

УДК 543.51+549.3+549.6+549.752/.757

О ПРОЦЕССАХ ЛАЗЕРНОГО ИСПАРЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИИ ВОДНЫХ СТАНДАРТОВ ПРИ ЛА-ИСП-МС-АНАЛИЗЕ РЯДА МИНЕРАЛОВ

© 2011 г. С. Л. Вотяков, Н. Н. Адамович

*Институт геологии и геохимии УрО РАН
620075, г. Екатеринбург, пер. Почтовый, 7
e-mail: votyakov@igg.uran.ru*

Поступила в редакцию 08.06.2011 г.

Получены систематические экспериментальные данные по влиянию параметров лазерного излучения с длиной волны 266 нм (приставка LSX-500, YAG:Nd-лазер) на испарение и образование кратеров в силикатах (цирконе, кварце и др.), фосфатах (монаците, апатите и др.), сульфидах (галените, пирите и др.), а также в кварцевых стеклах. С использованием электронной сканирующей микроскопии (микроскоп JEOL-JSM6390LV) сформирована электронная база данных и атлас кратеров испарения проб; выполнен анализ стереоизображений кратеров, изучена их форма и размеры; проведен расчет массы испаренного вещества. Показано, что процесс лазерного испарения в зерне минерала носит достаточно индивидуальный характер, что требует его детального изучения для оптимизации условий испарения пробы и улучшения аналитических характеристик при исследовании его микропримесного состава ЛА-ИСП-МС-методом. Выполнены эксперименты по опробованию твердых силикатных и карбонатных матриц NIST-612 (National Institute of Standards and Technology), Basalt Glass TB 1G и MACS 3 (United States Geological Survey) в качестве СО микрогетерогенного состава для ЛА-ИСП-МС-методики локального определения микроэлементов в минералах (масс-спектрометр ELAN 9000). Предложена схема и испытана приставка для совмещения двух потоков аргона на горелке масс-спектрометра – от лазерной приставки и от распылителя градуировочного водного раствора, в качестве которого использовался мультиэлементный раствор фирмы Perkin-Elmer Instruments; установлено, что имеет место эффект значительного элементного фракционирования, приводящего к отклонению полученных результатов от истинного значения; обоснованы подходы и усовершенствованы методики обсчета аналитических данных на основе использования поправочных коэффициентов, при этом погрешность не превышает границ погрешности метода.

Ключевые слова: *лазерная абляция, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, силикаты, фосфаты, сульфиды.*

ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области строения и истории формирования земной коры, размещения полезных ископаемых, процессов петрогенеза и рудообразования, миграции элементов в техно- и биогенных процессах основаны на экспериментальных данных по геохимии редких и рассеянных элементов, их изотопному составу. Мировой уровень подобных исследований определяется состоянием лабораторной базы и используемыми методами анализа геологических (геоэкологических) объектов. Современные геохимические исследования в значительной степени базируются на масс-спектрометрических данных, причем наиболее широко используются приборы с возбуждением масс-спектра проб в индуктивно-связанной плазме (ИСП). ИСП-масс-спектрометрия (МС) является современным высокочувствительным методом анализа, позволяющим проводить одновременное определение большого числа элементов с низкими и ультранизкими пределами обнаружения. Появ-

ление лазеров высокой мощности решило проблему прямого микроэлементного анализа твердофазных объектов, в том числе и природных минералов, стекол и др., с локальностью определения до 10–20 мкм методом ИСП-МС с лазерной абляцией (ЛА) материала. Первая работа по данной тематике относится к 1985 г. [5]. В настоящее время число публикаций в мировой литературе по различным аспектам применения ЛА-ИСП-МС-методики исчисляется сотнями; ему посвящены сборники Минералогической Ассоциации Канады [18]; во многих зарубежных геохимических лабораториях метод уже стал рутинным, однако этого нельзя сказать о российских центрах, где делаются только первые шаги по его отработке.

ЛА-ИСП-МС-метод позволяет проводить анализ разнообразных пород, минералов, металлов, стекол и других твердофазных веществ, в том числе и порошкообразных в виде таблеток со связующим реагентом с чувствительностью до единиц ppb-ppm. Метод минимизирует загрязнения из-за отсутствия стадии разложения (растворения), снижа-

ет, по сравнению с растворами, полиатомные спектральные наложения, дает возможность локальных исследований малых “пятен”, включений, дефектов на поверхности, элементного картирования и глубинного профилирования пленок, покрытий и напылений. Однако при этом, задача “преобразования” масс-спектра в концентрации элементов сталкивается со значительными трудностями, в первую очередь, из-за ограниченного числа стандартных образцов (СО) в виде соответствующей сертифицированной микрогомогенной матрицы. В ряде случаев, когда стандарты для калибровки с подходящей матрицей недоступны, для увеличения правильности и точности анализа в ЛА-ИСП-МС-методике используется внутренняя стандартизация, состоящая в нахождении соотношения между измеренными и известными содержаниями элемента сравнения и “внутреннего стандарта” [8]. Таким образом, несмотря на более чем 25-летнюю историю развития методики, и до настоящего времени сохраняет актуальность решение проблемы подбора СО микрогомогенного состава, соответствующих по матрице природным пробам разнообразного состава и свойств. Расширение базы микрогомогенных СО с подходящим матричным и микроэлементным составом, разработка альтернативных подходов с градуировкой масс-спектрометра по стандартным водным растворам – актуальные научно-прикладные задачи. ЛА-ИСП-МС-метод в приложении к разным группам минералов требует детальной проработки и начальной стадии анализа – испарения пробы и формирования аэрозоля частиц для плазменной горелки с минимизацией эффектов элементного фракционирования пробы.

Цель работы – анализ процессов лазерного испарения ряда минералов и развитие на этой основе методики масс-спектрометрического анализа их локального микроэлементного состава с отработкой твердофазных стандартов и оценкой перспектив использования градуировки по стандартным водным растворам.

АППАРАТУРА И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследована коллекция природных силикатов (циркон, кварц и др.), фосфатов (монацит, апатит и др.) и сульфидов (галенит, пирит, молибденит, антимонит, сфалерит, халькопирит и др.) из ряда геологических объектов Урала и прилегающих территорий, а также искусственных соединений – аналогов минеральных фаз и кварцевых стекол. Лазерное испарение минералов проводилось на приставке LSX-500 (лазер на основе алюмо-иттриевого граната YAG:Nd, длина волны излучения 266 нм, энергия в импульсе 0.25–0.9 мДж, частота повторения импульсов 1–20 Гц, количество импульсов 50–200, диаметр пятна абляции 50 мкм, длительность импульса до 10 нс), совмещенной с ИСП-мас-

спектрометром квадрупольного типа ELAN 9000. Отдельные эксперименты выполнены совместно с сотрудниками Института геологии и минералогии СО РАН на приставке UP-213 (лазер YAG:Nd, длина волны излучения 213 нм, энергия в импульсе 0.03–0.3 мДж, частота повторения импульсов 1–20 Гц, количество импульсов 50–200, диаметр пятна абляции 40 мкм, длительность импульса до 10 нс), совмещенной с масс-спектрометром Element II. Для градуировки использовались твердые силикатные и карбонатные стандарты: NIST-612 (National Institute of Standards and Technology), Basalt Glass TB 1G (United States Geological Survey) и MACS 3 (Microanalytical Carbonate Standard) Международной ассоциации геоаналитиков (IAG), разработанного в рамках круговых лабораторных испытаний GeoPT, а также мультиэлементные растворы фирмы Perkin-Elmer, содержащие: Au, Hf, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Sn, Te, B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W, Zr, In, Hg, Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Y, Yb, Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn. Форма кратеров испарения при ЛА исследовалась на сканирующем электронном микроскопе JEOL-JSM6390LV при установке проб под разными углами к пучку с последующей обработкой данных в программе Mex 5.1 и получением псевдо-объемных 3D-изображений поверхности и кратеров, следуя [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология и “качество” кратеров

В настоящее время в ЛА-приставках используются, как правило, твердотельные импульсные наносекундные лазеры на основе Nd:YAG с излучением 266 или 213 нм и в меньшей степени ArF эксимерные лазеры с излучением 213 или 193 нм (последние достаточно сложны в эксплуатации и дорогостоящи); дальнейшие перспективы ЛА-ИСП-МС-анализа связаны с использованием фемтосекундных лазеров с импульсом 10^{-15} с. При взаимодействии лазерного излучения с непрозрачными твердыми телами (минералами) выделяется три стадии процесса – нагревание без изменения фазового состояния (1), плавление и испарение с проявлением эффектов элементного фракционирования пробы (2), ионизация вещества и образование плазмы (3) [1]. Временная стадийность процесса определяется параметрами лазерного импульса; в приставках LSX-500, UP-213 и др. излучение инициирует две первые стадии процесса, а последняя стадия ионизации реализуется в аргоновой горелке масс-спектрометра. Процесс лазерного плавления и испарения определяется как параметрами излучения (длиной волны, мощностью, плотностью энергии на пробе, частотой, количеством импульсов и

др.), так и строением, химическим составом минералов, их оптической прозрачностью, свойствами поверхности, степенью кристалличности матрицы и др. [9]. При анализе минерального вещества эти общие качественные представления требуют строгого количественного “наполнения”. “Качество” и воспроизводимость получаемых кратеров, а, следовательно, и прецизионность результатов анализа в значительной степени зависят от оптимизации выбора параметров лазера, их соответствия характеристикам пробы (под термином “качество” понимается степень оплавления краев кратера, степень разбрызгивания и растрескивания материала проб, повторяемость топологии кратера). В публикациях, посвященных методическим вопросам ЛА минерального вещества, образование кратеров рассматривались достаточно подробно (см., например, [33]). Однако в цитированных работах вид кратера оценивался лишь чисто визуально, на основе его двумерного изображения. Представляется, что прогресс в этом направлении может быть достигнут на основе новых электронно-микроскопических технологий, которые позволяют оперировать количественными топологическими параметрами микрообъекта, в частности, глубиной, объемом, формой кратера, полученными на основе его трехмерного 3D-изображения при специальном режиме съемки и обработки данных. Публикации, в которых параметры кратера оценивались бы количественно по его 3D-изображению, нам неизвестны.

Использованное нами излучение с длиной волны 266 нм эффективно поглощается в исследованных минералах, вызывая в них испарение материала. Нами получены систематические экспериментальные данные для ряда силикатов, фосфатов и сульфидов и сформирован электронный атлас 3D-изображений кратеров, демонстрирующий влияние параметров излучения лазера на качество и воспроизводимость их характеристик. Из рис. 1–4, где представлены типичные данные по кратерам, полученным при абляции кварца, кварцевого стекла и монацита, видно, что процесс испарения носит весьма различный характер: в ряде проб он неравномерен, края кратера оплавлены, фиксируется разбрызгивание пробы и т.д., причем качество кратера значительно изменяется при изменении параметров лазерного излучения, а также при его сканировании по поверхности микрогетерогенной пробы. Установлено, что использование высокой (20 Гц) частоты повторения импульсов ведет к значительному неконтролируемому разбрызгиванию пробы, в то время, как при частоте лазерного излучения в 5 Гц этот эффект незначителен. Отмечено, что разбрызгивание и оплавление пробы существенно ухудшают аналитические характеристики ИСП-МС-ЛА-анализа – его точность и воспроизводимость результатов, поэтому важен выбор оптимальной частоты повторения импульсов. Снижение

частоты импульсов при ЛА приводит к уменьшению стабильности аналитического сигнала и снижению отношения сигнал/шум; при повышении частоты происходит потеря “аналита” вследствие разбрызгивания или сколов частей пробы (рис. 1–2). Таким образом, можно говорить, что качество кратера определяется параметрами лазерного излучения, “соотнесенными” с особенностями “локальной” кристаллохимии зерна минерала (его строения и химического состава, свойств поверхности, количества примесных и собственных дефектов структуры, степени кристалличности, оптической прозрачности и др.). Ранее отмечалось [14], что для предотвращения трещин и сколов кратеров при ЛА соотношение его глубины к ширине должно быть порядка 1 : 1 или меньше, что обеспечивается при частоте повторения лазерных импульсов в 2–5 Гц.

Геометрические размеры кратера пропорционально связаны с мощностью излучения. Снижение мощности увеличивает локальность анализа, но при низкой мощности не удастся испарить достаточное количество пробы для выполнения анализа на масс-спектрометре. Повышение мощности вызывает увеличение аналитического сигнала; однако, во многих случаях использование повышенной мощности недопустимо из-за малого размера зерен минералов (их существенной зональности, микрогетерогенности).

Полученные 3D-изображения кратеров (на рис. 2, 4 приведены типичные данные для кварца и монацита) использованы для оценки их топологии, глубины и объема, а также для расчета массы испаренного вещества. Профиль кратера и типичная зависимость объема кратера в пирите от частоты повторения лазерных импульсов приведена на рис. 5–6, где также представлены аналогичные зависимости для относительных интенсивностей линий изотопов ^{34}S , ^{54}Fe и ^{57}Fe , полученных на выходе масс-спектрометра с ЛА-приставкой. Сопоставление данных указывает на то, что объем кратера на начальной стадии роста частоты повторения лазерных импульсов увеличивается, при этом получаемый на выходе масс-спектрометра сигнал также увеличивается, однако при последующем росте этого параметра объем кратера достигает насыщения, а сигнал значительно уменьшается. Подобные зависимости получены и для других изученных минералов. Заметим, что задача увеличения сигнала на выходе масс-спектрометра, достигаемая увеличением мощности лазерного пучка, находится в противоречии с требованием повышения локальности анализа зерна минерала, часто микрогетерогенного, что удастся реализовать при снижении мощности. Таким образом, в каждом конкретном случае необходим подбор и оптимизация условий испарения; только при этом удастся достичь удовлетворительной воспроизводимости кратера и проведения корректного прецизионного локального анализа микропримесей.

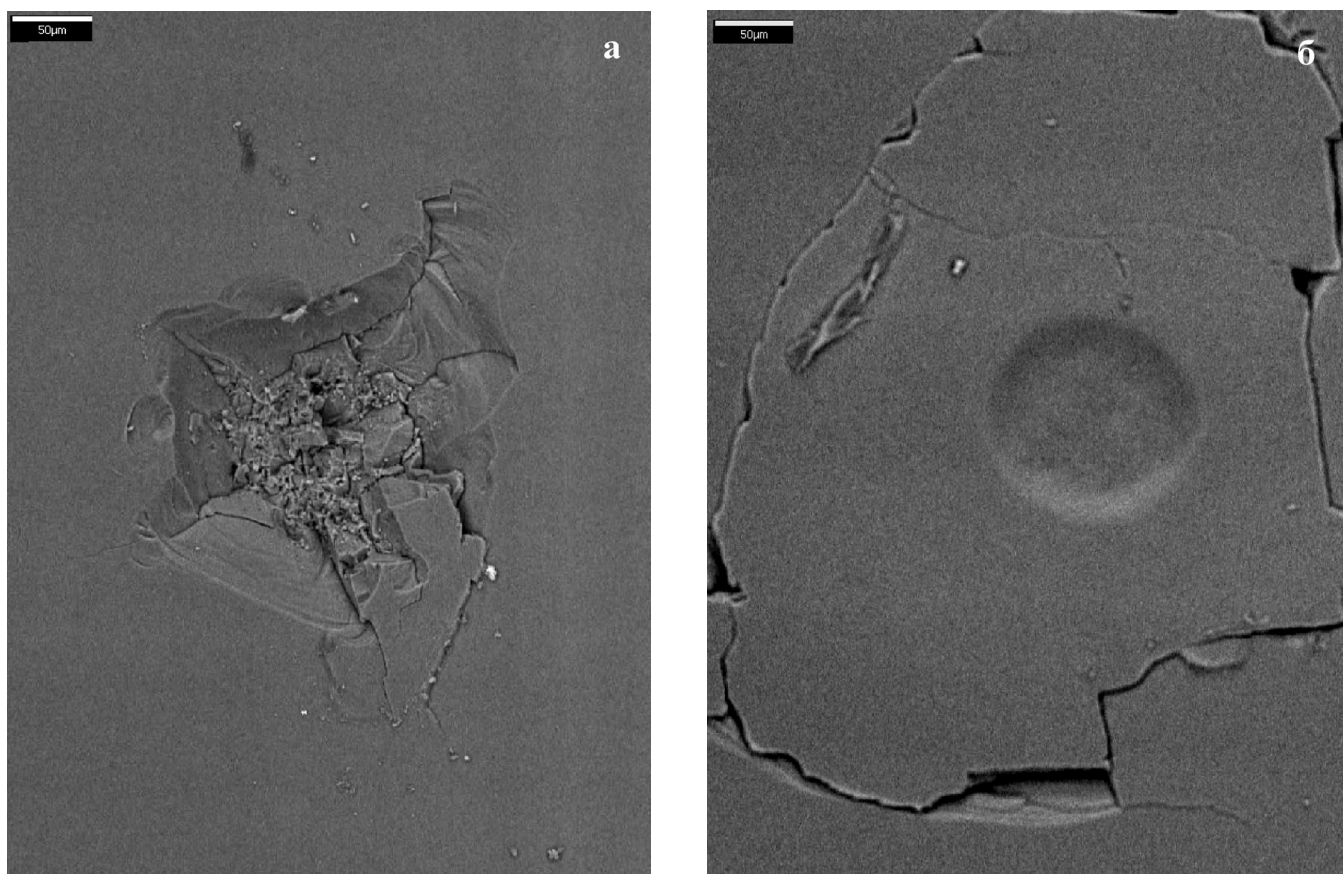


Рис. 1. Типичные двумерные изображения кратеров, полученные в результате повторных экспериментов по ЛА синтетического кварца при частоте лазерных импульсов 5 Гц и мощности 0.9 мДж, диаметре пучка 150 мкм и числе импульсов 50.

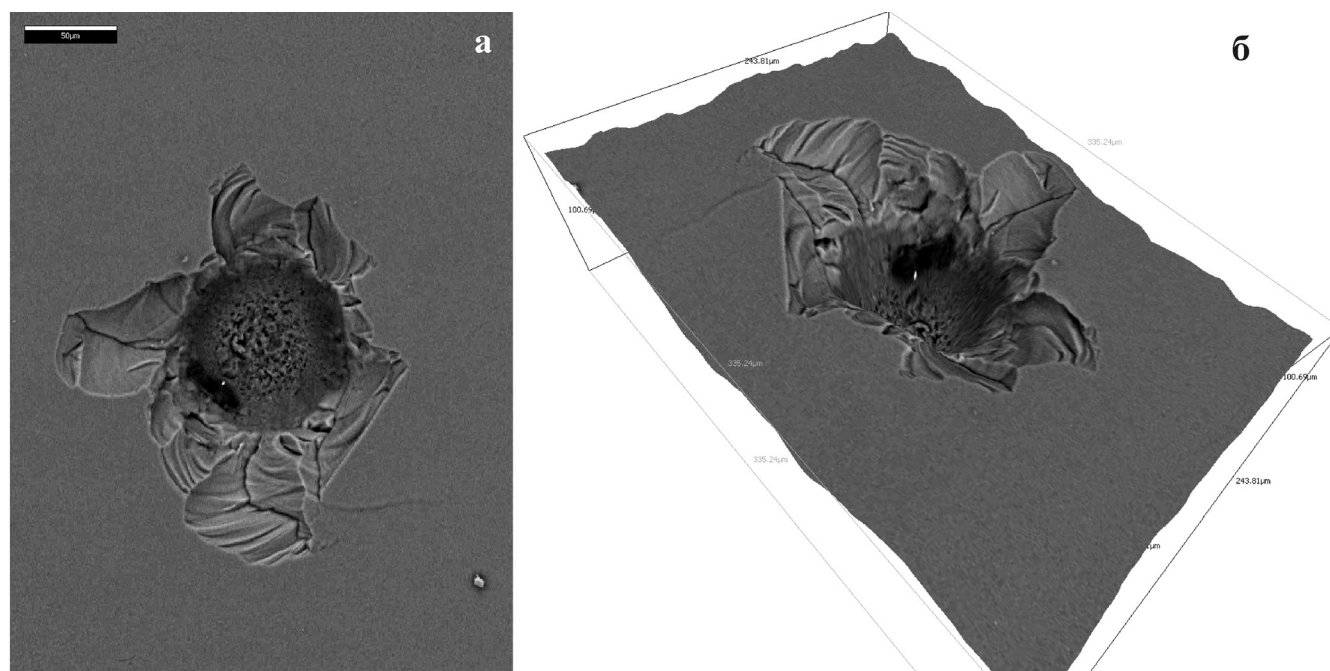


Рис. 2. Типичное двумерное (а) и трехмерное (б) изображение кратера, полученного при ЛА кварцевого стекла при частоте лазерных импульсов 10 Гц и мощности 0.9 мДж.

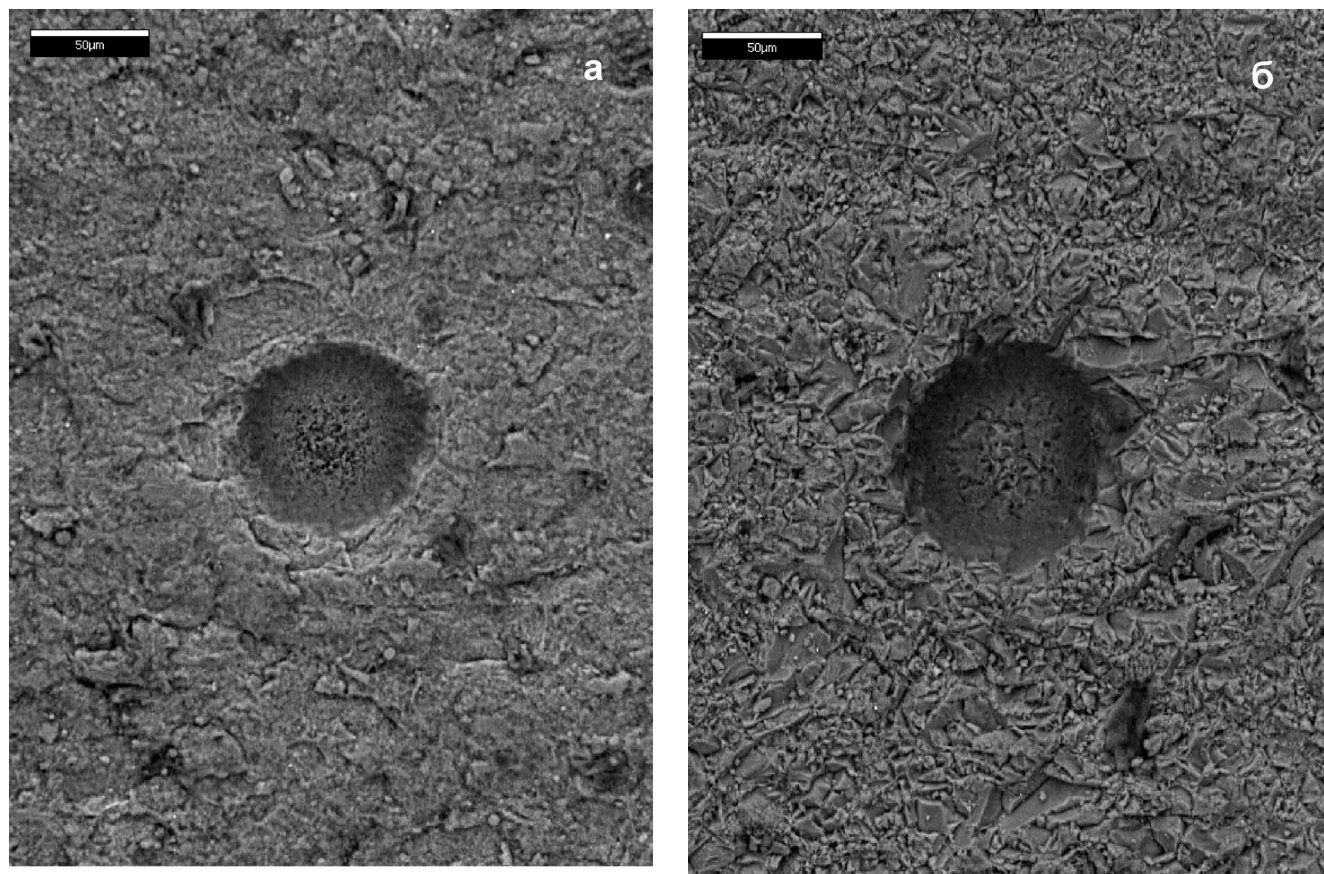


Рис. 3. Типичные кратеры, полученные при ЛА в природном кварце различной степени кристалличности (а – в халцедоне, б – в молочно-белом кварце из месторождения г. Хрустальная, (Средний Урал) при мощности 0.675 мДж).

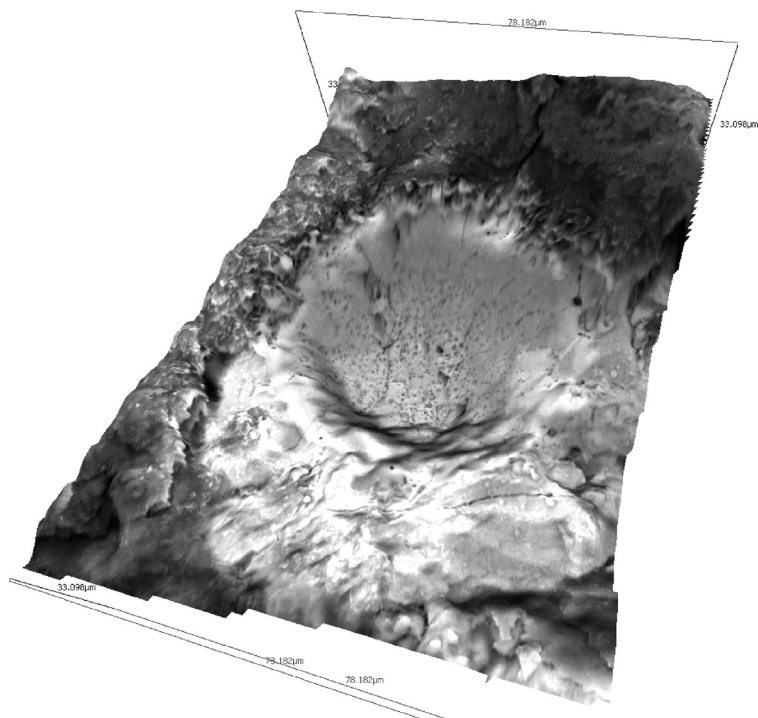


Рис. 4. Кратер, полученный при ЛА монацита при частоте лазерных импульсов 5 Гц, мощности 0.45 мДж, диаметре пучка 50 мкм и числе импульсов 50.

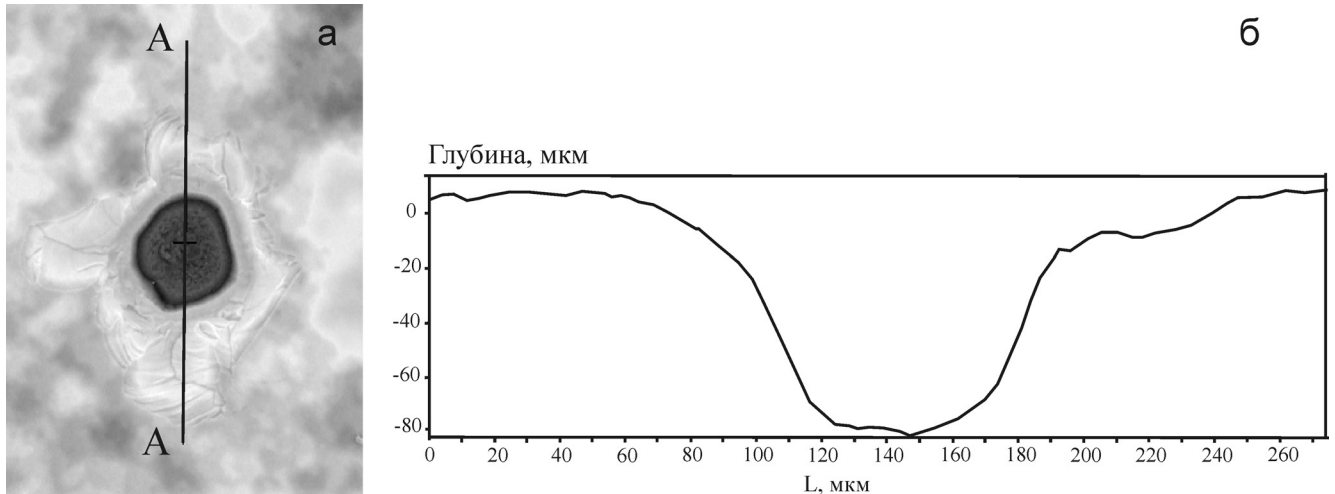


Рис. 5. Типичное двумерное изображение кратера (а), образующегося при ЛА кварцевого стекла, и результат обработки его трехмерного изображения в программе Mex 5.1, демонстрирующий форму профиля кратера в сечении АА (б).

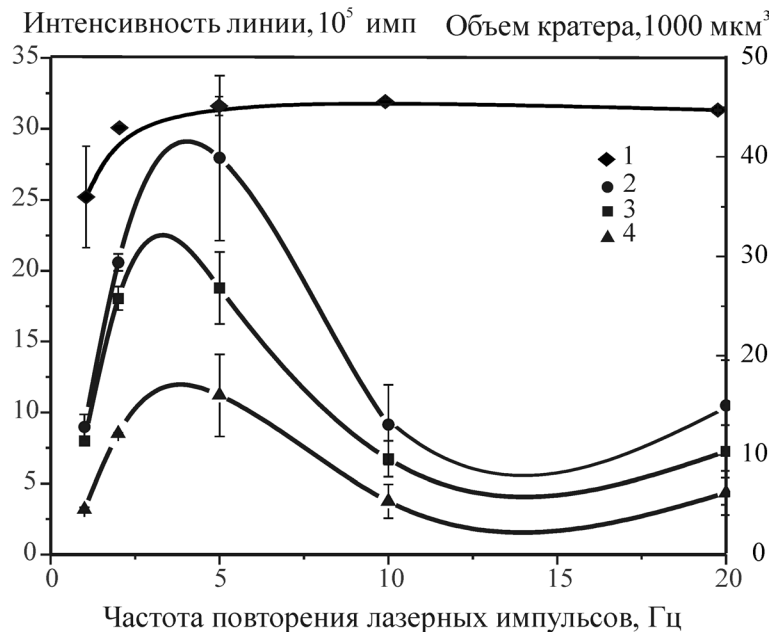


Рис. 6. Типичные зависимости относительных интенсивностей линий изотопов серы ^{34}S (3), железа ^{54}Fe (2), ^{57}Fe (4) и объема кратера (1) в пирите от частоты повторения лазерных импульсов. Масс-спектрометр ELAN 9000 с приставкой LSX-500, диаметр пучка – 50 мкм, число импульсов – 50, мощность – 0.9 мДж.

Для некоторых проб минералов при использовании излучения с длиной волны 266 нм не удается добиться необходимой воспроизводимости процесса испарения: на рис. 1 представлены два кратера, полученные для синтетического низкопримесного (низкодефектного) кварца, оптически прозрачного и достаточно однородного по составу и свойствам; видно, что при одинаковых условиях процесс испарения остается неконтролируемым и сопровождается растрескиванием пробы; каких-либо закономерностей в образовании кратеров обнаружить не удастся. Только использование более коротковолнового излучения

с длиной волны 213 нм уменьшает вероятность образования трещин и разбрызгивание материала. Заметим при этом, что в пробах менее прозрачного кварца, имеющего более низкую степень кристалличности и более высокое содержание примесных и собственных дефектов структуры, использование излучения с длиной 266 нм дает вполне удовлетворительные результаты: оплавления, резких сколов и выброса частей материала не наблюдается (рис. 3). Ранее [6, 10, 13] отмечались преимущества использования коротковолнового излучения с длиной волны менее 266 нм для испарения прозрачных материалов, в частности, каль-

цита, прозрачного силикатного стекла и др.; при этом удавалось свести к минимуму количество крупных частиц микронного размера, фиксируемых в аэрозоле.

При решении отдельных геохимических задач, требующих усреднения сигнала по площади зерна, используется сканирующий режим работы лазера. Для данного режима установлено, что наряду со значительным влиянием частоты лазерного излучения на интенсивность аналитических линий (рис. 7а), на них значительно влияет скорость сканирования: оптимальная скорость сканирования составляет величину порядка 20 мкм/с, при этом отмечается некоторое увеличение чувствительности масс-спектрометра (рис. 7б).

Подводя итоги, следует отметить, что ЛА-процессу в каждом зерне минерала присущи достоятельно индивидуальные черты. Качество и повторяемость формы и объема кратера, а также их связь с интенсивностями аналитических линий требуют детального изучения, что позволяет оптимизировать условия и улучшить чувствительность и воспроизводимость данных. Выявить строгие количественные связи особенностей испарения минерального вещества, его ионизации в горелке масс-спектрометра, интенсивности аналитического сигнала с особенностями локальной кристаллохимии минерала (его строением и химическим составом, свойствами поверхности и др.) в общем случае, по-видимому, не представляется возможным.

Эффекты элементного фракционирования при ЛА минералов

При выполнении ИСП-МС-ЛА-анализа лазерное излучение инициирует рассмотренные выше процессы плавления и испарения пробы; при этом

ионизация вещества и образование плазмы происходит в аргоновой горелке масс-спектрометра. Система введения образца в горелку состоит из воздушонепроницаемой камеры, где образец преобразуется излучением в аэрозоль мелких частиц, и трубопровода, по которому потоком газа частицы переносятся в горелку; в ней аэрозоль испаряется, атомизируется и ионизируется. Как на этапе плавления и испарения пробы, так и на этапе ее транспортировки в газовом потоке и ионизации в плазме важную роль играют эффекты элементного фракционирования [3, 4, 12, 15–17, 19–21, 24–29]. Отметим основные процессы, определяющие степень элементного (и изотопного) фракционирования: перераспределение элементов между фазами, образующимися в области вокруг кратера во время лазерного нагрева и испарения пробы (1); различие в испарении элементов из расплава, образовавшегося в области кратера, вследствие их различной летучести (2); дробная конденсация пара при абляции с образованием на его поверхности конденсатов тугоплавких элементов (3); дифференциация частиц, имеющих распределение по размерам и строению, при переносе вещества в плазменную горелку масс-спектрометра (избирательные потери пробы во время транспортировки вследствие гравитационного оседания или диффузии, которая определяется составом аэрозоля, поступающего в горелку) (4); неполное испарение в горелке крупных частиц (как правило, более 150 нм), приводящее к увеличению сигнала на масс-спектрометре от более летучих элементов по отношению к тугоплавким (5); подавление сигнала от летучих элементов в плазме в связи с большими массами аэрозолей, полученных при их ЛА (6). Все перечисленные процессы могут приводить к значительным отклонениям

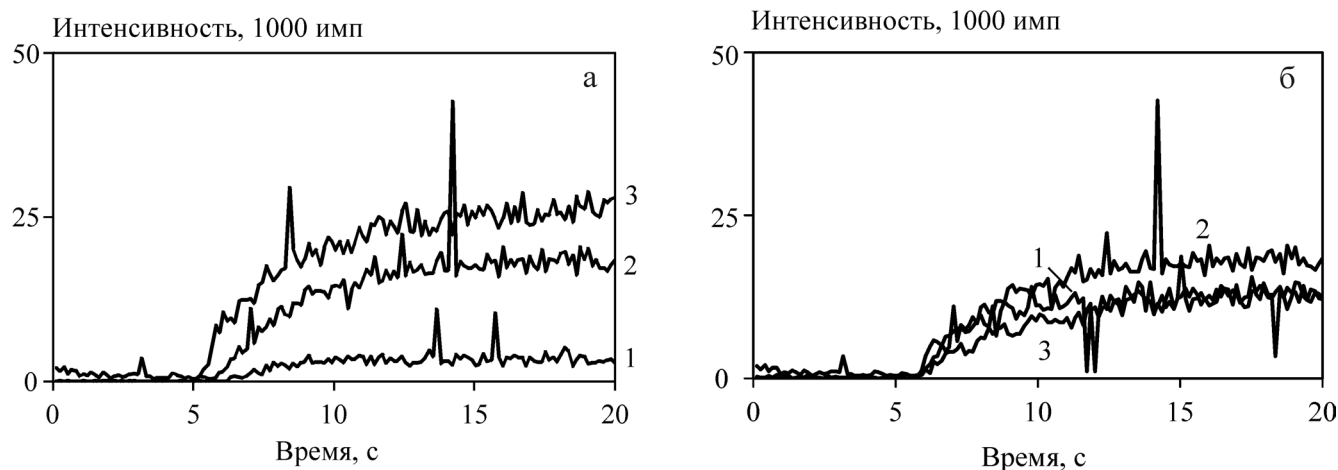


Рис. 7. Кривые зависимости в реальном времени интенсивности сигнала ^{140}Ce в СО NIST-612 при ЛА в режиме сканирования пробы при диаметре лазерного пучка 100 мкм и мощности 0.9 мДж. Масс-спектрометр ELAN 9000 с приставкой LSX-500; а – скорость сканирования 20 мкм/сек, частота импульсов 2, 10 и 20 Гц (кривые 1, 2, 3); б – частота импульсов 10 Гц, скорость сканирования 10, 20, 100 мкм/с (кривые 1, 2, 3).

измеренных концентраций элементов от “истинного значения” даже при условии использования для градуировки СО, идентичного по матричному составу минеральной пробы.

Эффекты элементного фракционирования при ЛА в сложных по составу, микронеоднородных пробах минералов требуют детальных исследований; представляется, что они могут оцениваться по топологии кратеров испарения. Чисто эмпирически элементное фракционирование может быть сведено к минимуму оптимизацией экспериментальных условий – выбором длины волны лазерного излучения, частоты повторения импульсов, плотности энергии и т.д., повышающих качество кратера, что в свою очередь, улучшает структуру аэрозоля, образующегося в результате ЛА. При этом нами не оспаривается важная роль исследования структуры аэрозоля (степени дисперсности частиц) при определении точности анализа, однако изучение аэрозоля – достаточно самостоятельная и сложная задача.

К методике определения микроэлементов в минералах с градуировкой по внутреннему стандарту

Выбор оптимальных параметров лазерного излучения не решает всех проблем метода. В связи с большим разнообразием минеральных проб, возникает необходимость в расширении базы СО с подходящим матричным и микроэлементным составом. На сегодня это является одной из основных проблем, сдерживающих широкое использование ЛА-ИСП-МС-методики в микрогеохимических исследованиях. ЛА-ИСП-МС-анализ требует внешней калибровки – построения зависимости концентрации аналита в стандарте от интенсивности сигнала, который получен при анализе этого стандарта, как правило, многоэлементного. Отличительной особенностью ЛА-ИСП-МС-методики является чрезвычайно широкий диапазон линейности калибровки, достигающий 3–5 порядков изменения. Основным недостатком внешней калибровки является то, что при определении содержания элементов не учитывается влияние неспектральных интерференций – дрейфа чувствительности прибора и матричный эффект. Для коррекции матричного эффекта и дрейфа прибора может быть использован достаточно простой метод внутреннего стандарта [8]. В большинстве случаев он позволяет корректно учитывать и влияние неспектральных интерференций. В идеале внутренний стандарт должен быть близким к аналиту по физико-химическим свойствам (атомной массе, потенциалу ионизации и др.); значимое различие этих параметров влечет за собой значимое изменение чувствительности прибора по стандарту по сравнению с аналитом. На практике идеальный выбор внутреннего стандарта не всегда возможен, поэтому приходится идти на компромисс. Матричные эффекты могут быть нивелированы

использованием внутреннего стандарта. Однако, использование одного элемента как внутреннего стандарта некорректно для всех элементов, поскольку результат зависит и от относительной чувствительности по этим элементам в конкретной матрице, вследствие чего для каждого элемента требуется вводить некоторый индивидуальный поправочный коэффициент.

С целью отработки твердых СО различного состава и уточнения требований по их гомогенности в ЛА-ИСП-МС-методике выполнены исследования таблетированного карбонатного MACS-3 и силикатных стандартов NIST-612, Basalt Glass TB 1G. Для калибровки масс-спектрометра ЛА проводилась в режиме сканирования двух зон на пробе (рис. 8); полученные таким образом результаты сопоставлены с аттестованными величинами содержания элементов Ag, As и др. Установлено, что систематические отклонения практически отсутствуют; разброс данных не превышает границ погрешности метода. Сделан вывод о возможности использования данных стандартов для анализа геологических проб с аналогичными матрицами (силикаты, карбонаты). Контрольные эксперименты с серией проб силикатов (диопсиды, энстатиты и др.), а также ряда фосфатов (монациты, апатиты и др.) с NIST 612 в качестве СО дали удовлетворительные результаты. В них первоначально с использованием электронно-зондового микроанализатора SX 100 с локальностью до 5–10 мкм был проведен количественный анализ содержания основных компонентов в минералах, а также элементное картирование зерен, на основании чего были выбраны “элементы внутреннего стандарта” и выполнены оценки их содержаний. Использование внутренней стандартизации для минералов позволило получить данные о концентрации микроэлементов в образце с погрешностью 5–10%. При этом была обеспечена достаточно высокая чувствительность по микроэлементам, что имеет большое значение при анализе зерен малого размера (малых размерах кратеров) и низких концентрациях примесей.

В сопоставительных целях в рамках разработки аналитической методики нами совместно с сотрудниками Института геологии и минералогии СО РАН были выполнены сопоставительные анализы ряда образцов на двух масс-спектрометрах ELAN 9000 и Element II (в режиме низкого разрешения): на рис. 9 представлены типичные спайдер-диаграммы содержания РЗЭ для образцов монацита и апатита, нормированные по хондриту. Полученные данные удовлетворительно согласуются между собой; некоторые отклонения в результатах, по-видимому, связаны как с неоднородностью проб, так и с разной чувствительностью масс-спектрометров и различием параметров ЛА, которая определяет количество испаренного “аналита”.

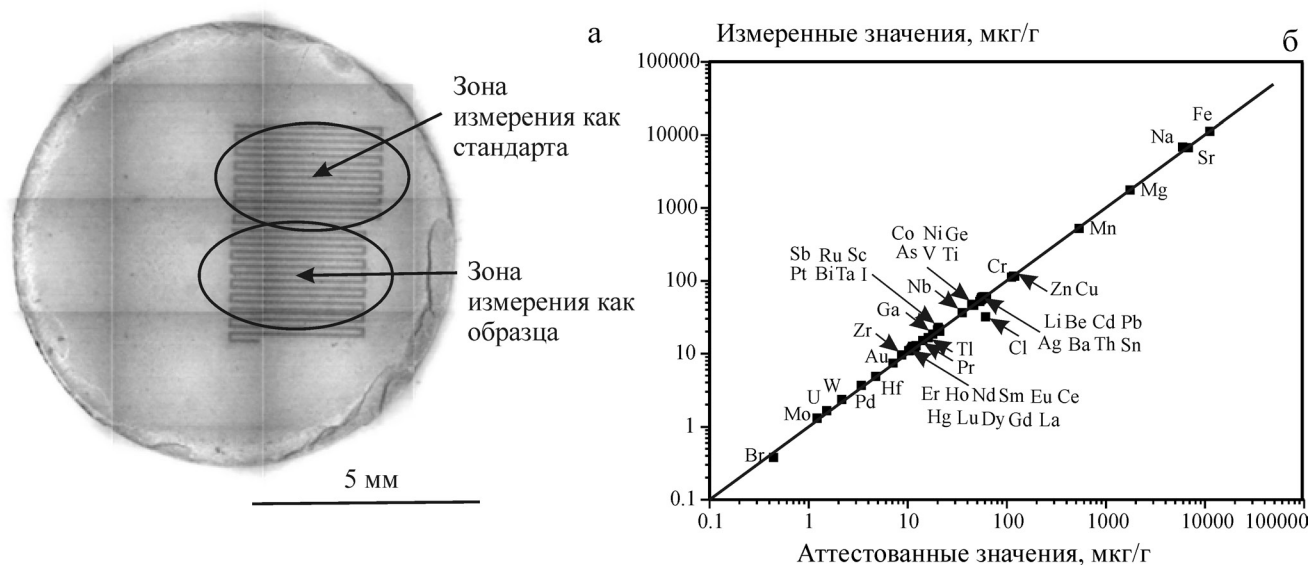


Рис. 8. Изображение таблетированного образца MACS-3 со схемой сканирования пучка лазера в двух его зонах (а) и результаты ЛА-ИСП-МС-анализа в сопоставлении с аттестованными значениями концентраций элементов (б).

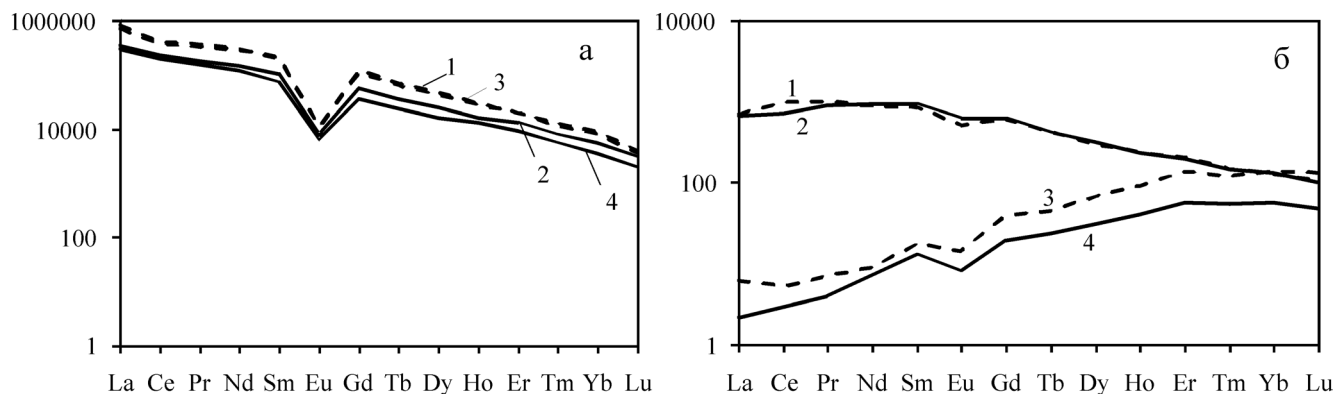


Рис. 9. Содержание РЗЭ, нормированное по хондриту, по данным ЛА-ИСП-МС-методики в монаците (а) и апатите (б).

1, 3 – масс-спектрометр Element II с приставкой UP-213; 2, 4 – ELAN 9000 с приставкой LSX-500.

К методике определения микроэлементов в минералах с градуировкой по водным стандартам

Большое разнообразие состава и свойств минерального вещества требует большого числа твердофазных СО с подходящей матрицей; при этом сами минералы не могут рассматриваться в качестве потенциальных претендентов на стандарты вследствие их неомогенности не только по составу микропримесей, но и по содержанию основных элементов матрицы. Таким образом, решение задачи формирования банка твердофазных СО для ЛА-ИСП-МС-анализа минералов сталкивается со значительными сложностями. Одним из путей решения этой проблемы является разработка схемы определения микроэ-

лементов в минеральном веществе с градуировкой по водным стандартам. Данный метод, предложенный химиками-аналитиками [22], не получил распространения в геохимических исследованиях и используется лишь в ограниченном числе работ по ЛА-ИСП-МС-анализу синтетических материалов. Представляется, что его ограниченное использование обусловлено необходимостью создания приставки для совмещения двух потоков (от лазера и от распылителя растворов), которую приходится изготавливать самостоятельно (в массовом производстве масс-спектрометров она не реализована). Кроме того, подход недостаточно исследован и вызывает необходимость решения ряда методических проблем (в цитированной работе исследования выполнены для се-

рии стандартных микрогетерогенных образцов; на минеральных пробах метод ранее не опробовался). Заметим также, что в области градуировки по водным стандартам данные по коэффициентам фракционирования элементов практически отсутствуют, в то время как в области градуировки по твердым СО имеется большое число соответствующих данных [11, 15, 16, 23, 32]. Настоящая работа частично восполняет этот пробел, в ней опробована конструкция приставки для совмещения двух потоков аргона на горелку масс-спектрометра ELAN 9000 от приставки LSX-500 и от распылителя градуировочного водного раствора (рис. 10). При этом скорость потока аргона, проходящего через камеру лазера и несущего в себе испаренный аэрозоль от пробы, регулируется дополнительным редуктором, в то время как скорость потока, несущего градуировочный раствор, – редуктором, интегрированным в масс-спектрометр. Оптимизация потоков достигалась нами экспериментально по максимуму интенсивности сигналов на масс-спектре пробы. Нами проведены испытания двухпоточковой системы с выбором оптимальных условий испарения пробы; выполнена серия контрольных экспе-

риментов, по результатам которых удалось повысить локальность анализа и снизить пределы обнаружения микроэлементов. Отмечено, что помехи, связанные с образованием оксидов в “сухой” плазме при ЛА-ИСП-МС-анализе проб, практически не наблюдаются, в отличие от плазмы с растворами. Для учета этих помех при градуировке по водным мультиэлементным стандартам нами дополнительно вводился в распылитель матричный раствор 1% HNO_3 ; это существенно влияло на значения коэффициентов фракционирования. Введение поправочных коэффициентов, учитывающих эффект элементного фракционирования, позволяет получить достоверные результаты с погрешностью, не превышающей границ погрешности метода (табл. 1). Однако рассчитанные поправочные коэффициенты (рис. 11) могут быть использованы только для ограниченного круга проб; в каждом типе минералов необходим расчет соответствующих коэффициентов. Это несколько усложняет предложенный подход, тем не менее, он представляется вполне обоснованным, поскольку снимает проблему формирования банка твердофазных СО для ИСП-МС-ЛА-анализа минералов.

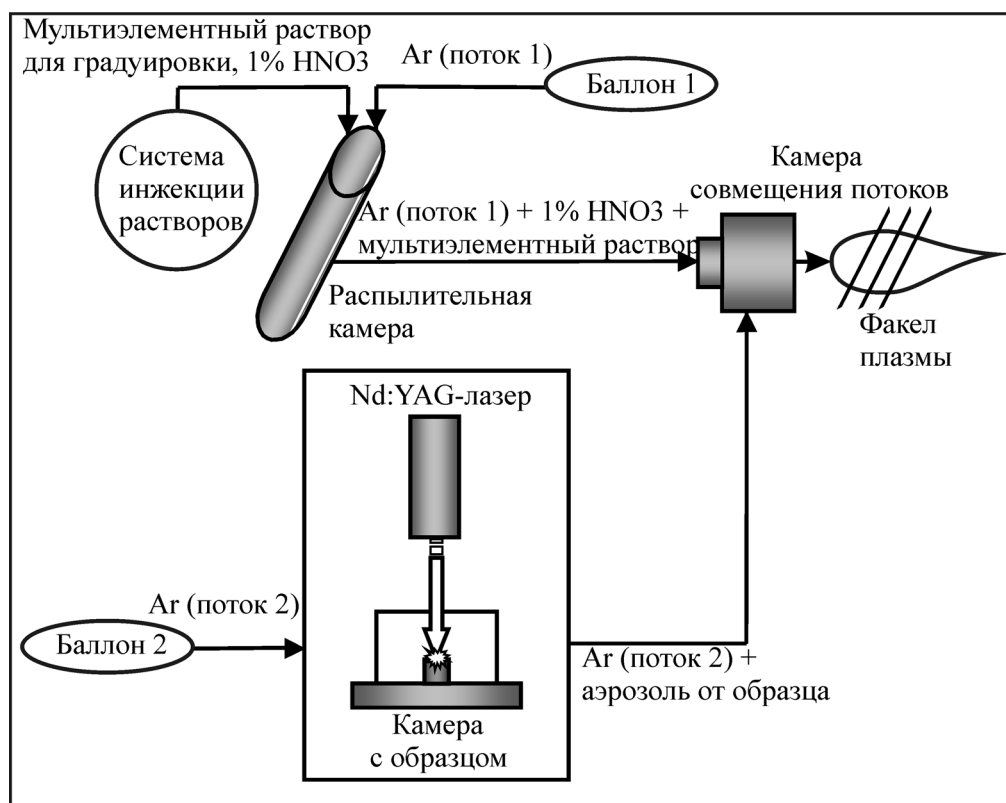


Рис. 10. Схема совмещения двух потоков аргона в ЛА-ИСП-МС-методике – от лазерной приставки и от распылителя градуировочного водного раствора.

При градуировке по водным стандартам в плазму поступает $[\text{Ar (поток 1)} + \text{мультиэлементный раствор (в 1\% HNO}_3\text{)} + \text{Ar (поток 2)}]$, при измерении пробы – $[\text{Ar (поток 1)} + 1\% \text{HNO}_3 + \text{Ar (поток 2)} + \text{аэрозоль от образца}]$.

Таблица 1. Соотношение аттестованных и измеренных величин концентраций элементов в силикатном стандарте NIST-612 при градуировке по водным мультиэлементным растворам

Элемент	Массовый номер	Средние значения результатов 10 измерений. ppm	Измеренные значения с учетом коэффициентов фракционирования. ppm	Стандартное отклонение. ppm	Аттестованные значения* ppm
Li	7	23.44	32.65	1.17	42 ± 3
Be	9	6.49	31.52	1.78	38 ± 3
B	11	53.59	27.84	13.74	35 ± 3
Na	23	47012.73	86616.35	3817.97	97000 ± 4157
Mg	26	21.56	52.58	2.68	64 ± 30
Al	27	3111.66	10861.85	177.22	12097 ± 917
Ti	49	15.79	36.67	9.81	44 ± 5
V	51	11.73	41.18	0.91	39 ± 4
Cr	53	5.30	47.21	2.43	40 ± 3
Mn	55	20.60	32.90	1.59	37 ± 1
Co	59	23.93	34.12	0.96	35 ± 2
Ni	60	108.49	48.11	8.74	38.8 ± 0.2
Cu	65	36.28	35.45	12.11	37 ± 3
Zn	66	24.93	28.92	2.03	38 ± 4
Ga	71	30.67	33.34	1.78	36 ± 2
Ge	74	27.18	30.93	2.17	35 ± 3
As	75	24.49	42.57	1.55	37 ± 7
Rb	85	35.81	28.69	1.55	31.4 ± 0.4
Sr	86	44.30	88.43	1.38	78.4 ± 0.2
Y	89	13.30	34.53	0.67	38 ± 2
Zr	90	12.89	34.93	0.86	38 ± 2
Nb	93	16.69	35.74	1.07	40 ± 3
Mo	98	20.48	32.19	0.87	38 ± 2
Rh	103	1.34	0.96	0.21	0.9
Ag	109	24.77	19.62	0.99	22 ± 0.3
Cd	114	21.05	29.17	0.99	28.3 ± 0.7
Sn	120	43.99	35.45	2.54	38 ± 2
Sb	123	37.16	33.09	2.30	38 ± 2
Te	128	29.79	39.09	3.96	38 ± 2
Cs	133	53.68	39.45	0.83	42 ± 3
Ba	137	19.20	32.49	1.12	39.7 ± 0.4
La	139	19.38	26.17	1.42	35.8 ± 0.4
Ce	140	29.12	29.09	3.83	38.7 ± 0.4
Pr	141	22.45	28.59	1.09	37.2 ± 0.9
Nd	146	25.07	36.55	1.66	35.9 ± 0.4
Sm	147	15.85	42.26	0.96	38.1 ± 0.4
Eu	151	14.79	31.88	0.68	35 ± 1
Gd	158	16.17	30.85	0.89	36.7 ± 0.4
Tb	159	12.91	28.26	0.09	36 ± 3
Dy	163	11.79	32.82	0.58	36 ± 0.4
Ho	165	11.45	31.02	0.80	38 ± 1
Er	167	9.14	25.84	1.37	38 ± 0.9
Tm	169	11.00	31.78	0.51	38 ± 1
Yb	172	11.95	38.56	0.87	39.2 ± 0.4
Lu	175	10.67	27.12	0.85	36.9 ± 0.4
Hf	178	10.88	26.62	1.06	35 ± 4
Ta	181	85.99	30.93	6.11	40 ± 2
W	184	26.53	32.25	2.89	40 ± 1
Re	187	4.08	5.94	0.60	6.6
Pt	195	3.41	1.97	0.45	2.6
Tl	205	20.16	15.65	3.00	15.1 ± 0.7
Pb	208	49.91	47.09	1.02	38.57 ± 0.2
Bi	209	39.85	29.61	1.94	30 ± 6
Th	232	12.95	34.23	1.63	37.79 ± 0.08
U	238	23.36	29.46	3.39	37.38 ± 0.08

Примечание. * – по данным Jochum and Nehring (Max-Planck-Institut fuer Chemie) 11/2006.

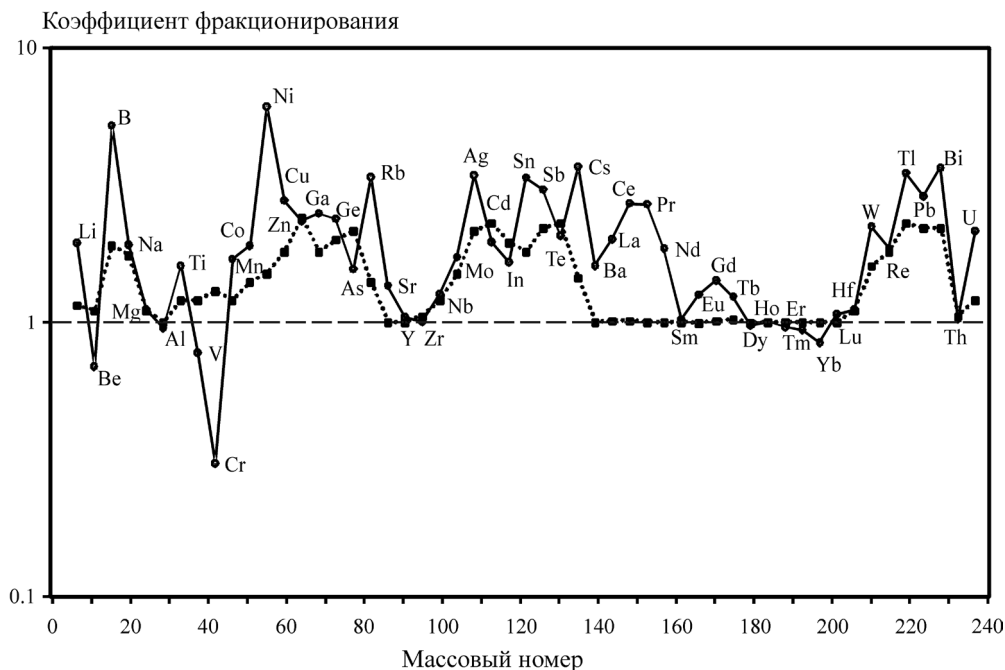


Рис. 11. Коэффициенты фракционирования, рассчитанные для элементов в силикатном стандарте NIST-612 при градуировке по водным мультиэлементным растворам (сплошная линия), в сравнении с данными [11], полученными при градуировке по твердым стандартным образцам (пунктир).

ВЫВОДЫ

Получены систематические экспериментальные данные по влиянию параметров лазерного излучения на испарение пробы и образование кратеров в силикатах (цирконе, кварце и др.), фосфатах (монаците, апатите и др.), сульфидах (галените, пирите и др.), а также в кварцевых стеклах; впервые с использованием электронной сканирующей микроскопии получены оригинальные данные, позволяющие определить количественные топологические параметры кратера — его глубину, объем и т.д. Сформирована электронная база данных и атлас кратеров испарения проб; выполнен анализ стереоизображений кратеров, изучена их форма и размеры; проведен расчет массы испаренного вещества. Показано, что процесс лазерного испарения в зерне минерала носит достаточно индивидуальный характер, что требует его детального изучения для оптимизации условий испарения пробы и улучшения аналитических характеристик при исследовании его микропримесного состава ЛА-ИСП-МС-методом.

Выполнены эксперименты по опробованию ряда твердых силикатных и карбонатных матриц в качестве СО микрогомогенного состава для ЛА-ИСП-МС-анализа минералов.

Предложена схема и испытана приставка для совмещения двух потоков аргона (от лазерной приставки и распылителя градуировочного водного раствора) на горелке масс-спектрометре ELAN 9000; установлено, что при анализе минералов имеет место эффект значительного элементного фракционирования, при-

водящий к отклонению полученных результатов от истинного значения; впервые проведены расчеты коэффициентов фракционирования, дающие информацию об этих малоизученных процессах и позволяющие снизить погрешность определения микроэлементов до стандартных границ метода, достигнутых при использовании твердофазных СО; обоснован подход и усовершенствована методика обсчета аналитических данных на основе использования поправочных коэффициентов, при этом погрешность не превышает границ погрешности метода.

Авторы выражают глубокую благодарность С.В. Палесскому (Институт геологии и минералогии СО РАН), С.П. Главатских за выполнение совместных исследований, Ю.В. Ерохину, А.А. Краснобаеву, В.П. Молошагу, Е.С. Шагалоу за предоставленные образцы, а также Д.В. Киселевой (ИГГ УрО РАН) за полезное обсуждение результатов и помощь в подготовке статьи.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 гг. (госконтракт № 02.740.11.0727), а также программ Президиума РАН № 23, № 20 “Создание и совершенствование методов химического анализа”, программы УрО РАН “Состав, структура и физика радиационно-термических эффектов в фосфатных и силикатных минералах и стеклах”, а также при поддержке гранта РФФИ № 11-05-00035.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быковский Ю.А., Неволин В.Н. Лазерная масс-спектрометрия. М.: Энергоатомиздат, 1985. 128 с.
2. Вотяков С.Л., Адамович Н.Н., Главатских С.П. Особенности лазерной абляции минералов как основа для разработки методики их локального химического анализа // Ежегодник-2009. Тр. ИГТ УрО РАН. Вып. 157. 2010. С. 310–316.
3. Borisov O.V., Mao X.L., Russo R.E. Effects of crater development on fractionation and signal intensity during laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry // Spectrochim. Acta. 2000. P. B. V. 55. P. 1693–1704.
4. Cromwell E.F., Arrowsmith P. Fractionation effects in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry // Appl. Spectrosc. 1995. V. 49. P. 1652–1660.
5. Gray A.L. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry // Analyst. 1985. V. 110. P. 551–556.
6. Guillong M., Horn I., Gunther D. A comparison of 266 nm, 213 nm and 193 nm produced from a single solid state Nd:YAG laser for laser ablation ICP MS // J. Analyt. Atom. Spectrom. 2003. V. 18. P. 1224–1230.
7. Gunther D., Koch J. Formation of aerosols generated by laser ablation and their impact on elemental fractionation in LA-ICP-MS. In Laser ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues (P. Sylvester, ed.) // Mineral. Assoc. Can. Short Course Series. 2008. V. 40. P. 19–34.
8. Hager J.W. Laser Sampling ICP-MS: Quantitation Without Matrix Matched Standards // PE SCIEEX. 9P. 1990.
9. Hanchar J.M., Hoskin P.W.O. Reviews in mineralogy and geochemistry. ZIRCON // Mineral. Soc. Amer. 2003. V. 53. P. 27–62.
10. Horn I., Gunther D., Guillong M. Evaluation and design of a solid state 193 nm OPO Nd:YAG laser ablation system // Spectrochim. Acta B. 2003. 58. P. 1837–1846.
11. Jackson S.E. The application of Nd:YAG lasers in LA-ICP-MS. In Laser ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Principles and applications (P. Sylvester, ed.) // Mineral. Assoc. Can. Short Course Series. 2001. V. 29. P. 29–45.
12. Jackson S.E., Pearson N.J., Griffin W.L., Belousova E.A. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology // Chem. Geol. 2004. V. 211. P. 47–69.
13. Jeffries T.E., Jackson S.E., Longerich H.P. Application of a frequency quintupled Nd:YAG source ($\lambda = 213$ nm) for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of minerals // J. Analyt. Atom. Spectrom. 1998. V. 13. P. 935–940.
14. Kosler J. Laser ablation sampling strategies for concentration and isotope ratio analyses by ICP-MS. In Laser ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues (P. Sylvester, ed.) // Mineral. Assoc. Can. Short Course Series. 2008. V. 40. P. 79–92.
15. Kosler J., Wiedenbeck M., Wirth R. et al. Chemical and phase composition of particles produced by laser ablation of silicate glass and zircon implications for elemental fractionation during ICP-MS analysis // J. Analyt. Atom. Spectrom. 2005. V. 20. P. 402–409.
16. Kuhn H.R., Gunther D. Elemental fractionation studies in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry on laser induced brass aerosols // Anal. Chem. 2003. V. 75. P. 747–753.
17. Kuhn H.R., Gunther D. The agglomeration state of nano-second laser generated aerosol particles entering the ICP // Anal. Bioanal. Chem. 2005. V. 383. P. 434–441.
18. Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues (P. Sylvester, ed.) // Mineral. Assoc. Can. Short Course Series. 2008. V. 40.
19. Liu C.Y., Mao X.L., Mao S.S. et al. Particle size dependent chemistry from laser ablation of brass // Anal. Chem. 2005. V. 77. P. 6687–6691.
20. Liu H.C., Borisov O.V., Mao X.L. et al. Pb/U fractionation during Nd:YAG 213 nm and 266 nm laser ablation sampling with inductively coupled plasma mass spectrometry // Appl. Spectrosc. 2000. V. 54. P. 1435–1442.
21. Mank A.J.G., Mason P.R.D. A critical assessment of laser ablation ICP-MS as an analytical tool for depth analysis in silica based glass samples // J. Analyt. Atom. Spectrom. 1999. V. 14. P. 1143–1153.
22. O'Connor C., Sharp B., Evans P. On-line additions of aqueous standards for calibration of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: theory and comparison of wet and dry plasma conditions // J. Analyt. Atom. Spectrom. 2006. V. 21. P. 556–565.
23. Ohata M., Furuta N. Laser defocusing Effects on laser ablation inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry: different ablation interactions between the laser and low-alloy steel, Fe pellets, and a pond sediment pellet // Analytical Sciences. 2004. V. 20. P. 701–706.
24. Outridge P.M., Doherty W., Gregoire D.C. The formation of trace element enriched particulates during laser ablation of refractory materials // Spectrochim. Acta. 1996. B. V. 51. P. 1451–1462.
25. Outridge P.M., Doherty W., Gregoire D.C. Ablative and transport fractionation of trace elements during laser sampling of glass and copper // Spectrochim. Acta. 1997. Part B. V. 52. P. 2093–2102.
26. Poitrasson F., Freydier R., Mao X. et al. Femtosecond laser ablation ICP-MS analysis of trace elements in solids // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. V. 69. A54.
27. Poitrasson F., Mao X.L., Mao S.S. et al. Comparison of ultraviolet femtosecond and nanosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry analysis in glass, monazite, and zircon // Anal. Chem. 2003. V. 75. P. 6184–6190.
28. Russo R.E., Mao X.L., Borisov O.V., Liu H.C. Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICP-MS // J. Analyt. Atom. Spectrom. 2000. V. 15. P. 1115–1120.
29. Saetveit N.J., Bajic S.J., Baldwin D.P., Houk R.S. Influence of particle size on fractionation with nanosecond and femtosecond laser ablation in brass by on-line differential mobility analysis and inductively coupled plasma mass spectrometry // J. Analyt. Atom. Spectrom. 2008. V. 23. P. 54–61.
30. Seydoux-Guillaume A.-M., Freydier R., Poitrasson F. et al. Dominance of mechanical over thermally induced damage during femtosecond laser ablation of monazite // Eur. J. Mineral. 2010. V. 22. P. 235–244.
31. Sylvester P.J. A practical guide to platinum-group element analysis of sulphides by laser-ablation ICP-MS.

- In Laser ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Principles and applications (P. Sylvester, ed.) // Mineal. Assoc. Can. Short Course Series. 2001. V. 29. P. 203–212.
32. *Sylvester P.J.* Matrix Effects in laser ablation-ICP-MS. In Laser ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues (P. Sylvester, ed.) // Mineal. Assoc. Can. Short Course Series. 2008. V. 40. P. 67–78.
33. *Walting J.R., Herbert H.K., Abell I.D.* The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) to The analysis of selected sulphide minerals // Chem. Geol. 1995. V. 124. P. 67–81.

Рецензент Г.Н. Аношин

On the laser evaporation processes and the usage of calibration solutions for analysis of some minerals by laser ablation mass-spectrometry

S. L. Votyakov, N. N. Adamovich

Institute of Geology and Geochemistry, Urals Branch of RAS

Systematized experimental data about laser radiation parameters impact (wavelength 266 nm, YAG:Nd laser, ELAN 9000 mass-spectrometer with LSX-500 ablation device) on sample evaporation and crater formation in silicates (quartz, zircon, etc.), phosphates (monazite, apatite, etc.), sulfides (galena, pyrite, etc.) and quartz glasses had been obtained. Electronic database and evaporation craters atlas had been developed with the use of scanning electron microscopy (JEOL-JSM6390LV); crater stereo-images analysis had been carried out with their shape and size being investigated; masses of evaporated matter had been calculated. In general case the quantitative correlation between crater parameters and its repeatability depend on mineral's local crystallochemistry features (such as structure and chemical composition, degree of auto-radiation destruction, surface properties, etc.), i.e. laser evaporation of a specific mineral grain is rather an individual process that requires the detailed investigation in order to optimize the evaporation conditions of a sample and to improve the analytical characteristics while studying the chemical composition of a given mineral grain by LA-ICP-MS. Some experiments had been carried out on testing of solid silicate and carbonate matrices such as NIST-612 (National Institute of Standards and Technology), Basalt Glass TB 1G and MACS 3 (United States Geological Survey) serving as micro-homogeneous reference materials for LA-ICP-MS determination of local mineral microelement composition. A scheme was proposed and a device was tested for two argon flows combination on mass-spectrometer's torch – one flow from laser ablation cell of LSX-500 and the second flow from spraying of calibration solution (multi-element calibration solution by PerkinElmer Instruments). Significant elemental fractionation was found resulting in obtained data deviation from true values. Analytical data calculation approaches and methods had been improved on the basis of correction factors introducing; the errors did not exceed the method error limits. A series of control experiments had been performed.

Keywords: *laser ablation, inductively coupled plasma mass-spectrometry, silicates, phosphates, sulfides.*