

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ И ИЗОТОПНОГО СОСТАВА Rb И Sr В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБАХ МЕТОДОМ ТЕРМОИОНИЗАЦИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ (ПО ДАННЫМ АНАЛИЗА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ BHVO-2, AGV-2, BCR-2)

© 2014 г. Н. Г. Солошенко, М. В. Стрелецкая

Аналитической задачей Rb–Sr-геохронометрии является установление в исследуемых образцах точных количественных соотношений между изотопами ^{87}Rb , ^{87}Sr и ^{86}Sr . Масс-спектрометрический метод с изотопным разбавлением [4, 9], хотя и довольно трудоемкий, обладает неоспоримым преимуществом высокой точности элементного анализа при малом количестве определяемых элементов, давая при этом информацию об их изотопном составе. В данном методе результаты анализа определяют по измеренному изотопному составу смеси элемента, находящегося первоначально в образце и введенного в образец известного количества препарата того же элемента с существенно иным изотопным составом – трасером [1].

Погрешность определения изотопного состава масс-спектрометрическим методом с изотопным разбавлением характеризуется целым рядом факторов – полнотой химического разложения твердых образцов; качеством хроматографического разделения компонентов; погрешностью определения изотопных отношений в трасере, соотношением трасер–аналит; величиной фона лабораторного загрязнения; случайной погрешностью масс-спектрометрического измерения за счет шумов, возникающих в физическом и измерительном трактах прибора в процессах испарения, ионизации, формирования ионных пучков, диспергирования по массе, детектирования, усиления и обработки ионных токов; обработкой данных, полученных в результате измерения на приборе. Каждая из операций преобразования пробы (как вне, так и внутри прибора) является источником большей или меньшей погрешности полученного результата, значимость которой определяет возможность использования данного метода измерения для практических целей. Вариация условий независимых измерений приводит к рассеянию их результатов в пределах, характеризующих повторяемость метода измерения, и ее численная оценка служит наиболее приемлемым параметром оценки погрешности измерения [3].

Количественное определение изотопного отношения и концентрации Rb и Sr требует деталь-

ной метрологической проработки методики – оценки погрешности, правильности используемой процедуры анализа. Для определения метрологических характеристик масс-спектрометрических методик, нормализации в изотопных геохимических исследованиях и подтверждения надежности получаемых данных широко используются стандартные образцы Геологической службы США (USGS) BHVO-2 и BCR-2 (базальты), AGV-2 (андезит); эти образцы считаются одними из лучших вследствие специфики их элементного и изотопного состава [10, 11].

Цель работы – оценка метрологических характеристик применяемой в Институте геологии и геохимии УрО РАН методики определения концентрации и изотопного состава Rb и Sr в геологических образцах (горных породах и минералах) с использованием масс-спектрометра Triton Plus с термической ионизацией в сочетании с процедурой двойного изотопного разбавления (на основе анализа стандартов BHVO-2, AGV-2 и BCR-2).

МЕТОДИКА АНАЛИЗА

Уровень лабораторного загрязнения. Все химические операции выполняли в чистом помещении с принудительной подачей фильтрованного атмосферного воздуха HEPA-фильтрами и используем PTFE (политетрафторэтиленовой), PFA (перфторалкоксидовой) и кварцевой посуды и специально очищенных реагентов. Очистку кислот и воды проводили при температуре ниже температуры кипения в кварцевых аппаратах и PTFE аппаратах Berghoff™. Холостой опыт всей аналитической процедуры на одну пробу (кислотное разложение и колоночная хроматография) составил 0.27 нг для Sr и 5 пг для Rb. **Содержание этих элементов в образцах** значительно больше, так что значение холостого опыта пренебрежимо мало и нет необходимости введения поправки на холостой.

Химическое разложение и изотопное разбавление проб. Разложение образцов выполняли на электрической плитке с терморегулятором при $t = 190^\circ\text{C}$ в течение 3 суток в сосудах ($V = 15$ мл) с завинчивающейся крышкой PFA (Saville™, USA) в смеси

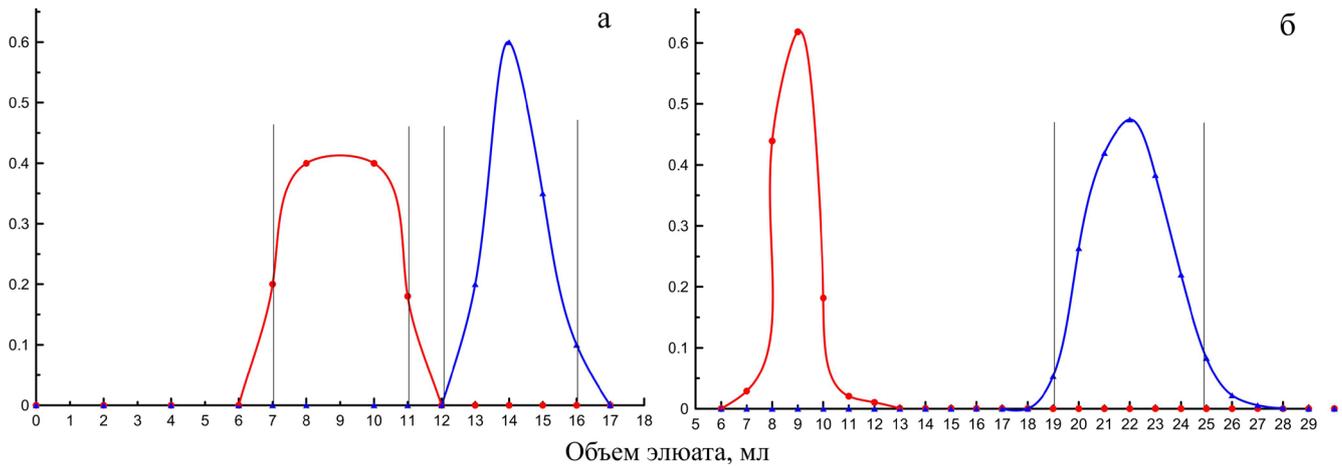


Рис. 1. Кривые элюирования Rb и Sr, полученные для хроматографической процедуры с использованием смолы Bio-Rad AG 50×8, 200–400 меш, для полипропиленовой колонки (а; высота слоя смолы 3.6 см) и кварцевой колонки (б; высота слоя смолы 14 см).

Содержание Rb и Sr выражено в долях от количества Rb и Sr во всех фракциях.

концентрированных HF и HNO₃, взятых в объемном соотношении 3:1. Навеску образца (~100 мг), растертую в пудру, с дозированным количеством трасера и смесью кислот помещали в сосуд для разложения [7, 8]. В качестве изотопной добавки использовали смешанный трасер ⁸⁵Rb–⁸⁴Sr; калибровка раствора трасера была проведена в лаборатории в 2013 г. Количество трасера, добавляемое к образцу, рассчитывается исходя из условий оптимального смешения и минимизации погрешностей; при несоблюдении оптимального соотношения между трасером и природным элементом могут возникнуть существенные потери в точности определения изотопного состава [2]. После достижения изотопного равновесия трасер–образец раствор выпаривали, сухой остаток солей обрабатывали 10 М HCl и полученную смесь выпаривали досуха.

Хроматографическое разделение Rb и Sr осуществляли в две стадии: разделение Rb и Sr и доочистка Sr. Также при такой процедуре происходит отделение фракций стронция и рубидия от основных породообразующих (Fe, Na, K, Ti, Mn, Mg) элементов [8]. Сухой остаток солей раствора вносили в 0.7 М HCl и после центрифугирования (7000 об/мин, 15 мин) в виде прозрачного раствора вносили в полипропиленовую хроматографическую колонку Bio-Rad (катионит Bio-Rad AG 50 × 8, 200–400 меш, d = 0.9 см, высота слоя смолы 3.6 см). Разделение Rb и Sr на этой стадии осуществляется ступенчатым элюированием 2 М HCl и 4 М HCl. Фракцию рубидиевого элюата выпаривали до сухого остатка и направляли на приборное измерение. Фракцию Sr выпаривали до сухого остатка, растворяли в 2.3 М HCl и вносили в кварцевую хроматографическую колонку (катионит Bio-Rad AG 50 × 8, 200–400 меш, d = 0.8 см, высота слоя смолы 14 см). В качестве элюэнта ис-

пользовали 2.3 М HCl. Фракцию Sr после второй стадии, выпаренную до сухого остатка, перед измерением обрабатывали 10 мкл концентрированной HNO₃ с последующим выпариванием.

Процедура калибровки хроматографических колонок, применяемая в лаборатории, представляет собой получение кривых элюирования Rb и Sr в тех же условиях, в которых осуществляется их элюирование из образцов. Для калибровки использовали смесь чистых растворов солей RbCl и SrCl₂. Элюат отбирали порциями объемом 1 мл, содержание Rb и Sr в которых определяли методом ICP-MS. На основании полученных данных строили кривые элюирования Rb и Sr и фиксировали оптимальный интервал отбора порций элюатов Rb и Sr в исследуемых образцах. Кривые элюирования, полученные с использованием чистых солей Rb и Sr на колонках разного типа с указанными интервалами отбора фракций, приведены на рис. 1.

Измерение изотопного состава Rb и Sr в образцах выполняли на мультиколлекторном масс-спектрометре двойной фокусировки с термической ионизацией Triton Plus в статическом режиме. Для анализа Rb использовали двухленточный источник ионов с рениевыми лентами; Sr измеряли в одноленточном режиме на танталовой ленте [9]. Фракцию Sr растворяли в 3% HNO₃ и наносили около 100 нг (в пересчете на сухое вещество) с 1 мкл 3М H₃PO₄ на предварительно дегазированную Ta-ленту [7]. Для Sr регистрировали сигналы 9 блоков по 10 циклам, интенсивность ионного пучка составляла 3–5 В для ⁸⁸Sr⁺, время интегрирования сигнала – 8 с. Для Rb измеряли 1 блок из 15 циклов при температуре ионизирующей ленты 1100–1300°C [9, 12]. Заключительная стадия анализа образцов методом двойного изотопного разбавления заключалась в математической обработке результатов из-

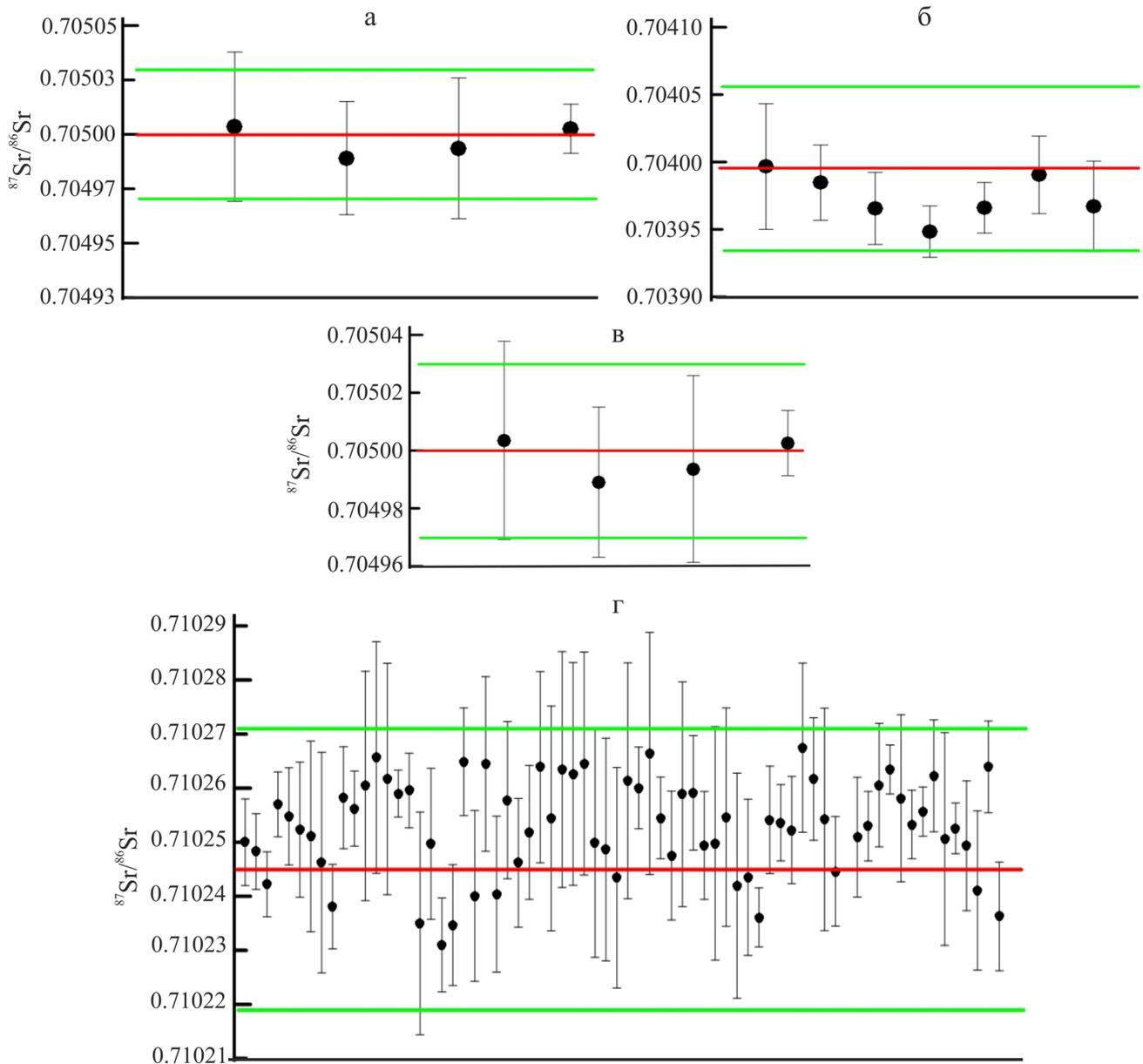


Рис. 2. Результаты контроля правильности и внутрилабораторной прецизионности за период июль 2013 – январь 2014 г. стандартных образцов SRM-987 (а), BHVO-2 (б), BCR-2 (в), AGV-2 (г).

Красная линия – опорное значение изотопного отношения, зеленая линия – уровень стандартного отклонения опорного значения. Неопределенность выражена в виде стандартного отклонения ($\pm SD$) внутри опыта.

мерения смесей трасер–образец с вычислением изотопных отношений рубидия и стронция в образце, а также концентраций рубидия и стронция в образце в соответствии с [2].

Метрологические характеристики методики.

В ходе работы выполнены оценки основных метрологических параметров методики – повторяемости (внутрилабораторной прецизионности анализа) и правильности определения отношения $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ и концентрации Rb и Sr в геологических стандартах. Контроль качества и стабильности результатов измерений проводили в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Чтобы оценить качество и точность измерительной системы, обрабатывали результаты измерения изотопных отношений стронция в международном стандартном образце изотопного состава стронция SRM 987 (карбонат стронция) с коррекцией на изотопное масс-фракционирование по отношению $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.3752$ по экспоненциальному закону [14]. **Расчитанные среднее значение, значения правильности и прецизионности** получены по 70 независимым повторным измерениям отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в SRM 987 за период июль 2013 – январь 2014 г. (рис. 2а). Измеренное среднее значение

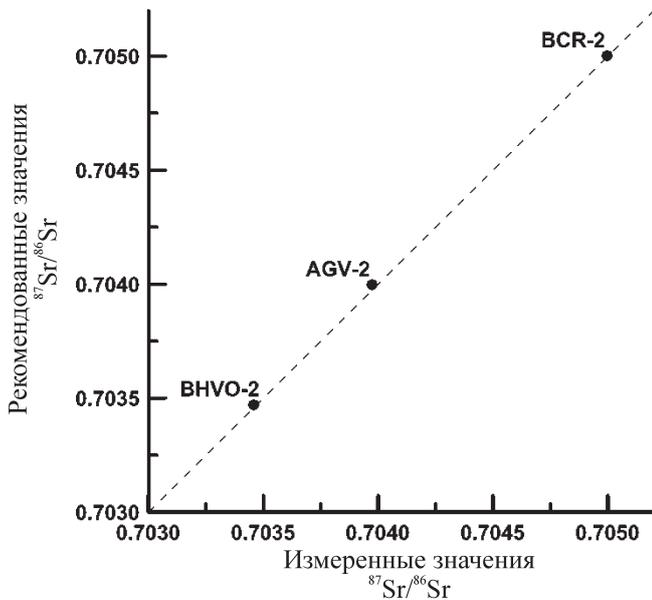


Рис. 3. Сопоставление значений изотопных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, полученных в лаборатории ФХМИ, с опорными (рекомендованными) значениями (GeoReM).

Погрешности значительно меньше, чем символы, поэтому не представлены на графике.

отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ составило 0.710253 ± 0.000018 (стандартное отклонение, 2SD). В данном случае стандартное отклонение результатов измерений является мерой прецизионности (precision), которая характеризует степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях.

Зная, что, согласно сертификату NIST SRM 987, опорное значение (certified value) отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ составляет 0.71024 ± 0.00020 (расширенная неопределенность, expanded uncertainty), можем рассчитать показатель правильности. Понятие правильности характеризует степень близости среднего значения, полученного на основании большой серии результатов измерений, к принятому опорному значению. Показателем правильности обычно является значение систематической погрешности. Систематическая погрешность лаборатории при реализации конкретного метода измерений – разность между математическим ожиданием результатов измерений в отдельной лаборатории и принятым опорным значением измеряемой характеристики. Отсюда показатель правильности определения изотопного отношения стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в SRM-987 равен 0.003%.

Контроль правильности и внутрилабораторной прецизионности всей аналитической процедуры осуществляли путем измерения изотопных отношений рубидия и стронция в стандартах BHVO-2, AGV-2 и BCR-2, прошедших все стадии аналитиче-

ской процедуры. Таким образом учитывается вклад погрешности на различных этапах: в процессах разложения, хроматографии, измерения изотопных отношений, пересчетах в методе изотопного разбавления при использовании добавки трассера.

Результаты контроля, полученные для разных навесок при анализе разных партий образцов за период июль 2013 – январь 2014 г., приведены на рис. 2б–г. Точками со статистическим разбросом обозначены значения изотопных отношений со стандартным отклонением ($\pm SD$ для уровня вероятности 95%). Стандартное отклонение для каждого результата определяли внутри серии измерений (9 блоков по 10 циклов). На основе полученных данных был рассчитан показатель повторяемости определения изотопного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, характеризующий прецизионность измерений в условиях, при которых независимые результаты получаются одним и тем же методом на идентичных объектах испытаний в одной и той же лаборатории одним и тем же оператором с использованием одного и того же оборудования в пределах определенного промежутка времени (в так называемых условиях повторяемости). Для всех проанализированных стандартных образцов показатель повторяемости не превышает 0.000020. Показатели правильности определения изотопного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в стандартных образцах горных пород составляют менее 0.01% (рис. 3).

Определение концентрации элементов в параллельных навесках образцов BHVO-2, AGV-2, BCR-2 показало, что концентрации Rb и Sr хорошо согласуются с опорными (рекомендованными) значениями, приведенными в электронной базе данных GeoReM (март 2014 г.) и USGS (март 2014 г.). В образце BHVO-2 среднее ($n = 10$) значение концентрации составило, мкг/г: Sr – 396 ± 10 , Rb – 9.05 ± 0.10 , при опорных 396 ± 2 и 9.11 ± 0.08 соответственно. Для образца BCR-2 среднее ($n = 4$) значение концентрации составило, мкг/г: Sr – 344 ± 2 , Rb – 47.1 ± 0.2 , при опорных 340 ± 3 и 46.9 ± 0.1 соответственно. Для образца AGV-2 среднее ($n = 7$) значение концентрации Sr 674 ± 5 , Rb – 68.5 ± 0.5 мкг/г при опорных 658 ± 17 и 68.6 ± 2.3 мкг/г соответственно. Здесь стандартное отклонение результатов измерений является мерой повторяемости – прецизионности в условиях повторяемости.

Показатели правильности определения концентрации Rb и Sr для всех проанализированных стандартных образцов находятся на уровне 2%.

Результаты определения отношения $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ представлены для ознакомления, так как эти данные не указаны в базе данных GeoReM или сертификатах производителя стандартных образцов USGS. Средние значения отношения $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ составили: 0.0673 ± 0.0009 в базальте BHVO-2 ($n = 10$), 0.2938 ± 0.0009 в андезите AGV-2 ($n = 7$) и 0.3965 ± 0.0031 в базальте BCR-2 ($n = 4$).

ВЫВОДЫ

Применяемая в Институте геологии и геохимии УрО РАН аналитическая методика определения изотопных отношений и концентраций Rb и Sr масс-спектрометрическим методом на спектрометре Triton Plus имеет следующие метрологические характеристики: правильность определения изотопного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в международном стандартном образце изотопного состава стронция SRM-98 составляет 0.003%, повторяемость (внутрилабораторная прецизионность) – 0.000018 при среднем измеренном значении $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0.710253. Полученные значения определения изотопных отношений и концентраций Rb и Sr в международных геологических стандартах USGS AGV-2, BHVO-2 и BCR-2 соответствуют показателям, представленным в базе GeoReM по данным более 50 лабораторий мира (электронная база данных GeoReM, март 2014 г.). Показатели правильности определения изотопного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для всех проанализированных стандартных образцов горных пород находятся на уровне 0.01%, показатели правильности определения концентраций Rb и Sr – на уровне 2%. Таким образом, можно сделать заключение о том, что повторяемость и правильность результатов анализа, выполненного по описанной в данной работе методике, удовлетворяет требованиям геохимических исследований.

Работа выполнена в рамках Программы Президиума РАН 23 (проект № 12-П-5-1020), междисциплинарного проекта УрО РАН № 12-М-235-2063, при поддержке РФФИ (грант № 11-05-00035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горохов И.М. Рубидий-стронциевый метод изотопной геохронологии. М.: Энергоатомиздат, 1985. 153 с.
2. Костицын Ю.А., Журавлев А.З. Анализ погрешностей и оптимизация метода изотопного разбавления // Геохимия. № 7. 1987. С. 1024–1036.
3. Сермягин Б.А., Пуньшев А.А. Некоторые вопросы оценки погрешностей масс-спектрометрических измерений изотопного состава элементов // Масс-спектрометрия. 2008. № 5 (3). С. 163–184.
4. Сысоев А.А., Артаев В.Б., Кащеев В.В. Изотопная масс-спектрометрия. Москва: Энергоатомиздат, 1993. 288 с.
5. ГОСТ Р ИСО 5725-6 “Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений”.
6. GeoReM. 2014. Database of geological and environmental reference materials. <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>
7. Pin C. et al. Concomitant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography // Anal. Chim. Acta. 1994. № 298. P. 209–217.
8. Pin C., Zaldugui J.E.S. Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks // Anal. Chim. Acta. 1997. № 339. P. 79–89.
9. Platzner I.T. Modern isotope ratio mass spectrometry. 1997. 169 p.
10. Raczek I., Jochum K.P., Hofmann A.W. Neodymium and strontium isotope data for USGS reference materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, AGV-2, GSP-1, GSP-2 and eight MPI-DING reference glasses // J. Geostan. Geoanal. 2003. № 27. P. 173–179.
11. Raczek I., Stoll B., Hofmann A.W., Jochum K.P. High-precision trace element data for the USGS reference materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, AGV-2, DTS-1, DTS-2, GSP-1 and GSP-2 by ID-TIMS and MIC-SSMS // Geostan. Newslett.: J. Geostan. Geoanal. 2001. № 25. P. 77–86.
12. Triton User Hardware Manual. Rev.0. 2002. Issue 12.
13. USGS (2014) USGS reference materials certificate of analysis index (geochemical reference standards). http://crustal.usgs.gov/geochemical_reference_standards/
14. Wasserburg et al. Precise determination of Sm/Nd ratios, Sm and Nd isotopic abundances in standard solutions // Geochim. Cosmochim. Acta. 1981. № 45. P. 2311–2323.