

## МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ С ГРАДУИРОВКОЙ ПО ВОДНЫМ СТАНДАРТАМ В МЕТОДЕ ЛА-ИСП-МС

Н. Н. Адамович, С. Л. Вотяков

В настоящее время современные геохимические исследования в значительной степени базируются на масс-спектрометрических данных, причем наиболее широко используются приборы с плазменным возбуждением масс-спектра проб. ИСП-масс-спектрометрия является современным высокочувствительным методом анализа, позволяющим проводить одновременное определение большого числа элементов с низкими и ультранизкими пределами обнаружения. Лазеры высокой мощности решили проблему прямого микроэлементного анализа твердофазных объектов, в том числе и природных с локальностью определения до 10–20 мкм. Первая работа по методу ЛА-ИСП-МС относится к 1985 г. [1]; в настоящее время число публикаций по различным аспектам применения метода исчисляется сотнями, в частности, ему полностью посвящены сборники Минералогической ассоциации Канады [6]; опубликована обширная литература в области градуировки по твердым стандартным образцам (СО), в частности, по коэффициентам фракционирования разных элементов (см. например, [3, 4, 6–8]). Во многих зарубежных геохимических лабораториях метод уже стал рутинным, однако этого нельзя сказать о российских центрах, где делаются только первые шаги по отработке методики.

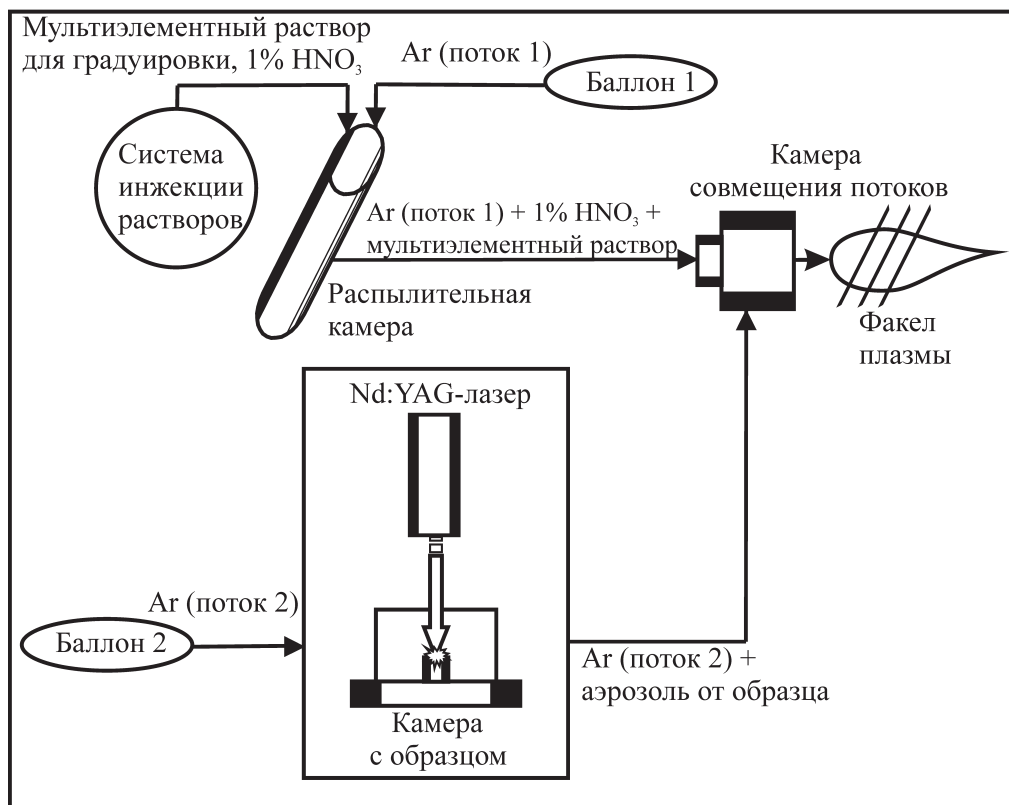
Большое разнообразие состава природных минералов требует большого числа твердофазных СО с матрицей, близкой по химическому составу минералам; только при этом условии удается получать достоверные аналитические данные. Природные пробы не могут рассматриваться в качестве потенциальных претендентов на стандарты, поскольку большинство минералов негетерогенно не только по составу микропримесей, но и по содержанию основных элементов матрицы. Таким образом, решение задачи формирования банка твердофазных СО для использования метода ЛА-ИСП-МС в сфере геохимических приложений сталкивается со значительной проблемой. Одним из путей ее решения является разработка схем определения микроэлементов в минералах с градуировкой по водным стандартам. Тем не менее данный интересный подход, предложенный аналитиками в работе [6], не получил распространения в геохимических исследованиях и используется лишь в ограниченном числе работ по анализу синтетических материалов. Представляется, что это обусловлено тем, что метод требует совмещения двух газовых потоков (с аэрозолем частиц минерала от лазерной приставки и от

распылителя стандартного раствора), конструктивное решение которого приходится решать самостоятельно геохимикам-практикам (в массовом производстве масс-спектрометров соответствующая приставка не реализована). На минеральных объектах метод ранее не опробовался, вследствие чего его специфические особенности и “подводные камни” практически не исследованы (в цитированной работе его опробование выполнено лишь на микрогетерогенных СО). Заметим также, что в области градуировки по водным стандартам отсутствуют данные по коэффициентам фракционирования разных элементов.

Цель работы – обоснование и развитие методики ЛА-ИСП-МС с градуировкой по стандартным водным растворам в приложении к исследованию микроэлементного состава ряда природных силикатов, фосфатов и сульфидов.

### ОБОРУДОВАНИЕ, СТАНДАРТЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Лазерное испарение минералов проводилось на приставке LSX-500 (лазер YAG:Nd, длина волны излучения 266 нм, энергия в импульсе 0.25–0.9 мДж, частота повторения импульсов 1–20 Гц, количество импульсов 50–200, диаметр пятна абляции 50 мкм, длительность импульса менее 10 нс), совмещенной с квадрупольным ИСП-масс-спектрометром ELAN 9000. Нами предложена и опробована конструкция приставки для совмещения на горелке масс-спектрометра двух независимо регулируемых потоков аргона – с аэрозолем частиц минерала от лазерной приставки и от распылителя градуировочного водного раствора (рис. 1). В качестве последнего использовались мультиэлементные растворы фирмы Perkin-Elmer Instruments, содержащие следующие компоненты: Au, Hf, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Sn, Te, V, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W, Zr, In, Hg, Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Y, Yb, Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn. Для снижения помех, связанных с образованием оксидов, наблюдаемых при “сухой” плазме в методе ЛА-ИСП-МС, в экспериментах с градуировкой по водным мультиэлементным стандартам нами дополнительно вводился матричный раствор 1% HNO<sub>3</sub> в газовый поток с аэрозолем, который образуется при абляции образца. Все экспериментальные исследования выпол-



**Рис. 1.** Схема совмещения двух потоков аргона на ИСП-МС – от лазерной приставки и от распылителя градуировочного водного раствора.

При градуировке по водным стандартам в плазму поступает [Ag (поток 1) + мультиэлементный раствор (в 1% HNO<sub>3</sub>) + Ag (поток 2)], при измерении пробы – [Ag (поток 1) + 1% HNO + Ag (поток 2) + аэрозоль от образца].

нены на систематической коллекции фактического материала – природных силикатах (циркон, кварц и др.), фосфатах (монацит, апатит и др.) и сульфидах (галенит, пирит, молибденит, антимонит, сфалерит, халькопирит и др.) из ряда геологических объектов Урала и прилегающих территорий, а также на искусственных соединениях – аналогах минеральных фаз и кварцевых стеклах. В сопоставительных целях исследованы твердые силикатные и карбонатные стандарты – NIST-612 (National Institute of Standards and Technology), Basalt Glass TB 1G и MACS 3 (United States Geological Survey).

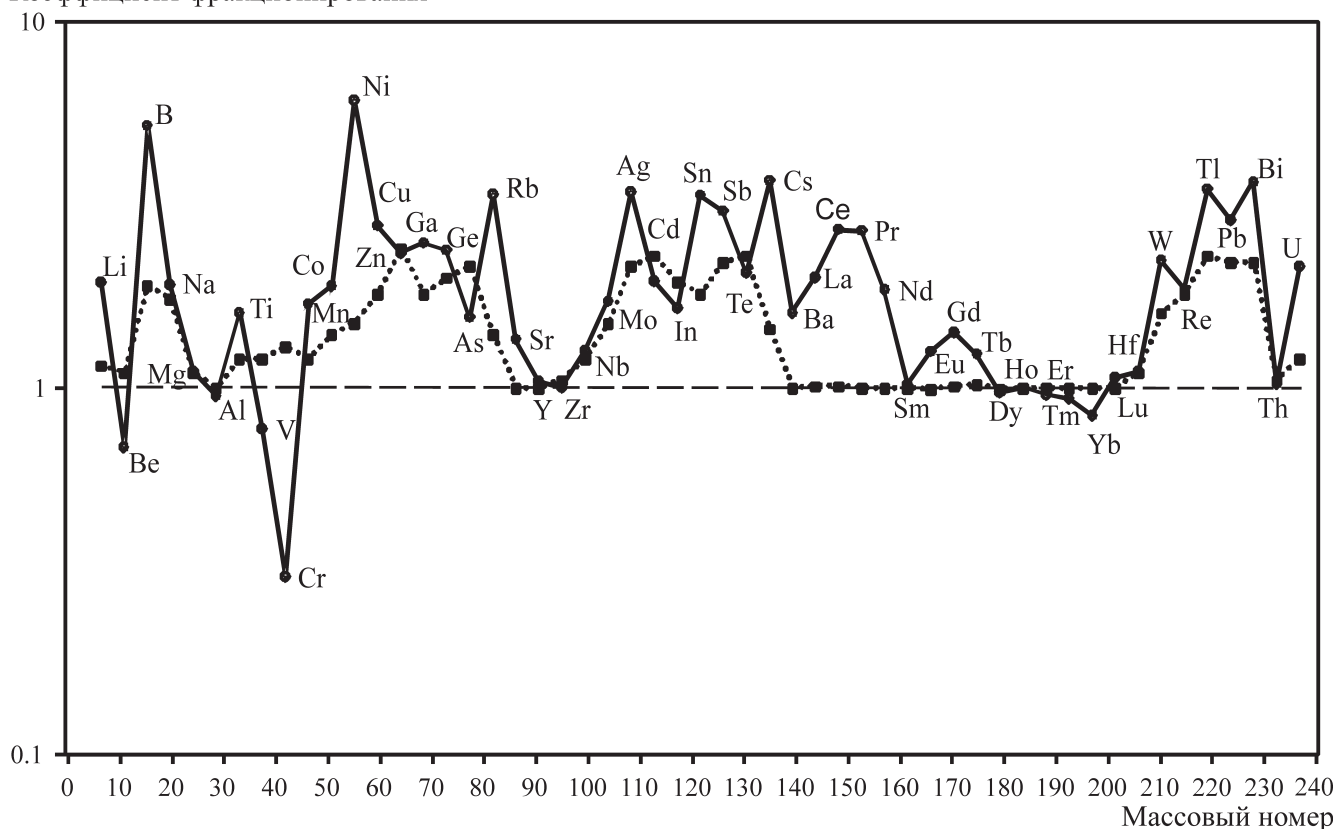
### ЭФФЕКТ ЭЛЕМЕНТНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

При использовании метода ЛА-ИСП-МС с градуировкой по стандартным водным растворам в приложении к минералам установлен эффект значительного элементного фракционирования, приводящего к отклонению получаемых результатов от истинного значения. Отметим основные процессы, которые определяют степень элементного (и изотопного) фракционирования: перераспределение элементов между фазами, образующимися в области вокруг кратера во время лазерного нагрева и

испарения образца; различие в испарении элементов из расплава, образовавшегося в области кратера, вследствие их различной летучести; дробная конденсация пара при абляции с образованием на его поверхности конденсатов тугоплавких элементов; дифференциация частиц, имеющих распределение по размерам и строению, при переносе вещества в плазменную горелку масс-спектрометра (избирательные потери пробы во время транспортировки вследствие гравитационного оседания или диффузии, которая определяется составом аэрозоля, поступающего в горелку); неполное испарение в горелке крупных частиц (как правило, более 150 нм), приводящее к увеличению сигнала на масс-спектрометре от более летучих элементов по отношению к тугоплавким; подавление сигнала от летучих элементов в плазме в связи с большими массами аэрозолей, полученных при их ЛА. Все перечисленные эффекты фракционирования могут приводить к значительным отклонениям измеренных концентраций элементов от “истинного значения” даже при условии использования для градуировки СО, совершенно идентичных по матричному составу.

С целью снижения эффекта обоснованы подходы и усовершенствованы методики обсчета анали-

Коэффициент фракционирования



**Рис. 2.** Коэффициенты фракционирования, рассчитанные для элементов в силикатном стандарте NIST-612 при градуировке по водным мультиэлементным растворам (сплошная линия), в сравнении с данными [2], полученными при градуировке по твердым стандартным образцам (пунктир).

тических данных на основе использования поправочных коэффициентов. На основании сопоставления аттестованных и измеренных концентраций элементов в силикатном стандарте NIST-612 показано, что введение поправочных коэффициентов (рис. 2) позволяет получать достоверные результаты с погрешностью, не превышающей соответствующих границ метода при использовании твердофазных СО (табл. 1). При этом установлено, что рассчитанные поправочные коэффициенты корректны только для ограниченного круга образцов с близкой матричной основой, то есть для каждого типа минералов (силикатов, фосфатов и др.) необходим расчет индивидуальных поправочных коэффициентов, что без сомнения, усложняет методический подход. Тем не менее, представляется, что он вполне обоснован и достаточно перспективен, поскольку снимает проблему формирования банка твердофазных СО для метода ИСП-МС-ЛА в приложении к анализу минералов. Рассчитанные коэффициенты фракционирования для метода ЛА-ИСП-МС с градуировкой по водным стандартам являются принципиально новыми данными, позволяющими судить о плохо изученных процессах фракционирования; на их основе удастся снизить погрешность определения микроэлементов до стандартных гра-

ниц метода, которые достигнуты при использовании твердофазных СО. На основании серии экспериментов с градуировкой по водным стандартам в приложении к минеральным объектам предложен ряд практических рекомендаций для повышения локальности анализа и снижения пределов обнаружения в них микроэлементов.

## ВЫВОДЫ

Предложена схема и испытана приставка для совмещения двух потоков аргона на горелке масс-спектрометре ELAN 9000 – от лазерной приставки LSX-500 и от распылителя градуировочного водного раствора, в качестве которого использовался мультиэлементный раствор фирмы “Perkin-Elmer Instruments”; установлено, что имеет место эффект значительного элементного фракционирования, приводящего к отклонению полученных результатов от истинного значения. Рассчитанные коэффициенты фракционирования для метода ЛА-ИСП-МС с градуировкой по водным стандартам – новые данные, позволяющие судить о плохо изученных процессах фракционирования; на их основе удастся снизить погрешность определения микроэлементов до стандартных границ метода, которые

**Таблица 1.** Соотношение аттестованных и измеренных величин концентраций элементов в силикатном стандарте NIST-612 при градуировке по водным мультиэлементным растворам

Элемент	Массовый номер	$x_{\text{ср.}}$ , г/т	$x_{\text{изм.}}$ , г/т	$\sigma$ , г/т	$x_{\text{атт.}}$ *, г/т
Li	7	23.44	32.65	1.17	42 ± 3
Be	9	6.49	31.52	1.78	38 ± 3
B	11	53.59	27.84	13.74	35 ± 3
Na	23	47012.73	86616.35	3817.97	97000 ± 4157
Mg	26	21.56	52.58	2.68	64 ± 30
Al	27	3111.66	10861.85	177.22	12097 ± 917
Ti	49	15.79	36.67	9.81	44 ± 5
V	51	11.73	41.18	0.91	39 ± 4
Cr	53	5.30	47.21	2.43	40 ± 3
Mn	55	20.60	32.90	1.59	37 ± 1
Co	59	23.93	34.12	0.96	35 ± 2
Ni	60	108.49	48.11	8.74	38.8 ± 0.2
Cu	65	36.28	35.45	12.11	37 ± 3
Zn	66	24.93	28.92	2.03	38 ± 4
Ga	71	30.67	33.34	1.78	36 ± 2
Ge	74	27.18	30.93	2.17	35 ± 3
As	75	24.49	42.57	1.55	37 ± 7
Rb	85	35.81	28.69	1.55	31.4 ± 0.4
Sr	86	44.30	88.43	1.38	78.4 ± 0.2
Y	89	13.30	34.53	0.67	38 ± 2
Zr	90	12.89	34.93	0.86	38 ± 2
Nb	93	16.69	35.74	1.07	40 ± 3
Mo	98	20.48	32.19	0.87	38 ± 2
Rh	103	1.34	0.96	0.21	0.9
Ag	109	24.77	19.62	0.99	22 ± 0.3
Cd	114	21.05	29.17	0.99	28.3 ± 0.7
Sn	120	43.99	35.45	2.54	38 ± 2
Sb	123	37.16	33.09	2.30	38 ± 2
Te	128	29.79	39.09	3.96	38 ± 2
Cs	133	53.68	39.45	0.83	42 ± 3
Ba	137	19.20	32.49	1.12	39.7 ± 0.4
La	139	19.38	26.17	1.42	35.8 ± 0.4
Ce	140	29.12	29.09	3.83	38.7 ± 0.4
Pr	141	22.45	28.59	1.09	37.2 ± 0.9
Nd	146	25.07	36.55	1.66	35.9 ± 0.4
Sm	147	15.85	42.26	0.96	38.1 ± 0.4
Eu	151	14.79	31.88	0.68	35 ± 1
Gd	158	16.17	30.85	0.89	36.7 ± 0.4
Tb	159	12.91	28.26	0.09	36 ± 3
Dy	163	11.79	32.82	0.58	36 ± 0.4
Ho	165	11.45	31.02	0.80	38 ± 1
Er	167	9.14	25.84	1.37	38 ± 0.9
Tm	169	11.00	31.78	0.51	38 ± 1
Yb	172	11.95	38.56	0.87	39.2 ± 0.4
Lu	175	10.67	27.12	0.85	36.9 ± 0.4
Hf	178	10.88	26.62	1.06	35 ± 4
Ta	181	85.99	30.93	6.11	40 ± 2
W	184	26.53	32.25	2.89	40 ± 1
Re	187	4.08	5.94	0.60	6.6
Pt	195	3.41	1.97	0.45	2.6
Tl	205	20.16	15.65	3.00	15.1 ± 0.7
Pb	208	49.91	47.09	1.02	38.57 ± 0.2
Bi	209	39.85	29.61	1.94	30 ± 6
Th	232	12.95	34.23	1.63	37.79 ± 0.08
U	238	23.36	29.46	3.39	37.38 ± 0.08

Примечание.  $x_{\text{ср.}}$  – средние значения результатов 10 измерений,  $x_{\text{изм.}}$  – измеренные значения с учетом коэффициентов фракционирования,  $\sigma$  – стандартное отклонение,  $x_{\text{атт.}}$  – аттестованные значения, \* по данным Jochum and Nehring (Max-Planck-Institut fuer Chemie) 11/2006.

достигнуты при использовании твердофазных СО. Обоснованы подходы и усовершенствованы методики обсчета аналитических данных на основе использования поправочных коэффициентов, при этом погрешность не превышает границ погрешности метода; выполнена серия контрольных экспериментов.

Авторы выражают глубокую благодарность Е.С. Шагалову, В.П. Молошагу, А.А. Краснобаеву, Ю.В. Ерохину, Ю.В. Щаповой за предоставленные образцы.

*Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” (госконтракт № 02.740.11.0727), проектов по программам Президиума РАН № 23, 20, а также программы интеграционных исследований УрО РАН “Состав, структура и физика радиационно-термических эффектов в фосфатных и силикатных минералах и стеклах” и при поддержке гранта РФФИ № 11-05-00035.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gray A.L. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry // *Analyst*. 1985. V. 110. P. 551–556.
2. Jackson S.E. The application of Nd:YAG lasers in LA-ICP-MS // *Laser ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Principles and applications* / ed. P. Sylveter. Mineal. Assoc. Can. Short Course Series. V. 29. 2001. P. 29–45.
3. Kosler J., Wiedenbeck M., Wirth R., et al. Chemical and phase composition of particles produced by laser ablation of silicate glass and zircon implications for elemental fractionation during ICP MS analysis // *J. Analyt. Atom. Spectrom.* 2005. V. 20. P. 402–409.
4. Kuhn H.R., Gunther D. Elemental fractionation studies in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry on laser induced brass aerosols // *Anal. Chem.* 2003. V. 75. P. 747–753.
5. Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues / ed. P. Sylveter. Mineal. Assoc. Can. Short Course Series. 2008. 348 p.
6. O'Connor C., Sharp B., Evans P. On-line additions of aqueous standards for calibration of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: theory and comparison of wet and dry plasma conditions // *J. Analyt. Atom. Spectrom.* 2006. V. 21. P. 556–565.
7. Ohata M., Furuta N. Laser defocusing Effects on laser ablation inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry: different ablation interactions between the laser and low-alloy steel, Fe pellets, and a pond sediment pellet // *Analytical Sciences*. 2004. V. 20. P. 701–706.
8. Sylveter P.J. Matrix Effects in laser ablation-ICP-MS // *Laser ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues* / ed. P. Sylveter. Mineal. Assoc. Can. Short Course Series. 2008. V. 40. P. 67–78.