

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ (ИСП-АЭС) ПРИ АНАЛИЗЕ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

© 2017 г. Д. В. Киселева, Н. В. Чердиченко, Л. К. Дерюгина, М. А. Пинигина*

Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭС) с момента начала применения индуктивно связанной плазмы в качестве источника излучения [Greenfield et al., 1964; Wendt, Fassel, 1965] прочно удерживает лидирующие позиции в аналитических исследованиях элементного состава широкого круга объектов. Его важными достоинствами являются высокая чувствительность, экспрессность, возможность одновременного количественного определения большого числа элементов в широком интервале концентраций с высокой точностью при использовании малой массы (сотни миллиграммов) анализируемой пробы. Более того, успехи, достигнутые при использовании плазменных источников в ИСП-АЭС, привели к бурному развитию ИСП-масс-спектрометрических методов [Broekaert, 2002]. Тем не менее производство ИСП-АЭС-спектрометров постоянно увеличивается вследствие их относительной дешевизны (по сравнению с масс-спектрометрами) и более простых условий обслуживания (снижения расхода аргона,

отсутствия необходимости вакуумирования анализатора и некоторых других).

В лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН с 2005 г. для определения микроэлементного состава горных пород и минералов используется квадрупольный масс-спектрометр ELAN 9000 (PerkinElmer). Прибор отлично зарекомендовал себя при анализе редких и рассеянных элементов из навесок порядка 50–100 мг в диапазоне концентраций от десятых долей до тысяч г/т. Однако для измерения больших содержаний приходилось прибегать к разбавлению пробы, что вело к удлинению процедуры анализа и увеличению погрешности определения.

В 2015 г. лабораторией ФХМИ приобретен ИСП-АЭС-спектрометр **Optima 8000** (PerkinElmer). В связи с этим была поставлена задача – оценить возможности нового прибора при анализе горных пород в сопоставлении с масс-спектрометром ELAN 9000 (Perkin Elmer). В 2015 г. спектрометр Optima 8000 установлен в блоке чистых помещений ИГГ УрО РАН (рис. 1).



Рис. 1. ИСП-АЭС-спектрометр Optima 8000 в блоке чистых помещений ИГГ УрО РАН.

* Уральский государственный колледж им. И.И. Ползунова, г. Екатеринбург.

Таблица 1. Рекомендуемые операционные параметры атомно-эмиссионного спектрометра Optima 8000 (Perkin-Elmer) при анализе растворов горных пород

Параметр	Значение
Мощность, Вт	1200
Пробоподающий поток аргона, л/мин	0.6
Вспомогательный поток аргона, л/мин	0.2
Плазмообразующий поток аргона, л/мин	8.0
Скорость подачи раствора, мл/мин	1.5
Регистрация спектра	По площади
Способ наблюдения	Радиальный/аксиальный
Распылитель	Поперечно-поточный
Распылительная камера	Камера Скотта (Ryton)

Оптическая схема прибора включает двойной эшелле-монохроматор со следующими характеристиками: диапазон длин волн 165–900 нм; эшелле-решетка 79 штрих/мм, угол блеска 63.8°; дисперсионная призма 30°, фторид кальция; спектральная полоса пропускания частот 0.009×200 нм, 0.027×700 нм. Система регистрации – двойной пельтье-охлаждаемый (до $-7...-8^\circ\text{C}$) CCD-детектор. Матрица эталона 64×192 пикселя 18×32 мкм, матрица аналита: 64×192 пикселя 18×56 мкм. Шум считывания 30 электронов, темновой ток 150 электронов/пиксель/с, время считывания 64 мкс, полная емкость кармана 1.1 млн электронов.

Прибор оборудован системой видеонаблюдения и двойного обзора плазмы: радиального или аксиального (осевого) для направления излучения от плазмы на входную щель монохроматора. Регулируемое положение обзора: ± 15 мм вдоль плазмы, ± 10 мм поперек.

ПОДГОТОВКА ПРОБ И АНАЛИЗ

Для исследования использовали два стандартных образца горных пород: базальт НТВ-1 и гранит MGT-1 (программа межлабораторных сличений ГеоРТ). Они представляли собой порошки, истертые до крупности 200 меш. Образцы для измерения подготовлены согласно обычной процедуре подготовки проб для масс-спектрометрического анализа [Вотяков и др., 2006]: навеску пробы массой порядка 100 мг растворяли в смеси азотной, хлоро- и фтороводородной кислот во фторопластовых вкладышах в микроволновой печи SpeedWave 3+ (Berghof) с последующим переводом полученных растворов в нитраты отгонкой кремния в виде SiF_4 (кремний при ИСП-АЭС анализе не учитывали).

Градуировочные графики построены с использованием стандартных мультиэлементных растворов фирмы PerkinElmer. В отличие от масс-спектрометрии, где для создания градуировочного графика достаточно 1–2 градуировочных образцов и холостой пробы, в ИСП-АЭС требуется градуировочный график, построенный не менее чем по 3–4 градуировочным образцам с разными концентрациями (это связано с тем, что динамический диапазон градуировочного графика расширяется в сторону увеличения).

Операционные параметры Optima 8000 при анализе растворов горных пород приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты анализа образцов горных пород приведены в табл. 2.

Графическое сопоставление в координатах “аттестовано–найденно” для породообразующих элементов (Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe) пред-

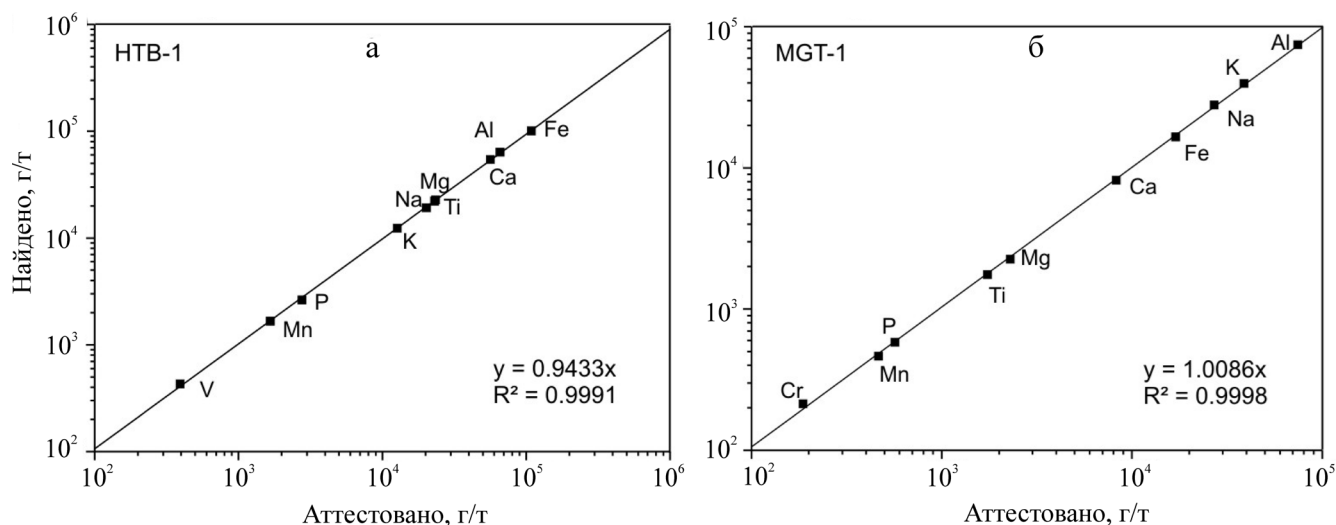
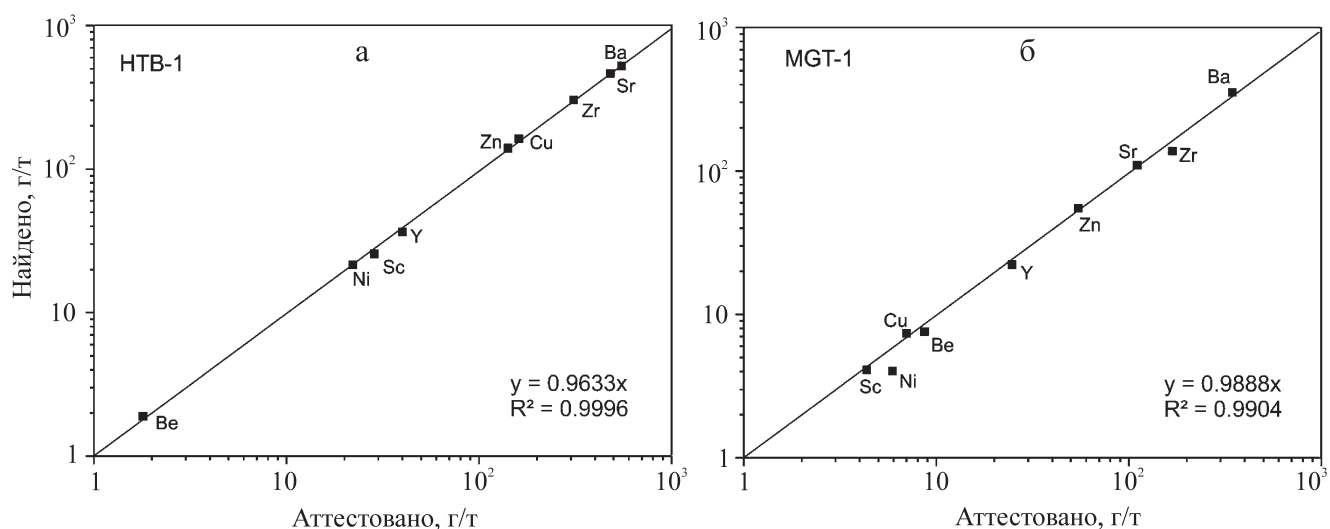


Рис. 2. Сопоставление найденных методом ИСП-АЭС содержаний породообразующих элементов с аттестованными величинами в базальте НТВ-1 (а) и граните MGT-1 (б).

Таблица 2. Результаты ИСП-АЭС-анализа стандартных образцов горных пород (базальта и гранита) и аттестованные величины концентрации

Элемент	Базальт НТВ-1			Гранит MGT-1		
	Аттестовано, г/т	Найдено ИСП-АЭС, г/т	Найдено ИСП-МС, г/т	Аттестовано, г/т	Найдено ИСП-АЭС, г/т	Найдено ИСП-МС, г/т
Na	20 252 ± 96	19 161	17 029	27 077 ± 445	27 940	28 890
Mg	23 462 ± 66	22 751	18 645	2291 ± 54	2257	2201
Al	65 696 ± 174	63 837	48 922	74 272 ± 1000	74 500	72 656
P	2762 ± 17	2635	2309	567 ± 17	582	536
K	12 697 ± 41	12 334	8159	38 755 ± 614	39 671	37 325
Ca	56 434 ± 129	54 261	45 038	8267 ± 158	8186	80 644
Ti	23 082 ± 54	22 205	20 259	1738 ± 41	1756	1451
V	392.8 ± 2.60	431.00	358.00	14.01 ± 0.75	<10	12.00
Cr	10.7 ± 0.5	11.6	11.0	186.7 ± 6.8	214.0	161.0
Mn	1665 ± 8	1664	1483	464 ± 15	465	367
Fe	108 725 ± 294	100 621	71 755	16 931 ± 294	16 613	16 896
Be	1.80 ± 0.07	1.90	1.00	8.68 ± 0.50	7.60	7.00
Sc	28.50 ± 0.30	25.70	27.00	4.35 ± 0.28	4.11	3.00
Ni	22.10 ± 0.40	21.50	24.00	5.92 ± 0.36	4.01	4.00
Cu	161 ± 1	162	166	7 ± 1	7	6
Zn	141.50 ± 1.50	140.00	134.00	54.56 ± 2.39	55.01	38.00
Sr	481.80 ± 2.90	464.00	497.00	110.75 ± 4.36	110.16	92.00
Y	39.93 ± 0.47	36.59	38.00	24.67 ± 1.22	22.27	18.00
Zr	310.1 ± 1.8	303.0	298.0	168.0 ± 6.0	138.0	114.0
Ba	550.4 ± 4.3	524.8	547.0	344.08 ± 11.43	354.00	295.00
La	40.9 ± 0.3	39.0	40.0	29.22 ± 1.41	29.50	25.00
Ce	91.30 ± 0.70	86.00	89.00	63.06 ± 2.70	66.40	58.00
Pr	11.90 ± 0.10	16.00	12.00	7.08 ± 0.42	5.63	6.00
Nd	51.4 ± 0.4	57.7	49.0	26.18 ± 1.28	24.17	23.00
Sm	11.00 ± 1.00	8.00	11.00	5.46 ± 0.34	6.47	5.00
Eu	3.35 ± 0.10	<10	3.00	0.57 ± 0.05	<10	1.00
Gd	10.30 ± 0.10	<10	10.0	4.83 ± 0.31	6.54	4.00
Tb	1.53 ± 0.10	<10	1.00	0.76 ± 0.06	<10	1.00
Dy	8.40 ± 0.10	7.40	8.00	4.25 ± 0.27	3.90	4.00

**Рис. 3.** Сопоставление найденных методом ИСП-АЭС содержаний ряда микроэлементов с аттестованными величинами в базальте НТВ-1 (а) и граните MGT-1 (б).

ставлено на рис. 2. Видно, что найденные содержания хорошо согласуются с аттестованными концентрациями; величины R^2 составляют не менее 0.999. Довольно хорошее соответствие с аттестованными

м данными наблюдается и для ряда элементов (Be, Sc, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Ba), которые содержатся в достаточно больших концентрациях (десятки–сотни г/т) (рис. 3).

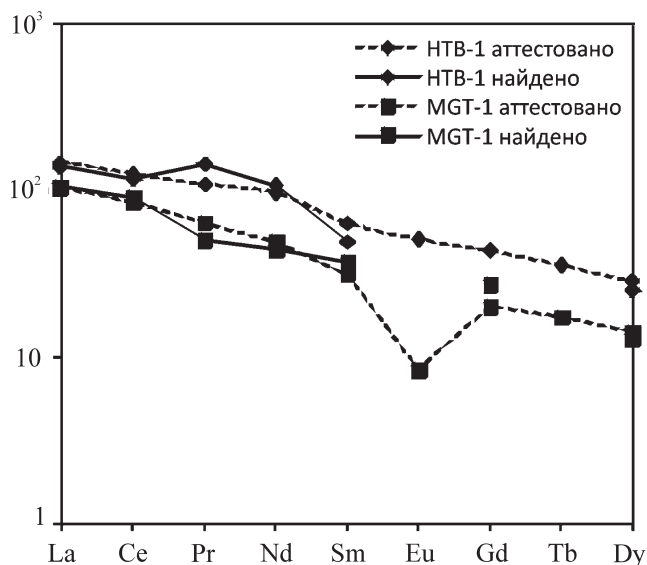


Рис. 4. Хондрит-нормализованные распределения РЗЭ (La–Dy) в НТВ-1 и МГТ-1.

Из редкоземельных элементов удовлетворительные результаты получены для части легких РЗЭ (La–Sm) и части тяжелых РЗЭ (Gd–Dy) (рис. 4). Для остальных сигналов был неотличим от фонового. Вариантом повышения чувствительности по РЗЭ (и другим редким и рассеянным элементам) может быть увеличение навески пробы до 200–400 мг.

ВЫВОДЫ

1. ИСП-атомно-эмиссионный спектрометр Optima 8000 обеспечивает точный и экспрессный анализ породообразующих элементов в горных породах (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe) из малой навески (до 50–100 мг), а иногда и возможность анализа макро- и микроэлементов из одного раствора (в дополнение к масс-спектрометру).

2. Optima 8000 может служить альтернативой рентгенофлуоресцентному спектрометру при определении высоких содержаний (десятки процен-

тов) основных элементов, когда удается найти только небольшое количество образца (уникальные, редкие образцы, мономинеральная фракция).

3. Optima 8000 позволяет проводить анализ проблемных для квадрупольного масс-спектрометра (вследствие изобарных наложений) элементов (Ca, Fe, K) в достаточно широком диапазоне содержаний ($n \times 0.01$ – $n \times 10\%$).

4. Optima 8000 обеспечивает точный анализ средних и высоких содержаний (десятые доли–десятки процентов) редких и рассеянных элементов, когда начинается перенасыщение масс-спектрометрического детектора; на нижней границе диапазона методы сопоставимы по чувствительности вплоть до десятков г/т.

5. Увеличение навески (до 200–400 мг) дает возможность анализа большинства редких и рассеянных элементов (включая РЗЭ) с пределами обнаружения, сопоставимыми с получаемыми при масс-спектрометрии.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН при финансовой поддержке РФФ, соглашение № 16-17-10283 от 24.05.2016 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вотяков С.Л., Киселева Д.В., Шагалов Е.С., Чередниченко Н.В., Дерюгина Л.К., Денисов С.А., Чемпапов А.П., Узких С.Э., Орехов А.А. Мультиэлементный анализ геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на ELAN 9000 // Ежегодник-2005. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2006. С. 425–430.
- Broekaert J.A.C. Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
- Greenfield S., Jones I.L., Berry C.T. High-pressure plasmas as spectroscopic emission sources // Analyst. 1964. V. 89. P. 713–720.
- Wendt R.H., Fassel V.A. Induction-coupled plasma spectrometric excitation source // Analytical Chemistry. 1965. V. 37. P. 920–922.