

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ И ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ ДЛЯ ЛОКАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА АПАТИТОВ

© 2013 г. Н. Н. Адамович

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ИСП-МС-ЛА) является современным высокочувствительным методом анализа, позволяющим проводить одновременное определение большого числа элементов (с низкими и ультранизкими пределами обнаружения) прямым анализом твердофазных объектов, в том числе и природных минералов, стекол и др. с локальностью определения до 10–20 мкм. Метод минимизирует загрязнение из-за отсутствия стадии разложения (растворения), снижает по сравнению с растворами полиатомные спектральные наложения, уменьшает время и стоимость анализа, дает возможность локальных исследований малых “пятен”, включений, дефектов на поверхности, элементного картирования и глубинного профилирования пленок, покрытий и напылений.

Цель работы. Исследование особенностей испарения апатитов, выбор оптимальных условий лазерного излучения и развитие на этой основе методики масс-спектрометрического анализа их локального микроэлементного состава.

Задачи. Получение систематических экспериментальных данных по влиянию параметров лазерного излучения на испарение апатитов; дополнение базы данных и атласа кратеров испарения вещества пробы с использованием электронной сканирующей микроскопии; анализ стереоизображений кратеров, изучение их формы и размеров с использованием программного продукта Mex 5.1; с помощью сформулированных рекомендаций по выбору параметров лазерного излучения относительно испарения фосфатных образцов создание методики локального определения микроэлементного состава апатитов.

Методики исследования. Измерения были выполнены на масс-спектрометре ELAN 9000 с индуктивно связанной плазмой и приставкой LSX-500 (лазер YAG:Nd, длина волны излучения 266 нм, энергия в импульсе 0.9 мДж, частота повторения импульсов 20 Гц, диаметр пятна абляции 50 мкм, длительность импульса < 10 нс). Изображения кратеров испарения проб получены на сканирующем электронном микроскопе JEOL-JSM6390LV и в дальнейшем обработаны с помощью программного продукта Mex 5.1. Для сравнения данных бы-

ло дополнительно проведено растворение (открытое кислотное разложение) и измерение на масс-спектрометре ELAN 9000 с индуктивно связанной плазмой.

Метод ИСП-МС-ЛА для локального определения апатитов. Возможности метода лазерной абляции мы неоднократно рассматривали в своих работах [3, 4], в первую очередь, ссылаясь на необходимость использования для градуировки стандартных образцов, максимально приближенных по своему составу к анализируемым объектам, что является основным сдерживающим фактором для широкого использования данного метода в геологии.

С 2005 г. Лаборатория физических и химических методов исследования минерального вещества ИГГ УрО РАН принимает участие в Международной программе круговых лабораторных испытаний (proficiency testing) GeoPT, организованной Международной ассоциацией геоаналитиков (IAG). С 2008 г. в рамках GeoPT действует программа G-probe, которая включает контроль качества микроаналитических методов (масс-спектрометрия с лазерной абляцией, электронно-зондовый микроанализ, сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным или волнодисперсионным определением элементов, и некоторых других). В заинтересованные лаборатории рассылаются “шифрованные” образцы самого разнообразного состава. Они включают традиционные природные и синтетические геологические стекла, а также спрессованные порошковые образцы полиметаллических сульфидов, оксидов, кораллов, костей и органических материалов.

В данной работе измерения проводились в режиме количественного анализа с построением градуировочных кривых по стандартному образцу (СО) состава фосфата кальция MAPS-4 (microanalytical phosphate standard, USGS, США), полученного лабораторией физических и химических методов исследования минерального вещества (ИГГ УрО РАН) по программе межлабораторных сравнительных испытаний G-Probe [1]. Способ приготовления стандартного образца состоял в добавлении 45 примесных элементов к чистому фосфату кальция, истирании полученной суспензии до 40 мкм, высушивании при 110°C и последующем прессовании в та-

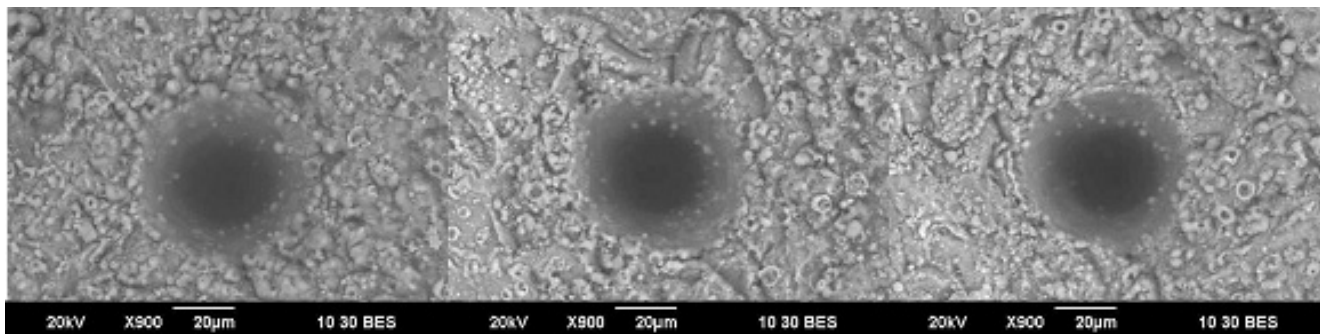


Рис. 1. Типичные кратеры, полученные при лазерной абляции апатита.

Результаты трех параллельных измерений. Частота повторения импульсов 20 Гц, число импульсов 200, диаметр лазерного пучка 50 мкм, мощность 0.72 мДж.

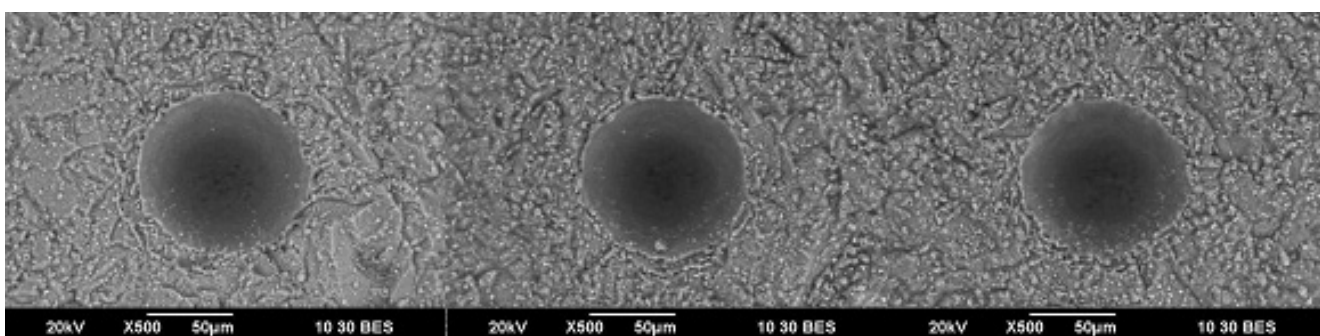


Рис. 2. Типичные кратеры, полученные при лазерной абляции апатита.

Результаты трех параллельных измерений. Частота повторения импульсов 20 Гц, число импульсов 200, диаметр лазерного пучка 100 мкм, мощность 0.9 мДж.

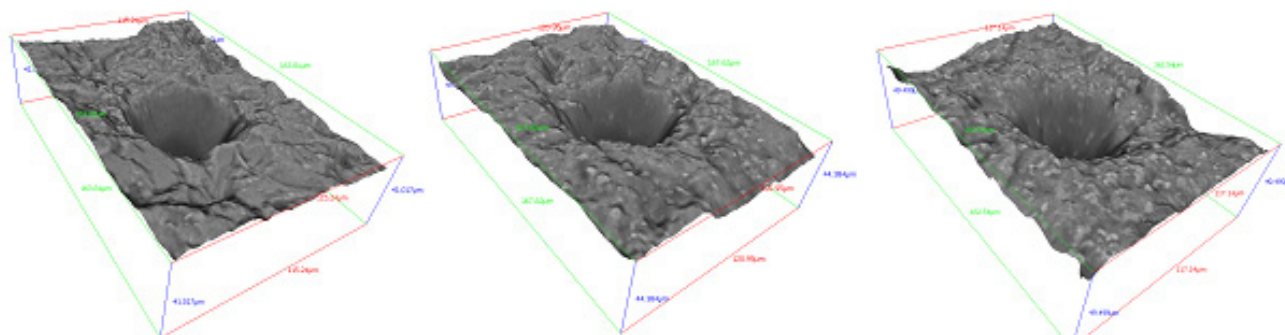


Рис. 3. Типичные кратеры, полученные при лазерной абляции апатита.

Частота повторения импульсов: а – 5 Гц, б – 10 Гц, в – 20 Гц; число импульсов 200; диаметр лазерного пучка 50 мкм; мощность 0.9 мДж.

блетку. Данный способ обеспечивает требуемую в частности и для метода ИСП-МС-ЛА однородность стандартного образца.

Однако разработку методик в методе ИСП-МС-ЛА для любых объектов нужно начинать в первую очередь с выбора оптимальных условий лазерного испарения, поскольку ранее нами было показано [3], что для многих объектов использование, в частности, высокой (20 Гц) частоты повторения импульсов ведет к значительному неконтролируемо-

му разбрызгиванию проб. Отмечено, что разбрызгивание и оплавление пробы существенно ухудшают аналитические характеристики ИСП-МС-ЛА-анализа – его точность и воспроизводимость.

Исследования по испарению апатитов под воздействием лазера показали хорошую воспроизводимость результатов параллельных измерений, оцениваемую не только по внешнему виду образуемых кратеров (рис. 1–2), но и по данным обсчета построенных при помощи программного продукта

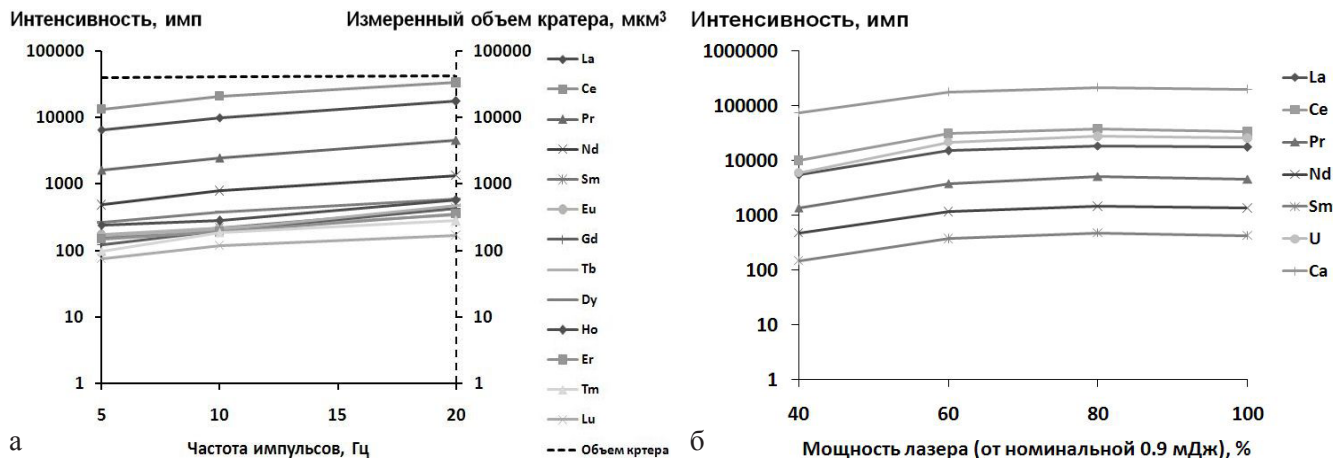


Рис. 4. Типичные зависимости интенсивностей некоторых элементов и объемов образуемых при лазерной абляции кратеров в апатитах от частоты повторения лазерных импульсов (а) и мощности лазера (б).

Масс-спектрометр ELAN 9000 с приставкой LSX-500. Диаметр лазерного пучка 50 мкм, мощность лазера 0.9 мДж (а); диаметр лазерного пучка 50 мкм, частота повторения импульсов 20 Гц (б). Время измерения образца 10 с. Дополнительное время на задержку считывания сигнала 10 с.

Мех 5.1. трехмерных изображений кратеров, полученных при специальном режиме съемки на электронном микроскопе JEOL-JSM6390LV (рис. 3), а также по аналитическому сигналу (рис. 4).

Из рис. 1–3 видно, что даже использование высокой частоты повторения лазерных импульсов (20 Гц) при испарении апатитов, в отличие от других объектов, не приводит к каким-либо заметным сколам, трещинам, оплавлению краев или разбрызгиванию образца. Видно, что все кратеры имеют правильную и хорошо воспроизводимую форму, что позволяет давать довольно четкие рекомендации по выбору частоты повторения импульсов именно 20 Гц, поскольку это как минимум в три раза увеличивает чувствительность метода, повышая интенсивность сигнала (рис. 4а). При этом установлено, что объем кратера при времени проведения измерения 10 с. (с дополнительной задержкой считывания сигнала еще 10 с.) при любой используемой частоте 5, 10, 15, 20 Гц выходит на насыщение и остается практически постоянным (рис. 4а). Увеличение в данном случае интенсивности сигнала происходит, по-видимому, из-за особенностей испарения, образования аэрозоля пробы и динамикой транспортировки и поступления его в плазму масс-спектрометра. Также на рис. 4б показано увеличение регистрируемой интенсивности от увеличения мощности лазера. Причем отмечено, что уже при 80% от номинальной мощности лазера 0.9 мДж происходит достижение максимума и выход зависимости на плато. Стоит отметить, что повышение мощности вызывает увеличение аналитического сигнала, однако во многих случаях использование повышенной мощности ограничено и недопустимо из-за малого размера зерен минералов, их существенной зональности и микрогетерогенности.

Тем же обуславливается и выбор диаметра лазерного пучка.

Исходя из исследуемых в данной работе объектов – достаточно крупных (несколько сотен и даже в некоторых случаях тысяч микрон) осколков кристаллов апатитов, были выбраны параметры, позволяющие достигнуть максимальной чувствительности (частота повторения лазерных импульсов 20 Гц, мощность лазера 0.9 мДж, размер лазерного пучка 50 мкм), а также с помощью ПО ELAN v.3.3. создана методика определения микроэлементного состава апатитов.

При этом для сравнения однородности объектов нами были исследованы СО MAPS-4 и однородные образцы апатитов. На рис. 5 видно, что результаты всех трех параллельных измерений СО MAPS-4 укладываются практически на одну кривую и прекрасно согласуются с аттестованными значениями (рис. 5а). В то время как в реальных природных образцах апатитов четко прослеживается некоторая неоднородность, что приводит к возникновению коридора значений (рис. 5б., результаты пяти параллельных измерений). Таким образом, для учета неоднородности образца и увеличения правильности анализа за счет усреднения данных, в дальнейшем приведенные результаты представлены как среднее из нескольких параллельных измерений.

Ранее в рамках разработки методических аспектов совместно с сотрудниками Института геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск [2] были выполнены сопоставительные анализы широкого круга геологических образцов на двух масс-спектрометрах ELAN 9000 и Element II. Было показано, что полученные данные достаточно хорошо согласуются между собой, а некоторые возника-

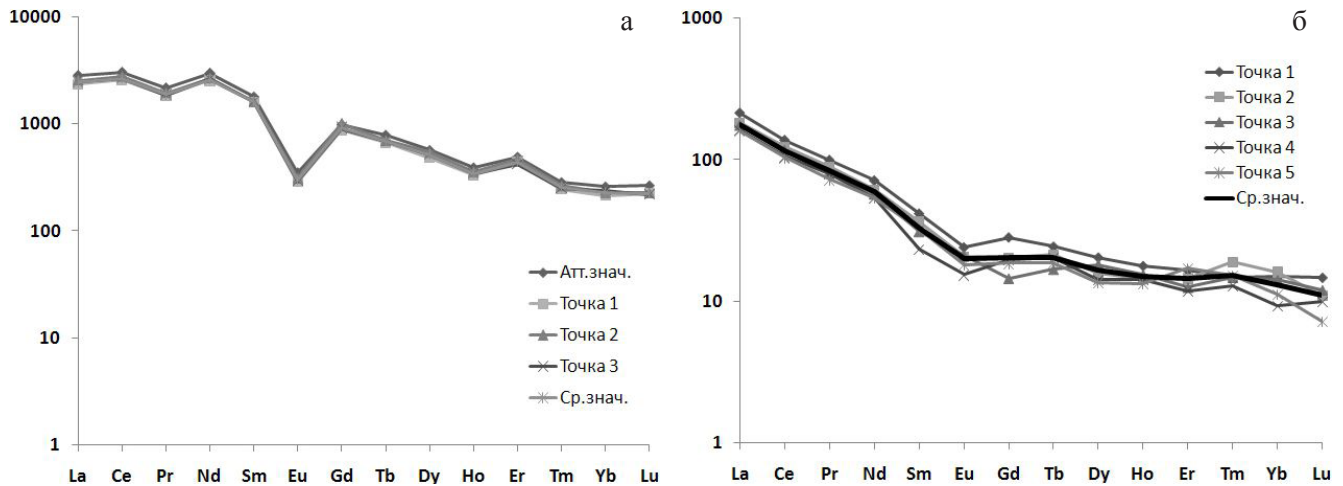


Рис. 5. Распределения, нормированные на хондрит C1, для стандартного образца MAPS-4 (а) и апатита (б), предоставленного Шагаловым Е.С.

Данные нескольких параллельных измерений, полученных на масс-спектрометре ELAN 9000 с индуктивно связанной плазмой и приставкой LSX-500 (лазер YAG:Nd, длина волны излучения 266 нм, энергия в импульсе 0.9 мДж, частота повторения импульсов 20 Гц, диаметр пятна абляции 50 мкм, длительность импульса < 10 нс) (ИСП-МС растворение и ИСП-МС ЛА).

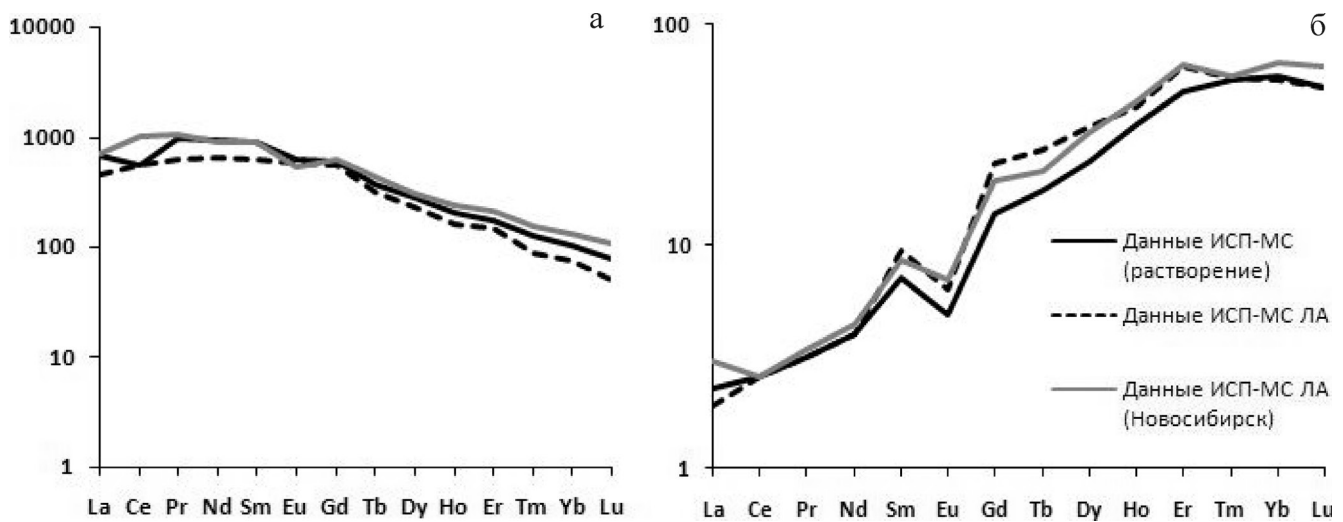


Рис. 6. Распределения, нормированные на хондрит C1, для апатитов разных месторождений.

а – предоставлен Ерохиным Ю.В. (музейный образец, зеленый апатит отколот от большого кристалла $5 \times 5 \times 5$ см); б – предоставлен Бурлаковым Е. В. (Полярный урал). Сопоставление данных, полученных на масс-спектрометре ELAN 9000 с индуктивно связанной плазмой и приставкой LSX-500 (лазер YAG:Nd, длина волны излучения 266 нм, энергия в импульсе 0.9 мДж, частота повторения импульсов 20 Гц, диаметр пятна абляции 50 мкм, длительность импульса < 10 нс) (ИСП-МС растворение и ИСП-МС ЛА) с данными, полученными автором на масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой Element II и приставкой UP-213 (лазер YAG:Nd, длина волны излучения 213 нм, энергия в импульсе 0.3 мДж, частота повторения импульсов 20 Гц, диаметр пятна абляции 40 мкм, длительность импульса < 10 нс) в лаборатории Института геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск (ИСП-МС ЛА).

ющие отклонения в результатах можно объяснить неоднородностью образцов, разной чувствительностью масс-спектрометров, а также некоторыми различиями в параметрах лазерного излучения, которое влияет на количество испаренного “аналита”.

Нами были продолжены исследования в этом направлении. При последующем повторном анализе этих образцов была получена прекрасная воспроизводимость результатов, а также хорошее совпадение

с данными, полученными при помощи метода ИСП-МС с растворением. На рис. 6. представлено сравнение распределений, нормированных на хондрит, для двух апатитов разных месторождений, полученных методом ИСП-МС и ИСП-МС-ЛА. Также на рис. 7а приведены распределения, нормированные на хондрит, полученные методом ИСП-МС-ЛА для апатитов разных месторождений и сопоставление для одного из них с данными ИСП-МС (рис. 7б).

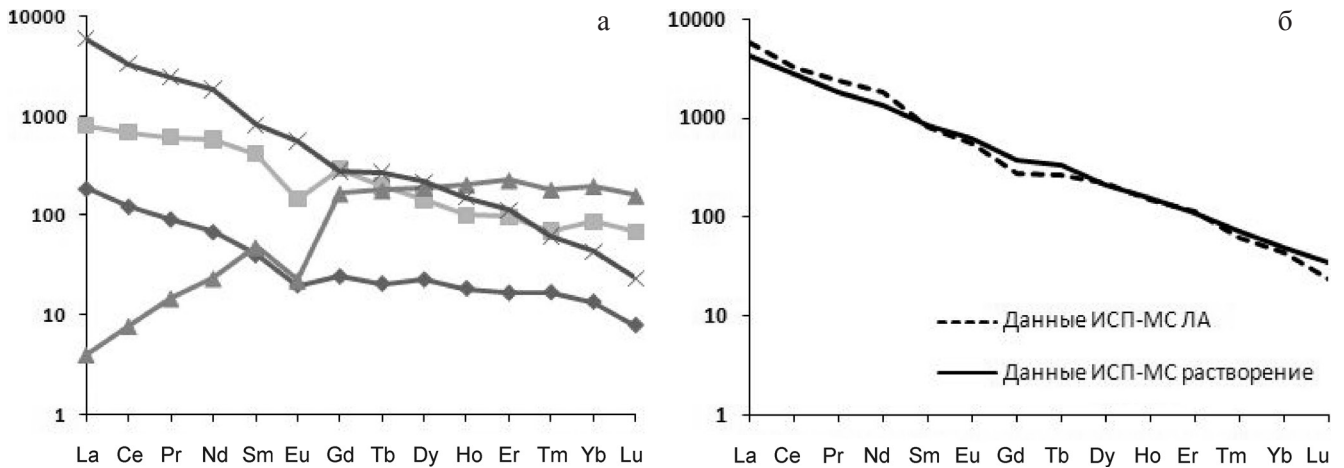


Рис. 7. Распределения нормированные на хондрит C1 (а) для апатитов разных месторождений.

Образцы предоставлены Шагаловым Е.С. Сопоставление данных (б) для апатита месторождения Хибинь, полученных на масс-спектрометре ELAN 9000 с индуктивно связанной плазмой и приставкой LSX-500 (лазер YAG:Nd, длина волны излучения 266 нм, энергия в импульсе 0.9 мДж, частота повторения импульсов 20 Гц, диаметр пятна абляции 50 мкм, длительность импульса <10 нс) (ИСП-МС растворение и ИСП-МС ЛА).

Таким образом, выбранные параметры лазера и разработанная методика дает очень хорошие и воспроизводимые результаты при локальном анализе зерен апатитов.

Выводы. Получены систематические экспериментальные данные по влиянию параметров лазерного излучения на приставке LSX-500 с лазером YAG:Nd на ряд апатитов. Дополнена база данных и атлас кратеров испарения вещества пробы с использованием электронной сканирующей микроскопии; выполнен анализ стереоизображений кратеров, изучена их форма и размеры с использованием программного продукта Mex 5.1. С помощью сформулированных рекомендаций по выбору параметров лазерного излучения относительно испарения фосфатных образцов создана методика локального определения микроэлементного состава в апатитах.

Автор благодарит за предоставленные образцы Шагалова Е.С., Ерохина Ю.В., Бурлакова Е. В., а также за помощь в работе Чередниченко Н.В., Главатских С.П., Палесского С.В.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ для молодых ученых № 12-03-31468 мол_а и

гранта молодых ученых УрО РАН (проект № 13-5-НП-472) в Центре коллективного пользования УрО РАН “Геоаналитик”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Адамович Н.Н., Киселева Д.В.* Межлабораторный контроль качества ЛА-ИСП-МС микроанализа в рамках международной программы тестирования геоаналитических лабораторий G-probe // Ежегодник-2011. Тр. Ин-та геол. им. акад. А.Н. Заварицкого. Вып. 159. 2012. С. 222–223.
2. *Адамович Н.Н., Палесский С.В.* Масс-спектрометрический анализ локального микроэлементного состава минералов: методические аспекты // Ежегодник-2009. Тр. Ин-та геол. им. акад. А.Н. Заварицкого. Вып. 157. 2010. С. 305–309.
3. *Вотяков С.Л., Адамович Н.Н.* О процессах лазерного испарения и использовании водных стандартов при ЛА-ИСП-МС-анализе ряда минералов // Литосфера. 2011. № 4. С. 56–69.
4. *Вотяков С. Л., Адамович Н. Н., Главатских С. П.* Особенности лазерной абляции минералов как основа для разработки методики их локального химического анализа // Ежегодник-2009. Тр. Ин-та геол. им. акад. А.Н. Заварицкого. Вып. 157. 2010. С. 310–316.