

УДК 543.51

Я.В. Бычкова¹, М.Ю. Синицын², Д.Б. Петренко³, И.Ю. Николаева⁴,
И.А. Бугаев⁵, А.Ю. Бычков⁶

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ⁷

Разработана и апробирована методика разложения образцов с труднорастворимой комплексной матрицей для последующего определения микроэлементного состава методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой. Описаны аналитические и методические проблемы, возникающие в процессе отбора и подготовки исследуемых образцов к анализу, указаны направления их разрешения. Правильность разработанной методики пробоподготовки проверена при помощи анализа стандартных образцов горных пород.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, горные породы, кислотное микроволновое разложение, сплавление, спекание.

A methodic of destruction of objects with hardly dissolvable matrix (earth materials, tableted medical products) for subsequent determination of microelements by high-resolution mass-spectrometry with inductively coupled plasma is developed. Analytical and methodical problems, appearing during of a sample collection and preparation at investigated objects, are described, the ways of their overcoming are proposed. The opportunity of carrying out of quantitative analysis of investigated objects after dissolution by means of using multielemental standard solutions is shown. Accuracy of a developed methodic of sample preparation was checked by analysis of standard samples of earth materials.

Key words: mass-spectrometry with inductively coupled plasma, rock materials, sample preparation.

Введение. Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) в последние годы занял главенствующее положение среди инструментальных методов многоэлементного анализа геологических образцов благодаря экспрессности, высокой инструментальной чувствительности и широкому развитию инструментальной базы.

На сегодняшний день для многоэлементного анализа твердых образцов методом ИСП-МС существуют две аттестованные методики (НСАМ 499-АЭС/МС и НСАМ 501-МС от 2011 г.), в которых приведено подробное описание необходимых для измерений процедур, а также способы перевода твердых образцов в раствор. Для кислотного разложения пород эта информация представлена в виде обобщенной таблицы с указанием размера навески для различных матриц и используемых для разложения реактивов и посуды. Проблема

использования методик заключается в том, что в них не указаны пропорции и необходимое (либо оптимальное) количество реактивов, а также не указаны возможные дополнительные процедуры и их последовательность. Другой недостаток методики НСАМ 501-МС — в рекомендациях по разложению образцов приведены лишь «чистые» матрицы (например, Si, Mg, Ca–Sc), в то время как для анализа горных пород необходимо учитывать комплексность матриц, учитывая, что горные породы являются многокомпонентными системами, и концентрация матричных компонентов в них может быть сопоставима.

За более чем тридцатилетнюю историю активного развития метода ИСП-МС предложено несколько сотен методик многоэлементного анализа горных пород, отличающихся главным образом способом перевода образца в раствор. Такое

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, лаборатория экспериментальной геохимии; заведующий сектором; *e-mail:* yanab66@yandex.ru

² Федеральное государственное унитарное предприятие «Научный центр «Сигнал», мл. науч. с.; *e-mail:* maksimsinitsyn@gmail.com

³ Московский государственный областной университет, биолого-химический факультет, кафедра теоретической и прикладной химии, ст. преп.; *e-mail:* dbpetrenko@yandex.by

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, науч. с.; *e-mail:* niko-geo@mail.ru

⁵ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, аспирант; *e-mail:* corte-z@ya.ru

⁶ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, профессор; *e-mail:* andrewbychkov@rambler.ru

⁷ Работа выполнена за счет гранта Российского Научного Фонда (проект №15-17-00010).

множество методик объясняется тем, что горные породы представляют собой сложные химические соединения, разложение которых требует иногда индивидуального подхода. Наиболее часто применяют методы многоэтапного разложения различными смесями кислот в открытых емкостях и автоклавах под действием резистивного либо микроволнового нагрева [Дубинин, 2006; Карандашев и др., 2007; Методика..., 2011]. Широкое применение получила быстрая и эффективная методика сплавления образцов с метаборатом лития, позволяющая переводить в раствор наиболее упорные в этом отношении породы [Надежность..., 1985]. К недостаткам этого способа относятся загрязнение масс-спектрометра большим количеством бора и лития и необходимость существенно разбавлять получаемые растворы для снижения их солевого фона, что приводит к ухудшению пределов обнаружения и увеличению поправки холостого опыта.

Существует множество методических публикаций, часто содержащих противоречивые сведения о полноте перевода в раствор и потерях элементов при использовании различных схем пробоподготовки. Поэтому актуальна не столько разработка принципиально новых способов разложения проб, но и критическое рассмотрение и рациональное сочетание известных приемов, позволяющих выполнять анализ разнообразных по составу горных пород на широкий спектр элементов.

Подготовка проб к анализу — самая трудоемкая процедура. Она требует разумного подхода и тщательности выполнения операций. Только в этом случае последующие измерения будут корректны. Подготовка проб состоит из последовательных операций: отбор необходимого количества пробы, гомогенизация, полное растворение в кислоте, разбавление приготовленного раствора. Особенность большинства геологических образцов — их негомогенность, что требует специальных подходов к отбору образцов и последующей пробоподготовке для сохранения представительности пробы.

Методика пробоотбора горных пород для различных видов химического анализа предоставлена в литературе в большом объеме. Наибольшее внимание этой процедуре уделяется при геохимическом опробовании и подсчете запасов месторождений полезных ископаемых. Она имеет стандартизованные методики, которые прописаны в ГОСТ и ОСТ, а также в многочисленных публикациях середины прошлого века. На наш взгляд, довольно удачна книга под редакцией В.И. Рехарского, в которой приведены не только методы отбора различных по составу проб, горных пород, гранулометрическим и минералогическим свойствам, но и приведены статистические данные для методик отбора [Надежность..., 1985]. Поэтому здесь мы ограничимся лишь кратким напоминанием геологам-специалистам, проводящим пробоотбор

для масс-спектрального анализа непосредственно на объектах, об основных принципах, которые лежат в основе этих методик. Это напоминание уместно здесь, так как для разложения вещества последующего применения метода ИСП-МС требуется небольшое количество вещества.

Обычно масса навески составляет 60–150 мг. Это обусловлено следующими факторами: а) именно такое количество порошка наиболее эффективно переводится в раствор при кислотном разложении; б) метод ИСП-МС обладает высокой чувствительностью, поэтому такого количества вещества достаточно для того, чтобы не применять существенное разбавление пробы перед измерением. Поскольку твердое вещество представляет собой, как правило, обломки камня, т.е. объекты крупного размера, переводение их в раствор часто становится весьма трудоемкой химической процедурой. Кроме того, твердые вещества, как правило, не гомогенная субстанция, и для корректного получения среднего содержания элементов в образце важно соблюдение пропорций составляющих его компонентов. Это возможно при учете соотношения зернистость (размер частиц)/объем пробы, т.е. чем крупнее размер частиц, слагающих образец, тем большее его количество используют для гомогенизации. Гомогенизируют вещество при помощи перетирания его в пудру в механическом истирателе либо вручную в агатовой или яшмовой ступке. Горные породы предварительно дробят.

Для микро- и мелкозернистых, а также стекловатых разновидностей горных пород общая масса отобранной пробы может составлять 0,5 кг. Однако для пегматоидных (гигантозернистых образований) требуется существенно большая масса. Для горных пород используют стандартную процедуру дробления—истирания, которая позволяет доводить отобранную пробу до гомогенного состояния. Во избежание контаминации пробы предыдущими образцами в процессе последовательного истирания серии проб необходимо следить за чистотой дробильной установки, истирателя или ступки. Для ручного истирания (дотирания) пробы рекомендуется использовать агатовые ступки, поскольку их состав и твердость позволяют избежать загрязнения образца. Консистенция конечного порошка должна соответствовать размеру пудры (30–45 мкм), что обеспечивает возможность максимальной гомогенизации пробы, а также более качественное химическое разложение.

Подготовка химических реактивов и посуды. Основная проблема подготовки образцов для многоэлементного анализа высокочувствительным методом состоит в относительно высоком содержании некоторых измеряемых элементов в реактивах, воздухе, а также в высокой «химической памяти» используемой посуды. Избавиться от загрязнения из реактивов (вода, кислоты) возможно путем многократной перегонки. Для этого авторы

использовали систему bottle-to-bottle во фторопластовой (ПФА) установке марки «Savillex».

Система представляет собой две фторопластовые бутылки, соединенные переходной трубкой под углом 90°. В одну бутылку помещают реактив квалификации ОСЧ, систему герметично соединяют и выставляют вертикально по оси перегиба под лампы с инфракрасным излучением таким образом, чтобы угол наклона каждой бутылки был примерно 45°, а нагрев осуществлялся лишь для бутылки с исходным реактивом. Испарение приводит к дистилляции реактива, который при охлаждении конденсируется в бутылку-приемник.

Также можно использовать аппарат из кварцевого стекла с подогревом кислоты до температуры, близкой к температуре кипения. Однако недостаток этого аппарата состоит в том, что кварцевое стекло может насыщать перегоняемую жидкость бором и кремнием. Как правило, для многоэлементного анализа достаточно применение одноразовой дистилляции кислот. При этом требуется регулярный контроль холостых образцов, поскольку исходные реактивы часто имеют разную степень загрязнения. Воду перегоняют дважды либо деионируют. Обычно для этого используют стандартные установки для дистилляции (деионизации). В зависимости от конструкции дистилляторы могут добавлять в дистиллированную воду микроконцентрации таких элементов, как железо (в случае с конструкцией из железной емкости) либо кремний и бор (в случае емкостей, выполненных из кварцевого стекла).

В классической химии для разложения используют, как правило, термостойкую стеклянную посуду. Но, к сожалению, стекло имеет высокую «химическую память». Кроме того, некачественное мытье или случайное загрязнение поверхности посуды могут оказаться причиной загрязнения микроэлементами. Наш опыт показал успешное применение фторопластовой (тефлоновой) посуды — виал и стаканов. Выбор материала определяется несколькими факторами. Кислотное разложение предполагает использование концентрированных кислот в высокоактивной смеси, упаривание при повышенной температуре, перемещение растворов из одного вида посуды в другой. Фторопласт устойчив к воздействию кислот и термостоек, что дает возможность проводить практически все процедуры в одном и том же виале. Фторопласт ПФА обладает низкой смачиваемостью, что позволяет сохранить препарат без потерь при перемещении в посуду для хранения после процедуры разложения. ПФА-виалы используют в качестве многоразовой посуды при тщательной подготовке, которая предполагает кипячение в азотной кислоте (32%) и последующее кипячение в деионизированной воде, в результате чего можно полностью избавиться от находящихся в них следов загрязнения от предыдущих образцов.

Окончательное разбавление рекомендуется проводить в одноразовых пластиковых пробирках, не используя их в дальнейшем для проб, предназначенных для измерения микроконцентраций. Пробирки для надежности соблюдения чистоты наполняют 0,5 Н азотной кислотой, выдерживают 1–2 сут. и высушивают в эксикаторе. Подготовленные пробы не рекомендуется хранить в пластиковых пробирках более 2 месяцев, поскольку длительное хранение может приводить к высаливанию ряда элементов из раствора на стенки пробирок.

Существует несколько способов разложения твердых веществ, которые позволяют обеспечить разнообразные задачи химического анализа: 1) кислотное (многокислотное) разложение; 2) сплавление с карбонатами, гидроксидами или боратами щелочных металлов с последующим растворением получившегося плава; 3) спекание с содой с последующим растворением. Каждый из методов имеет свои достоинства и недостатки и может быть использован в зависимости от конкретных задач.

Кислотное (многокислотное) разложение довольно широко используется в современной аналитике. Этот метод предполагает использование смесей концентрированных кислот, которые при разных соотношениях позволяют добиваться хороших результатов перевода твердых кристаллических соединений в раствор. Этот метод имеет ограничения — он не обеспечивает полное разложение в горных породах таких минералов, как хромшпинелиды, топаз, берилл, рутил, графит и в некоторых случаях циркон. Его также нельзя применять при необходимости измерять концентрацию летучих компонентов, таких, как В, Se, As, Hg и др., поскольку здесь предполагается упаривание растворов до сухих солей. Известная ранее и широко используемая методика разложения матрицы путем упаривания в смеси плавиковой и хлорной кислот имеет ряд недостатков — неполное разложение вещества и невозможность очистить хлорную кислоту путем перегонки.

Для горных пород и минералов нами разработана методика кислотного разложения силикатных образцов с использованием микроволновой печи. Эта методика не оригинальна с точки зрения рутинного перевода твердого вещества в раствор (суть метода заключается в разложении порошка в смеси кислот и последующем выпаривании в хлористоводородной кислоте для перевода образовавшихся фторидов в хлориды). Однако в процессе ее использования нам удалось усовершенствовать некоторые детали, важные для масс-спектрального анализа. В частности, при разложении используется минимальное количество посуды, что позволяет избегать загрязнения пробы и потери ее в процессе перевода из одного сосуда в другой. Оптимизация размера посуды, в которой проис-

ходит практически весь процесс разложения и выпаривания, позволяет минимизировать потерю образца и увеличить число разлагаемых проб. Подробно достоинства предлагаемой методики будут описаны ниже.

Для многоэлементного анализа горной породы обычно достаточно 60–100 мг вещества. Навеску помещают во ПФА-виалы вместимостью 3–5 мл с крышками марки «Savillex». В виалы добавляют 1,5 см³ смеси концентрированных плавиковой и азотной кислот (в соотношении HF:HNO₃=5:1) и 0,5 см³ HCl. Хлористоводородную кислоту вводят для повышения устойчивости благородных металлов в растворе. Виалы тщательно закрывают крышками и равномерно размещают в микроволновой печи. Авторами апробированы микроволновые установки разных изготовителей. Большая часть из них оснащена тефлоновыми стаканами, в которых изготовитель предлагает проводить разложение, объем стакана 150 см³. Однако нагрев смеси кислот в таком объеме приводит к разбрызгиванию пробы как по стенкам стакана, так и по крышке, которой стакан закрыт при разложении. Самая большая проблема при использовании таких стаканов — сбор пробы со стенок и крышки в посуду для выпаривания. С появлением посуды ПФА небольшого объема (мы использовали в работе виалы марки «Savillex») навеску в смесь кислот помещают непосредственно в виал (объем 3–7 см³), а уже несколько виалов — в стакан для разложения.

Для каждой печи подбирают наиболее оптимальную схему нагрева. Как правило, наиболее эффективен двухступенчатый режим: 1) быстрый нагрев при высокой интенсивности излучения в 400–800 Вт (в течение 0,5–2 мин.); 2) длительный нагрев при небольшой интенсивности излучения 50–200 Вт (25–40 мин.). Значения интенсивности и время обработки проб зависят от конструкции печи, числа образцов и степени сложности их разложения. Отметим, что микроволновая печь предназначена не столько для ускорения процесса разложения (в указанной смеси кислот при нагревании инфракрасным излучением и равномерном перемешивании на шейкере базальты разлагаются в течение 2 сут., граниты — 1–2 сут.), сколько для более качественного разложения, поскольку микроволновое излучение позволяет эффективно разрушать связи некоторых соединений. Если образец не разложился и на дне виала остался черный осадок, процедуру рекомендуется повторить. Белый осадок — фториды, образовавшиеся в результате взаимодействия с HF.

Образовавшиеся фториды переводят в хлориды для полного перевода пробы в растворенное состояние. Кроме того, измерение происходит путем распыления образца в камере и последующей ионизации в горелке, которые изготовлены из кварцевого стекла, и присутствие следов HF может привести к последовательному разрушению этих

устройств. Упаривают препарат до сухих солей. Важно, что выпаривание в предлагаемой методике проводят в тех же виалах, что и разложение, не перенося раствор в другую посуду.

Нагрев виалов можно проводить двумя способами: 1) путем подогрева снизу на плитке; 2) путем нагрева сверху при помощи инфракрасных ламп. В обоих случаях важное условие — изоляция виалов с образцами от воздействия окружающей среды, в частности, попадания пыли и посторонних частиц в раствор. Для этого предлагаем использовать закрытую сверху емкость с откачкой паров кислот при помощи водоструйного насоса. После упаривания до сухих солей в виалы добавляют 1 см³ HCl и снова концентрируют досуха. Процедуру повторяют 3 раза для гарантированного перевода фторидов в хлориды. При наличии в образце большого количества органического вещества в пробу добавляют 0,5 см³ хлорной кислоты при втором, а при необходимости и при третьем упаривании. Образовавшийся сухой остаток заливают 1 см³ HCl, подогревают и переводят в раствор 0,5 н азотной кислоты в пробирки вместимостью 50 мл (пробирку взвешивают, переливают в нее содержимое виала, а затем со стенок виала остатки препарата тщательно смывают 0,5 н HNO₃, объем кислоты доводят до 50 см³, затем пробирку снова взвешивают). В пробирке может образоваться белый хлопьевидный осадок, который растворяется в течение 3–7 сут. Для ускорения растворения осадка пробирку подогревают в сушильном шкафу либо помещают на шейкер. Эффективный способ растворения осадка — помещение пробирки в ультразвуковую ванну с подогревом.

Полученные в результате разложения твердых образцов растворы, как правило, имеют избыточную концентрацию так называемых матричных элементов (макрокомпоненты, составлявшие кристаллическую основу минерального вещества), которые, попадая в прибор, загрязняют его, а также влияют на степень и интенсивность ионизации близких по энергии ионизации ионов [Пупышев, Суриков, 2006; Карандашев и др., 2007]. Поэтому непосредственно перед измерением пробу разбавляют весовым методом таким образом, чтобы концентрация поступающих в прибор (но не измеряемых) элементов не превышала 500 мг/л, а концентрация измеряемых элементов не превышала 100 мкг/л. В противном случае существует возможность некорректного измерения концентрации микроэлементов, а также опасность вывода из строя умножающего блока масс-спектрометра. В каждую пробу весовым методом добавляют внутренний стандарт. В среднем окончательное разбавление силикатных проб для использования их в анализе ИСП-МС составляет от 40 000 до 100 000 раз. Наш опыт показывает, что столь существенное разбавление не только сохраняет надолго дееспособность прибора, но и позволяет

если не полностью, то частично избавиться от влияния элементов с высокой концентрацией на ионизацию микрокомпонентов (матричный эффект, например, при избытке алюминия в растворе подавляется интенсивность ионизации редкоземельных элементов).

Определение концентрации элементов группы платины (Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) и золота требует специального подхода, поскольку эти элементы находятся в соединениях, плохо вскрываемых вышеописанным методом. Кроме того, концентрация их часто слишком мала для прямого измерения полученного раствора, поэтому его необходимо концентрировать.

Разложение пробы. Навеску пробы массой 1–1,5 г помещают в чашку из стеклоглерида, смачивают водой, приливают 15 см³ фтороводородной кислоты и 15 см³ соляной кислоты, чашку помещают на электроплитку, разлагают пробу при нагревании до 150 °С и упаривают полученный раствор до влажных солей. Для удаления фтороводородной кислоты пробу дважды обрабатывают 15 см³ концентрированной соляной кислоты, каждый раз упаривая до влажных солей.

В чашку добавляют 20 см³ 2М соляной кислоты и растворяют соли при нагревании. Раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 100 см³ через фильтр «синяя лента» диаметром 9 см, осадок промывают 3–4 раза на фильтре горячей 2М соляной кислотой, затем горячей водой. Фильтрат и промывные воды сохраняют. Фильтр с осадком помещают в корундовый тигель и озоляют в муфельной печи при температуре 500±20 °С. Остаток тщательно смешивают с 0,5 г пероксида натрия и сплавляют в муфельной печи в течение 20 мин. при 600 °С. Охлажденный сплав переносят в стакан емкостью 100 см³, заливают 50 см³ воды и нейтрализуют 2М соляной кислотой до рН 1 (по универсальной индикаторной бумаге), затем добавляют 10 см³ концентрированной соляной кислоты. Полученный солянокислый раствор объединяют с фильтратом, перенося его в мерную колбу объемом 100 см³, где находился первичный фильтрат, и доводят 2М соляной кислотой до метки.

Для концентрирования элементов группы платины и золота в стеклянный стакан объемом 150 см³ помещают 30–100 см³ анализируемого раствора пробы, 2,5 см³ раствора Те(IV) с концентрацией 2 мг/см³ в 2М соляной кислоте, доводят до кипения и кипятят 40 мин. Затем добавляют 10 см³ свежеприготовленного 10%-ного раствора хлорида Sn(II) в 6М соляной кислоте. Раствор нагревают на плитке до образования хорошо скоагулированного черного осадка. Затем осадок отфильтровывают через стекловату, промывают его 30–40 см³ 2М соляной кислоты. Осадок на фильтре растворяют в 10 см³ свежеприготовленной царской водки и промывают фильтр 10 см³ 2М соляной кислоты. Фильтрат и промывные воды собирают в стакан,

в котором проводилось осаждение, осторожно упаривают до объема ~0,5 см³, количественно переносят в мерную пробирку и разбавляют дистиллированной водой до объема 10 см³.

Непосредственно перед измерением пробу разбавляют таким образом, чтобы содержание благородных металлов в растворе не превышало 100 мкг/дм³, и добавляют аликвоту внутреннего стандарта Lu из расчета, чтобы его концентрация в измеряемом растворе составила 10 ppb.

Контроль качества выполненного анализа — неотъемлемая часть любого аналитического метода. Поскольку метод ИСП-МС высокочувствительный и связан с многоступенчатой подготовкой образцов и довольно сложной процедурой измерений, то для контроля качества и учета возможных инструментальных ошибок используются:

1) стандартные аттестованные образцы международного использования, по возможности близкие по макросоставу к измеряемым образцам (с аналогичной матрицей), что позволяет учитывать особенности матрицы. При использовании стандартных образцов контролируются корректность и эффективность разложения (например, для контроля правильности анализа горных пород рекомендуется использовать: для основных пород (базальты) — BVVO-2, BCR-2, BIR-1, СГД-1а, для средних (андезиты) — AGV-2, для щелочных — SY-2;

2) контрольные (холостые) образцы для выявления возможного загрязнения серии проб в процессе химической подготовки;

3) раствор внутреннего стандарта (обычно используется раствор In, Re, ¹⁶¹Dy) для контроля возможного дрейфа настроечных параметров прибора в процессе измерения [Карандашев и др., 2007; Методика..., 2011].

Контрольные и стандартные образцы готовят совместно с серией исследуемых проб. Далеко не все аналитики, использующие метод ИСП-МС, применяют внутренний стандарт, полагаясь на стабильность высокочувствительных приборов. Однако авторы рекомендуют его использование, поскольку даже в серии однотипных пород встречаются образцы с аномальной концентрацией элементов, что может оказаться лишь аналитической ошибкой. Внутренний стандарт добавляют весовым способом во все измеряемые растворы, включая калибровочную серию, холостые и стандартные образцы, таким образом, чтобы его концентрация была одинакова для всей серии измеряемых образцов. Эта процедура необходима, поскольку калибровочная серия измеряется первой. В процессе измерения всей серии образцов могут происходить изменения основных параметров в силу различных причин (например, флуктуации скорости подачи образца, изменения интенсивности сигнала в зависимости от температуры в помещении, вокруг распылительной камеры или секторного магнита). Учесть эти изменения можно, если в растворах

Таблица 1

Измеренное содержание элементов-примесей в стандартных образцах горных пород

Элемент	Образец				Рассчитанные пределы обнаружения, мкг/г (S/N = 3)
	BHVO-2 (базальт)		AGV-2 (андезит)		
	найденное содержание, мкг/г (P=0,95, n=18)	аттестованное содержание, мкг/г	найденное содержание, мкг/г (P=0,95, n=14)	аттестованное содержание, мкг/г	
Li	4,4±0,3	4,8±0,2	11±0,7	11±1	0,07
Be	1±0,04	1±0,1	2,1±0,1	2,3±0,4	0,11
Sc	31±1	32±1	13±1	13±1	0,04
Ti	16700±500	16300±2000	6010±150	—	0,1
V	314±9	317±11	118±6	122±4	0,1
Cr	283±7	280±19	15±1,6	16±1	0,4
Co	43±1	45±3	145±0,4	16±1	0,1
Ni	112±5	119±7	18±1,1	20±1	0,8
Cu	125±8	127±7	50±4,3	53±4	1,1
Zn	105±2	103±6	86±3	86±8	4,9
Ga	23±0,7	22±2	24±4	20±1	0,01
Rb	9,21±0,14	9,11±0,04	66,8±1,8	66,3±0,5	0,03
Sr	396±7	396±1	643±14	661±6	0,1
Y	23±0,8	26±2	18±0,7	19±2	0,02
Zr	175±12	172±11	233±10	230±4	0,5
Nb	17,0±0,6	18,1±1	13,4±0,6	14,5±0,8	0,1
Mo	4±0,3	4±0,2	1,73±0,44	—	0,85
Cs	0,2±0,1	0,1±0,01	1,0±0,1	1,2±0,1	0,01
Ba	131±1	131±1	1160±30	1130±11	1
La	14,9±0,2	15,2±0,1	37,0±1,0	37,9±0,04	0,02
Ce	37,5±0,3	37,5±0,2	68,7±1,6	68,6±0,5	0,01
Pr	5,30±0,06	5,35±0,17	8,12±0,14	7,84±0,31	0,004
Nd	24,5±0,3	24,5±0,1	30,5±0,5	30,5±0,1	0,02
Sm	6,02±0,07	6,07±0,01	5,48±0,12	5,49±0,03	0,01
Eu	2,07±0,03	2,07±0,02	1,72±0,07	1,53±0,02	0,002
Gd	6,23±0,06	6,24±0,03	5,47±0,22	4,52±0,05	0,02
Tb	0,94±0,02	0,92±0,03	0,68±0,03	0,64±0,01	0,003
Dy	5,31±0,07	5,31±0,02	3,52±0,08	3,47±0,03	0,003
Ho	0,97±0,01	0,98±0,04	0,67±0,01	0,65±0,03	0,001
Er	2,54±0,03	2,54±0,01	1,86±0,05	1,81±0,02	0,003
Tm	0,33±0,01	0,33±0,01	0,25±0,01	0,26±0,01	0,001
Yb	2±0,03	2±0,1	1,66±0,04	1,62±0,02	0,01
Lu	0,273±0,003	0,274±0,005	0,246±0,01	0,247±0,004	0,001
Hf	4,63±0,35	4,36±0,14	5±0,2	5±0,1	0,01
Ta	1,25±0,08	1,14±0,06	0,83±0,04	0,87±0,08	0,401
W	0,24±0,06	0,21±0,11	0,45±0,10	—	0,018
Pb	1,6±0,06	1,6±0,3	13,0±0,8	13,2±0,5	0,11
Th	1,23±0,02	1,22±0,06	5,9±0,5	6,1±0,2	0,01
U	0,415±0,006	0,403±0,001	1,84±0,14	1,86±0,09	0,003

Таблица 2

Результаты определения содержания благородных металлов в стандартных образцах

Элемент	Значение, мкг/г	Образец			
		УМТ-1	ХО-1 (ГСО 1703-86)	AMIS 0107	AMIS 0099
Ru	найденное ($n=3$; $P=0,95$)	0,020±0,006	0,05±0,02	0,055±0,010	0,040±0,010
	аттестованное	0,0109±0,0015	0,029±0,013	0,107±0,014	0,060±0,010
Rh	найденное ($n=3$; $P=0,95$)	0,010±0,002	0,09±0,02	0,041±0,010	0,024±0,005
	аттестованное	0,0095±0,0011	0,096±0,013	0,056±0,010	0,029 ± 0,004
Pd	найденное ($n=3$; $P=0,95$)	0,150±0,010	0,64±0,05	0,510±0,025	0,232±0,030
	аттестованное	0,106±0,015	0,84±0,17	0,460±0,042	0,231±0,024
Ir	найденное ($n=3$; $P=0,95$)	0,007±0,003	0,01±0,004	0,019±0,004	0,010±0,004
	аттестованное	0,0088±0,0006	0,01±0,001	0,019±0,002	0,010±0,002
Pt	найденное ($n=3$; $P=0,95$)	0,112±0,010	0,38 ± 0,07	0,88±0,05	0,57±0,10
	аттестованное	0,129±0,005	0,49 ± 0,09	0,88±0,08	0,59±0,07
Au	найденное ($n=3$; $P=0,95$)	0,075±0,025	0,05 ± 0,03	0,081±0,020	0,089±0,020
	аттестованное	0,050±0,002	0,07 ± 0,01	0,093±0,016	0,089±0,016

присутствует элемент, концентрация которого заведомо известна, это позволяет учесть изменения интенсивности сигнала путем введения поправочных коэффициентов.

Статистика и обсуждение результатов. Чтобы убедиться в том, что анализ выполнен корректно, нужно проверить правильность анализа аттестованных стандартных образцов. В серии пробоподготовки и последующего измерения рекомендуется использовать стандартные образцы, близкие по макросоставу к измеряемым. Это позволяет убедиться в том, что при анализе успешно преодолены матричные эффекты и правильно выбрана область калибровки для расчета. Нами проведен многократный анализ двух стандартных образцов горных пород — базальта и андезита. Измеренные концентрации ряда элементов-примесей и рекомендуемые паспортные значения для них представлены в табл. 1. Предел обнаружения рассчитан в соответствии с методиками статистической обработки данных [Murphy et al., 2014].

В табл. 2 приведены результаты измерения концентрации золота и элементов платиновой группы согласно предлагаемой методике в стандартных образцах и рекомендуемые паспортные значения для них.

Из анализа данных, приведенных в табл. 1, 2, видно, что полученные нами значения хорошо согласуются с аттестованными для всех исследованных образцов. Доработка имеющихся методик позволила разработать наиболее универсальный способ пробоподготовки пород разного состава.

Высокая чувствительность метода ИСП-СМ предполагает применение высокочистых реактивов, а также особое внимание к чистоте химической посуды, используемой для процедуры разложения. Анализ холостых образцов показал, что реактивы ненадлежащей чистоты, недостаточ-

ная чистота и большое количество используемой посуды часто существенно повышают пределы обнаружения элементов, в то время как высокочувствительные масс-спектрометры позволяют фиксировать гораздо более низкую концентрацию этих элементов.

Закключение. Таким образом, мы можем дать следующие рекомендации: для поддержания должного уровня чистоты прежде всего необходима очистка реактивов (перегонка воды и кислот), а также минимизация количества посуды, используемой для разложения. Повторное использование посуды, в которой происходило хранение и измерение образцов, на наш взгляд, недопустимо. Для этих целей необходимо использовать одноразовые пластиковые пробирки.

Кислотное микроволновое разложение, к сожалению, ограничено числом проб, которые можно разложить одновременно. Поскольку разложение производят в микроволновой печи, число разлагаемых образцов ограничено числом емкостей для разложения, которые можно туда поместить (как правило, 10–16 позиций в зависимости от вида и производителя печи). Апробированный авторами метод, описанный для микроволновой системы «MARS», который предусматривает возможность вложения нескольких виалов с образцами в базовую емкость, решает сразу несколько проблем. Его использование минимизирует число посуды, поскольку процедуры разложения и последующих манипуляций, в том числе термических, можно проводить в одном и том же тефлоновом виале, не перемещая образец в другие виды посуды. В результате не происходит потеря образца при переливании раствора, а также исключается возможное загрязнение при подобном перемещении. Этот метод, кроме того, увеличивает число одновременно разлагаемых образцов в 2–3 раза

(в зависимости от модели и типа микроволновой печи).

Применяемый в методике весовой метод разбавления проб приводит к существенному снижению вносимых погрешностей. Он позволяет при расчетах погрешностей учитывать лишь погрешность весов и избежать учета весьма значимых погрешностей объема пробирок, дозаторов и другой посуды. Кроме того, это позволяет не производить регулярных процедур поверки объемов используемой посуды.

Существенное разбавление приготовленных для измерений растворов решает сразу две важные

задачи: 1) снижает действие матричных эффектов; 2) поддерживает чистоту масс-спектрометра, что дает возможность проводить измерения всего диапазона изотопов с низкими концентрациями.

Полученные данные показывают, что метод ИСП-МС в сочетании с представленной системой пробоподготовки — высокочувствительный, воспроизводимый и свободный от систематических погрешностей метод анализа твердых образцов, который позволяет определять содержание как ультрамикрокомпонентов, так и элементов, присутствующих в значительном количестве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.

Карандашев В.К., Туранов А.Н., Орлова Т.А. и др. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Вып. 73. С. 12–22.

Методика количественного химического анализа. Определение примесных элементов в образцах Be, Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Ba, La и других РЗЭ, Hf, Ta, W, Re, Os, Pb, Th и U, а также в образцах их оксидов и солей методом ИСП-МС. НСАМ

№ 501-МС // Отраслевая методика III категории точности. М.: РИС ВИМС, 2011. 36 с.

Надежность анализа горных пород (факты, проблемы, решения) / Отв. ред. В.И. Рехарский. М.: Наука, 1985. 301 с.

Пуньшев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 273 с.

Murray K.K., Boyd R.K., Eberlin M.N. et al. Definitions of terms relating to mass spectrometry (IUPAC Recommendations 2013) // Pure Appl. Chem. 2013. Vol. 85, N 7. P. 1515–1609.

Поступила в редакцию
06.04.2016