

УДК 543.5

О ВЫБОРЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗОТОПОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МЕТОДЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Е.В.Смирнова, Н.Г.Балбекина, Г.П.Сандиминова, Н.Н.Пахомова, В.И.Ложкин
 Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН
 664033 Иркутск, Фаворского, 1а
 smirn@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 30 июня 2004 г.

Выбор аналитических изотопов редкоземельных элементов с минимальными спектральными помехами в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) произведен на основе двух характеристик: экспериментально найденных отношений чувствительностей измерения мешающего j -го элемента и аналита ($S_{k,j}/S_A$) и рассчитанных кажущихся концентраций $C_{k,j}$ определяемого элемента, которые как бы имеются в пробе при спектральных наложениях. В случае многокомпонентных систем отношения сумм $\sum C_{k,j}$ к содержанию аналита в образце C_A позволяют также оценить погрешности результатов при ИСП-МС анализе проб конкретного состава в условиях спектральных наложений.

Смирнова Елена Вениаминовна - кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института геохимии Сибирского отделения Российской академии наук.

Область научных интересов: исследование процессов в источниках возбуждения спектров, спектральные помехи, атомно-эмиссионный и масс-спектрометрический с индуктивно связанной плазмой анализы природных сред.

Автор более 170 печатных работ.

Балбекина Наталья Геннадиевна - младший научный сотрудник Института геохимии Сибирского отделения Российской академии наук.

Область научных интересов: спектральные помехи при атомно-эмиссионном и масс-спектрометрическом с индуктивно связанной плазмой анализах природных сред.

Автор 15 печатных работ.

Сандиминова Галина Павловна - научный сотрудник Института геохимии Сибирского отделения Российской академии наук.

Область научных интересов: способы разложения природных образцов, изотопная геохимия.

Автор 98 печатных работ.

Пахомова Наталья Николаевна - ведущий технолог Института геохимии Сибирского отделения Российской академии наук.

Область научных интересов: химическая пробоподготовка при атомно-абсорбционном и масс-спектрометрическом с индуктивно связанной плазмой анализах природных сред.

Автор 9 печатных работ.

Ложкин Валерий Иванович - главный специалист Института геохимии Сибирского отделения Российской академии наук.

Область научных интересов: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.

Автор 29 печатных работ.

В методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) создаются благоприятные условия для определения редкоземельных элементов (РЗЭ) в различных по составу образцах на уровне следовых содержаний без ис-

пользования процедур химического концентрирования [1-3]. В этом случае достигаются низкие пределы обнаружения РЗЭ и появляется возможность определения всех РЗЭ приблизительно с одинаковыми погрешностями результатов [4-6].

что является серьезным преимуществом перед такими известными методами, как рентгенофлуоресцентный и нейтронно-активационный анализы. Поэтому в настоящее время РЗЭ определяют в основном именно методом ИСП-МС: при геохимических и экологических исследованиях, при аттестации стандартных образцов, в программе международного профессионального тестирования (GeoPT) и других проектах [1, 3, 5-14]. Однако правильность результатов определения содержания РЗЭ может существенно зависеть от спектральных помех, связанных с прямым наложением или частичным перекрытием контуров линий изотопов измеряемых элементов и мешающих ионов. При определении РЗЭ возможны спектральные наложения сигналов как изобарных, так и полиатомных ионов: оксидов и гидроксидов лантанодов, а также оксидов, гидроксидов, хлоридов и, в ряде случаев, фторидов бария [1, 11, 15-20], присутствие которого в анализируемых растворах связано с химической пробоподготовкой [1, 21-23]. Поэтому при методических разработках по определению РЗЭ особое внимание уделяется выбору для многоизотопных РЗЭ (Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er и Yb) аналитических изотопов с минимальными спектральными помехами.

Следует отметить, что появление приборов ИСП-МС высокого разрешения, а также использование столкновительных и реакционных ячеек в приборах низкого разрешения, не решает полностью проблему спектральных помех при определении РЗЭ. Так, например, при использовании прибора ELEMENT (Finnigan MAT), имеющем возможности высокого разрешения, для обеспечения низких пределов обнаружения РЗЭ применяют [9, 19, 23], в основном, режим низкого разрешения ($m/\Delta m = 300$), при котором спектральные помехи имеют одинаковый уровень с квадрупольными приборами ИСП-МС. Уменьшение степени спектральных наложений с помощью динамических реакционных ячеек (DRC) имеет избирательный характер: требуется подбор индивидуальных операционных условий анализа, газа-реагента и других характеристик. С помощью DRC обычно определяют более легкие элементы, такие как Ca, Cr, Mn, Fe, As [24, 25], подверженные помехам, в основном, со стороны аргон-, хлор- или углеродсодержащих полиатомных ионов.

В связи с этим возникает необходимость коррекции измеренных интенсивностей ионов изотопов РЗЭ, подверженных спектральным наложениям [3, 11, 17, 20, 26-29], (обзор способов имеется в работе [17]). Однако процедура коррекции

может привести к увеличению погрешности результатов [1, 15] и, к тому же, требует дополнительных измерений растворов мешающих элементов [3, 11, 18, 26-28] (в связи с возможностью дрейфа отношений ионных сигналов MeX^+ / Me^+). Во многих работах по определению РЗЭ не рассматриваются спектральные помехи ионов BaCl и BaF, в то время как они могут быть существенны при определении Yb и Lu [18]. Коррекция интенсивности в этих случаях затруднительна из-за различий концентраций Cl и F в растворах, связанных с процедурами химической пробоподготовки, составом анализируемого образца и качеством используемого газа.

Таким образом, проблема выбора аналитических изотопов с минимальными спектральными помехами продолжает оставаться одной из основных в обеспечении правильности результатов ИСП-МС анализа. Обычно выбор производят на основе имеющейся в литературе табличной информации, где для индивидуальных изотопов приводятся молекулярные и/или изобарные ионы с тем же значением отношения массы иона к его заряду (m/z). Наиболее полные такие данные для всех изотопов элементов, в том числе РЗЭ, собраны в работе [16], а также в обзоре [17]. В последнем случае, кроме того, обсуждаются источники возникновения спектральных помех и способы их ослабления. При анализе этой информации для выбора аналитических изотопов, очевидно, в практических целях желательно использовать количественные оценки степени спектральных наложений.

Целенаправленные исследования спектральных помех для РЗЭ проведены в работе [18], где даны относительные интенсивности оксидных, гидроксидных и хлоридных ионов мешающих элементов при различных значениях m/z в спектре определяемого элемента (на примере стандартного образца GSP-1 при анализе на квадрупольном ИСП-МС приборе Perkin-Elmer/Sciex Elan 500). Автором рассчитаны соответствующие концентрационные эквиваленты этих интенсивностей, отображающие кажущиеся (apparent) концентрации определяемого элемента при 1000 нг/мл мешающих элементов в одноэлементных растворах. Подобные же кажущиеся концентрации РЗЭ оценены в работе [19] для прибора с магнитным сектором ELEMENT при низком разрешении $m/\Delta m = 300$, найденные в результате наложений ионов оксидов при съемке индивидуальных растворов лантаноидов (100 нг/мл) и бария (1000 нг/мл). В этих работах рассматриваются ограниченное количество изотопов РЗЭ (18-14).

Кроме того, исходя из подобных исследований, не ясна суммарная величина спектральных помех при анализе сложных природных объектов, когда несколько различных компонентов плазмы имеет совпадающую с изотопом определяемого элемента величину m/z .

В настоящей работе для выбора аналитических изотопов при ИСП-МС использован способ, разработанный для многокомпонентных систем применительно к атомно-эмиссионному анализу с индуктивно-связанной плазмой в работах [30-32] и испытанный нами в [33-35] при исследовании искровых спектров РЗЭ в дуговом двухструйном плазматроне.

Теоретическая часть

Количественная оценка спектральных помех производится на основе отношений чувствительностей мешающих и аналитических линий (изотопов) и кажущихся концентраций C_K . Для ИСП-МС величина C_{Kj} - это содержание определяемого элемента (аналита), которое как бы имеется в пробе в присутствии j -ого мешающего элемента с одним или несколькими мешающими полиатомными ионами той же массы m/z , что и изотоп аналита (спектральное наложение):

$$C_{Kj} = I_{ij} / S_A, \quad (1)$$

где $S_A = I_A / C_A$ - чувствительность измерения иона аналита, (имп/с)/(мкг/л); C_A - его концентрация в растворе; I_A и I_{ij} - измеренные интенсивности ионов изотопов аналита и полиатомного иона, соответственно. По аналогии с [32, 33] можно ввести понятие парциальной или кажущейся чувствительности S_{Kj} мешающего элемента j (при m/z аналита):

$$S_{Kj} = I_{ij} / C_j, \quad (2)$$

где C_j - его концентрация в исследуемом растворе. Удобными величинами для оценок спектральных наложений являются безразмерные отношения S_{Kj} / S_A , не зависящие от абсолютной чувствительности прибора S [(имп/с)/(мкг/л)], но в то же время связанные с инструментальными параметрами ИСП-МС, а также с условиями диссоциации молекул и атомизации элементов, ионизации и возбуждения атомов в плазме [1, 15, 17]. Поэтому они могут служить характеристиками величины спектральных помех, имеющими значение, в частности, при выборе аналитических изотопов. Следует уточнить, что мешающий элемент Me при данном значении m/z аналита может иметь несколько мешающих определению полиатомных ионов MeX^+ : например, ионов ок-

сидов MeO^+ , гидроксидов $MeOH^+$ и т.д. В этих случаях величины S_{Kj} и C_{Kj} относятся не к ним в отдельности, а в целом к Me . С помощью отношений S_{Kj} / S_A можно оценить кажущиеся концентрации C_{Kj} для любого состава анализируемых проб с известными содержаниями C_j мешающих элементов:

$$C_{Kj} = (S_{Kj} / S_A) \cdot C_j. \quad (3)$$

Если изотоп аналита испытывает спектральные помехи от полиатомных ионов нескольких элементов, то в целом кажущаяся концентрация будет равна:

$$C_K = \sum C_{Kj}. \quad (4)$$

Как показывают эксперименты, значения отношений концентраций соответствующих ионов MeO^+ / Me^+ , являющиеся одним из основных характеристик технических возможностей приборов, зависят от операционных параметров: подводимой в плазму мощности, скорости потока распыляющего газа, расстояния от отверстия пробоотборного конуса до катушки индуктора и др. Соответствующие ссылки можно найти в работах [1, 15, 17, 18, 20]. Мы проводили исследования при стандартных операционных условиях (прибор PQ2⁺) выполнения рутинного анализа геологических образцов [1].

Экспериментальная часть

В работе использовали квадрупольный масс-спектрометр PlasmaQuad PQ2⁺ (Thermo Elemental) при стандартных операционных условиях (см. табл. 1). По сравнению с рекомендованными значениями введено только одно изменение: увеличено до 8-9 мм расстояние от отверстия конуса пробоотборника до катушки индуктора, что существенно влияет на степень образования ионов MeX^+ . Для оценки относительных концентраций ионов оксидов и гидроксидов (лантаноидов и бария), а также кажущихся чувствительностей S_{Kj} мешающего элемента, готовили моноэлементные растворы, содержащие 100 или 200 нг/мл отдельных РЗЭ и 1000 нг/мл бария, путем последовательного разведения 10000 мкг/мл индивидуальных сертифицированных растворов (ICP Standard, Thermo Jarrel Ash Corporation).

Определение чувствительностей S_A аналита производили с помощью многоэлементного раствора CLMS-1 фирмы SPEX, США, содержащего 10 мкг/мл всех РЗЭ (разбавляли до 10 нг/мл). При всех разбавлениях использовали воду, очищенную с помощью аппарата Millipore-ELIX-3 (Millipore SA, Франция). Кислотность пригото-

ленных растворов составляла 2 % перегнанной азотной кислоты. Для оценки помех от ионов BaCl и BaF в растворы бария вместо HNO₃ добавляли 1 % HCl или 0,05 % HF (такие концентрации использованы, например, в работе [36] для стабилизации растворов). Все использованные кислоты имели квалификацию «ос. ч.»: HNO₃ – дважды перегнанная, HF – перегнанная. Одновременно с исследуемыми растворами измеряли масс-спектры контрольных растворов (холостая проба), содержащих только соответствующие кислоты. Сигнал контрольного раствора вычитали при определении интенсивностей. Расчеты величин, характеризующих спектральные помехи, проводили с привлечением имеющихся возможностей редактора Excel фирмы Microsoft.

Таблица 1

ИСП-МС операционные условия анализа

Прибор	PlasmaQuad PQ2 ⁺
Индуктивно-связанная плазма:	
Выходная мощность	1350 Вт
Отраженная мощность	<5 Вт
Расходы газовых потоков (аргон):	
в распылителе	0,895 л/мин
плазмообразующего	13 л/мин
вспомогательного	0,9 л/мин
Скорость подачи раствора (с подкачкой)	1 мл/мин
Распылитель	de Galan, V-образный
Время подвода образца (мертвое время + время стабилизации)	60 с (35 с + 25 с)
Время регистрации спектра	90 с
Время промывки системы	140 с
Диапазон сканирования	135-176 а.е.м.

Результаты и их обсуждение

Как известно, одной из основных характеристик спектральных помех прибора являются значения отношений ионных сигналов оксидов MeO⁺ и гидроксидов MeOH⁺ к иону металла Me⁺ (MeO⁺ / Me⁺, MeOH⁺ / Me⁺), зависящие также от используемых операционных параметров. Результаты оценок этих отношений при наших экспериментальных условиях приведены на рис. 1 в сравнении с данными авторов [18, 28]. В работе [18] использован ИСП-МС прибор Elan 500, а в [28] – Elan 6000 (Perkin Elmer). Как видно из рис. 1, найденные отношения составляют от 1 до 0,1 % для MeO⁺ / Me⁺ и от 0,15 до 0,015 % для MeOH⁺ / Me⁺, что близко к оценкам [18, 28] (для La, Ce, Pr и Nd наши

данные по соотношению MeO⁺ / Me⁺ получились более низкими). Для сигналов ионов хлоридов и фторидов бария получены следующие значения: BaCl⁺ / Ba⁺ – 0,00005 при 1 % HCl и BaF⁺ / Ba⁺ – 0,000015 при 0,05 % HF. Эти значения, очевидно, могут изменяться при вариации условий проведения анализа. Например, при работе с более “грязным” баллоном газа аргона нами получены уже несколько другие отношения ионных сигналов: BaCl⁺ / Ba⁺ = 0,0001 и BaF⁺ / Ba⁺ = 0,000025. Можно сравнить эти соотношения с данными работы [18], где BaCl⁺ / Ba⁺ = 0,0002 (при 0,5 мол/л HCl). Несмотря на то, что концентрации образующихся в плазме полиатомных ионов низкие, тем не менее, они могут вносить существенную проблему спектральных наложений, если создающий их элемент присутствует в очень больших количествах, а определяемый элемент находится на следовых уровнях. Это можно проследить с помощью кажущихся концентраций C_{к,л}, определенных по уравнению (3) на основе отношений чувствительностей S_{к,л} / S_А, найденных по измеренным интенсивностям ионов изотопов аналита I_А и налагающихся полиатомных ионов I_л.

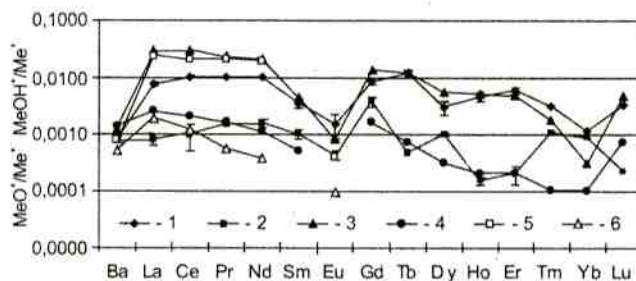


Рис. 1. Отношения интенсивностей сигналов ионов MeO⁺ / Me⁺ (1, 3 и 5) и MeOH⁺ / Me⁺ (2, 4 и 6) для Ba и PЗЭ, оцененные нами (1 и 2), измеренные в работах [18] (3 и 4) и [28] (5 и 6). Доверительные интервалы для некоторых PЗЭ представлены в (1 и 2) при n = 5-7 и P = 0,95.

В связи с задачей работы в табл. 2 приведены оценки спектральных помех только для многоизотопных PЗЭ (с относительной распространенностью в природе более 3%). Рассмотрены практически все возможные спектральные наложения изобарных и полиатомных ионов оксидов и гидроксидов лантаноидов и бария, хлоридов и фторидов бария. Не исследованы наложения ионов молекулярных соединений элементов, не связанных с PЗЭ, таких как благородные металлы, Te, Sb и другие. Их, в общем случае, можно не учитывать, вследствие очень низких содержаний в земной коре на уровне 10⁻⁷ - 10⁻⁹% [37]. Изотопы ¹⁴⁰Ce и ¹⁴⁵Nd, имеющие только подобные наложения, не включены в табл. 2.

Таблица 2

Оценки спектральных помех при ICP-MS определении редкоземельных элементов в геологических пробах

Элемент	m / z	Относительное распространение, %	Возможные спектральные наложения	Отношение чувствительностей S_{K_j} / S_A	Кажущиеся концентрации измеряемого изотопа аналита C_{K_j} , мкг/г (при факторе разбавления – 1000)		
					G-2	STM-1	GXR-3
1	2	3	4	5	6	7	8
Nd	142	27,11	^{142}Ce	0,52	84	136	9,4
	144	23,85	^{144}Sm	0,14	1,0	1,7	0,18
	146	17,22	$^{130}\text{Ba}^{16}\text{O}$	0,000005	0,011	0,0046	0,023
	148	5,73	^{148}Sm	2,08	15	26	2,7
	150	5,62	^{150}Sm	1,4	10	17	1,8
Sm	147	14,97	$^{130}\text{Ba}^{17}\text{O}$, $^{130}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}$	0,000015	0,028	0,0084	0,075
	148	11,24	^{148}Nd	0,47	26	37	3,9
			$^{132}\text{Ba}^{16}\text{O}$	0,000009	0,017	0,0052	0,046
	149	13,83	$^{132}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}$, $^{132}\text{Ba}^{17}\text{O}$	0,000019	0,036	0,010	0,096
	150	7,44	^{150}Nd	0,71	39	56	5,9
	152	26,72	^{152}Gd	0,007	0,031	0,069	0,017
$^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}$, $^{136}\text{Ba}^{16}\text{O}$, $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}$			0,00013 0,00023	0,020 0,44	0,033 0,13	0,00061 1,1	
154	22,71	^{154}Gd	11	83	145	0,20	
		$^{138}\text{La}^{16}\text{O}$	0,0027	0,24	0,40	0,00028	
		$^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}$	0,0015	0,25	0,41	0,00095	
		$^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}$, $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}$	0,013	26	7,8	6,4	
Eu	151	47,82	$^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}$, $^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}$	0,000075	0,14	0,042	0,37
	153	52,18	$^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}^1\text{H}$	0,0000060	0,0009	0,0015	0,00010
$^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}$, $^{136}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}$			0,00014	0,27	0,082	0,73	
Gd	155	14,73	$^{139}\text{La}^{16}\text{O}$	0,028	2,5	4,2	0,24
			$^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}^1\text{H}$	0,000029	0,0048	0,0077	0,00053
			$^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}$, $^{138}\text{Ba}^{17}\text{O}$	0,0024	4,6	1,3	12
	156	20,47	^{156}Dy	0,0020	0,0048	0,016	0,0046
			$^{139}\text{La}^{16}\text{O}^1\text{H}$, $^{139}\text{La}^{17}\text{O}$	0,0020	0,18	0,31	0,018
			$^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$	0,027	4,3	7,0	0,49
	157	15,68	$^{139}\text{La}^{18}\text{O}$	0,000096	0,0086	0,014	0,00085
			$^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^1\text{H}$	0,0019	0,31	0,51	0,035
$^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}$			0,041	0,74	0,78	0,091	
$^{138}\text{Ba}^{19}\text{F}$			0,000047	0,089	0,026	0,24	
158	24,87	^{158}Dy	0,0041	0,0098	0,033	0,0094	
		$^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$	0,0028	0,46	0,74	0,052	
		$^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}^1\text{H}$	0,00035	0,017	0,018	0,0022	
		$^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}$	0,0091	0,50	0,72	0,076	
160	21,90	^{160}Dy	0,11	0,27	0,91	0,26	
		$^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}$, $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}$	0,0092	0,51	0,73	0,082	
		$^{144}\text{Sm}^{16}\text{O}$	0,0027	0,020	0,035	0,0036	
Dy	161	18,88	$^{145}\text{Nd}^{16}\text{O}$, $^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}$	0,0042	0,23	0,33	0,034
			$^{144}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}$	0,000062	0,0004	0,0008	0,00008
162	25,53	$^{146}\text{Nd}^{16}\text{O}$, $^{145}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}$	0,0053	0,29	0,42	0,044	

1	2	3	4	5	6	7	8
	163	24,97	$^{145}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}$ $^{147}\text{Sm}^{16}\text{O}$	0,000087 0,0010	0,0048 0,0078	0,0069 0,013	0,00072 0,0018
	164	28,18	^{164}Er $^{148}\text{Nd}^{16}\text{O}$ $^{148}\text{Sm}^{16}\text{O}, ^{147}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}$	0,072 0,0014 0,00068	0,067 0,082 0,0049	0,30 0,11 0,0086	0,067 0,012 0,00089
Er	166	33,41	$^{150}\text{Nd}^{16}\text{O}, ^{148}\text{Nd}^{17}\text{O}^1\text{H}$ $^{150}\text{Sm}^{16}\text{O}, ^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}$	0,00090 0,00050	0,049 0,0036	0,071 0,0064	0,0075 0,00046
	167	22,94	$^{150}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}, ^{150}\text{Nd}^{17}\text{O}$ $^{150}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}, ^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}$ $^{151}\text{Eu}^{16}\text{O}$ $^{132}\text{Ba}^{35}\text{Cl}$	0,000088 0,000067 0,00078 0	0,0048 0,0005 0,0010 0	0,0069 0,00084 0,0028 0	0,00073 0,00009 0,00037 0
	168	27,07	^{168}Yb $^{152}\text{Sm}^{16}\text{O}$ $^{151}\text{Eu}^{16}\text{O}^1\text{H}$ $^{152}\text{Gd}^{16}\text{O}$	0,0079 0,0017 0,00012 0,000071	0,0063 0,012 0,0002 0,0003	0,035 0,022 0,00045 0,00067	0,0072 0,0022 0,00006 0,00016
	170	14,88	^{170}Yb $^{154}\text{Sm}^{16}\text{O}$ $^{154}\text{Gd}^{16}\text{O}$ $^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}^1\text{H}$ $^{135}\text{Ba}^{35}\text{Cl}$	0,20 0,0040 0,00061 0,00026 0,000012	0,16 0,029 0,0026 0,00037 0,022	0,89 0,051 0,0058 0,00096 0,0067	0,18 0,0053 0,0014 0,00012 0,060
Yb	171	14,31	$^{154}\text{Sm}^{17}\text{O}, ^{154}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}$ $^{153}\text{Eu}^{18}\text{O}, ^{153}\text{Eu}^{17}\text{O}^1\text{H}$ $^{155}\text{Gd}^{16}\text{O}, ^{154}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}$ $^{136}\text{Ba}^{35}\text{Cl}$	0,00035 0,000038 0,0037 0,000015	0,0025 0,00005 0,016 0,028	0,0044 0,00013 0,035 0,0084	0,00045 0,00002 0,0088 0,075
	172	21,82	$^{154}\text{Sm}^{18}\text{O}, ^{152}\text{Sm}^{18}\text{O}^2\text{H}$ $^{153}\text{Eu}^{18}\text{O}^1\text{H}$ $^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}, ^{155}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}$ $^{156}\text{Dy}^{16}\text{O}$ $^{137}\text{Ba}^{35}\text{Cl}$	0,00026 0,000016 0,0034 0,000009 0,000013	0,0018 0,00002 0,014 0,00002 0,024	0,0032 0,00006 0,032 0,00007 0,0070	0,00041 0,00001 0,0081 0,00002 0,063
	173	16,13	$^{157}\text{Gd}^{16}\text{O}, ^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}$ $^{156}\text{Dy}^{16}\text{O}^1\text{H}$ $^{138}\text{Ba}^{35}\text{Cl}$	0,0039 0,000009 0,000096	0,016 0,00002 0,18	0,037 0,00007 0,054	0,0097 0,00002 0,48
	174	31,84	^{174}Hf $^{157}\text{Gd}^{16}\text{O}, ^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}$ $^{158}\text{Dy}^{16}\text{O}$	0,0028 0,0030 0,000079	0,022 0,013 0,00019	0,078 0,029 0,00064	0,0067 0,0072 0,00018
	176	12,73	^{176}Lu ^{176}Hf $^{160}\text{Gd}^{16}\text{O}$ $^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}^1\text{H}$ $^{160}\text{Dy}^{16}\text{O}$	0,21 0,22 0,0051 0,0025 0,00046	0,0085 1,74 0,021 0,0012 0,0011	0,051 6,1 0,048 0,0039 0,0037	0,036 0,53 0,011 0,00061 0,00105

На основе приведенных в табл. 2 отношений S_{K_j} / S_A можно рассчитать по уравнению (3) кажущиеся концентрации C_{K_j} мешающего изотопа. Величины C_{K_j} в табл. 2 соответствуют концентрациям в твердой пробе при факторе раз-

бавления 1000. Они представлены для трех стандартных образцов: G-2 (гранит), STM-1 (сиенит) и GXR-3 (осадок горячего источника). Эти образцы выбраны как примеры пород с различными содержаниями Ba и PЗЭ [38], а также разными

распределениями легких и тяжелых РЗЭ (см. табл. 3 и рис. 2).

Таблица 3
Аттестованные содержания элементов в стандартных образцах [38], мкг/г

Элемент	G-2	STM-1	GXR-3
	Гранит	Сиенит	Осадок
Ba	1882	560	5000
La	89	150	8,8
Ce	160	259	18
Pr	18	19	2,2
Nd	55	79	(8,3)
Sm	7,2	12,6	1,3
Eu	1,4	3,6	0,48
Gd	4,3	9,5	(2,35)
Tb	0,48	1,55	(0,24)
Dy	2,4	8,1	2,3
Ho	0,4	1,9	0,4
Er	0,92	4,2	0,92
Tm	0,18	0,69	(0,19)
Yb	0,8	4,4	(0,91)
Lu	0,11	0,6	(0,17)
Hf	7,9	28	2,4

Курсивом обозначены данные, отсутствующие в [38] и рассчитанные нами согласно распределению РЗЭ по хондритам [39].

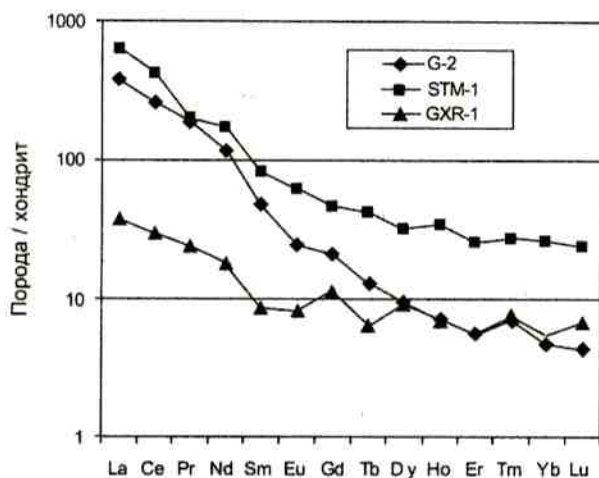


Рис. 2. Распределения РЗЭ в различных породах, нормализованные к их содержаниям в хондритах [39].

Отношения Ce / Yb составляют: 200 (G-2), 59 (STM-1) и менее 10 (GXR-3); последний образец характерен высоким содержанием бария – 5000 мкг/г. Для каждого мешающего компонента представлены свои концентрации $C_{K,J}$, по величине которых можно судить об его индивидуальной степени спектральных помех. Например, для $^{158}Gd^+$ основные спектральные помехи приблизи-

тельно равной величины создают ионы оксидов Ce и Nd для всех рассматриваемых образцов. А вот для $^{160}Gd^+$ степень влияния Dy и Nd зависит от соотношений концентраций РЗЭ. Так, например, для гранита G-2, где содержание Gd больше, чем Dy , более сильное спектральное влияние наблюдается со стороны ионов оксидов неодима, а для осадка GXR-3 (равные содержания Gd и Dy) - изотопа ^{160}Dy .

Данные табл. 2 позволяют ориентироваться при выборе аналитических изотопов, но для многокомпонентных систем удобнее применять табл. 4, где представлены суммарные концентрации C_K , а также их отношения к содержанию аналита C_A в образце: C_K / C_A . Подчеркнуты изотопы РЗЭ с минимальными спектральными помехами для всех трех исследуемых пород, а в остальных случаях необходимо выбирать изотоп для каждого образ-

ца отдельно. Так, например, для гадолиния из трех менее подверженных спектральным помехам изотопов (157, 158 и 160) для образца гранита G-2 предпочтительней измерять $^{160}Gd^+$, для сиенита STM-1 - $^{157}Gd^+$, а для осадка GXR-3, где много бария (5000г/т) и фтора (8.62 %), следует использовать $^{158}Gd^+$. Нами при ИСП-МС анализе стандартного образца GXR-3 по изотопу гадолиния ^{157}Gd получены существенно завышенные значения: 4,17 при аттестованном содержании 2,35. В то же время при измерении по ^{158}Gd и ^{160}Gd получено, соответственно, 2,36 и 2,17 г/т (анализ выполняли при автоклавном разложении образца по методике [6, 40] и окончательном коэффициенте разбавления раствора - 4000). Для Dy и Er ситуация одна из самых простых: согласно табл. 2 и 4, минимальные спектральные помехи имеют $^{163}Dy^+$ и $^{167}Er^+$. А вот для Yb в связи с наложением ионов $BaCl^+$ следует выбирать изотопы в зависимости от состава образцов: при анализе таких пород, как G-2, это изотопы 171, 172 и 174, для STM-1 - изотопы 171 и 172. Для пород с высоким содержанием бария и низким гафния (GXR-3), несомненно, предпочтительней использовать для измерений $^{174}Yb^+$.

По данным табл. 4 можно также оценить уровень погрешностей при спектральных наложениях и в связи с этим целесообразность коррекции сигнала при анализе конкретной матрицы. Поэтому в табл. 4, наряду с многоизотопными, приведены данные, оцененные для моноизотопных элементов. Условно можно принять, что при отношении $C_K / C_A < 0,05$ (погрешность 5 %), процедуру исправления интенсивности можно не проводить (к примеру, о нецелесообразности коррекции в этих случаях замечено в работе [28]).

Таблица 4

Суммарные кажущиеся концентрации C_K (мкг/г) при факторе разбавления – 1000 и их отношения (C_K / C_A) к содержанию аналита в образце

Аналит	m/z , (относительное распространение, %)	Основные мешающие элементы	G-2		STM-1		GXR-3	
			C_K	C_K / C_A	C_K	C_K / C_A	C_K	C_K / C_A
La	139 (99,91)	Ba	0,029	0,0003	0,0088	0,0001	0,079	0,0090
Ce	140 (88,48)		0	0	0	0	0	0
	142 (11,07)	Nd	104	0,65	149	0,57	15	0,83
Nd	142 (27,11)	Ce	84	1,52	136	1,72	9,4	1,13
	143 (12,17)		0	0	0	0	0	0
	144 (23,85)	Sm	1,0	0,018	1,7	0,021	0,18	0,022
	145 (8,3)		0	0	0	0	0	0
	146 (17,22)	Ba	0,011	0,0002	0,0046	0,0001	0,023	0,0027
	148 (5,73)	Sm	15	0,27	26	0,33	2,7	0,32
	150 (5,62)	Sm	10	0,18	17	0,21	1,8	0,22
	147 (14,97)	Ba	0,028	0,004	0,0084	0,0006	0,075	0,058
	148 (11,24)	Nd	26	3,6	37	2,9	3,9	3,0
Sm	149 (13,83)	Ba	0,036	0,005	0,010	0,0008	0,096	0,074
	150 (7,44)	Nd	39	5,4	56	4,4	5,9	4,5
	152 (26,72)	Ba	0,49	0,068	0,23	0,018	1,1	0,85
	154 (22,71)	Gd, Ba	109	15	153	12	6,6	5,1
	151 (47,82)	Ba	0,14	0,10	0,042	0,012	0,37	0,77
Eu	153 (52,18)	Ba	0,27	0,19	0,082	0,023	0,73	1,5
	155 (14,73)	Ba, La	7,1	1,65	5,5	0,58	12	5,1
Gd	156 (20,47)	Ce	4,5	1,0	7,3	0,77	0,51	0,22
	157 (15,68)	Pr, Ce, Ba	1,15	0,27	1,3	0,14	0,37	0,16
	158 (24,87)	Ce, Nd	0,96	0,22	1,5	0,16	0,14	0,059
	160 (21,90)	Dy, Nd	0,78	0,18	1,64	0,17	0,34	0,14
	159 (100)	Nd, Ce	0,035	0,073	0,052	0,033	0,0049	0,020
Dy	161 (18,88)	Nd	0,23	0,095	0,33	0,041	0,034	0,014
	162 (25,53)	Nd	0,29	0,12	0,42	0,051	0,044	0,019
	163 (24,97)	Nd, Sm	0,012	0,005	0,020	0,002	0,0025	0,001
	164 (28,18)	Er, Nd	0,15	0,062	0,41	0,050	0,019	0,008
Ho	165 (100)	Nd, Sm	0,0048	0,012	0,0051	0,002	0,0061	0,015
Er	166 (33,41)	Nd	0,053	0,057	0,077	0,018	0,0080	0,0080
	167 (22,94)	Nd, Eu	0,0083	0,0090	0,011	0,0026	0,0079	0,0085
	168 (27,07)	Yb, Sm	0,019	0,021	0,058	0,011	0,0096	0,010
	170 (14,88)	Yb, Sm	0,21	0,23	0,95	0,23	0,25	0,27
Tm	169 (100)	Ba, Gd, Eu	0,0020	0,011	0,0025	0,0036	0,0028	0,015
Yb	171 (14,31)	Gd, Ba	0,046	0,058	0,048	0,011	0,084	0,093
	172 (21,82)	Gd, Ba	0,040	0,050	0,042	0,0096	0,071	0,079
	173 (16,13)	Ba, Gd	0,20	0,25	0,091	0,021	0,49	0,54
Yb	174 (31,84)	Hf, Gd	0,035	0,044	0,11	0,024	0,014	0,015
	176 (12,73)	Hf, Lu, Gd	1,8	2,2	6,2	1,4	0,58	0,64
Lu	175 (97,41)	Ba, Tb	0,021	0,19	0,030	0,050	0,038	0,22

Как видно из табл. 4, при определении Tb коррекцию сигнала следует применять в случаях преобладания легких РЗЭ над тяжелыми, как в граните G-2, и не использовать эту процедуру при анализе пород с равномерным их соотношением (STM-1 и GXR-3). Из этой таблицы также следует, что при определении No и Tm в исследуемых образцах спектральные помехи можно вообще не учитывать. А вот для Lu при существенных содержаниях Ba (G-2 и GXR-3) погрешность может достигать 20 %, в связи с чем соответствующая коррекция сигнала необходима. Поэтому на практике целесообразно разделять анализируемые пробы по составу таких элементов, как Ba, РЗЭ и Hf.

Проведенные исследования показали, что для обоснованного выбора аналитических изотопов с минимальными спектральными помехами при ИСП-МС можно использовать величины кажущихся концентраций $C_{к,л}$ аналита и/или их суммы, рассчитанные с помощью отношений чувствительностей $S_{к,л} / S_A$ (табл. 2 и 4) для любого состава матриц. Даны погрешности, связанные со спектральными помехами, представляющие возможности вывода о целесообразности коррекции сигнала. Исследованы 37 изотопов РЗЭ и около 100 изобарных (лантаноиды и Hf) и полиатомных наложений ионов: ионов оксидов и гидрооксидов Ba и РЗЭ, а также ионов BaF и BaCl.

ЛИТЕРАТУРА

- Jarvis K.E. / K.E.Jarvis, A.L.Gray, R.S.Houk // Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry. UK: Viridian Publishing, 2003. 380 p.
- Marabini M. Inductively coupled plasma - mass spectrometry: Capabilities and application / M.Marabini, B.Pasariello, M.Barbaro // Microchem. J. 1994. V. 46, № 3. P.302 -312.
- Lichte F.E. Determination of the rare-earth elements in geological materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry / F.E.Lichte, A.L.Meier, J.G.Crock // Analytical Chemistry. 1987. V. 59. P. 1150-1157.
- Longerich H.P. Inductively coupled plasma-mass spectrometric analysis of geological samples: A critical evaluation based on case studies / H.P.Longerich, G.A.Jenner et al.// Chemical Geology. 1990. V.83. № 1/2. P.105-118.
- Kin F.G. Determination of rare earth elements in geological reference materials: a comparative study by INAA and ICP-MS / F.G.Kin, M.I.Prudencio et al. // Geostandards Newsletter. 1999. V.23. P. 47-58.
- Smirnova E.V. Determination of rare earth elements in black shales by inductively coupled plasma mass spectrometry/ E.V.Smirnova, I.N.Fedorova, G.P.Sandimirova et al.// Spectrochim. Acta. Part B. 2003. V.58, № 2, 3. P.329 - 340.
- Sun M., Rare earth element and high field strength element characteristics of whole rocks and mineral separates of ultramafic in Cenozoic volcanic vents of southeastern British Columbia, Canada / M.Sun, R.Kerrich // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1995. V.59, № 23. P.4863-4879.
- Tang Y.Q. Determination of trace elements in 11 Chinese geological reference materials by ICP-MS / Y.Q.Tang, K.E.Jarvis, L.G.Williams // Geostandards Newsl. 1992. V.16. P.61-70.
- Liang Q. / Q.Liang, Gregoire C. Determination of trace elements in twenty six Chinese geochemistry reference materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry, Geostandards Newsletter. 2000. V.24. P.51-63.
- Kane J.S. Impact of inductively coupled plasma mass spectrometry on certification programmes for geochemical reference materials / J.S.Kane, E.S.Beary et al. // Analyst. 1995. V. 20. P.1505-1512.
- Дубинин А.В. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой: определение редкоземельных элементов в стандартных образцах отложений океанического генезиса // Геохимия. 1993. № 11. С.1605 - 1619.
- Garbe-Schonberg C.D. Simultaneous determination of thirty-seven trace elements in twenty-eight international rock standards by ICP-MS // Geostandards Newsletter. 1993. V.17. P.81-97.
- Thompson M. GeoPT- A proficiency test for geoanalysis / M.Thompson, P.J.Potts et al. // Analyst. 1997. V.122. P.1249-1254.
- Thompson M. GeoPT5, an international proficiency tests for analytical geochemistry laboratories. Report on round 5 / M.Thompson, P.J.Potts et al. // Geostandards Newsletter: J. of Geostandards and Geoanalysis. 2000b. V.24. P.137.
- Музгин В.Н. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой - новый метод в аналитической химии / В.Н.Музгин, Н.Н.Емельянова, А.А.Пупышев // Аналитика и контроль. 1998. № 3-4. С.3 - 25.
- May T.W. A table of poliatomic interferences in ICP-MS / T.W.May, R.H.Wiedmeyer // Atom. Spectrosc. 1998. V.19, № 5. P.150 -155.
- Пупышев А.А. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / А.А.Пупышев, Е.Н.Эпова // Аналитика и контроль. 2001. Т.5, №4. С. 335 - 369.
- Dulski P. Interferences of oxide, hydroxide and chloride analyte species in the determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry // Frezenius J. Anal. Chem. 1994. V.350. P.194-203.
- Robinson P. Determination of Scandium, Yttrium and Rare Earth Elements in Rocks by High Resolution Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry / P.Robinson, A.T.Townsend et al. // Geostandards Newsletter. 1999. V.23. P.31- 46.
- Jenner G.A. ICP-MS - A powerful tool for high-element analysis in Earth sciences: Evidence from analysis of selected U. S. G. S. Reference samples / G.A.Jenner, H.P.Longerich et al. // Chemical Geology. 1990. V.83,

№ 1/2. P. 133-148.

21. Томпсон М., Уолш Д.Н. Руководство по спектротметрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. М.: Недра, 1988. 288 с.
22. Chao T.T. Decomposition techniques / T.T.Chao, R.F.Sanzolone // J. of Geochemical. Exploration. 1992. V.44. P. 65-106.
23. Yu Z. An evaluation of methods for the chemical decomposition of geological materials for trace element determination using ICP-MS / Z.Yu, P.Robinson, P.McGoldirk // Geostandards Newsletter. 2001. V.25, № 2-3. P.199 - 217.
24. Neubauer K. The benefits of a dynamic reaction cell to remove carbon – and chloride- based spectral interferences by ICP-MS / K.Neubauer, U.Vollkopf // Atom. Spectrosc. 1999. V.20, № 2. P.64 - 68.
25. Ben-Younes M. Effectiveness of ammonia in reduction carbon-based poliatomic ion interferences in electrother-mal vaporization collision cell inductively coupled plasma mass spectrometry / M.Ben-Younes, D.C.Gregoire, C.L.Chakrabarti // Spectrochim. Acta. Part B. 2003. V.58, № 2, 3. P.361- 372.
26. Eggins S.M. A simple methods for the precise determination of \geq trace elements in geological samples by ICP-MS using enriched isotope internal stabilization / S.M.Eggins, J.D.Woodhead, L.P.J.Kinsley et al. // Chemical Geology. 1997. V.134. P. 311- 326.
27. Dulski P. Reference material for geochemical studies: new analytical data by ICP-MS and critical discussion of reference values // Geostandards Newsletter. 2001. V.25, № 1. P.87-125.
28. Aries S. A routine method for oxide and hydroxide interference correction in ICP-MS chemical analysis of environmental and geological samples / S.Aries, M.Valladon et al. // Geostandards Newsletter. 2000. V.24. P.19-31.
29. Елохин В.А. Программное обеспечение PQ SIMPLES для обработки результатов измерений при определении редкоземельных элементов методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме / В.А.Елохин, С.И.Протопопов и др. // Журн. аналит. химии. 1997. Т.52, № 11. С.1137-1140.
30. Boumans P.W.J.M. Detection limit including selectivity as a criterion for line selection in trace analysis using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) - tutorial treatment of fundamental problem of AES / P.W.J.M.Boumans, J.J.A.M.Vracking // Spectrochim. Acta. Part B. 1987. V.42, № 6. P.819- 840.
31. Boumans P.W.J.M. Mutual spectral interferences of rare earth elements in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. – 1. Rational the line selection and correction procedure / P.W.J.M.Boumans, J.A.Tielrooy, F.J.M.J.Maessen // Spectrochim. Acta. Part B. 1988. V.43, № 2. P.173 - 199.
32. Boumans P.W.J.M. Views and Criticisms: Line interference, line selection and True detection limit in inductively coupled plasma atomic emission spectro-metry // Spectrochim. Acta. Part B. 1990. V.45B, №10. P.1121-1138.
33. Смирнова Е.В. Оценка спектральных помех при атомно-эмиссионном определении редкоземельных элементов цериевой группы в геологических объектах с использованием дугового двухструйного плазмотрна / Е.В.Смирнова, И.Е.Васильева, А.М.Кузнецов // Журн. аналит. химии. 1997. Т.52, № 8. С.876 - 883.
34. Смирнова Е.В. Выбор аналитических линий при атомно-эмиссионном анализе в условиях спектральных помех / Е.В.Смирнова, С.И.Прокопчук, Н.Г.Балбекина // Журн. приклад. спектр. 1999. Т.66, № 6. С.748 -752.
35. Прокопчук С.И. Оценка спектральных помех при атомно-эмиссионном определении некоторых редкоземельных элементов и иттрия в природных объектах / С.И.Прокопчук, Е.В.Смирнова, Н.Г.Балбекина // Журн. аналит. химии. 2000. Т.55, № 4. С.352 -359.
36. Munker C. Nb/Ta fractionation in a Cambrian arc/back system, New Zealand: source constraints and application of refined ICPMS techniques // Chemical Geology. 1998. V.144. P.23 - 45.
37. Войткевич Г.В., Кокин А.В. и др. Справочник по геохимии. М.: "Недра", 1990. 480 с.
38. Govindaraju K. 1994 Complication working values and sample description for 383 Geostandards // Geostandards Newsletter. 1994. V.18, Special Issue, July 1994. P.1- 158.
39. Sun S.S., McDonough W.F. Magmatism in the Ocean Basins // Geol. Soc. Spec. 1989. V.42. P. 313-345.
40. Смирнова Е.В. Особенности поведения редкоземельных элементов при масс-спектрометрическом с индуктивно-связанной плазмой их определении в черных сланцах / Е.В.Смирнова, И.Н.Федорова, Г.П.Сандиминова // Журн. аналит. химии. 2003. Т.58, № 6. С.595 – 603.

* * * * *

ABOUT SELECTION OF ANALYTICAL ISOTOPES IN INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY

E.V.Smirnova, N.G.Balbekina, G.P.Sandimirova, V.I.Lojkin

In this work we used two characteristics for a rational analytical isotopes selection of rare-earth elements (REE) with minimizing spectral interferences in ICP-MS. The included the measured ratio between the partial sensitivity of an interfering isotopes to the peak sensitivity of the analytical isotope and the apparent REE concentration resulting from polyatomic interferences from individual Ba and REE solution. The investigations are carried out using the quadrupole ICP-MS (PQ-2) for all REE isotopic and about 100 possible interfering species. These data are listed in the table.