analytical Chemistry. 1990. 337. P. 482-491.

*Harris, D.C.* Quantitative Chemical Analysis // 2<sup>nd</sup> ed. W.H. Freeman and Company. New York, 1987. P. 38.

*Jakubowski N., Moens L., Vanhaecke F.* Sector field mass spectrometers in ICP-MS // Spectrochimica Acta. 1998. Part B 53. P. 1739-1763.

*Jarvis K.E., Gray A.L., Houk R.S.* Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry // Blackie, London, 1992.

*Kuehner E.C.* Production and analysis of special high purity acids by sub-boiling distillation // Analytical Chemistry. 1972. V. 44. N 12. P. 2050-2056

*Maslov A.V., Ronkin Yu. L., Krupenin M. T. et al.* The Lower Riphean Fine-Grained Aluminosilicate Clastic Rocks of the Bashkir Anticlinorium in the Southern Urals: Composition and Evolution of Their Provenance // Geochemistry International. 2004. Vol. 42. No. 6. P. 561-572.

*Mattinson J.M.* Preparation of HF, HCl, HNO<sub>3</sub> acids at ultralow lead levels // Analytical Chemistry. 1972. T. 44. N 9. P. 1715-1716.

## МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

*Montaser A., Golightly D.W.* (Eds.) Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry, VCH, New York, 1992.

*Mood, J.R.*. Analytical Chemistry. 1982. 52. P. 1358A-1376A.

*Giessmann U., Greb.U.* A new concept for elemental mass spectrometry // Paper presented at the

2nd Regensburg Symposium on Massenspektrometrische Verfahren der Elementspurenanalyse. Paper DV1. 1993.

*Whyte W.* (Ed.) Cleanroom Design, Wiley, Chichester, 1991.

*Wilson, S.A.* The collection, preparation, and testing of USGS reference material BCR-2, Columbia River, Basalt. U.S. Geological Survey Open-File Report 98-xxx. 1997.