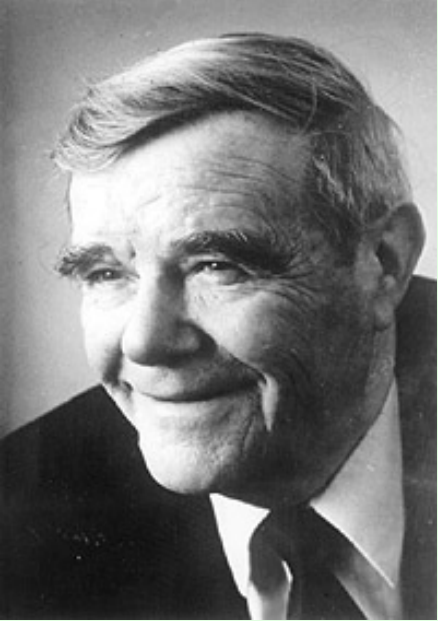


**ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ИЗМЕРЕНИЯ
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО
С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ
АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА
ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРИБОРА С МАГНИТНЫМ
СЕКТОРОМ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБАХ**

Смирнова Е. В., Ложкин В.И., Мысовская И. Н.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук,
г. Иркутск. E-mail: smirn@igc.irk.ru*



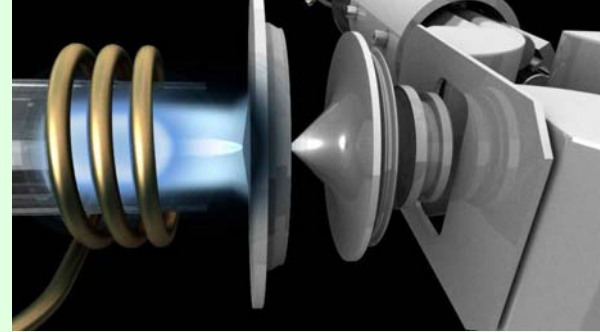
«Только количественный подход при изучении редких элементов в горных породах и слагающих их минерах даст возможность выявить закономерности поведения этих элементов при процессах кристаллизации и дифференциации магм»

Л.В. Таусон.

- **Лев Владимирович** всегда уделял особое внимание аналитике, всячески способствуя разработке эффективных методик количественного анализа различными методами.
- При становлении Института в начале 60-х годов прошлого столетия для руководства аналитической службой он привлек профессоров **Якова Давидовича Райхбаума** и **Николая Фомича Лосева**.
- Анализ выполняли выпускники иркутского Госуниверситета, которые одновременно вели методическую и научную работу.
- На протяжении последующий лет аналитика успешно развивалась в Институте.

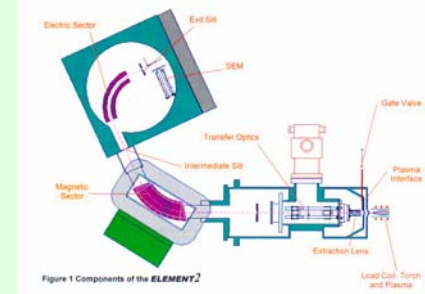
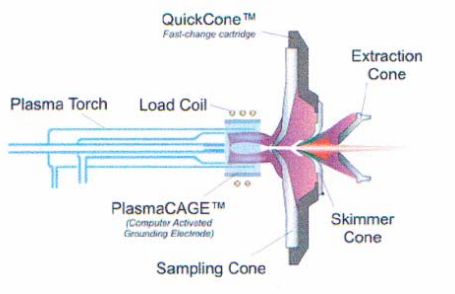
В 1996 году в практику анализа был внедрен метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС)



- был разработан в 1980 годах ведущими зарубежными учеными – специально для анализа геологических проб.
- К настоящему времени – это наиболее эффективный высокочувствительный метод анализа: одновременно определяются почти все химические элементы с низкими пределами обнаружения (в твердой пробе: 10^{-1} – 10^{-3} нг/г или до 10^{-9} %)) и широким диапазоном концентраций до 8-9 порядков в рамках одного измерения.
- С помощью ИСП-МС можно анализировать твердые пробы, газы и жидкости, но наиболее низкие пределы обнаружения достигаются при введении в плазму растворов проб.
- Требования к обеспечению качества анализа включают аспекты пробоподготовки, калибровки, минимизации интерференций и матричного эффекта, а также «чистоты» реагентов и лабораторного оборудования.

Масс - спектрометры (МС)



В настоящее время аналитики используют два типа ИСП-МС приборов: **квадрупольные и/или с магнитным сектором высокого разрешения.**

- Преимуществами квадрупольных ИСП-МС является более низкая коммерческая стоимость, высокая скорость анализа, возможность автоматизации и несложность в обслуживании прибора. В то же время пределы обнаружения для них на 2-3 порядка величины выше. Они недостаточны для определения примесных элементов в таких типах горных пород, как ультраосновные, кварциты, известняки, сподуменовые пегматиты и другие, требующие для анализа величин ПО на уровне нг/г (ppb) .

- Для анализа подобных пород, а также некоторых минералов, предпочтительнее использовать ИСП-МС приборы с магнитным сектором. Наряду с чрезвычайно низкими пределами обнаружения они дают возможность практически полностью исключить интерференции за счет регистрации ИСП-МС сигнала в режимах среднего и высокого масс разрешений, предусмотренных приборе.

Типичные пределы обнаружения (мкг/л) некоторых элементов различными методами для воды

	ААС	ААС с ЭТА	ИСП-АЭС	ИСП-МС квадрупольный	ИСП-МС магнито- -секторный
Ba	8	0,04	0,01	0,01	0,0007
Ce	8	0,04	–	0,0004	0,000014
Co	2	0,008	0,1	0,004	0,00014
Cu	1	0,005	0,04	0,02	0,0002
Dy	50	–	4	0,002	0,000008
Hf	2000	–	10	0,002	0,00012
La	2000	0,5	0,1	0,0005	0,000018
Pb	10	0,007	1	0,006	0,00012
Th	–	–	3	0,002	0,00002
U	–	30	1,5	0,0006	0,00001

K.L. Linge, K.E. Jarvis

GEOSTANDARDS and GEOANALYTICAL *RESEARCH*_ Обзор 2009 год

Цель настоящей работы – обеспечение качества результатов анализа за счет оптимизации условий измерения ИСП-МС сигнала.

Задачи работы:

- минимизация спектральных помех (интерференций), связанных с присутствием в плазме различного сорта посторонних ионов, имеющих те же значения m/z (отношение массы иона к его заряду), что и определяемый элемент (аналит);
- оценка аналитических возможностей высокочувствительного прибора *ELEMENT2* во всех трех режимах масс разрешения
- снижение уровня неспектральных помех – влияние макрокомпонент пробы на результаты анализа (матричный эффект).

Определяемые редкие и рассеянные элементы:

Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sb, Sn, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Th, U и все редкоземельные.

Операционные условия ИСП-МС анализа

Определение содержания элементов в растворах, приготовленных путем кислотного разложения в открытых системах или в автоклавах, производится на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT 2

при операционных условиях – стандартных для этого прибора.

ELEMENT 2

(Finnigan MAT, Германия)



Индуктивно-связанная плазма:

Выходная мощность

1350 Вт

Отраженная мощность

<4 Вт

Расходы газовых потоков (Аргон):

в распылителе

0,8 - 0,95 л/мин

плазмообразующего

16 л/мин

вспомогательного

0,9 - 1,2 л/мин

Скорость подачи раствора (с подкачкой)

0,8 - 1 мл/мин

Распылитель

Meinhard

Время подвода образца

60 с

Время регистрации спектра

100 с

Время промывки системы

240 с

Диапазон сканирования

9-240 а.е.м.

Внутренний стандарт

^{103}Rh 2 (ppb)

ELEMENT 2

(Finnigan MAT, Germany)

- масс-спектрометр высокого разрешения с двойной фокусировкой



Разрешение:

Возможна регистрация спектра в трех разрешениях (R):

- низком (**Little - LR**)-300,
- среднем (**Medium - MR**)- 4000 и
- высоком (**High - HR**) -10000 M/ Δ M ((a.e.m.),

где M – масса определяемого элемента,
 Δ M разность масс пиков контуров сигналов аналита и влияющего компонента.

Квадрупольные МС по разрешению соответствуют режиму **LR**.

Чувствительность:

~500000 cps per 1 ng ml⁻¹ Rh при **LR**, ~25000 - **MR** and ~5000 - **HR**
(квадрупольный **NexION 300d** - ~20000 cps per 1 ng ml⁻¹ Rh)

Основные наложения на предпочтительные изотопы определяемых элементов,

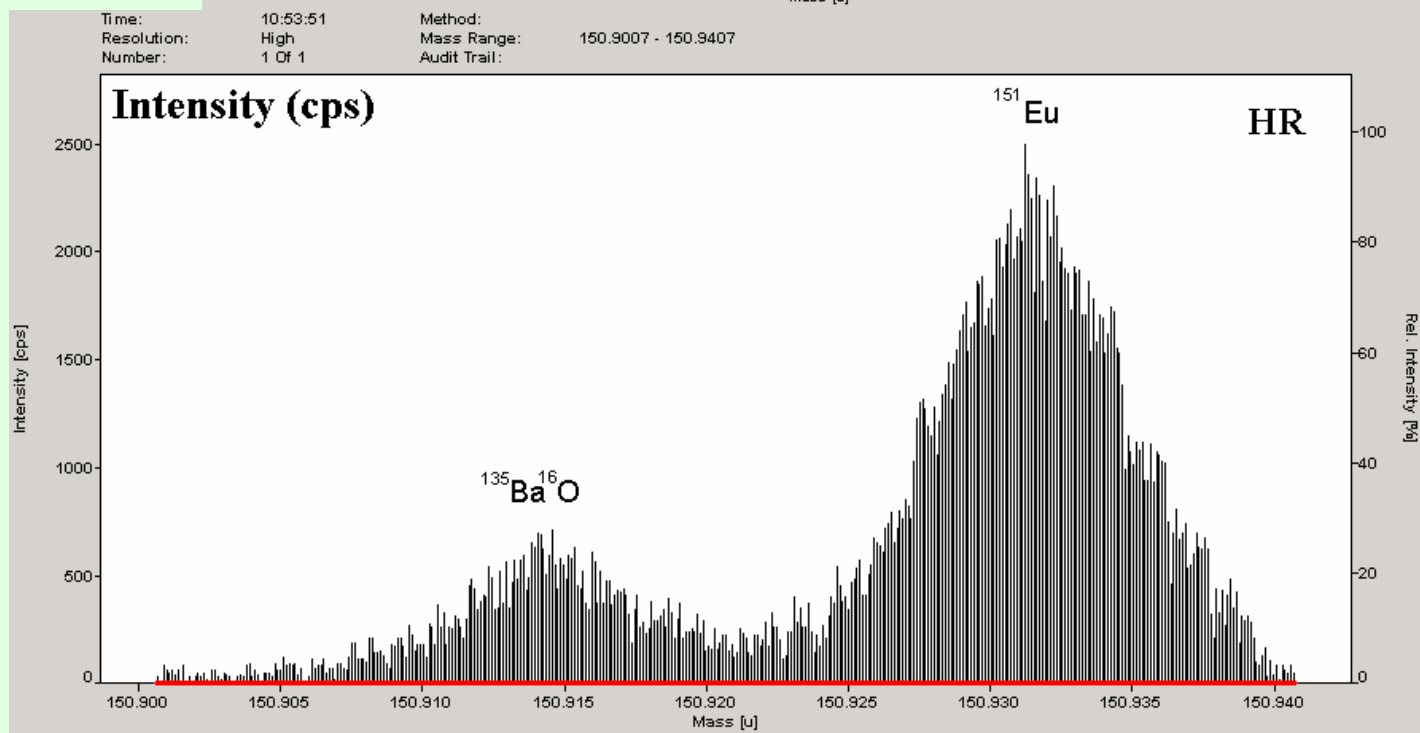
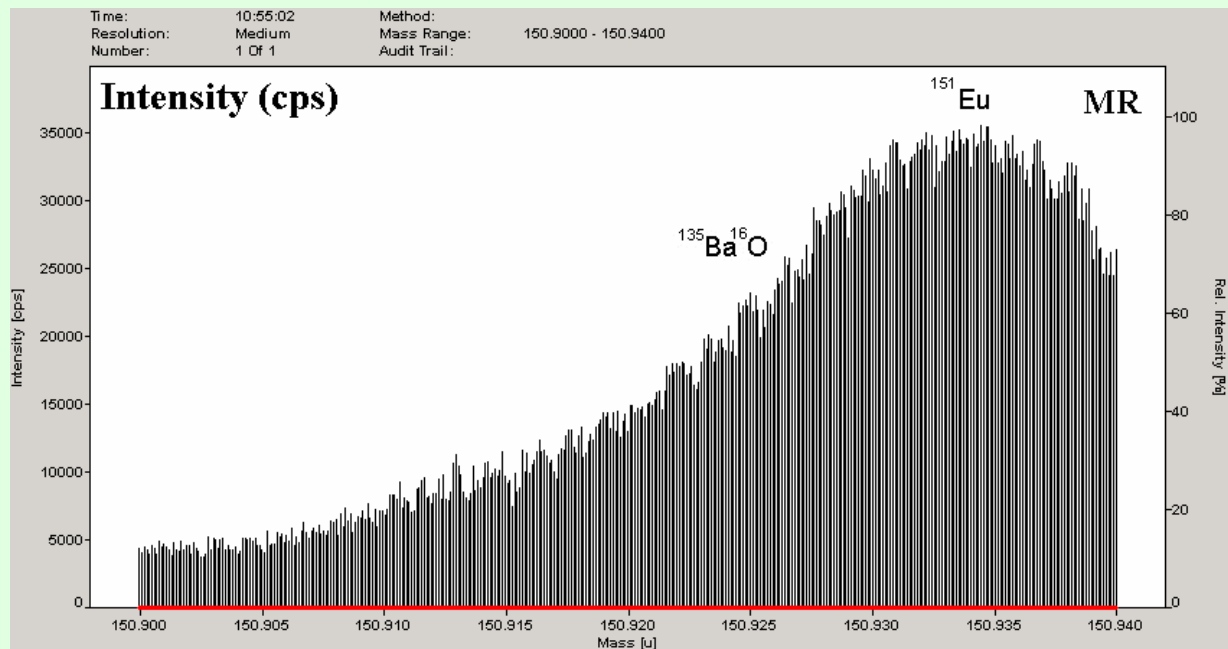
m/z	Элемент (A, %)	Основные наложения
45	Sc (100)	$^{29}\text{Si}^{16}\text{O}$ (MR), $^{90}\text{Zr}^{++}$ (>HR)
85	Rb (72,17)	$^{48}\text{Ti}^{37}\text{Cl}$ (>HR), $^{50}\text{Ti}^{35}\text{Cl}$ (>HR), $^{50}\text{Cr}^{35}\text{Cl}$ (>HR), $^{49}\text{Ti}^{36}\text{Ar}$ (>HR), $^{45}\text{Sc}^{40}\text{Ar}$ (>HR)
86	Sr (9,86) Kr (17,37)	$^{40}\text{Ca}^{37}\text{Cl}$ (HR), $^{42}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$ (>HR)
88	Sr (82,58)	$^{72}\text{Ge}^{16}\text{O}$ (HR), $^{48}\text{Ti}^{40}\text{Ar}$ (>HR), $^{51}\text{V}^{37}\text{Cl}^{52}$ (>HR), $^{52}\text{Cr}^{36}\text{Ar}$ (>HR)
89	Y (100)	$^{73}\text{Ge}^{16}\text{O}$ (HR), $^{49}\text{Ti}^{40}\text{Ar}$ (>HR), $^{54}\text{Fe}^{35}\text{Cl}$ (>HR), $^{88}\text{Sr}^{1}\text{H}$ (>HR)
90	Zr (51,45)	$^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}$ (HR), $^{54}\text{Fe}^{36}\text{Ar}$ (>HR), $^{55}\text{Mn}^{35}\text{Cl}$ (>HR), $^{50}\text{Ti}^{40}\text{Ar}$ (>HR), $^{50}\text{Cr}^{40}\text{Ar}$ (>HR)
93	Nb (100)	$^{57}\text{Fe}^{36}\text{Ar}$ (>HR), $^{56}\text{Fe}^{37}\text{Cl}$ (>HR), $^{58}\text{Ni}^{35}\text{Cl}$, (>HR), $^{53}\text{Cr}^{40}\text{Ar}$ (>HR)
151	Eu (47,82)	$^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}$ (HR)
157	Gd (15,68)	$^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}$ (HR)
158	Gd (24,87)	^{158}Dy (>HR), $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$ (HR), $^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}$ (HR)
160	Gd (21,90)	^{160}Dy (>HR), $^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}$ (HR), $^{144}\text{Sm}^{16}\text{O}$ (HR)
159	Tb 100,0	$^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}$ (HR)
162	Dy 25,53	$^{146}\text{Nd}^{16}\text{O}$ (HR)
163	Dy 24,97	$^{147}\text{Sm}^{16}\text{O}$ (HR)
165	Ho 100,0	$^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}$ (HR)
166	Er 33,41	$^{150}\text{Nd}^{16}\text{O}$ (>HR), $^{150}\text{Sm}^{16}\text{O}$ (HR)
167	Er 22,94	$^{151}\text{Eu}^{16}\text{O}$ (HR)
169	Tm 100,0	$^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}$ (HR)
172	Yb 21,82	$^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}$ (HR)
173	Yb 16,13	$^{157}\text{Gd}^{16}\text{O}$ (HR)
175	Lu 97,41	$^{59}\text{Tb}^{16}\text{O}$ (HR)

в скобках - требуемые режимы разрешения по массам MR или HR

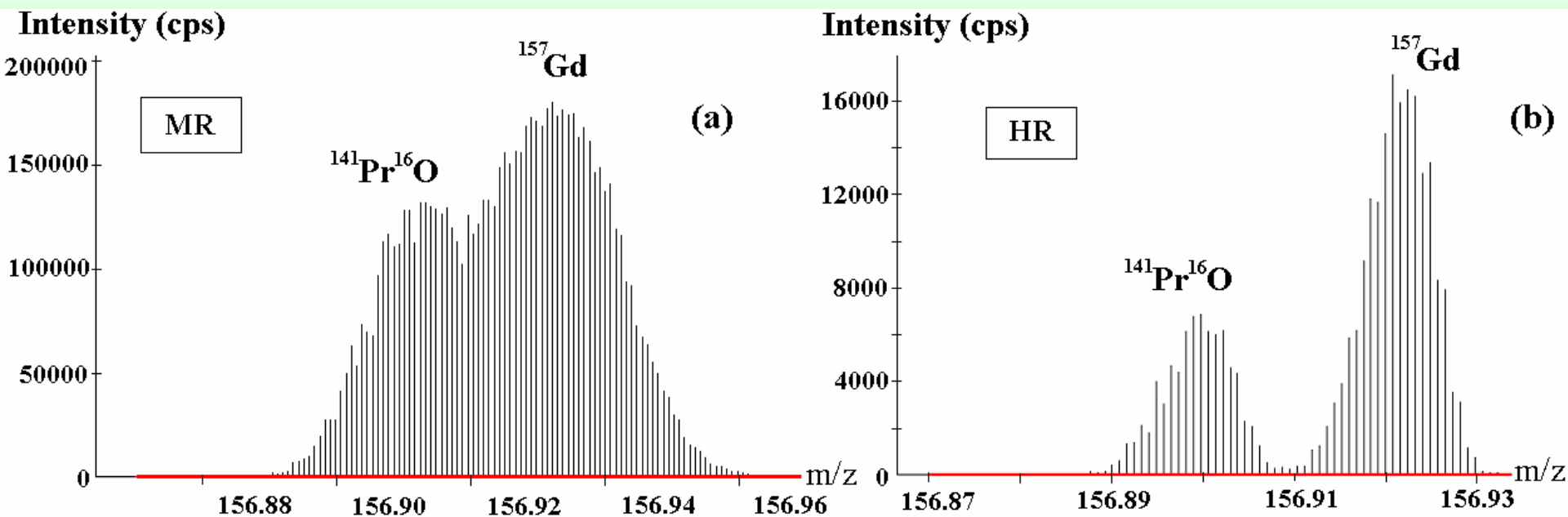
Наложения масс-спектров одно- или двухзарядных ионов различных элементов и/или их полиатомных ионов на спектры изотопов аналитов могут давать существенные систематические погрешности (завышение результатов анализа) и приводить к ухудшению пределов обнаружения.

Из таблицы видно: большинство аналитических изотопов необходимо регистрировать в высоком разрешении HR .

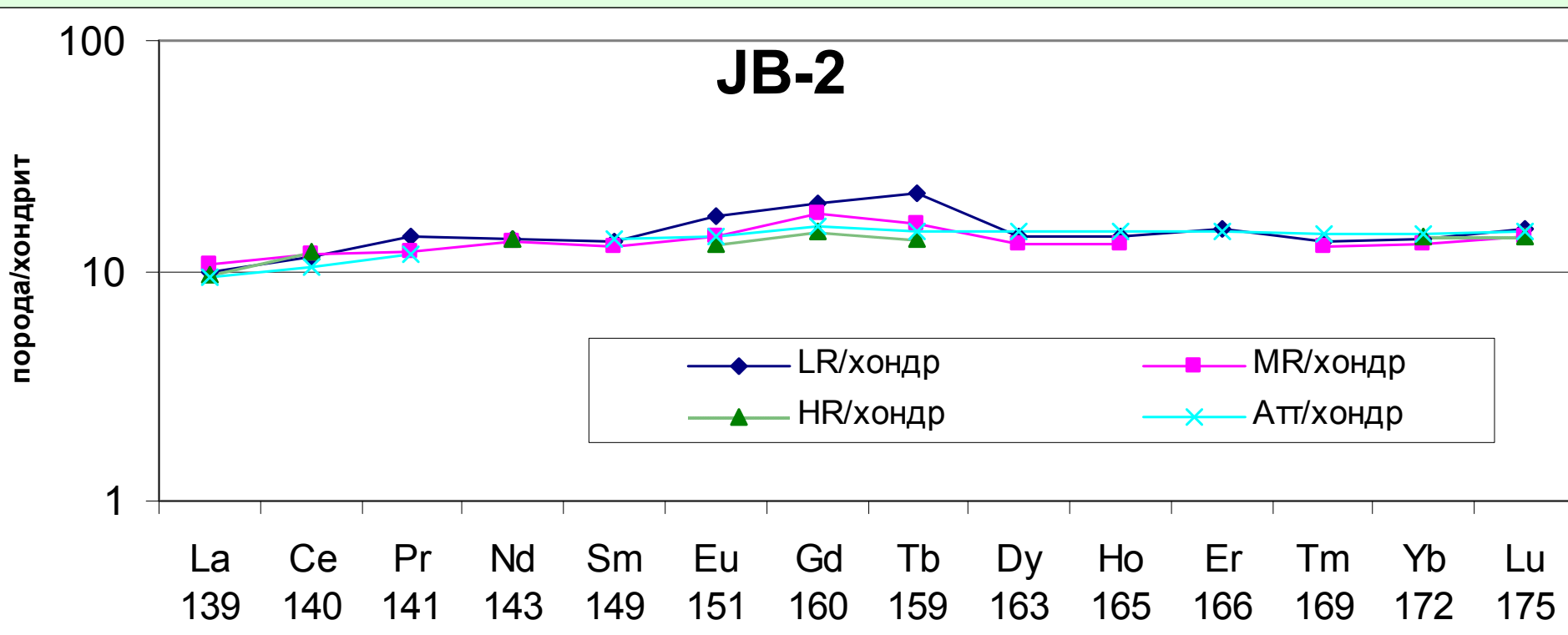
Масс-спектры в
интервале m/z :
150-152 в
режимах MR и
HR.



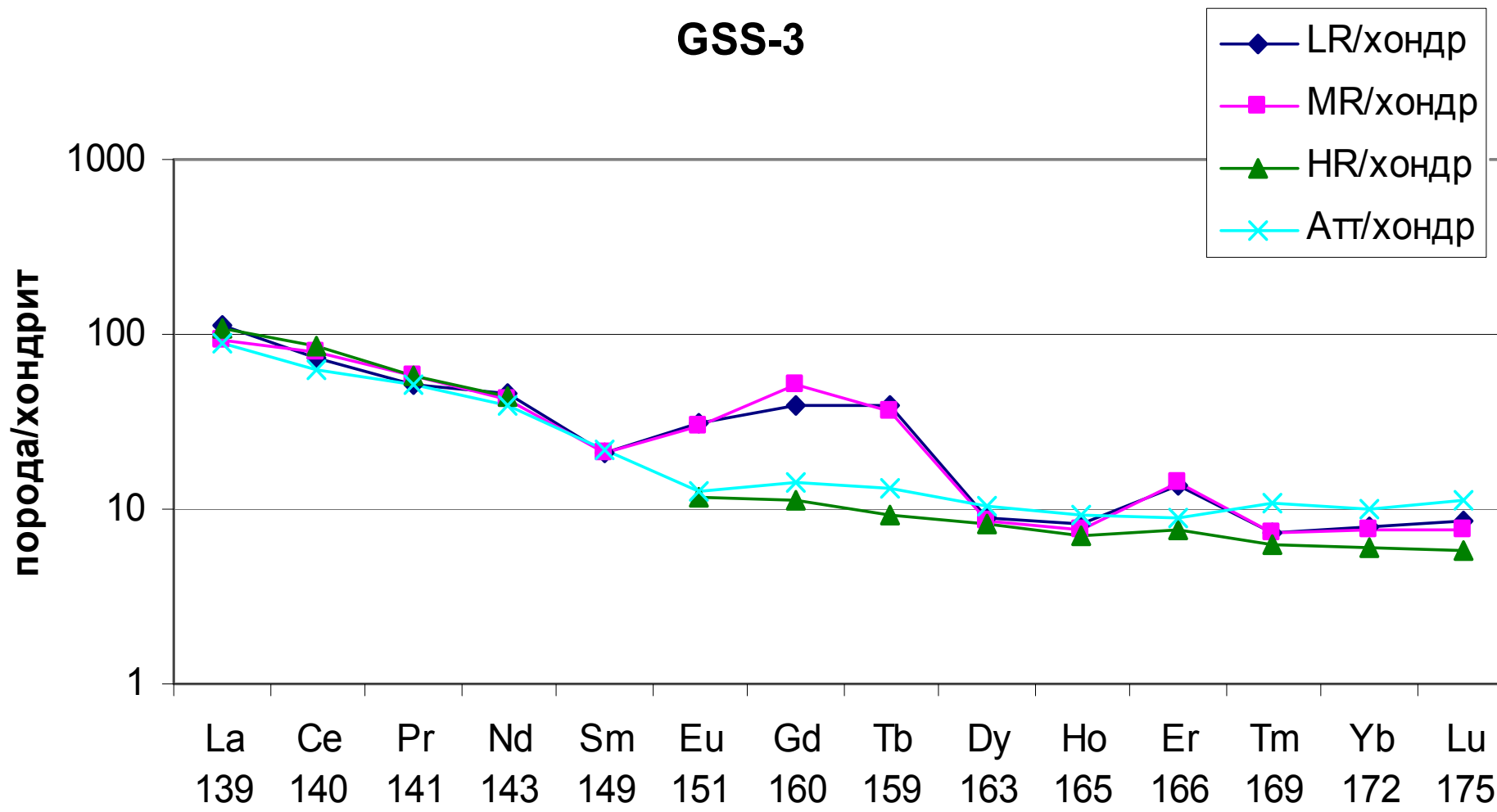
Масс-спектры в интервале m/z : 156-152 в режимах MR и HR



Распределение РЗЭ в стандартном образце базальта JB-2 в трех режимах (LR, MR, HR)

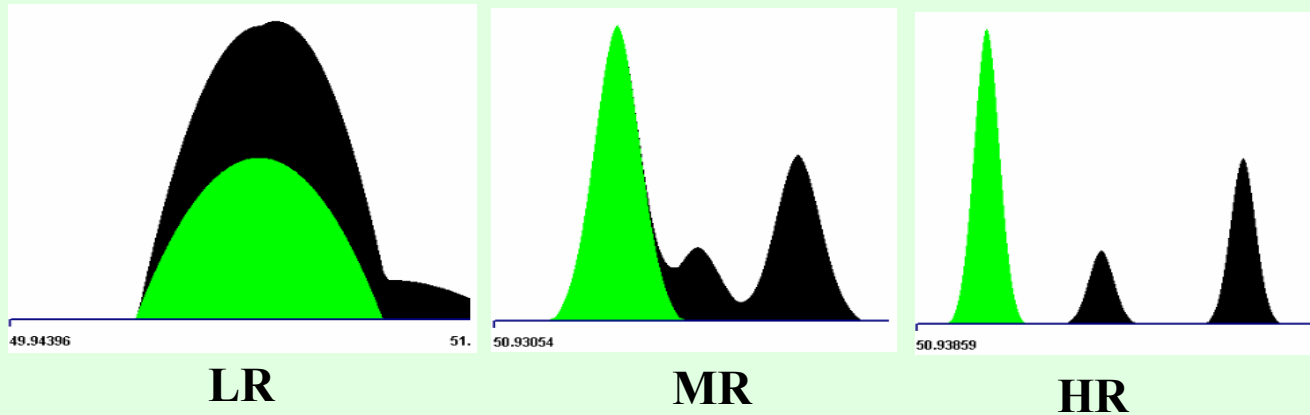


Распределение РЗЭ в стандартном образце почвы GSS-3 в трех режимах (LR, MR, HR)



Ba ~ 1200 г/т

Разрешение ^{51}V от мешающих компонент $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ и $^{103}\text{Rh}^{++}$

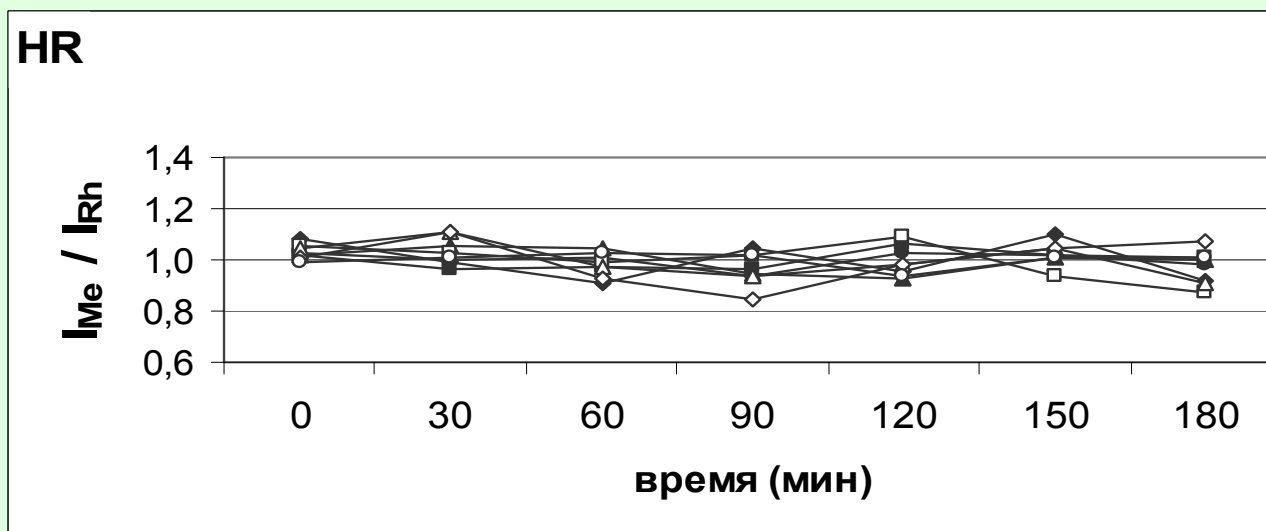
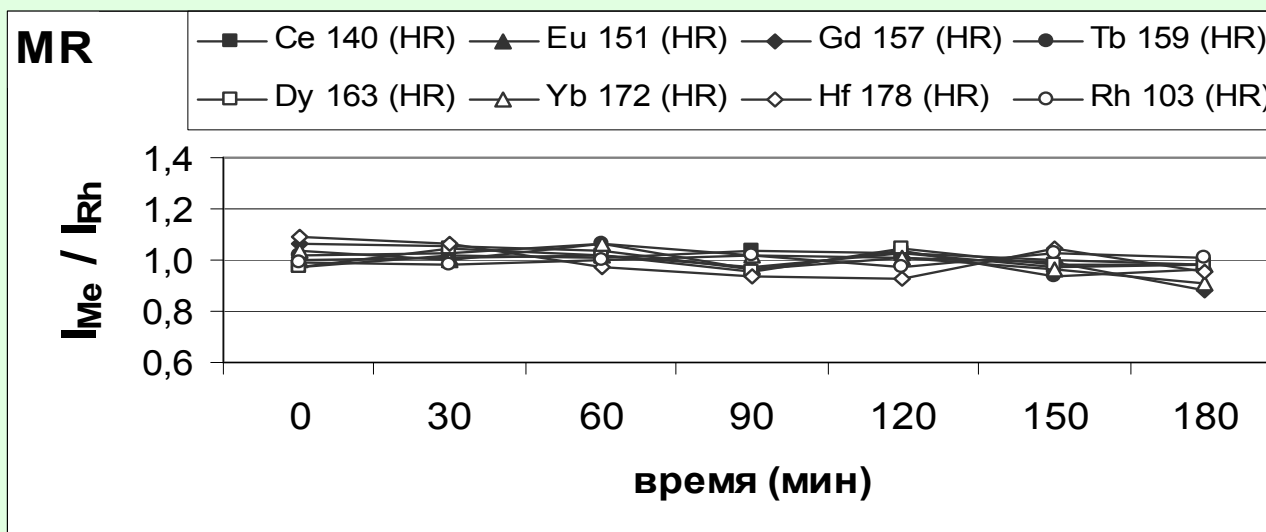


Проблемы при измерении в высоком разрешении:

- при HR чувствительность ИСП-МС сигнала существенно уменьшается по сравнению с MR (в режиме MR падает по сравнению с LR ~ в 15-20 раз, а в HR соответственно ~ в 50-90 раз), что не позволяет уверенно регистрировать **сигнал аналита с низким содержанием.**
- для HR требуется тщательная настройка масс спектров - увеличивается время подготовки прибора к анализу. Возрастает также время регистрации спектров, что связано с необходимостью накопления достаточного числа импульсов для получения статистически достоверного сигнала.

В связи с этим режим высокого разрешения следует использовать только в необходимых случаях - при сильных интерференциях.

Стабильность аналитического сигнала



Временной дрейф в режимах MR и HR относительной интенсивности ($I_{\text{изотоп}}/I_{Rh}$) некоторых изотопов РЗЭ для раствора JGb-1. Интенсивности нормализованы к их средней величине. Видно, что стабильность в HR хуже, чем в MR, но не превышает $\pm 20\%$.

Матричный эффект

- Макрокомпоненты проб с низкими энергиями ионизации (К, Na, Са, Mg и некоторые другие) могут влиять на ИСП-МС интенсивность примесных элементов, искажая результаты анализа (так называемый матричный эффект).
- Для его исключения наиболее эффективным способом является разбавление готовых растворов проб деионизованной водой до максимально возможного уровня, который лимитируется концентрацией определяемых примесных элементов.

Проявления матричного эффекта при анализе щелочного гранита СГ-4 (регистрация в MR)

$K_2O + Na_2O \sim 9\%$

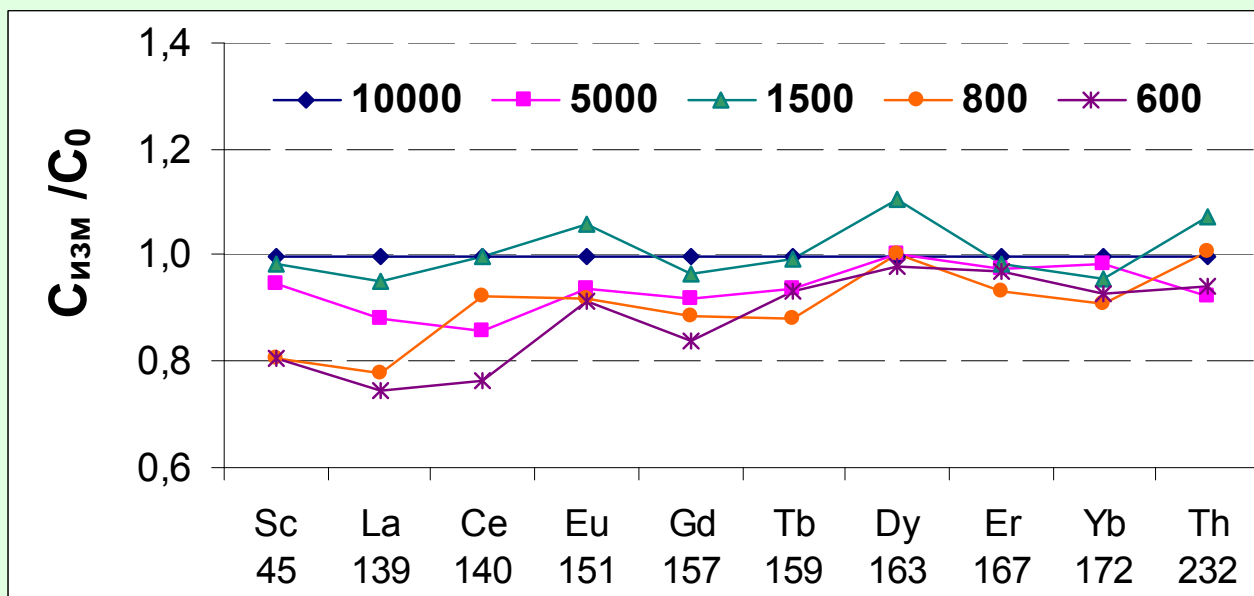
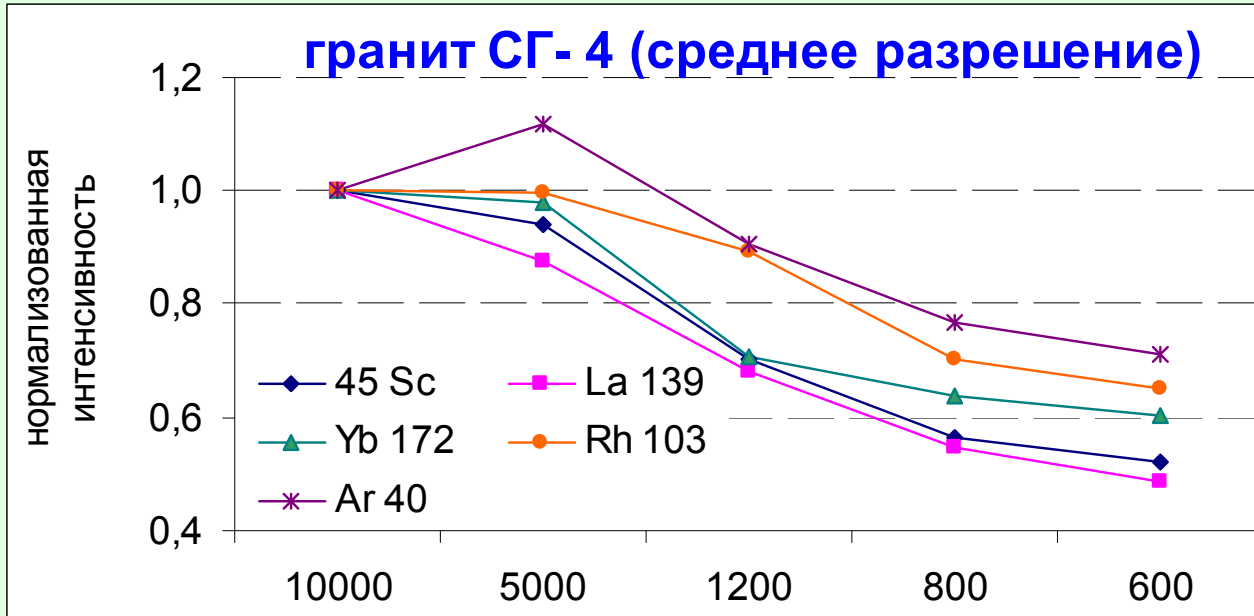
а) Зависимость величины ИСП-МС сигнала от фактора разбавления (ФР) растворов.

При уменьшении ФР наблюдается падение интенсивности Sc, La и Yb. Аналогично ведут себя Rh и Ar.

б) Результаты анализа $C_{изм}$ некоторых элементов, отнесенные к C_0 при ФР=10000. Расчет по внутреннему стандарту - ^{103}Rh .

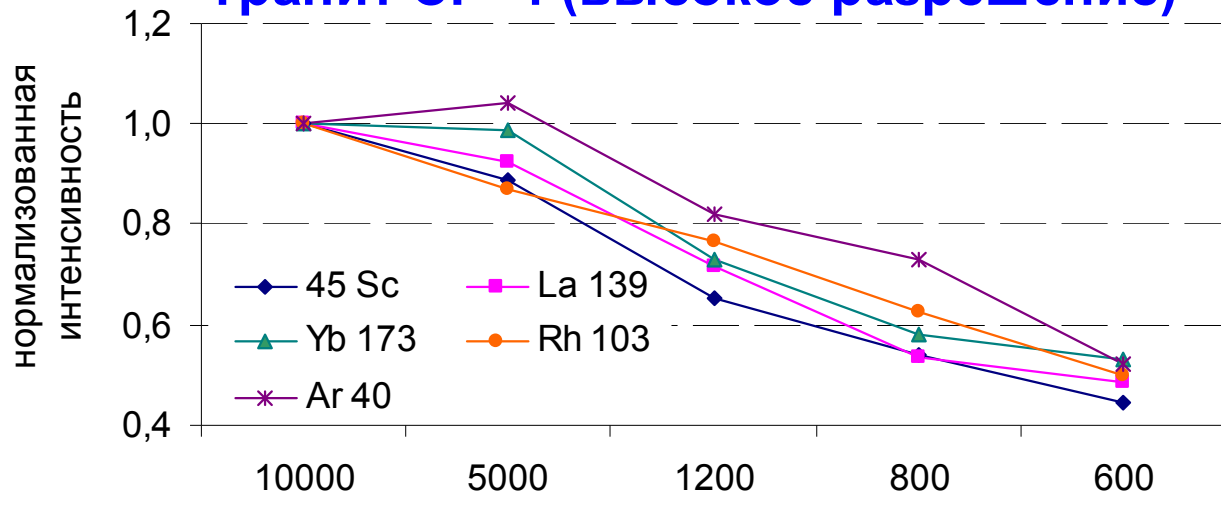
Отклонения $C_{изм}/C_0$ не превышают 20%, за исключением La и Ce.

гранит СГ-4 (среднее разрешение)



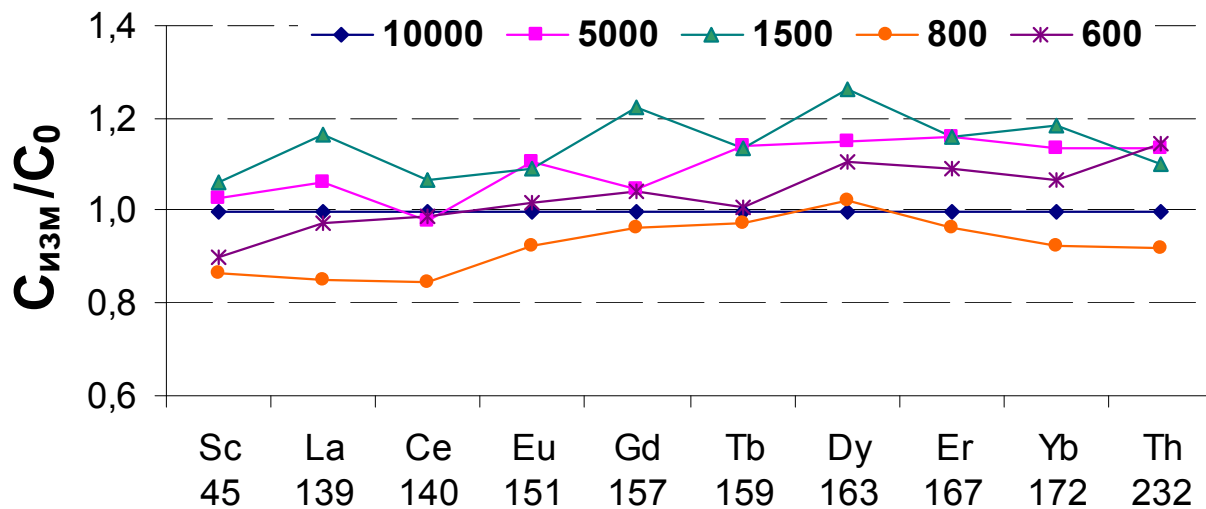
Проявления матричного эффекта при анализе щелочного гранита СГ-4 (регистрация в HR)

гранит СГ- 4 (высокое разрешение)



$K_2O + Na_2O \sim 9\%$

а) Так же как при MR, с уменьшением степени разбавления наблюдается падение интенсивности Sc, La и Yb. Аналогично ведут себя Rh и Ar.



б) Отклонения от контрольного измерения $S_{изм}$ (10000 раз) для всех элементов не превышают $\pm 20\%$.

Минимизация погрешностей на отдельных этапах ИСП-МС анализа

Основные требования:

- производится градуирование с помощью сертифицированных стандартных растворов ведущих фирм. Для градуирования при расчетах содержаний элемента в пробе мы используем многоэлементные сертифицированные растворы (CLMS-1-4, SPEX, США). Для стабилизации в растворе таких элементов, как Zr, Nb, Ta и Hf добавляется 0.05 % HF;
- исключается возможность “заражения” растворов. Для этого при приготовлении всех растворов (промывочных, холостых и градуировочных) используется вода, очищенную с помощью аппарата Millipore-ELIX-3 (Millipore SA, Франция), а также реактивы высокого класса точности (“перегнанные” кислоты и *supra pure* и *ultra pure* HNO₃ - Merck, Германия);
- после “богатых” проб производится длительная промывка систем 2-5% HNO₃;
- контролируется содержание солей в растворе - не более 0,1% (используемые факторы разбавления: 2000-5000-10000);
- для учета дрейфа ИСП-МС сигнала и матричного эффекта используется внутренний стандарт

Контроль правильности и метрологические характеристики

Контроль правильности результатов анализа выполнялся с помощью геологических стандартных образцов СО близкого состава и обычно оценивается как $C_{\text{изм}}/C_{\text{Атт}}$:

Для РЗЭ также путем построения нормализованных по хондритам распределений.

Показателями повторяемости, воспроизводимости (внутрилабораторной прецизионности) служит величина относительного стандартного отклонения S_r . Обычно она находится в пределах 5-15%. Для элементов, имеющих содержания в образцах на пределе обнаружения или ниже, а также для трудноопределяемых элементов, таких как Zr, Nb, Ta, Hf, Sc и др. возрастает до 20 - 30 %.

Пределы обнаружения:

$$\text{ПО} = K * (C_i + 3 * \sigma)$$

где C_i – среднее значение содержания элемента в холостой пробе;

σ – среднеквадратичное отклонение измерений для контрольного опыта,

K - коэффициент разбавления раствора твердой пробы.

Величина **ПО**, зависящая от многих факторов, оценивается при анализе **каждой партии проб**

Пределы обнаружения при автоклавном разложении

Изотопы	C _{Атт} в JP-1, мкг/г Перидотит	ПО, мкг/г		
		LR	MR	HR
¹⁴¹ Pr	0,0089	0,0009	0,0020	не изм.
¹⁵¹ Eu	0,0025	0,0006	0,0019	0,0021
¹⁵⁷ Gd	0,0096	0,0012	0,0038	0,0074
¹⁵⁹ Tb	0,0021	0,0006	0,0008	0,0010
¹⁶³ Dy	0,018	0,0010	0,0020	0,0033
¹⁶⁵ Ho	0,0036	0,0004	0,0010	не изм.
¹⁶⁹ Tm	0,0024	0,0005	0,0007	не изм.
¹⁷² Yb	0,021	0,0008	0,0025	0,0036
¹⁷⁸ Hf	0,13	0,003	0,006	0,007
²³⁸ U	0,012	0,0013	0,0014	не изм.

Оценка пределов обнаружения (ПО) - по 3σ критерию, кислотное разложение образцов в автоклавах (разбавление -2000 раз)

Для сравнения приведены аттестованные содержания в стандартном образце перидотита JP-1

C_{Атт} > ПО при всех разрешениях

ВЫВОДЫ

- Экспериментальные исследования показывают, что для полного исключения всех возможных интерференций необходима регистрация спектра в высоком разрешении, однако, при этом - по сравнению с LR и MR - наблюдаются худшие метрологические характеристики (стабильность, пределы обнаружения).
- В связи этим целесообразно принимать оптимально-компромиссные решения: учитывая что, некоторые интерференции не значимы при низких содержаниях мешающих компонент. **На практике оптимальный режим разрешения выбирается индивидуально для каждого аналитического изотопа в зависимости от соотношений концентраций влияющего и определяемого элементов.**
- Самыми проблемными элементами являются **Gd, Eu, Tb** и **некоторые тяжелые РЗЭ**, которые правильно определяются только в высоком разрешении.
- В случаях, когда пределы обнаружения HR выше содержания аналитов в исследуемом образце, возможна регистрация их изотопов в более низком (LR или MR) режиме с последующей коррекцией величины измеренного сигнала.

Средние концентрации (мкг/г) при измерении растворов и лазерной абляции

Элемент	ЛШЦ-1 (лерцолит)				Амф-1 (амфибол)			
	Растворы ИСП-МС		ЛА - ИСП-МС		Растворы ИСП-МС		ЛА - ИСП-МС	
	$C_{\text{растворы}}$	% S_r	$C_{\text{лазер}}$	% S_r	$C_{\text{растворы}}$	% S_r	$C_{\text{лазер}}$	% S_r
Y	4,24	4,3	4,17	1,5	22,7	4,2	21,1	3,7
Zr	10,8	5,3	10,6	0,9	64,9	4,0	61,6	1,4
Nb	0,83	8,0	0,85	12	2,09	5,1	2,16	6,7
La	1,47	6,2	1,44	1,2	2,95	5,7	2,82	2,7
Ce	3,32	5,9	3,18	5,7	8,70	3,8	8,81	4,7
Pr	0,42	5,3	0,40	2,8	1,51	3,5	1,46	1,7
Nd	1,80	4,8	1,83	2,2	8,35	2,9	8,17	2,5
Sm	0,54	5,3	0,55	1,3	2,77	2,4	2,87	1,9
Eu	0,18	5,1	0,17	4,5	0,87	4,4	0,83	4,8
Gd	0,57	5,7	0,57	5,3	3,39	4,6	3,19	6,1
Tb	0,10	6,0	0,12	5,4	0,58	5,0	0,57	4,8
Dy	0,69	4,2	0,68	1,2	3,67	3,7	3,53	4,6
Ho	0,15	6,2	0,16	5,7	0,83	4,3	0,80	3,4
Er	0,46	3,8	0,46	4,1	2,38	5,3	2,12	5,0
Tm	0,070	5,1	0,067	6,2	0,34	3,8	0,31	3,7
Yb	0,46	4,1	0,46	0,7	2,16	4,5	2,02	2,0
Lu	0,072	4,1	0,073	3,0	0,34	2,7	0,293	6,3
Hf	0,35	9,7	0,31	9,8	2,16	5,9	2,12	4,7
Ta	0,030	17	0,047	21	0,13	11,6	0,14	8,3
Th	0,13	12,5	0,12	11	0,35	9,1	0,36	14
U	0,073	5,7	0,096	17	0,53	4,9	0,50	13
	n=6		n=4		n=6		n=4	

Операционные условия ИСП-МС анализа

Квадрупольный масс-спектрометр
NexION 300d (“PerkinElmer”, Канада)



с 2011 г.

ведутся методические работы

Индуктивно-связанная
плазма:

Выходная мощность

1300 Вт

Отраженная мощность

< 4 Вт

Расходы газовых потоков
(Аргон):

в распылителе

0,88 л/мин

плазмообразующего

>15,9 л/мин

вспомогательного

1,2 л/мин

Скорость подачи раствора
(с подкачкой)

0,6 мл/мин

Распылитель

концентрический
боросиликатный

Время подвода

40 с

Время регистрации спектра

30 с

Время промывки системы

120 с

Диапазон сканирования

9-240 а.е.м.

Внутренний стандарт

^{103}Rh 10 (ppb)



Спасибо за внимание!

Фото Д. Рудакова