

УДК 543.51

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДОСТОВЕРНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ (ICP-MS)

*О.И. Окина, С.М. Ляпунов, А.С. Дубенский,
В.С. Шешуков, А.В. Горбунов, Б.В. Ермолаев*

Геологический институт РАН, Москва

Поступила в редакцию 15.07.17

Обсуждены вопросы, связанные с применением стандартных образцов для оценки и контроля качества результатов микроэлементного анализа горных пород методом ИСП-МС. Показано, что процессы, происходящие на разных стадиях химической подготовки, затрудняют корректное применение стандартов из-за многообразия минерального и химического состава геологических образцов. Результаты, полученные в ходе экспериментов с использованием горных пород, не могут быть экстраполированы на однотипные образцы с другим валовым составом без дополнительных исследований. Повышение надежности аналитического контроля требует значительного увеличения числа доступных стандартных образцов горных пород с расширением спектра их минерального и химического состава. Для обеспечения достоверности результатов определения концентрации микроэлементов в рутинных образцах методом ИСП-МС предложено использовать независимый неdestructивный метод рентгенофлуоресцентного анализа, позволяющий отслеживать потери элементов, происходящие на разных стадиях химической подготовки. Степень разложения проб может быть проконтролирована по результатам определения концентраций Zr, а потери элементов вследствие гидролиза на стадии после разложения – по содержанию Nb.

Ключевые слова: микроэлементы, горные породы, ИСП-МС, стандартные образцы, достоверность аналитических данных.

Okina O.I., Lyapunov S.M., Dubensky A.S., Sheshukov V.S., Gorbunov A.V., Ermolaev B.V. Quality assurance of results of trace element determination in rocks by ICP-MS. Bulletin of Moscow Society of Naturalists. Geological Series. 2017. Volume 92, part 5. P. 93–98.

In the present work, questions associated with the use of standard reference materials for quality assurance of the results of trace element determination in rocks by ICP-MS are discussed. It is shown that the processes that go on during different stages of chemical preparation complicate the correct application of standards because of the wide variety of mineral and chemical composition of geological samples. The results obtained in experiments using rocks, cannot be extrapolated for the samples of the same type which have a different bulk composition without further research. It is required a significant increase in available standard rock samples with wider range of their mineral and chemical composition to improve the reliability of analytical control. For reliability of results of trace elements determination in routine samples by ICP-MS it is proposed to use independent non-destructive XRF which lets to control losses of elements that occur during different stages of chemical preparation. The degree of rock decomposition can be estimated using the results of the Zr determination. Results of the Nb determination can indicate loss of elements due to hydrolysis during the stage after the bomb digestion.

Key words: trace elements, rocks, ICP-MS, standard reference materials, reliability of analytical data.

Одним из наиболее часто используемых методов при исследовании микроэлементного состава горных пород в настоящее время является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) (Potts et al., 2015). Его высокая чувствительность позволяет одновременно определять содержание широкого спектра элементов, важных в фундаментальных и прикладных геохимических исследованиях. Большинство из определяемых элементов (РЗЭ, Y, Zr, Nb, Hf, Ta, Sc, V, Cr, Co, Ni,

Rb, Sr, Cs, Ba, Pb, Th, U) имеет признанную репутацию надежных индикаторов в моделировании геологических процессов. Необходимым условием корректного применения аналитических данных является их достоверность и сопоставимость на мировом уровне.

Оценить качество результатов анализа рутинных проб позволяет применение в аналитической практике стандартных образцов состава. В настоящее время этот способ считается самым надежным

методом контроля правильности аналитических данных. Современные исследования, связанные с их получением или использованием, как правило, предоставляют результаты анализа стандартных образцов, аналогичных исследуемым объектам.

Вместе с тем при микроэлементном анализе горных пород корректность применения стандартных эталонов усложняется большим разнообразием минерального и химического состава анализируемых геологических образцов и необходимостью одновременного определения широкого диапазона содержаний большого набора элементов. Присутствие аксессуарных минералов обуславливает проблему полноты химического разложения и его контроля, особенно при рутинном анализе проб неизвестного состава или образцов с неточной петрологической характеристикой (Okina et al., 2016). Особенно это актуально для горных пород, в которых присутствуют циркон, хромшпинелиды, монацит, гранат, сфен,

рутил, бадделейт, турмалин и некоторые другие. В настоящее время для аналитических целей разработан целый ряд российских и зарубежных стандартов, аттестованных на содержание микроэлементов (табл. 1). Тем не менее они не охватывают всего природного разнообразия геологических материалов, с которыми приходится сталкиваться на практике. Несоответствие минерального и химического состава стандартных и рутинных образцов может приводить к искажению результатов контроля правильности аналитических данных в основном вследствие различий процессов, происходящих в ходе химической подготовки проб.

Сплавление, обеспечивающее наиболее полное разложение всех типов горных пород, является неподходящим методом химической подготовки образцов при использовании метода ИСП-МС вследствие высокого солевого фона в анализируемых растворах, загрязнения прибора компонентами плава

Таблица 1

Перечень основных стандартных образцов составов горных пород, используемых в аналитических лабораториях

Характеристика СОС	USGS (США)	Россия	Китай	Япония	Другие
Базальты, диабазы, долериты	BCR-1, BCR-2, BIR-1, BIR-1a, BHVO-1, BHVO-2 W-2, W-2a DNC-1, DNC-1a	СТ-1А СТ-2А ВМ	GBW07109 GBW07122 GBW07123	JB-1 JB-1a JB-2 JB-3	BR ¹ (OU-2, OU-5) ²
Габбро	–	СГД-1А СГД-2А	–	JGb-1 JGb-2	(WGB-1, WMG-1) ¹
Андезит, трахиандезит	AGV-1, AGV-2	–	GBW07104 GBW07107	JA-1 JA-2 JA-3	MTA-1 ²
Граниты и гранодиориты, диориты, кварцевый латит	G-1, G-2, G-3, GSP-1, GSP-2, QLO-1	СГ-1А СГ-2А СГ-3 СКД-1	GBW07103 GBW07106 GBW07110 GBW07111 GBW07113	JG-1 JG-1a JG-2 JG-3	(MGL-OShBO, G-94, OU-3, OU-4) ²
Риолит	RGM-1, RGM-2	–	–	JR-1 JR-2 JR-3	MRH-1 ²
Сиенит	STM-1, STM-2, SyMP-1	ССВ-1 ССн-1	–	JSy-1	(SY-2, SY-3) ¹
Дунит, перидотит, серпентинит, горнблендит, гарцбургит	DTS-1, DTS-2b, PCC-1	СДУ-1	GBW07101 GBW07102	JP-1, JH-1	NIM-D ⁵ MGL-GAS ² MUH-1 ²
Коматиит	–	–	–	–	OKUM ²
Плагиогнейс	–	ГБПг-1	GBW07121	–	–
Сланец	SCo-1, SCo-2, SDO-1, SBC-1, SDC-1, SGR-1b	ССЛ-1 СЧС-1 СЛг-1	GSR-5	–	OU-6 ² SBO-1 ³ ASK-2 ⁴
Карбонатит	COQ-1, CMP-1	–	GBW07124	–	SARM-40 ⁵
Известняк	–	СИ-2	GBW07108	JLs-1	CCH-1 ³
Доломит	–	СИ-1	GBW07114	JDo-1	DWA-1 ³

Примечание: ¹Франция, ²Международная ассоциация геоаналитиков (IAG), ³Бельгия, ⁴Норвегия, ⁵ЮАР.

и невозможности определения элементов, входящих в состав плава. Наиболее подходящий метод – разложение образцов с помощью кислот (Butler et al., 2010; Zawisza et al., 2011). Считается, что самое надежное кислотное разложение образцов происходит в автоклавах. Однако проблема получения правильных результатов микроэлементного анализа горных пород актуальна и при использовании автоклавов, и обусловлена она тем, что до сих пор нет полного понимания процессов, происходящих на разных стадиях химической подготовки. Неполное разложение горных пород, образование осадка и гидролиз могут приводить к неправильным результатам определения Sc, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, PЗЭ, Hf, Ta, Pb, W, Th, U (Hu et al., 2010, 2013; Makishima et al., 2009; Okina et al., 2016; Potts et al., 2015; Zhang et al., 2012).

В настоящей работе показаны ограничения в применении стандартных образцов и обоснована необходимость использования независимого метода для контроля результатов рутинного анализа при исследовании микроэлементного состава горных пород методом ИСП-МС.

Экспериментальная часть

Для химической подготовки образцов и разбавления использованы: фтористоводородная кислота (осч, «Сигма Тек», Россия), азотная кислота (осч, «Mosinter Group» Ltd., Китай), хлорная кислота (TraceMetal Grade, «Seastar Chemicals» Inc., Канада), деионизованная вода (18.2 MΩ.cm, «Milli-Q, ADVANTAGE A10», Millipore Corporation, Франция).

Мультиэлементные стандартные растворы 10 мг/л (ICP-MS-68A раствор В, ICP-MS-E, ICP-MS-B, «High-Purity Standards», США; ICP-MS Calibration Std. 5, «PerkinElmer», США) применялись для приготовления серий стандартных растворов для внешней градуировки прибора с помощью 2 масс.% азотной кислоты (1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0 нг/мл). Стандартный раствор индия (1000 мкг/мл, «High-Purity Standards», США) был разбавлен до концентрации 0,1 мкг/мл для использования в качестве внутреннего стандарта.

Разложение образцов проводили при температурах 186 и 196°C смесью азотной и фтористоводородной кислот. Навеску образца горной породы 50 мг помещали во фторопластовый контейнер объемом 4 мл, приливали 1,8 мл реакционной смеси, закрывали крышкой, устанавливали в автоклав и плотно его завинчивали. Автоклав помещали в сушильный шкаф и выдерживали в течение 16–18 часов. Затем образец трижды выпаривали на плитке с последовательной обработкой: (1) 0,5 мл хлорной и 0,5 мл азотной кислот, (2) 0,5 мл борной (0,05 M) и 0,5 мл азотной кислот, (3) 0,5 мл азотной кислоты. Раствор выпаривали до объема около 0,3 мл, остаток растворяли в 1,5 мл азотной кислоты (1:1) в автоклаве при 160°C в течение ночи. Полученный раствор переносили в мерную колбу объемом

100 мл и анализировали после добавления внутреннего стандарта. Концентрация внутреннего стандарта в анализируемых растворах составила 1 мкг/л.

Измерения проводили на масс-спектрометре высокого разрешения «Элемент2» («Thermo Fisher Scientific», Германия). Основные инструментальные параметры измерений приведены в табл. 2.

Определение Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с помощью спектрометра «S4 Pioneer» («Bruker», Германия) с родиевой трубкой мощностью 4 кВт и бериллиевым окном толщиной 75 мкм. Навеску 10 г образца, измельченного до 100 мкм, помещали в пресс и формировали таблетку под давлением 7000 кг/см². В качестве связующего материала использовали 0,5 мл раствора поливинилового спирта (3 масс.%) на одну таблетку. Таблетку высушивали при 90°C в течение двух часов. Обработку данных проводили с помощью программы «СПЕКТРА^{plus}» с использованием α-коэффициентов для коррекции матричных эффектов образцов.

Таблица 2

Инструментальные параметры измерения на масс-спектрометре высокого разрешения «Элемент2»

Мощность плазмы	1150 W
Плазмообразующий газ	Аргон, 16 l*min ⁻¹
Вспомогательный газ	Аргон, 0,90 l*min ⁻¹
Пробоподающий газ	Аргон, 0,95–1,01 l*min ⁻¹
Sample/skimmer конуса	Никель
Тип сканирования	EScan, 3 Runs/3 Passes
Режим детектора	Both
Samples per peak	20
Sample time	0,01 s –LR; 0,02 s –MR
Тип интегрирования	Average
Низкое разрешение	7Li, 9Be, 59Co, 85Rb, 86Sr, 88Sr, 89Y, 90Zr, 91Zr, 93Nb, 95Mo, 98Mo, Sn118, 133Cs, 138Ba, 139La, 140Ce, 141Pr, 143Nd, 146Nd, 147Sm, 152Sm, 151Eu, 153Eu, 157Gd, 160Gd, 159Tb, 161Dy, 163Dy, 165Ho, 166Er, 167Er, 169Tm, 171Yb, 172Yb, 175Lu, 177Hf, 178Hf, 181Ta, 182W, 184W, 203Tl, 205Tl, 206Pb, 208Pb, 232Th, 238U
Среднее разрешение	45Sc, 51V, 52Cr, 53Cr, 60Ni, 62Ni, 63Cu, 65Cu, 71Ga

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены результаты определения Zr в исследованных образцах сланца SDC-1, SBC-1 и гранита G-2 (USGS, США), СГ-1А (Институт геохимии СО РАН, Иркутск). В образце сланца

SBC-1 найденные концентрации Zr соответствовали аттестованной величине с отклонением не более ± 12 отн.%. Также были получены удовлетворительные содержания остальных изученных элементов (Li, Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Rb, Sr, Y, Nb, Mo, Cs, Ba, REE, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Th и U) в пределах $\pm(5-10)$ отн.% от аттестованных значений. В то же время в сланце SDC-1 результаты определения Zr, Hf и U оказались занижены на 26, 29 и 17% соответственно, что свидетельствует о его неполном разложении (рис. 1) смесью с концентрацией фтористоводородной кислоты 28 масс.%. При увеличении ее концентрации до 45 масс.% разница между найденными и аттестованными концентрациями для этих элементов уменьшилась соответственно до 16, 20 и 10 отн.%. При этом результаты определения Zr и Hf так и не достигли аттестованных значений. По нашим данным, полное разложение сланца SDC-1 достигается при существенно более жестких условиях, чем для сланца SBC-1, — при температуре не ниже 196°C и концентрации фтористоводородной кислоты не меньше 35 масс.%. Различные условия требуются и для полного разложения стандартных образцов гранита G-2 и СГ-1А. При 186°C гранит СГ-1А разлагается смесью с концентрацией фтористоводородной кислоты 28 масс.%, а G-2 — не меньше 35 масс.%.

Такое различие, полученное для образцов, относящихся к одному и тому же типу горной породы, скорее всего, обусловлено их неодинаковым минеральным составом. По имеющимся данным, образец SDC-1 это мусковит-кварцевый сланец: кварц составляет $\sim 45\%$, плагиоклаз — $\sim 15\%$, — мусковит — $\sim 20\%$, биотит — $\sim 10\%$, хлорит и гранат —

2–3%; в очень незначительных количествах присутствуют апатит, эпидот, алланит, ильменит, пирит и магнетит (Flanagan, 1976). Сланец SBC-1 в основном состоит из мусковита, кварца, каолинита и хлорита с небольшим количеством кальцита, сидерита, анатаза, рутила и пирита. Гранит СГ-1А представляет собой крупнозернистую породу, состоящую из плагиоклаза (альбита), микроклина, кварца, биотита, содержание акцессорных минералов (ортит, магнетит, циркон) достигает 3% (Каталог, 2013). Гранит G-2 обогащен плагиоклазом и биотитом (Yu et al., 2001). Эти различия хорошо отражаются в валовом составе изученных образцов (табл. 3).

В ходе экспериментов установлено, что процессы, происходящие на стадии удаления избытка фтористоводородной кислоты после автоклавного разложения, также могут приводить к занижению результатов определения ряда микроэлементов. Один из факторов, контролирующих потерю Ta, Nb, Mo, Sn и W на этой стадии химической подготовки, — валовое содержание алюминия в исследуемом образце. Риск потери этих элементов вследствие гидролиза их соединений тем больше, чем меньше концентрация алюминия в анализируемой пробе.

Таким образом, поведение элементов в процессе химической подготовки горных пород и, соответственно, результаты их определения во многом определяются индивидуальными характеристиками исследуемой пробы. Для надежного контроля качества и достоверности результатов рутинного микроэлементного анализа горных пород методом ИСП-МС следует применять независимый метод,

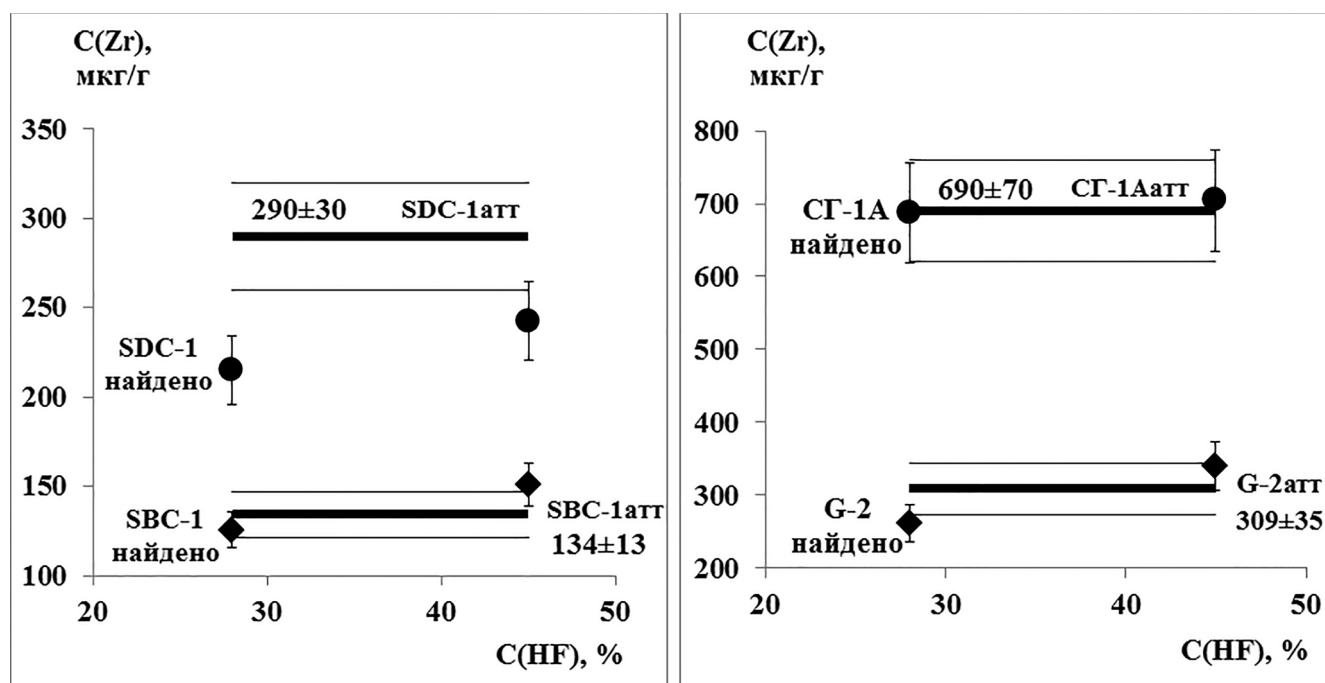


Рис. 1. Результаты определения циркония в стандартных образцах сланца (SDC-1, SBC-1) и гранита (СГ-1А, G-2) после их автоклавного разложения при 186°C смесью с концентрацией фтористоводородной кислоты 28 и 45 масс.%

Таблица 3

Валовые составы изученных образцов, %

Элементы	SDC-1 Слюдистый сланец (Mica Schist)	SBC-1 Сланец (Shale)	G-2 Гранит (Granite)	СГ-1А Альбитизированный гранит
SiO ₂	65,8	47,64	69,14	73,36
TiO ₂	1,01	0,855	0,48	0,072
Al ₂ O ₃	15,8	21,10	15,39	13,84
Fe ₂ O ₃ сумм.	6,32	9,71	2,66	2,23
MnO	0,088	0,15	0,03	0,20
MgO	1,69	2,60	0,75	0,05
CaO	1,40	2,95	1,96	0,14
Na ₂ O	2,05	<0,15	4,08	5,46
K ₂ O	3,28	3,45	4,48	4,14
P ₂ O ₅	0,16	0,37	0,14	0,013

позволяющий отслеживать потери элементов, происходящие на разных стадиях химической подготовки. Оптимальным для этого является РФА. Этот метод не требует химического разложения проб и использует принципиально иные физические свойства вещества для формирования аналитического сигнала по сравнению с ИСП-МС. Степень разложения проб может быть проконтролирована по результатам определения концентраций Zr, а потери элементов вследствие гидролиза на стадии после разложения – по результатам определения Nb. На рис. 2 приведена воспроизводимость результатов определения Zr и Nb методами РФА и ИСП-МС в области концентраций, типичных для рутинных образцов. Основным ограничением РФА является реальный предел обнаружения, который

составляет 5–10 мкг/г для большинства химических элементов-индикаторов геохимических процессов. Тем не менее при определении Zr, V и Sr межметодическое расхождение не превышает 20 отн.% в 98–99% геологических образцов, поступающих на анализ в лабораторию. Для Nb, Ba, Ni и Sr эта доля составляет не менее 70%.

Заключение

Многообразие минерального и химического состава геологических образцов затрудняет корректное применение стандартов для контроля качества результатов микроэлементного анализа горных пород методом ИСП-МС. Это связано с процессами, происходящими на разных стадиях химической

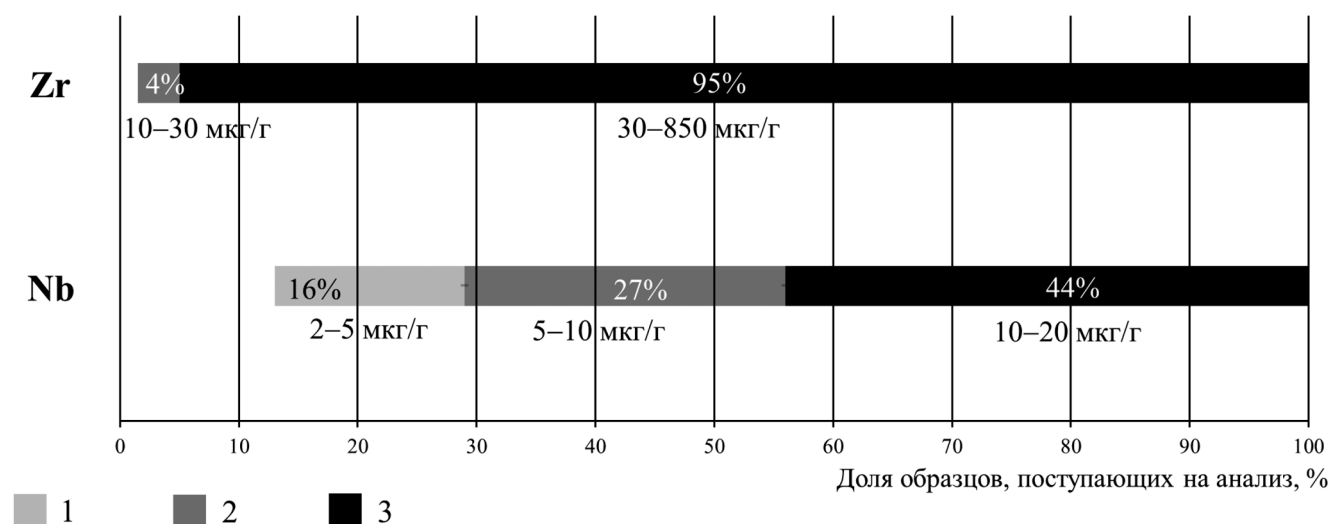


Рис. 2. Воспроизводимость результатов анализа рутинных образцов методами РФА и ИСП-МС в области концентраций, типичных для Zr и Nb в геологических пробах: 1 – до 30 отн.%, 2 – до 20 отн.%, 3 – до 10 отн.%

подготовки, которые необходимо методически исследовать с целью выявления их закономерностей на различных типах стандартных образцов горных пород.

Выводы, полученные в результате экспериментов с использованием горных пород, не могут быть экстраполированы на однотипные образцы с другим валовым составом без дополнительных исследований. Для повышения надежности аналитического контроля требуется значительное увеличение числа доступных стандартных образцов горных пород

с расширением спектра их минерального и химического состава.

Контроль качества и достоверности результатов микроэлементного анализа рутинных образцов методом ИСП-МС должен включать сопоставление с результатами их анализа независимым методом, позволяющим отслеживать потери элементов, происходящие на разных стадиях химической подготовки.

Работа выполнена в соответствии с темой госзадания 0135-2016-0029.

ЛИТЕРАТУРА

Каталог стандартных образцов состава природных и техногенных сред / Ред. И.Е. Васильева. Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 2013. 74 с.

Butler O.T., Cairns W.R.L., Cook J.M., Davidson C.M. Atomic spectrometry update. Environmental analysis // J. Analyt. Atomic Spectrometry. 2010. Vol. 25. P. 103–141.

Flanagan F.J. Description and analyses of eighth new USGS rock standards // U.S. Geol. Surv. Prof. Paper. 1976. N 840. P. 1–192.

Hu Z., Gao S., Liu Y. et al. NH₄F assisted high pressure digestion of geological samples for multi-element analysis by ICP-MS // J. Analyt. Atomic Spectrometry. 2010. Vol. 25. P. 408–413.

Hu Z., Zhang W., Liu Y. et al. Rapid bulk rock decomposition by ammonium fluoride (NH₄F) in open vessels at an elevated digestion temperature // Chem. Geol. 2013. Vol. 355. P. 144–152.

Makishima A., Tanaka R., Nakamura E. Precise elemental and isotopic analyses in silicate samples employing ICP-MS: application of hydrofluoric acid solution and analytical techniques // Analytical Sci. 2009. Vol. 25. P. 1181–1187.

Okina O., Lyapunov S., Avdosyeva M. et al. An investigation of the reliability of HF acid mixtures in the bomb digestion of silicate rocks for the determination of trace elements by ICP-MS // Geostand. Geoanalyt. Res. 2016. Vol. 40. P. 583–597.

Potts P.J., Webb P.C., Thompson M. Bias in the determination of Zr, Y and Rare Earth Element concentrations in selected silicate rocks by ICP-MS when using some routine acid dissolution procedures: evidence from the GeoPT proficiency testing programme // Geostand. Geoanalyt. Res. 2015. Vol. 39. P. 315–327.

Yu Z., Robinson P., McGoldrick P. An evaluation of methods for the chemical decomposition of geological materials for trace element determination using ICP-MS // Geostand. Newslet. 2001. Vol. 25. P. 199–217.

Zawisza B., Pyllakowska K., Feist B. et al. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review // J. Analyt. Atomic Spectrometry. 2011. Vol. 26. P. 2373–2390.

Zhang W., Hu Z., Liu Y. et al. Reassessment of HF/HNO₃ decomposition capability in the high-pressure digestion of felsic rocks for multi-element determination by ICP-MS // Geostand. Geoanalyt. Res. 2012. Vol. 36. P. 271–289.

Сведения об авторах: *Окина Ольга Ильнична* — канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаб. химико-аналитических исследований ГИН РАН, e-mail: okina@bk.ru; *Ляпунов Сергей Михайлович* — канд. геол.-минерал. наук, зав. лаб. химико-аналитических исследований ГИН РАН, e-mail: lyapunov.48@mail.ru; *Дубенский Александр Сергеевич* — стажер-исследователь лаб. химико-аналитических исследований ГИН РАН, e-mail: alexchem206@gmail.com; *Шешуков Виктор Степанович* — канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаб. химико-аналитических исследований ГИН РАН, e-mail: dr.vssh@yandex.ru; *Горбунов Анатолий Викторович* — ст. науч. сотр. лаб. химико-аналитических исследований ГИН РАН, e-mail: anatolygor@yandex.ru; *Ермолаев Борис Владимирович* — гл. специалист лаб. химико-аналитических исследований ГИН РАН, e-mail: ermolaev-bv@mail.ru