

МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЛА-ИСП-МС ЛОКАЛЬНОГО АНАЛИЗА МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА МИНЕРАЛОВ НА МАСС-СПЕКТРОМЕТРЕ NEXION 300S С ЛА ПРИСТАВКОЙ NWR 213

© 2020 г. М. В. Червяковская, В. С. Червяковский, С. Л. Вотяков

В статье показана отработка методики локального анализа микроэлементного состава минералов методом ЛА-ИСП-МС. Представлены чувствительность и метрологические показатели измерения микроэлементного состава стандартных стекол NIST SRM 610 и 612 при различных диаметрах кратера и полученные оптимальные значения операционных параметров. По отработанной методике анализа микроэлементного состава были исследованы межлабораторные минеральные образцы сравнения циркона MudTank, Plesovice, GJ-1 и 91500.

Анализ микроэлементного состава *in situ* твердых образцов, который не требует трудоемкой пробоподготовки, включающей химическое разложение, является приоритетным в области аналитической химии. В последние годы ЛА-ИСП-МС методика широко используется в разных разделах наук о Земле и материаловедении; она позволяет изучать локальную неоднородность материала с чувствительностью до единиц ppb–ppt; метод отличается простотой, особенно при анализе кислотостойких минералов, меньший вклад различных интерференций из-за отсутствия образования оксидов при кислотном растворении, более низкий уровень загрязнения, чем при химическом растворении во время подготовки образцов к анализу, что является критичным при определении микроэлементного состава. Метод снижает по сравнению с растворами полиатомные спектральные наложения, дает возможность локальных исследований малых «пятен», включений, дефектов на поверхности, элементного картирования и глубинного профилирования пленок, покрытий и напылений.

Правильность и точность микроэлементного ЛА-ИСП-МС анализа определяется рядом факторов: типом МС, его чувствительностью и разрешением, временным дрейфом МС, типом приставки для ЛА, длиной волны, формой импульса лазера, выбором внутреннего стандарта, влиянием матричных эффектов и фракционирования [Liu et al., 2013]. Несмотря на длительную историю развития, методические работы в области микроэлементного ЛА-ИСП-МС анализа остаются актуальными и сегодня.

Цель работы. Оработка и апробация на ряде природных проб циркона методики определения его микроэлементного состава с использованием квадрупольного ИСП-МС NexION 300S с приставкой для ЛА NWR 213.

Оборудование и образцы. Определение микроэлементного состава выполнено на квадрупольном ИСП-МС NexION 300S с приставкой для

ЛА NWR 213. Для транспортировки материала пробы после абляции из ячейки ЛА приставки в горелку МС применялся газ He марки А (ТУ 0271-135-31323949–2005) и Ar (ГОСТ 10157–79). Используемое оборудование размещено в помещении класса чистоты 7 ИСО. Оптимизированные значения операционных параметров МС и приставки для ЛА приведены в табл. 1.

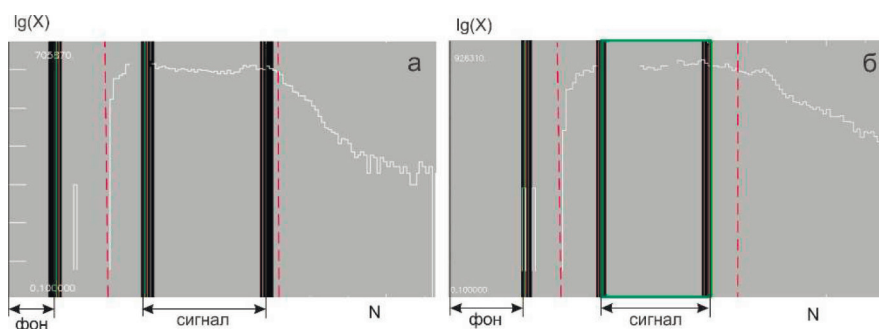
В качестве образцов для исследования использованы международные образцы сравнения циркона (Mud Tank, Plesovice, GJ-1, 91500 [Wiedenbeck et al., 2004; Piazzolo et al., 2017]). Изучались кристаллы, вмонтированные в блоки («шашки»), с применением эпоксидной смолы. В качестве стандарта использовались синтетические стекла NIST SRM 612 и 610 с содержанием РЗЭ – 36–40 и 430–460 ppm соответственно.

Результаты. Выполнены оценки уровня сигнала, чувствительности и определены метрологические показатели измерения стандартных стекол NIST SRM 610 и 612 при $D = 13, 20, 25, 50$ и 100 мкм. На рис. 1 представлен вид сигнала от изотопа ^{208}Pb на стандартном стекле NIST SRM 610 при оптимизированных операционных параметрах при диаметре кратера 25 и 50 мкм, а также выбор областей фонового и полезного сигналов. Обработка результатов проводилась в программе Glitter V4.4. с использованием внутреннего стандарта SiO_2 ; в качестве внешнего стандарта применялось стекло NIST SRM 610, измеренное методом «взятия в вилку» через 10 кратеров.

На рис. 2а представлены вариации чувствительности методики по разным элементам на стандартном стекле NIST SRM 610 при различном значении D ; установлено, что при его увеличении от 13 до 100 мкм чувствительность определения в зависимости от выбранного элемента возрастает в 18–75 раз (в среднем в 37), а при увеличении D от 25 до 50 мкм – в 1,6–2,9 раз (в среднем в 2,2). Проанализирован дрейф чувствительности МС за время одной измерительной сессии длительностью 8 ч;

Таблица. 1. Оптимизированные значения операционных параметров MC NexION 300S и ЛА приставки NWR 213

Параметр	Значение
MC NexION 300S	
Мощность радиочастотного генератора	~1100 Вт
Число циклов сканирования	1
Число реплик	500
Расход плазмообразующего потока Ar	18,00 дм ³ /мин
Расход вспомогательного потока Ar	1,2 дм ³ /мин
Расход пробоподающего потока Ar	0,94 дм ³ /мин
Длина соединительной трубки МС и ЛА	1,5 м
Время задержки на массе	10 мс
ЛА приставка NWR 213	
Энергия лазерного излучения	10,5–11,5 Дж/см ²
Частота повторения импульсов	10 Гц
Диаметр кратера	25 или 50 мкм
Расход транспортирующего потока He	400 см ³ /мин
Время работы лазера	50 с
Время разогрева лазера	20 с
Образец и траектория движения лазерного луча	NIST: растр, скорость движения луча 70 мкм/с; образец – абляция в точку
Измеряемые элементы: Li, Be, Na, Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th, U	

**Рис. 1.** Типичные сигналы изотопа ^{208}Pb на стандартном стекле NIST SRM 610 при диаметре кратера 25 (а) и 50 мкм (б).

N – номер реплики измерения; X – интенсивность сигнала изотопа, имп/с; красная штриховая линия – моменты включения-выключения лазера; стрелки – области, средние значения сигналов в которых принимаются за фон и сигнал от изотопа.

показано, что за время 18 измерений стекла NIST SRM 610 при непрерывной работе в течение сессии наблюдается снижение чувствительности МС в 1,05–1,62 раза (в среднем в 1,3), что необходимо учитывать при определении низкой концентрации элементов.

На рис. 2б-д представлены значения «правильности» определения элементов для стекол NIST SRM 612 и 610 относительно таковых, принятых за истинные и представленных в работе [Norman et al., 2007]; правильность определения элементов от Li до U для стекла NIST SRM 612 при диаметре крате-

ра 13 и 100 мкм составляет 0,25–49,00 и 0,01–19,00% соответственно; для NIST SRM 610 – 0,01–4,80 и 0,01–1,00% соответственно.

На основании полученных данных последующие аналитические работы по определению микроэлементного состава минералов выполнялись при $D = 25$ и 50 мкм.

Апробация методики выполнена на серии межлабораторных минеральных образцов сравнения циркона Mud Tank, Plesovice, GJ-1, 91500 [Wiedenbeck et al., 2004; Piazzolo et al., 2017]. На рис. 3 представлены авторские данные по содержанию в них

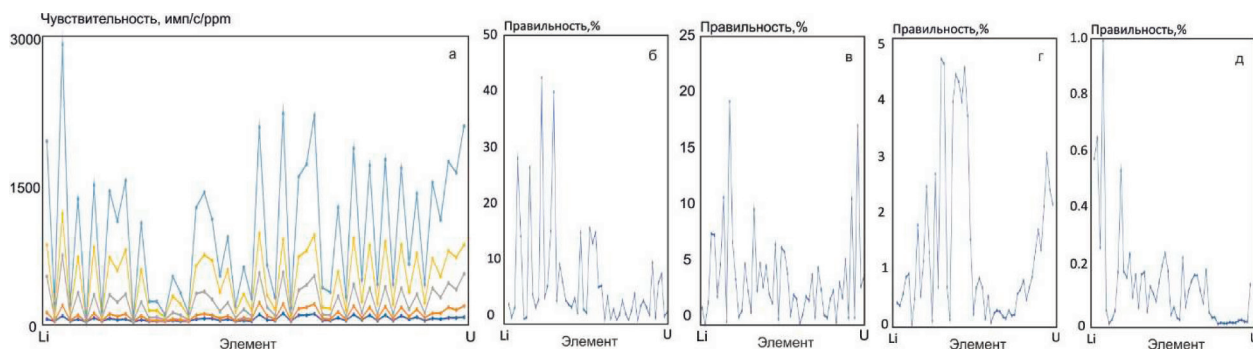


Рис. 2. Показатели чувствительности (а) и «правильности» (б–д) методики относительно значений, принятых за истинные [Norman et al., 2007], на стандартных стеклах NIST SRM 610 (а, г–д) и 612 (б, в).

Определяемые элементы от Li до U (Li, Be, Na, Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th, U); диаметр кратера 13 мкм (синяя), 20 (оранжевая), 25 (серая), 50 (желтая), 100 (голубая) (а), 13 (б, г) и 100 мкм (в, д).

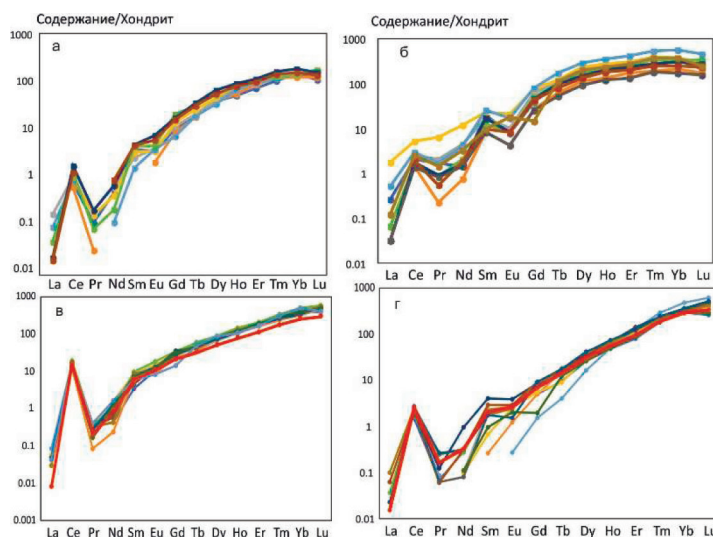


Рис. 3. Содержание РЗЭ, нормированное на хондритовый резервуар, в образцах циркона Mud Tank (а), Plesovice (б), GJ-1 (в) и 91500 (г).

Кратер 50 мкм – синий, коричневый цвет (а), оливковый (б), синий, темно-зеленый, голубой (в), оливковый, синий, темно-зеленый (г); кратер 25 мкм – остальные цвета; красный – данные [Wiedenbeck et al., 2004; Piazzolo et al., 2017].

РЗЭ в сопоставлении с литературными; получено удовлетворительное согласие результатов.

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» при финансовой поддержке гранта РНФ № 16-17-10283 и в рамках темы № АААА-А18-118053090045-8 государственного задания ИГГ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Liu Yong Sheng, Hu Zhao Chu, Li Ming, Gao Shan. Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples // Chinese Sci. Bull. 2013. V. 58, no. 32. P. 3863–3878. DOI: 10.1007/s11434-013-5901-4.

Wiedenbeck M., Hanchar J.M., Peck W.H., Sylvester P., Valley J., Whitehouse M., Kronz A., Morishita Y., Nasdala L. Further Characterisation of the 91500 Zircon Crystal // Geostand. Geoanalytic. Res. 2004. V. 28, no. 1. P. 9–39. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2004.tb01041.x.

Piazzolo S., Belousova E., La Fontaine A., Corcoran Ch., Cairney J.M. Trace element homogeneity from micron to atomic scale: Implication for the suitability of the zircon GJ-1 as a trace element reference material // Chem. Geol. 2017. V. 456. P. 10–18.

Norman M.D., Pearson N.J., Sharma A., Griffin W.L. Quantitative analysis of trace elements in geological materials by laser ablation ICP-MS: instrumental operating conditions and calibration values of NIST glasses // Geostand. Geoanalytic. Res. 2007. V. 20, no. 2. P. 247–261.