

МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

МУЛЬТИЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ НА ELAN 9000

С.Л. Вотяков, Д.В. Киселева, Е.С. Шагалов, Н.В. Чередниченко, Л.К. Дерюгина,
С.А. Денисов, А.П. Чемпалов, С.Э. Узких, А.А. Орехов

Современный уровень развития аналитического оборудования позволяет проводить измерения низких и ультранизких содержаний элементов. Но этого можно достичь только строгим соблюдением аналитической процедуры. Загрязнения могут попасть практически из всего, что имеет непосредственный контакт с пробой, – из среды лаборатории, воздуха, реагентов, используемых для проведения анализа. Особенно актуально все вышесказанное для современных высокочувствительных методов анализа, таких как масс-спектрометрия и атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, электротермический атомно-абсорбционный анализ. Таким образом, можно выделить несколько составляющих успешного проведения элементного анализа ультранизких содержаний: минимизация загрязнений, поступающих из среды лаборатории, очистка используемых в процессе анализа реагентов, что включает в себя использование ультрачистой воды, и тщательная очистка используемой посуды и оборудования.

В лаборатории ФХМИ Института геологии и геохимии с 2005 года проводится масс-спектральный микроанализ геологических образцов на приборе ELAN 9000 (PerkinElmer).

Комплекс чистых помещений. Комплекс чистых помещений (КЧП) выполнен после капитального ремонта помещений лаборатории ФХМИ Института геологии и геохимии УрО РАН. Общая площадь, занимаемая КЧП, равна 59,9 кв. м. КЧП выполнен по принципу «комната в комнате» и образован ограждающими конструкциями. КЧП имеет систему вентиляции и кондиционирования воздуха, систему освещения, систему электроснабжения,

систему автоматики, систему газоснабжения и систему пожарной сигнализации. В КЧП размещено технологическое и лабораторное оборудование для проведения элементного ICP-MS анализа (рис. 1).

КЧП разработан и изготовлен закрытым акционерным обществом «Миасский завод медицинского оборудования» (ЗАО «МЗМО»). КЧП изготовлен и принят в соответствии с обязательными требованиями государственных стандартов ГОСТ ИСО 14644, действующей технической документацией и признан годным к эксплуатации. Аттестация КЧП проведена Аналитическим центром валидации (аттестации) и измерений ЗАО «Миасский завод меди-



Рис. 1. Схема КЧП. 1 – Масс-спектрометр ELAN 9000 (PerkinElmer); 2 – Приставка для лазерной абляции LSX-500 (Cetac); 3 – Вытяжной шкаф с одной вытяжкой; 4 – Вытяжной шкаф с одной вытяжкой; 5 – Вытяжной шкаф для кислот; 6 – Печь муфельная СНОЛ; 7 – Вытяжной шкаф с двумя вытяжками; 8 – Электронные весы (AND, Shimadzu); 9 – Микроволновая печь Гефест; 10 – Система очистки воды Millipore.

Классификация помещений

Помещение	Количество частиц в 1 м ³ воздуха для помещений класса чистоты 7 ИСО				Количество частиц в 1 м ³ воздуха для помещений класса чистоты 8 ИСО			
	размером $\geq 0,5$ мкм		размером ≥ 5 мкм		$\geq 0,5$ мкм		≥ 5 мкм	
	Максимально допустимое (ГОСТ ИСО 14644-1-2002)	Фактическое в состоянии помещения «Оснащенное»	Максимально допустимое (ГОСТ ИСО 14644-1-2002)	Фактическое в состоянии помещения «Оснащенное»	Максимально допустимое (ГОСТ ИСО 14644-1-2002)	Фактическое в состоянии помещения «Оснащенное»	Максимально допустимое (ГОСТ ИСО 14644-1-2002)	Фактическое в состоянии помещения «Оснащенное»
211 Помещение для анализа проб	352000	650	2930	199				
212 Санпропускник					352000	16832	29300	2987
213 Помещение для разложения проб					352000	50907	29300	3516

Примечание. Количество частиц в 1 м³ воздуха всех помещений приведено в соответствии с Протоколом №11 «Измерение счетной концентрации взвешенных частиц в воздухе чистого помещения» Отчета о проведении аттестации КЧП лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН. Измерения проводились согласно ГОСТ ИСО 14644-1-2002, ISO/FDIS по 3-5 контрольным точкам при помощи дискретного счетчика частиц Lighthouse Handheld 3016.

цинского оборудования». Дата проведения аттестации КЧП – 12.04.2005. Реализованные в КЧП технические решения обеспечивают чистоту в помещениях класса 7 ИСО и 8 ИСО по ГОСТ 14644-1-2002 (табл. 1).

Покрытие пола – антистатический линолеум. Стены выполнены на основе панелей типа «сэндвич» с наружным покрытием белыми эмалями и внутренним заполнением минераловатной плитой. Двери из алюминиевого профиля с двойным уплотнением. Окна выполнены на основе стеклопакета из полированного стекла. В конструкции КЧП используются растровые кассетные потолки. Растровая конструкция обеспечивает размещение в растрах вместо кассет растровых светильников, элементов воздухораспределителей вентиляционных систем. В местах сопряжения стен, потолков и пола установлены профили с закругленной формой, обеспечивающие плавный переход радиусом 40 мм. Все стыки стеновых ограждений герметизируются полиуретановыми герметиками.

Система вентиляции и кондиционирования воздуха представлена приточной системой и автономными вытяжными системами. Приточная система обеспечивает забор воздуха

извне, подготовку его в кондиционере по заданным параметрам (двухступенчатая очистка через плоские фильтры грубой очистки), температурные и влажностные характеристики, подачу и распределение до оконечных воздухораспределителей в помещениях. В оконечных воздухораспределителях осуществляется высокоэффективная очистка воздуха фильтрами класса HEPA (фильтры тонкой очистки воздуха). Автономные вытяжные системы удаляют воздух из вытяжных шкафов и из помещения для анализа проб. Перепады давлений приведены в табл. 2.

Конфигурация и материалы конструкций обеспечивают легкость обработки дезинфицирующими средствами. Используемые покрытия не выделяют пыль, не являются горючими, устойчивы к воздействию дезинфицирующих средств. Санитарная обработка, направленная на достижение и поддержание в помещениях классов чистоты «7 ИСО» и «8 ИСО», включает влажную уборку моющими и дезинфицирующими средствами. Ежедневную санитарную обработку помещений проводят после (перед) каждой сменой влажным способом.

Очистка реагентов

Перегонка кислот. Уровень контрольного опыта напрямую зависит от таких факторов, как чистота реагентов для пробоподготовки, чистота посуды и окружающей среды в лаборатории. Используемые для пробоподготовки и проведения анализа реактивы квалификации ОСЧ дополнительно очищаются различными способами: плавиковая и азотная кислоты – методом «недокипящей» дистилляции (sub-boiling distillation). Система перегонки кислот BSB-939-IR (Berghoff, Германия), предназначенная для получения ультрачистых кислот, представлена на рис. 2. Принцип действия основан на испарении при нормальном давлении и при температуре на 10-15 °С ниже точки кипения вещества. При этом минимизируется перенос загрязнений каплями, а все нелетучие вещества остаются в остатке. Материал, из которого изготовлен аппарат, – тефлон, особенно подходит для очистки плавиковой кислоты.

Использование ультрачистой воды.

Ультрачистая вода используется практически на всех стадиях приготовления контрольных («холостых») проб, стандартных растворов для градуирования и анализируемых проб. Риск загрязнения такой воды сильно увеличивается при ее длительном хранении. Поэтому обязательным требованием является наличие в лаборатории системы очистки воды и ее размещение

(или подвод воды) в непосредственной близости от аналитического инструмента. В нашей лаборатории установлена система очистки воды от водопроводной до ультрачистой с удельным сопротивлением 18,2 МОм·см (Millipore, Франция). Очистка от загрязнений происходит в два этапа: предварительно очищенная в системе обратного осмоса и электродеионизации вода поступает в систему конечной очистки (MilliQ), включающую стадию фотоокисления. Для фотоокисления используется ультрафиолетовая лампа, которая разрушает органические соединения, в том числе соединения органики с металлами. Продукты окисления удаляются ионообменными смешанными смолами [Darbournet, Kano, 1999]. На рис. 3 изображен внешний вид системы Millipore.

Разложение геологических образцов

Микроволновое разложение. Микроволновое разложение проводится в СВЧ-печи «Ге-

Таблица 2

Перепады давления

Наименование помещения	Значение перепадов давления, Па	
	Проектное	Фактическое среднее
№209 – коридор	10	8,6
№210 – шлюз	30	31,6
№211 – помещение для анализа проб	30	32,3
№212 – санпропускник	20	18,9
№213 – помещение для разложения проб	20	18,7

Примечание. Фактические средние значения перепадов давления приведены в соответствии с Протоколом №9 «Измерение перепада давления между помещением и атмосферой» Отчета о проведении аттестации КЧП лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН. Измерения проводились согласно ISO/FDIS 14644-3 по результатам трех измерений при помощи дифманометра ДМЦ-01М.



Рис. 2. Установка для очистки кислот методом недокипящей дистилляции (Berghoff).



Рис. 3. Установка для очистки воды Millipore.

фест» (рис. 4). Для разложения используются АЦВ-сосуды (Advanced Composite Vessels), изготовленные из тефлона марки PFA (СЕМ, США) (рис. 5). Объем сосуда 100 мл, максимальная рабочая температура 200 °С, максимальное рабочее давление 13,8 бар. В микроволновой печи применен принципиально новый способ микроволнового нагрева – разложение проводится при воздействии высокой температуры, давления и СВЧ-поля. Применение такого способа позволяет при относительно небольшом потреблении электроэнергии получать внутри герметичных сосудов высокое давление и температуру с большой скоростью нагрева. В зависимости от требований к условиям раз-



Рис. 4. Микроволновая печь «Гефест».

ложения различных пород и минералов, нами созданы и используются 5 программ разложения, каждая из которых содержит до 8 участков. Каждый участок программы представляет один из трех процессов: набор давления (нагрев) с заданной скоростью, выдержка времени при заданном давлении, охлаждение с заданной скоростью.

Автоклавное разложение. Автоклавное разложение проводится в соответствии с методикой, предложенной Т.Е. Krough [Krough, 1973]. Она представляет собой разложение в тефлоновых стаканах с кожухами из нержавеющей стали смесью кислот $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ при температуре 200 °С. Для разложения также применяются описанные выше тефлоновые сосуды.

Очистка. Новые тефлоновые стаканы очищают с помощью моющего средства, споласкивают проточной водой и моют в горячей царской водке или Лефортовой смеси. Затем их заполняют 3 мл HF с несколькими каплями HNO_3 , помещают в кожух из нержавеющей стали и нагревают при 220 °С в течение 12 часов. Затем процесс очистки повторяют с новой порцией кислоты. Такая двойная очистка применяется также для очистки сосудов между измерениями после быстрого споласкивания основания и крышки соляной кислотой. Кожухи очищают выдерживанием в разбавленной HNO_3 и чистой наждачной бумагой.

Проведение измерений на ELAN 9000

Подготовленные описанными выше способами растворы проб разбавляются 1%-ным раствором азотной кислоты и переводятся в полипропиленовые контейнеры объемом 50 мл. Туда же вносится раствор элемента – внутреннего стандарта. Ввод растворов в масс-спектрометр осуществляется с помощью пневматического поперечно-поточного распылителя. Для измерений используется аргон чистоты 99,998 %. Перед началом работы прибор проходит процедуру оптимизации для достижения максимальной чувствительности ионов M^+ и минимизации сигналов от M^{2+} , MO^+ и фона в области $m/z = 220$.

Типичные операционные условия масс-спектрометра ELAN 9000 при мультиэлементном анализе геологических проб приведены в табл. 3. Все измерения проводятся в режиме количественного анализа с построением градуировочных кривых. Для построения градуиро-

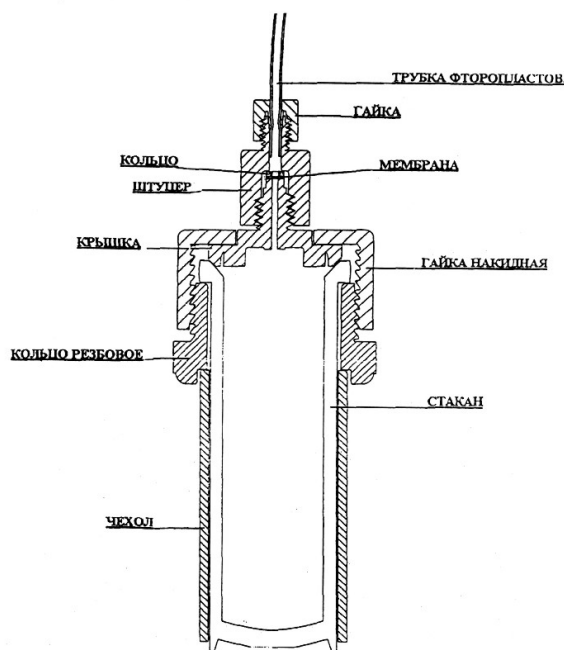


Рис. 5. Вид тефлонового сосуда в разрезе (СЕМ).

**Типичные операционные условия масс-спектрометра
ELAN 9000**

Операционный параметр	Значение параметра
Высоочастотная мощность, кВт	1300
Материал конусов сэмплера и скиммера	Ni, Pt
Условия измерения сигнала: вид сигнала разрешение число сканирований на одно измерение (Sweeps/reading) число повторных считываний сигнала для проведения одного измерения (Replicates)	«прыжки по пикам» (peak hopping) 0,7 а.е.м 20 3
Измеряемые изотопы	Li, Be, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, 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
Внутренний стандарт	In
Система «Auto lens»	Включена
Режим работы детектора	Двойной (автоматическое переключение с импульсного на аналоговый режим измерения)

вочных зависимостей используются сертифицированные в соответствии ISO 9001 мультиэлементные стандартные растворы (Perkin-Elmer Instruments). Процедура анализа проходит по следующей схеме:

1. Анализ контрольной (холостой) пробы (1%-ный раствор HNO_3 , используемой для приготовления стандартных растворов и разбавления пробы).
2. Анализ градуировочных растворов и построение градуировочных зависимостей (содержание элементов в этих растворах составляет 20 мкг/л).
3. Анализ 10 растворов рабочих проб с предшествующим анализом соответствующей контрольной (холостой) пробы, содержащей реактивы, используемые для подготовки проб к анализу.
4. Проведение повторной градуировки.
5. Анализ 10 растворов рабочих проб и т.д.

Время отмывки системы ввода пробы между измерениями составляет не менее 2 минут.

Результаты

В качестве иллюстрации на рис. 6 приведено графическое сопоставление состава редких и редкоземельных элементов в дуните, полученного в лаборатории Монпелье, Канада, с таковым, полученным в лаборатории ФХМИ (образцы дунита и результаты определения любезно предоставлены А.А.Ефимовым). На рис. 7 ана-

логичное сопоставление приведено для образцов габбро, проанализированных в 2000-2002 году в лаборатории ИМГРЭ Д.З. Журавлевым (образцы и результаты определения любезно

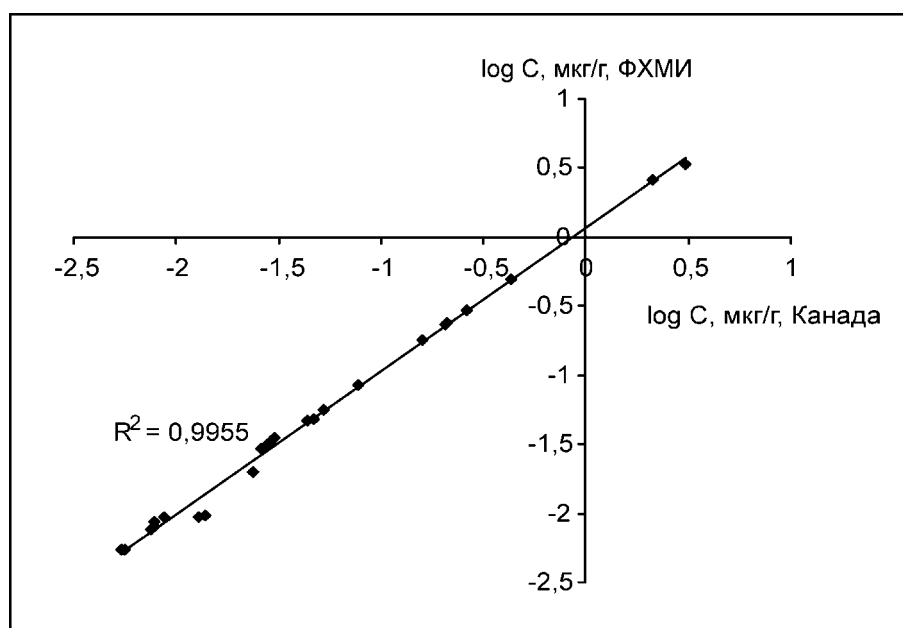


Рис. 6. Сопоставление содержаний редких и редкоземельных элементов (Rb, Sr, Y, Nb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Hf, Pb, Th и U) в дуните, определенных в лаборатории Монпелье, Канада, с концентрациями, полученными при анализе в лаборатории ФХМИ.

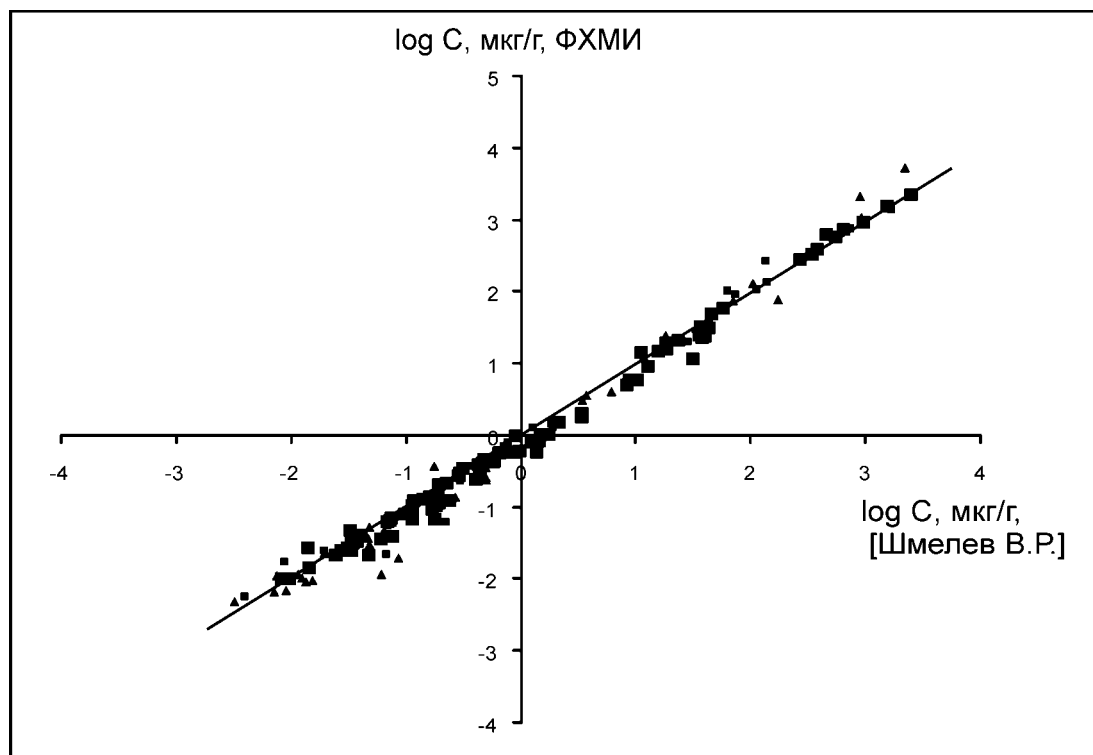


Рис. 7. Сопоставление содержаний элементов в габбро, определенных в лаборатории ИМГРЭ и в лаборатории ФХМИ. Элементы: Li, Be, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Tl, Pb, Bi, Th и U.

предоставлены В.Р. Шмелевым). Сопоставление полученных результатов показывает отсутствие значимой систематической погрешности при проведении масс-спектрального микроанализа в лаборатории ФХМИ, а случайный разброс содержаний не превышает допустимых границ метода.

Таким образом, реализованный в лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН метод масс-спектрометрического анализа горных пород и минералов позволяет проводить определение низких и ультранизких содержаний более 50 элементов, в число которых входят редкие и редкоземельные элементы.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке целевой научно-исследовательской программы «Молодежные научные гранты».

Список литературы

Darbouret D. and Kano I. Ultrapure water for elemental analysis down to ppt level. RD002. The R&D Notebook: A publication of the Laboratory Water Division of Millipore. 1999.

Krough T.E. A low contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determination // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1973. V. 37. N 3. P. 485-494.