

Методические особенности пробоподготовки и анализа геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

н.с. Жилкина Арина Владимировна

Лаборатория методов исследования и анализа веществ и материалов

Получение данных результатов анализа принципиально нового качества, которые позволяют надежно выявить закономерности распределения и миграции химических элементов в природе и послужить достоверной основой для построения моделей, является актуальной задачей как геохимии, так и аналитической химии. Такие данные подразумевают, прежде всего, высокую точность, низкий предел обнаружения и высокую воспроизводимость. Поэтому достижение высокой прецизионности результатов анализа является предметом изучения при разработке новых аналитических методик. На сегодняшний день метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) играет основную роль в определении валового содержания ультраследовых концентраций элементов в геологических образцах. Это связано с тем, что метод позволяет определять в рамках одного измерительного акта элементы практически всей таблицы Менделеева, метод отличается низкими пределами обнаружения, высокой воспроизводимостью и производительностью. Ключевым фактором, часто определяющим метрологические параметры результатов анализа, часто является методика пробоподготовки.

Целью данной работы является создание новых решений, обеспечивающих проведение прецизионного анализа образцов горных пород методом квадрупольной масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, для получения данных с погрешностью не более 5%, включая оценку неопределенности результатов анализа единичного образца и выдачу результатов анализа в виде многомерного массива (гиперкуба).

В качестве развития пробоподготовки необходимо было решить следующие задачи: разработать унифицированную процедуру разложения геологических образцов различной природы, которую можно было бы представить в виде формализованной последовательности операций, и провести апробацию предложенных решений на примере стандартных образцов (СО) различной природы.

Нами было показано, что уровень погрешности определения не более 5% является вполне проверяемой величиной. Так, частотный статистический анализ точности аттестации концентрации элементов в ряде стандартных геологических образцов (СО) от известных производителей, показал, что СО базальтов (BHVO-2, BIR-1, BCR-2), отличаются высоким качеством аттестации: в интервал погрешности аттестации от 0 до 5% попадает от 42 до 49 элементов. Ситуация с другими породами существенно хуже: для образца серпентинита (UB-N) в интервал погрешности аттестации от 0 до 5% попадает 4 элемента, а СО гранита (GS-N) - 20 элементов. Одной из возможных причин наблюдаемых проблем – это особенности их состава, сложность пробоподготовки, из-за присутствия труднорастворимых минералов.

Для достижения максимально низких пределов обнаружения разложение геологических образцов обычно проводят с использованием смеси кислот особой чистоты в открытых сосудах, автоклавах или микроволновых системах. На наш взгляд, производительным способом является разложение в открытых сосудах. К основным достоинствам этого способа относятся: простое и достаточно недорогое приборное оформление, заметное снижение матричного эффекта при проведении анализа за счет практически полного удаления кремния дистилляцией, возможность добавления реагентов на различных этапах процедуры.

Нами сконструирован аппаратный комплекс [1] для кислотного разложения геологических образцов различного типа, который позволяет одновременно разлагать от 18 до 24 образцов в строго регламентируемых условиях, которые подразумевают жестко контролируемые во времени температурные условия, заданную геометрию сосуда (включая материал и толщину стенок), геометрию его нагрева, скорость и температуру

воздушного потока над сосудами, а также введение определенного набора объема кислот, необходимых для разложения горных пород с разным минеральным составом. Разработаны формализованные методики разложения для данного аппаратного комплекса для последующего определения микроэлементов методом МС-ИСП [1]. Апробацию методик для оценки точности получаемых данных по определению широкого круга микроэлементов проводили на стандартных образцах с разным содержанием микро и макроэлементов: базальтах (BIR-1, BCR-2, BHVO-2), граните (GS-N), серпентините и дуните (UB-N и DTS-1). По каждому образцу выполнено от 4 до 7 параллельных разложений. Обработку данных, полученных с квадрупольного масс-спектрометра, проводили с помощью разработанной в лаборатории программы iPlasmaProQuad. Разработанное ПО позволяет проводить обработку первичных данных, построение градуировок спектрометра, корректировать результаты анализа на различного рода интерференции. Важной задачей программы является оценка вклада погрешности на каждом этапе измерения и оценки неопределенности окончательного результата анализа каждого элемента (в том числе и единичного измерения), расчета предела обнаружения. Особенностью пакета является то, что вся входная и выходная информация, хранится в реляционной БД, что обеспечивает целостность данных, возможность проследить историю расчета результатов, провести корректирующие действия для повышения правильности анализа. Также программа позволяет подготовить отчет в виде многомерного массива, включая некоторые данные по оценке качества полученных результатов (сравнение с сертификатом СО, качество консолидации данных по изотопам).

Анализ полученных нами данных показал, что использование разработанного аппаратного комплекса, формализованной процедуры кислотного разложения, а также математической обработки результатов масс-спектрометрии позволяет получить высоко воспроизводимые и сопоставимые результаты с СО, обладающими высокими метрологическими характеристиками, для большинства исследуемых элементов.

Еще одна важная задача, которая была решена в рамках данной работы, – создание методики разложения образцов с ультранизкими содержаниями микроэлементов. Методика отработана на стандартном образце дунита (DTS-1) при определении концентраций РЗЭ с погрешностью определения (до 10-15%). Проверку правильности методики осуществляли путем сопоставления результатов анализа с сертификатом, а также сравнением с результатами анализа после автоклавного разложения.

Разработанные методические, аппаратные и программные средства были успешно применены для решения ряда геохимических задач, таких как выявление особенностей состава горных пород рифта Ламберта - Восточная Антарктида [2], исследование плутонических и метаморфических пород (хр. Стейлмейт, котловины Ингенстрем и хр. Ширшов) [3, 4].

Список литературы

1. В. П. Колотов, А.В. Жилкина, Широкова В.И. и др. Новый подход к минерализации образцов в открытой системе для анализа геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с улучшенными метрологическими характеристиками// 2020. Журн. аналит. химии. Т.75. №5. С.394-407.
2. Сущевская Н.М., Беляцкий Б.В., Ткачева Д.А. и др. Геохимические особенности раннемелового ультраосновного щелочного, магматизма рифта Ламберта (восточная Антарктида) // 2018. Геохимия. №11, с.1005-1026
3. Силантьев С.А., Кубракова И.В., Портнягин М.В. и др. Ультрамафит-мафитовая ассоциация плутонических пород и роговообманковые сланцы хребтов Ширшова (Берингово море) и Стелмейт (Северо-Западная акватория Тихого океана): геодинамическая интерпретация геохимических данных// 2018. Петрология. т.26, №5, с. 511–534.
4. Силантьев С.А., Костицын Ю.А., Шабыкова В.В, и др. Геодинамическая природа источников магматизма северо-западной акватории Тихого океана: интерпретация данных об изотопном составе Sr и Nd в породах северного сегмента хребта Стелмейт, и хребта Ширшова. //2019. Петрология. Т. 27, № 6. С.715-736