

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

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

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск. e-mail: smirn@igc.irk.ru

Метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) был разработан в 1980 годах специально для анализа геологических проб. К настоящему времени – это наиболее эффективный высокочувствительный метод анализа, позволяющий одновременно определять почти все химические элементы с низкими пределами обнаружения (ПО) и широким диапазоном концентраций до 8-9 порядков в рамках одного измерения. Несмотря на то, что твердые пробы, газы и жидкости могут быть анализированы с помощью ИСП-МС, наиболее низкие ПО наблюдаются 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.

Современные методы ИСП-МС анализа используют масс-спектрометры (МС) квадрупольные 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 [Linge, Jarvis, 2009] и 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. 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 в приборе.

Задача настоящей работы состояла в исследовании аналитических возможностей высокочувствительного МС прибора *ELEMENT2 (Finnigan MAT, Germany)* с целью их эффективного использования при разработке методики, позволяющей определять следовые и ультраследовые содержания таких важных для геохимии элементов, как редкоземельные (РЗЭ), высокозарядные (Nb, Ta, Zr, Hf, Th, U, Y и Sc), Rb, Sr, Ba и некоторые другие. В связи с этим необходимо было оценить во всех трех режимах масс разрешения (R) – низкого LR (Little), среднего MR (Medium) и высокого HR (High) – следующие характеристики: уровень основных интерференций, стабильность ИСП-МС сигнала в течение всего дня измерений, возможные проявления матричных эффектов, пределы обнаружения и на этой основе выбрать оптимальные режимы прибора.

Экспериментальная часть.

Экспериментальные исследования выполняли на масс-спектрометре высокого разрешения *ELEMENT2* с использованием заземляющего электрода. Операционные параметры – стандартные для этого МС. Чувствительность ИСП-МС сигнала в LR составляет 1 000 000 имп./с на 1 нг/мл In. В режимах MR и HR она существенно уменьшается (соответственно в 20 и ~ 90 раз). Разрешение (M/ΔM) при LR, MR и HR равно 300, 4000, 10000, где M – массовое число изотопа, ΔM – разность массовых чисел между двумя соседними пиками. Для сравнения: квадрупольные масс-спектрометры по разрешающей способности соответствуют низкому разрешению – LR, и имеют ниже чувствительность: ~ 50 000 имп./с на 1 нг/мл In (что приблизительно соответствует режиму MR). Внутренний стандарт – ¹⁰³Rh (2 нг/мл). Используемые для экспериментов растворы

готовили путем последовательного разбавления сертифицированных многоэлементных растворов (Spex, США.) Кислотность растворов – 2-3% HNO₃. В работе использовали воду, очищенную с помощью аппарата Millipore-ELIX-3 (Millipore SA, Франция). Другие детали пробоподготовки, в том числе процедуры разложения стандартных образцов (СО), описаны нами в работе [Smirnova, 2003].

Изотопы, спектральные помехи и выбор разрешения

Таблица 1.

Основные наложения на предпочтительные изотопы определяемых элементов (в скобках даны требуемые режимы разрешения по массам MR или HR).

m/z	Элемент (А, %)	Основные наложения
45	Sc (100)	²⁹ Si ¹⁶ O (MR), ⁹⁰ Zr ⁺⁺ (>HR)
85	Rb (72.17)	⁴⁸ Ti ³⁷ Cl (>HR), ⁵⁰ Ti ³⁵ Cl (>HR), ⁵⁰ Cr ³⁵ Cl (>HR), ⁴⁹ Ti ³⁶ Ar (>HR), ⁴⁵ Sc ⁴⁰ Ar (>HR)
86	Sr (9.86) Kr (17.37)	⁴⁰ Ca ³⁷ Cl (HR), ⁴² Ca ³⁵ Cl (>HR)
88	Sr (82.58)	⁷² Ge ¹⁶ O (HR), ⁴⁸ Ti ⁴⁰ Ar (>HR), ⁵¹ V ³⁷ Cl ⁵² (>HR), ⁵² Cr ³⁶ Ar (>HR)
89	Y (100)	⁷³ Ge ¹⁶ O (HR), ⁴⁹ Ti ⁴⁰ Ar (>HR), ⁵⁴ Fe ³⁵ Cl (>HR), ⁸⁸ Sr ¹ H (>HR)
90	Zr (51.45)	⁷⁴ Ge ¹⁶ O (HR), ⁵⁴ Fe ³⁶ Ar (>HR), ⁵⁵ Mn ³⁵ Cl (>HR), ⁵⁰ Ti ⁴⁰ Ar (>HR), ⁵⁰ Cr ⁴⁰ Ar (>HR)
93	Nb (100)	⁵⁷ Fe ³⁶ Ar (>HR), ⁵⁶ Fe ³⁷ Cl (>HR), ⁵⁸ Ni ³⁵ Cl, (>HR), ⁵³ Cr ⁴⁰ Ar (>HR)
135	Ba (6.592)	⁹⁵ Mo ⁴⁰ Ar (MR)
138	Ba (71.7) La (0.09) Ce (0.25)	¹²² Sn ¹⁶ O (>HR)
151	Eu (47.82)	¹³⁵ Ba ¹⁶ O (HR)
157	Gd (15.68)	¹⁴¹ Pr ¹⁶ O (HR)
158	Gd (24.87)	¹⁵⁸ Dy (>HR), ¹⁴² Ce ¹⁶ O (HR), ¹⁴² Nd ¹⁶ O (HR)
160	Gd (21.90)	¹⁶⁰ Dy (>HR), ¹⁴⁴ Nd ¹⁶ O (HR), ¹⁴⁴ Sm ¹⁶ O (HR)
159	Tb 100.0	¹⁴³ Nd ¹⁶ O (HR)
162	Dy 25.53	¹⁴⁶ Nd ¹⁶ O (HR)
163	Dy 24.97	¹⁴⁷ Sm ¹⁶ O (HR)
165	Ho 100.0	¹⁴⁹ Sm ¹⁶ O (HR)
166	Er 33.41	¹⁵⁰ Nd ¹⁶ O (>HR), ¹⁵⁰ Sm ¹⁶ O (HR)
167	Er 22.94	¹⁵¹ Eu ¹⁶ O (HR)
169	Tm 100.0	¹⁵³ Eu ¹⁶ O (HR)
172	Yb 21.82	¹⁵⁶ Gd ¹⁶ O (HR)
173	Yb 16.13	¹⁵⁷ Gd ¹⁶ O (HR)
175	Lu 97.41	⁵⁹ Tb ¹⁶ O (HR)
178	Hf (27.14)	¹³⁸ Ba ⁴⁰ Ar (MR), ¹⁶² Dy ¹⁶ O (MR)
181	Ta (99.99)	¹⁴¹ Pr ⁴⁰ Ar (MR)

Примечание. А – природная изотопная распространенность (%).

Одним из существенных ограничений ИСП-МС метода являются спектральные помехи (интерференции), вызванные присутствием в плазме ионов, имеющих те же значения *m/z* (отношение массы иона к его заряду), что и определяемый элемент (аналит). 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.

К настоящему времени благодаря многочисленным исследованиям разных авторов обозначен круг приоритетных изотопов для определения всех элементов, однако, даже они имеют существенные интерференции. В табл. 1. приведены основные спектральные наложения ионов мешающих компонент на аналитические изотопы элементов: Sc, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, PЗЭ, Hf и Ta (не даны изотопы ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , $^{143, 146}\text{Nd}$, $^{147, 149}\text{Sm}$, ^{232}Th и ^{238}U – практически свободные от интерференций). Видно, что для большинства изотопов исследуемых элементов необходимо высокое разрешение, однако, в режиме HR чувствительность ИСП-МС сигнала существенно уменьшается по сравнению с MR – интенсивность определяемого элемента при следовых и ультраследовых содержаниях становится близка к фону. Кроме того, некоторые интерференции не значимы при низких содержаниях мешающих компонент. Поэтому на практике оптимальный режим разрешения обычно выбирается индивидуально в зависимости от соотношений концентраций мешающего и определяемого элементов.

Стабильность аналитического сигнала.

На рис.1 показан дрейф в MR и HR нормализованной интенсивности ($I_{\text{изотоп}}/I_{\text{Rh}}$) через каждые 30 мин в течение трех часов при измерении СО JGb-1 (автоклавное разложение, фактор разбавления – 2000 раз).

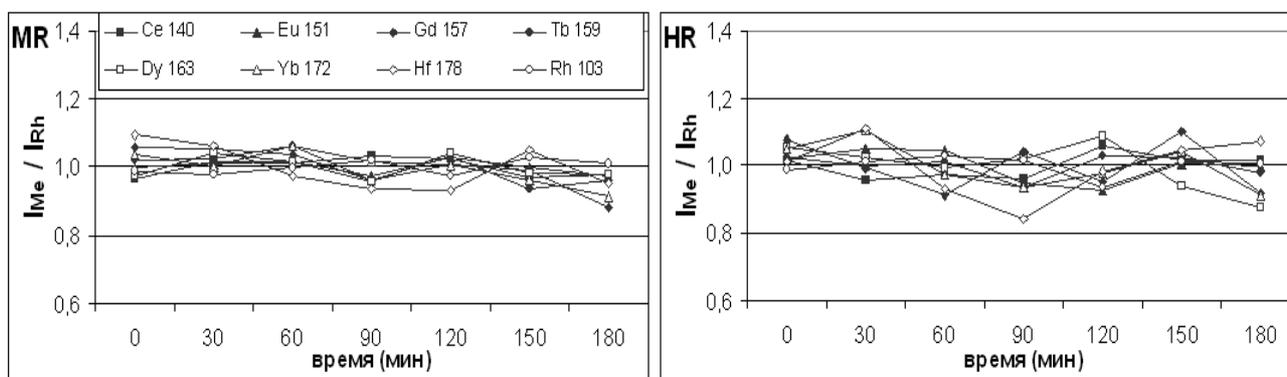


Рис 1. Временной дрейф в режимах MR и HR относительной интенсивности ($I_{\text{изотоп}}/I_{\text{Rh}}$) некоторых изотопов PЗЭ для раствора JGb-1. Значения интенсивностей каждого изотопа нормализованы к их средней величине.

Как видно из рис. 1, стабильность нормализованной интенсивности, определенная как $(I_{\text{изотоп}}/I_{\text{Rh}}) / (I_{\text{изотоп}}/I_{\text{Rh}})_{\text{средн}}$, в HR хуже, чем в MR, поэтому в рутинном анализе высокое масс разрешение следует использовать только в случаях значительных интерференций.

Матричный эффект

Макрокомпоненты проб, такие, как K, Na, Ca, Mg и некоторые другие, могут влиять на ИСП-МС интенсивность примесных элементов (так называемый матричный эффект). В настоящей работе на примере стандартного образца гранита СГ-4, имеющего содержание K + Na ~9%, испытано влияние щелочей на величину аналитического сигнала в зависимости от их концентрации в растворе. Химическая подготовка образца СГ-4 выполнялась в открытых системах (кислоты HF-HNO₃-HClO₄) с первоначальным фактором разбавления (ФР) = 600. Путем последовательного разведения раствора деионизованной водой величина ФР возрастала в ряду – 800, 1500, 5000 и 10000 раз. Очевидно, при (ФР) = 10000, когда концентрация K + Na составляет всего ~9 мкг/г, матричный эффект не должен проявляться: найденное содержание примесных элементов в пределах погрешности соответствует аттестованному значению.

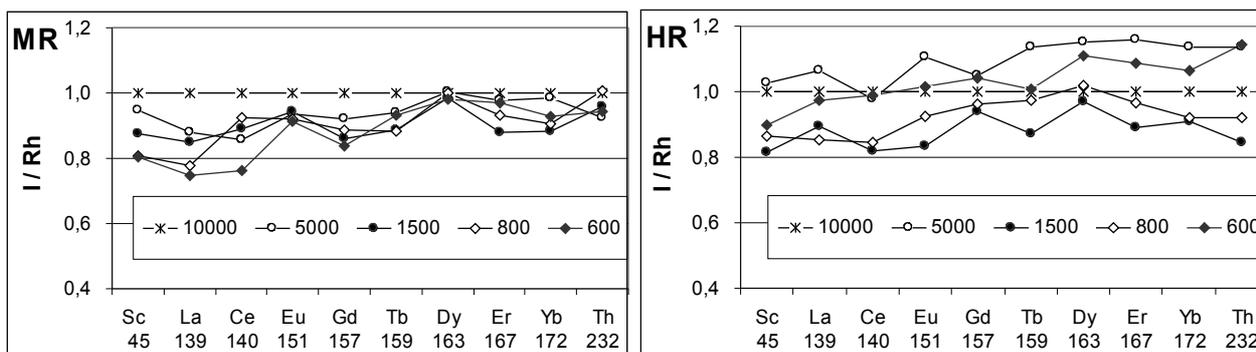


Рис.2 Интенсивности (I/I_{Rh}), как отношение к $(I/I_{Rh})_{ФР=10000}$, изотопов некоторых элементов при среднем MR и высоком HR разрешениях: $ФР = 600, 800, 1500, 5000$ и 10000 .

Из рис. 2 видно: по сравнению с контрольным измерением ($ФР=10000$) при регистрации в режиме MR происходит занижение интенсивности – более существенное для изотопов с низкими массами, в то же время для HR наблюдается как увеличение, так и уменьшение интенсивности. Однако, в обоих случаях эти отклонения $I/I_{ФР=10000}$ не превышают $\pm 20\%$ (немного больше лишь в MR для ^{139}La и ^{141}Ce при $ФР=600$). Оптимальным является разбавление раствора в 5000 раз для MR и в 1500 раз для HR.

Пределы обнаружения

В табл. 2, в качестве примера, представлены пределы обнаружения (ПО), оцененные по 3σ критерию, при разложении образцов в автоклаве ($ФР=2000$). Там же приведены аттестованные содержания мкг/г в стандартном образце перидотита JP-1. Как следует из этой таблицы, величины ПО даже в HR достаточны для анализа ультраосновных пород.

Таблица 2. Пределы обнаружения при автоклавном разложении

Выводы.

Использование высокого разрешения прибора *ELEMENT2* необходимо при: а) требуемом масс разрешении изотопа ($M/\Delta M$) > 4000 и б) высоком содержании влияющих компонент. Следует также учитывать, что в HR происходит ухудшение величин ПО и стабильности измерения ИСП-МС сигнала. Поэтому оптимальные режимы масс разрешения выбираются на этапах ИСП-МС измерений и расчетах концентрации конкретно для каждого изотопа с учетом содержания мешающего и определяемых элементов.

Элемент (изотоп)	Содержание в JP-1, мкг/г	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.

Литература

Linge K.L., Jarvis K. E. Quadruple ICP-MS: Introduction to instrumentation measurement techniques and analytical capabilities // *Geostandards and geoanalytical research*. V.33. N4. 2009. P. 445-467.

Smirnova E. V., Fedorova I. N., Sandimirova G. P., Petrov L. L., Balbekina N. G. Determination of rare earth elements in black shales by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochimica Acta. Part B*. 2003. V. 58. №2. P. 329-340.