

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ И ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ПОСЛЕ СПЛАВЛЕНИЯ С $\text{LiVO}_2$

*И.В. Николаева, С.В. Палесский, О.С. Чирко, С.М. Черноножкин*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева  
630090, г. Новосибирск, просп. акад. Коптюга, 3  
[inikol@igm.nsc.ru](mailto:inikol@igm.nsc.ru)*

Поступила в редакцию 2 марта 2012 г.

Оценена возможность одновременного определения широкого набора элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) в силикатных породах после сплавления с метабора́том лития. Работа выполнена на стандартных образцах состава естественных горных пород. Определение всех элементов осуществляется в рамках одного измерения в режимах низкого, среднего и высокого разрешения масс-спектрометра с магнитным сектором ELEMENT с использованием внешней градуировки по стандартному образцу BHVO-1 и применением внутреннего стандарта. Правильность разработанной методики подтверждена сравнением результатов, полученных для 9 стандартных образцов, с принятыми значениями. Погрешность определения всех элементов в установленном диапазоне концентраций существенно не различается и составляет менее 10 %.

**Ключевые слова:** масс-спектрометрия высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой, многоэлементный анализ, стандартные геологические образцы, основные и примесные элементы.

**Николаева Ирина Викторовна** – старший научный сотрудник лаборатории изотопно-аналитических методов ИГМ им. В.С. Соболева, кандидат химических наук.

**Область научных интересов:** аналитическая химия, масс-спектрометрический анализ с индуктивно-связанной плазмой, определение низких концентраций элементов.

**Автор более 30 публикаций.**

**Палесский Станислав Владиславович** – старший научный сотрудник лаборатории изотопно-аналитических методов ИГМ им. В.С. Соболева, кандидат химических наук.

**Область научных интересов:** аналитическая геохимия, масс-спектрометрический анализ с индуктивно-связанной плазмой, определение низких концентраций элементов.

**Автор более 40 публикаций.**

**Чирко Оксана Сергеевна** – инженер лаборатории изотопно-аналитических методов ИГМ им. В.С. Соболева, аспирант.

**Область научных интересов:** аналитическая геохимия, экологический мониторинг, масс-спектрометрический анализ с индуктивно-связанной плазмой, определение низких концентраций элементов.

**Автор 3 публикаций.**

**Черноножкин Степан Михайлович** – инженер лаборатории изотопно-аналитических методов ИГМ им. В.С. Соболева, аспирант.

**Область научных интересов:** масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и лазерным пробоотбором.

**Автор 2 публикаций.**

В настоящее время достоверное определение элементного состава геологических объектов является решающим условием развития комплекса наук о Земле, поэтому важной задачей становится привлечение эффективных аналитических методов для оценки концентраций максимально большого числа элементов с возможно более низкими преде-

лами обнаружения. Для этих целей наиболее перспективным является высокочувствительный метод многоэлементного анализа – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), который позволяет одновременно определять почти все химические элементы с пределами обнаружения до  $10^{-15}$  г/мл и линейным диапазоном concentra-

ций до 9 порядков в рамках одного измерения из раствора объемом около 1 мл [1].

В геохимических исследованиях ИСП-МС наиболее широко применяют для определения редкоземельных и так называемых высокозарядных элементов (Hf, Nb, Ta, Zr), а также Ba, Rb, Sr, Th, U, Y [2-8]. Именно для этих элементов преимущества ИСП-МС перед другими методами анализа неоспоримы за счет высокой чувствительности и возможности одновременного их определения, а также незначительного количества спектральных помех в области масс больше 80 а.е.м. Остальные элементы в геологических объектах обычно определяют с помощью комплекса методов – рентгенофлуоресцентного анализа, атомной абсорбции и/или атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Однако использование масс-спектрометров высокого разрешения, а также квадрупольных масс-спектрометров со столкновительно-реакционными ячейками и развитие различных подходов для учета и уменьшения спектральных наложений позволяют расширить применимость ИСП-МС для элементов с массами до 80 а.е.м., в первую очередь – Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu и Zn [9-13]. В единичных публикациях наряду с указанными элементами представлены также результаты ИСП-МС определения основных породообразующих элементов Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K и P [14-16] (данные элементы в геохимической литературе иногда называют главными, а все остальные – примесными [17]).

Набор определяемых элементов во всех цитируемых работах разный, в зависимости от задачи исследования, методики химической подготовки проб и характеристик используемого масс-спектрометра. В нашей работе [2] описана методика ИСП-МС определения 14 редкоземельных и 4 высокозарядных элементов с внешней градуировкой по стандартным геологическим образцам и использованием для разложения силикатных пород сплавления с метаборатом лития. Целью настоящей работы является максимально возможное расширение набора одновременно определяемых элементов, сверх указанных, без изменения условий химической подготовки и градуировки [2], с использованием преимуществ ИСП-МС высокого разрешения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Исследуемые материалы

Объектами анализа были выбраны международные геологические стандартные образцы состава естественных горных пород – андезит JA-3, базальт JB-3 (Geological Survey of Japan), граниты GA и GH (Centre de Recherches Petrographiques et Geochimiques, France), диабаз W-1 (United States Geological Survey), а также отечественные стандартные образцы – граниты СГ-1А и СГ-3, трапп

СТ-1А, габбро СГД-1А (Институт геохимии СО РАН им. А. П. Виноградова).

Указанные стандартные образцы охарактеризованы по разным элементам с различной степенью точности. В настоящей работе для проверки и подтверждения правильности методики анализа для международных стандартных образцов использованы компилированные данные, полученные разными методами до 1995 года [18], а также более поздние результаты ИСП-МС и термоионизационной масс-спектрометрии [16, 19]. Для отечественных стандартных образцов были использованы значения, приведенные в [20], и новые данные, полученные с помощью ИСП-МС [11].

### Химическая подготовка образцов

Методика химической подготовки силикатных пород на основе сплавления с особо чистым метаборатом лития и последующей стабилизацией полученного раствора подробно описана в [2]. ИСП-МС определение всех элементов проводили из одного раствора после разбавления с целью снижения общего солевого состава до 0.01 %.

### ИСП-МС измерения

Все измерения выполнены на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT (Finnigan MAT) в Институте геологии и минералогии СО РАН. Для перевода анализируемого раствора в аэрозоль использовали концентрический распылитель Майнхарда. Перед началом измерений проводили настройку прибора и оптимизацию инструментальных параметров с целью получения максимального значения аналитического сигнала и его стабильности при минимальном вкладе в сигнал оксидных и двухзарядных ионов и низком фоновом уровне. Для этих целей использовали стандартные растворы индия и бария (1-10 нг/мл). Оптимизированные параметры и условия ИСП-МС съемки указаны в табл. 1.

Выбор способа градуировки обусловлен необходимостью определить одновременно максимально возможное количество элементов в одном растворе и учесть матричные помехи, что особенно важно при анализе растворов, полученных после сплавления, из-за высокого уровня содержания солей. В связи с этим применяли внешнюю градуировку по раствору стандартного геологического образца BHVO-1, приготовленного в соответствии с разработанной методикой химической подготовки проб. Полученный раствор характеризуется кислотно-солевым составом, близким к анализируемым растворам, и содержит все определяемые элементы. Значения концентраций для большинства элементов в BHVO-1, используемые для градуировки, были взяты из [18], для Rb, Sr, Ba – уточненные величины, полученные термоионизационной масс-спектрометрией [19], для Th – из [13]. Выполнение градуировки при ИСП-МС анализе по единственному стандартному образцу,

Таблица 1

Условия измерений методом ИСП-МС

Операционные параметры	Значения параметров
Мощность высокочастотного генератора, Вт	1250
Отраженная мощность, Вт	≤10
Пробоподающий поток аргона, л/мин	0.9-1.2
Охлаждающий поток аргона, л/мин	14
Дополнительный поток аргона, л/мин	0.9
Разрешение (M/ΔM)	300 (низкое), 4 000 (среднее), 8 000 (высокое)
Массовый диапазон сканирования, а.е.м. (режим измерения)	9-238 (прыжки по пикам – «peak jumping»)
Тип сканирования	электрическое (E-scan)
Количество измерений каждой массы	45 (в каждом разрешении)
Тип детектирования	аналоговое + цифровое
Чувствительность по индию (1 нг/мл), импульс/с	5·10 <sup>4</sup> – низкое разрешение: 3·10 <sup>3</sup> – среднее разрешение 2·10 <sup>2</sup> – высокое разрешение
<sup>138</sup> Ba <sup>++</sup> / <sup>138</sup> Ba <sup>+</sup> <sup>138</sup> Ba <sup>16</sup> O <sup>+</sup> / <sup>138</sup> Ba <sup>+</sup>	<0.02 <0.001
Длительность съёмки одного образца, мин	4-5
Измеряемые изотопы	<sup>9</sup> Be, <sup>23</sup> Na, <sup>25</sup> Mg, <sup>27</sup> Al, <sup>28, 30</sup> Si, <sup>31</sup> P, <sup>39</sup> K, <sup>43, 44</sup> Ca, <sup>45</sup> Sc, <sup>47, 49</sup> Ti, <sup>51</sup> V, <sup>52, 53</sup> Cr, <sup>55</sup> Mn, <sup>56, 57</sup> Fe, <sup>59</sup> Co, <sup>60, 62</sup> Ni, <sup>63, 65</sup> Cu, <sup>66, 67</sup> Zn, <sup>71</sup> Ga, <sup>72, 73</sup> Ge, <sup>75</sup> As, <sup>85</sup> Rb, <sup>88</sup> Sr, <sup>89</sup> Y, <sup>95, 97</sup> Mo, <sup>107, 109</sup> Ag, <sup>111</sup> Cd, <sup>118, 119</sup> Sn, <sup>121, 123</sup> Sb, <sup>133</sup> Cs, <sup>137</sup> Ba, <sup>182, 183</sup> W, <sup>197</sup> Au, <sup>203, 205</sup> Tl, <sup>206, 207, 208</sup> Pb, <sup>232</sup> Th, <sup>238</sup> U

наиболее полно аттестованному, достаточно часто применяется на практике [9, 10, 13].

Контроль дрейфа сигнала осуществляли по внутреннему стандарту, в качестве которого был выбран индий [2].

#### Определяемые элементы и изотопы

Набор элементов определялся возможностями метода и наличием данных о содержании этих элементов в анализируемых стандартных образцах. В связи с этим из рассмотрения были исключены H, C, N, O, S, галогены и благородные газы (ограничения метода), а также элементы платиновой группы, Bi, Hg, Re, Se и Te, т.к. для большинства используемых стандартных образцов нет данных по содержанию этих элементов, и, соответственно, нет возможности проверить правильность их определения. Кроме того, не определяли индий, который вводили во все анализируемые растворы в качестве внутреннего стандарта, а также В и Li, входящие в состав метабората лития. Таким образом, количество исследуемых элементов составило 37 (Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Sc, Si, Sn, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, W, Zn, Y), дополнительно к 18 элементам, определенным ранее [2].

Для элементного анализа выбраны наиболее распространенные изотопы, в основном свободные от изобарных наложений. При наличии у определяемого элемента нескольких изотопов

определение вели по двум изотопам (табл. 1) для дополнительного контроля возможных спектральных наложений.

Изотопы двадцати элементов (Al, As, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, K, Mn, Mo, Na, Ni, P, Sc, Si, Ti, V, Zn) имеют наиболее существенные спектральные наложения (табл. 2). Необходимое для разделения массовых пиков разрешение масс-спектрометра рассчитано как отношение массы измеряемого изотопа к разности масс данного изотопа и наложения.

В некоторых случаях даже среднего разрешения масс-спектрометра (4 000) недостаточно для полного разделения пиков при определении, например, <sup>39</sup>K, <sup>72, 73</sup>Ge, <sup>75</sup>As и <sup>95, 97</sup>Mo. Однако переход от низкого к среднему и далее – к высокому разрешению приводит к снижению чувствительности измерений (примерно в 200 раз) и, соответственно, к увеличению пределов обнаружения элементов. В связи с этим высокое разрешение применяли только для определения калия, т.к. пределы обнаружения Ge, As и Mo оказались недостаточны для определения этих элементов в представленных породах, как указано ниже в табл. 3.

При определении моноизотопного скандия в режиме среднего разрешения необходимо учитывать наложение от двухзарядного иона циркония, которое не разделяется ни в среднем, ни в высоком разрешении масс-спектрометра. Учитывая тот факт, что образование Zr<sup>++</sup> не превышает 0.1 % [16], наложения на <sup>45</sup>Sc можно считать не значительными, если отношение интенсивностей <sup>90</sup>Zr/ <sup>45</sup>Sc < 50.

Таблица 2

Изотопы определяемых элементов с наиболее существенными спектральными наложениями

Изотоп	Естественная распространенность [1], %	Основные спектральные наложения	Необходимое разрешение (расчет)
<sup>23</sup> Na	100	<sup>7</sup> Li <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	1080
<sup>27</sup> Al	100	<sup>11</sup> B <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	1190
<sup>28</sup> Si	92.23	<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>14</sup> N <sup>14</sup> N <sup>+</sup>	960
<sup>30</sup> Si	3.10	<sup>14</sup> N <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	1240
<sup>31</sup> P	100	<sup>15</sup> N <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	1460
<sup>39</sup> K	93.26	<sup>38</sup> Ar <sup>1</sup> H <sup>+</sup>	5690
<sup>43</sup> Ca	0.14	<sup>27</sup> Al <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	2430
<sup>44</sup> Ca	2.09	<sup>28</sup> Si <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	2690
<sup>45</sup> Sc	100	<sup>29</sup> Si <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>7</sup> Li <sup>38</sup> Ar <sup>+</sup>	2900
<sup>47</sup> Ti	7.30	<sup>7</sup> Li <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>	2580
<sup>51</sup> V	99.75	<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>11</sup> B <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>	2380
<sup>52</sup> Cr	83.79	<sup>12</sup> C <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup> ; <sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	2630
<sup>53</sup> Cr	9.50	<sup>16</sup> O <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup>	2670
<sup>55</sup> Mn	100	<sup>39</sup> K <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	2500
<sup>56</sup> Fe	91.72	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	2190
<sup>59</sup> Co	100	<sup>23</sup> Na <sup>36</sup> Ar <sup>+</sup>	2440
<sup>60</sup> Ni	26.10	<sup>44</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	1200
<sup>62</sup> Ni	3.59	<sup>26</sup> Mg <sup>36</sup> Ar; <sup>46</sup> Ti <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	1040
<sup>63</sup> Cu	69.17	<sup>23</sup> Na <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup> ;	2790
<sup>65</sup> Cu	30.83	<sup>25</sup> Mg <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>	2560
<sup>66</sup> Zn	27.90	<sup>50</sup> Ti <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	4830
<sup>67</sup> Zn	4.10	<sup>27</sup> Al <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>	3990
<sup>71</sup> Ga	39.90	<sup>55</sup> Mn <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	2170
<sup>72</sup> Ge	27.40	<sup>56</sup> Fe <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	9260
<sup>73</sup> Ge	7.80	<sup>57</sup> Fe <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ; <sup>35</sup> Cl <sup>38</sup> Ar <sup>+</sup>	10600
<sup>75</sup> As	100	<sup>35</sup> Cl <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>	7800
<sup>95</sup> Mo	15.92	<sup>55</sup> Mn <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>	17600
<sup>97</sup> Mo	9.55	<sup>57</sup> Fe <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>	11800

Определение остальных элементов (Ag, Au, Ba, Be, Cd, Cs, Mg, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Th, Tl, U, W и Y) выполняли только в низкого разрешения (300). В области масс от Rb до U основными источниками спектральных помех являются оксидные и аргидные ионы не основных, а примесных элементов, а также аргидные ионы титана и малораспространенного изотопа <sup>48</sup>Ca. Как известно, эффективность образования аргидных ионов металлов намного меньше, чем оксидных ионов [1], а содержание указанных определяемых элементов и источников спектральных помех сравнимо, поэтому наложения в указанной области масс для изучаемых образцов можно считать не существенными.

Определению магния по изотопу <sup>25</sup>Mg может мешать образование двухзарядных ионов хрома, ванадия и малораспространенного иона титана, что также можно не учитывать, принимая во внимание соотношение концентраций указанных элементов в геологических образцах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Пределы обнаружения

Инструментальная чувствительность – это основной фактор в достижении низких пределов обнаружения (ПО), однако высокий фоновый уровень сигнала, вызванный эффектом «памяти» приборного тракта и распылителя, а также загрязнения, внесенные в пробу в процессе химической подготовки, могут существенно увеличить ПО.

В табл. 3 приведены ПО элементов, рассчитанные по вариации контрольного опыта (3σ критерий  $n = 16$ ) при измерении в соответствующем разрешении в пересчете на твердый образец с учетом разбавления и навески. Отметим, что для большинства основных элементов ПО зависят в основном от вариации их фонового уровня, который сформировался в течение нескольких лет постоянной эксплуатации прибора для анализа геологических объектов и составляют от 2 до  $4 \cdot 10^2$  мкг/г.

Таблица 3

Пределы обнаружения основных и примесных элементов ( $C_{\min}$ , мкг/г) и диапазон их содержания в анализируемых образцах

Определяемые элементы		Используемое разрешение	$C_{\min}$ , мкг/г	Диапазон содержания в образцах, мкг/г
Основные	Al	среднее	$3 \cdot 10^1$	$(6.6-9.0) \cdot 10^4$
	Ca	среднее	$1 \cdot 10^2$	$2.3 \cdot 10^3-7.9 \cdot 10^4$
	Fe	среднее	$2 \cdot 10^1$	$9.0 \cdot 10^3-1.1 \cdot 10^5$
	K	высокое	$8 \cdot 10^1$	$5.3 \cdot 10^3-4.0 \cdot 10^4$
	Mg	низкое	$5 \cdot 10^1$	$1.8 \cdot 10^2-4.2 \cdot 10^4$
	Mn	среднее	2	$3.9 \cdot 10^2-1.6 \cdot 10^3$
	Na	среднее	$2 \cdot 10^2$	$(1.6-4.1) \cdot 10^4$
	P	среднее	4	$44-4.4 \cdot 10^3$
	Ti	среднее	10	$4.3 \cdot 10^2-1.0 \cdot 10^4$
	Si	среднее	$4 \cdot 10^2$	$(2.2-3.5) \cdot 10^5$
Примесные	Ag	низкое	0.1	0.068-0.1
	As	высокое	3	0.4-4.5
	Au	низкое	0.1	0.001-0.05
	Ba	низкое	5.5	19-1300
	Be	низкое	1	0.61-10
	Cd	низкое	0.08	0.008-0.2
	Co	среднее	0.1	0.26-47
	Cr	среднее	3	3.3-140
	Cu	среднее	5	12-220 (в $GH = 3$ )*
	Cs	низкое	0.1	0.9-12
	Ga	среднее	1.2	16-40
	Ge	высокое	1.5	1.1-3.3
	Mo	высокое	1	0.5-1.99
	Ni	среднее	3	6-90 (в $GH = 1.6$ )
	Pb	низкое	1	5.0-230
	Rb	низкое	0.5	15-1100
	Sb	низкое	0.1	0.07-1.5
	Sc	среднее	0.1	0.75-34
	Sn	низкое	0.3	0.9-11
	Sr	низкое	3	8.0-2300
	Th	низкое	0.03	1.3-130
	Tl	низкое	0.05	0.008-6.3
	U	низкое	0.02	0.47-63
	V	среднее	0.3	0.4-375
W	низкое	0.1	0.46-8.1	
Y	низкое	0.1	21-75	
Zn	среднее	5	68-270	

Примечание: \* – курсивом указаны содержания элементов в стандартном образце GH, которые ниже ПО, достигнутого в данной работе.

Наиболее высокие значения ПО среди примесных элементов получены для Ba, Cu, Cr, Ni, Sr и Zn (3-5.5 мкг/г). Высокий ПО никеля связан с использованием никелевых конусов (скиммера и самплера), которые подвергаются постоянному воздействию аэрозоля пробы. Остальные примеси, по-видимому, вносятся в процессе химической подготовки проб из платиновых тиглей, стеклянной посуды и метабората лития. Полученные в настоя-

щей работе ПО примесных элементов превышают в 10-15 раз аналогичные величины, представленные в [16] для кислотного разложения и одного порядка величины или ниже значений, определенных после сплавления [11], с использованием аналогичных масс-спектрометров ELEMENT.

Сравнение ПО основных элементов с диапазоном их концентраций в анализируемых породах (табл. 3) свидетельствует о том, что для всех

Таблица 4

Полученные результаты ИСП-МС определения элементов в стандартных образцах в сопоставлении с литературными данными: средние значения концентраций  $C_{cp}$  (% мас.) и относительное стандартное отклонение  $S_r$  (%)

Элемент	СГ-3			СГ-1а			СГД-1а			СТ-1А			GA		
	$C_{cp}$ (n = 9)	$S_r$	$C_{cp}$ [20]	$C_{cp}$ (n = 5)	$S_r$	$C_{cp}$ [20]	$C_{cp}$ (n = 10)	$S_r$	$C_{cp}$ [20]	$C_{cp}$ (n = 8)	$S_r$	$C_{cp}$ [20]	$C_{cp}$ (n = 5)	$S_r$	$C_{cp}$ [18]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.8	2.1	10.64	13	9.0	13.84	14.9	2.4	14.88	14.1	2.9	14.23	15.1	4.4	14.5
CaO	0.31	9.9	0.32	0.17	2.0	0.14	11	4.6	10,97	10.4	5.4	10.2	2.7	5.6	2.45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.2	6.9	4.5	2.01	3.0	2.23	11	6.2	11.66	13.3	2.2	15.22	2.7	6.4	2.83
K <sub>2</sub> O	4.7	7.6	4.64	4.0	3.0	4.14	2.6	10	2.96	0.64	4.0	0.7	4.1	3.5	4.03
MgO	0.093	10	0.1	0.05	10	0.05	7.0	1.1	7	5.9	6.3	5.74	0.95	3.5	0.95
MnO	0.13	4.8	0.12	0.20	8.7	0.2	0.18	1.9	0.17	0.24	1.6	0.21	0.090	1.7	0.09
Na <sub>2</sub> O	3.9	8.2	4.24	4.9	10	5.46	2.6	9.7	2.82	2.48	3.9	2.49	3.5	6.1	3.55
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.024	10	0.024	н.о.	-	0.013	0.96	3.6	1.01	0.22	10	0.21	0.14	9.0	0.12
SiO <sub>2</sub>	79	3.0	74,76	72	3.0	73,36	47.0	2.8	46.4	48.9	7.1	49.1	74	1.9	69.9
TiO <sub>2</sub>	0.27	9.0	0.26	0.07	6.0	0.072	1.69	4.3	1.71	1.80	2.3	1.85	0.39	2.5	0.38

Элемент	GH			W-1			JA-3				JB-3			
	$C_{cp}$ (n = 8)	$S_r$	$C_{cp}$ [18]	$C_{cp}$ (n = 7)	$S_r$	$C_{cp}$ [18]	$C_{cp}$ (n = 8)	$S_r$	$C_{cp}$ [18]	$C_{cp}$ [16]	$C_{cp}$ (n = 8)	$S_r$	$C_{cp}$ [18]	$C_{cp}$ [16]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.0	2.9	12.5	15.3	4.8	15.01	16.2	4.0	15.57	15.3	18	5.9	16.89	17.5
CaO	0.75	9.3	0.69	11.6	5.6	10.99	6.7	5.7	6.28	5.98	10.5	3.0	9.86	9.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.27	4.7	1.34	11	9.9	11.12	6.5	2.8	6.59	5.92	12.2	1.4	11.88	12.0
K <sub>2</sub> O	4.69	8.7	4.76	0.64	1.8	0.64	1.41	5.5	1.41	1.43	0.81	10	0.78	0.79
MgO	0.03	9.8	0.03	6.6	7.3	6.62	3.75	2.8	3.65	3.53	5.44	1.0	5.2	5.19
MnO	0.05	3.5	0.05	0.19	8.5	0.17	0.11	4.0	0.106	0.10	0.19	5.0	0.16	0.184
Na <sub>2</sub> O	3.6	6.3	3.85	2.1	10	2.16	3.19	1.6	3.17	3.06	2.78	2.3	2.82	2.74
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	20	0.01	0.13	8.7	0.13	0.11	10	0.11	0.107	0.27	7.6	0.29	0.294
SiO <sub>2</sub>	78.3	4.9	75.8	54	2.5	52.51	66	6.0	62.26	н.о.	52.1	0.5	51.04	н.о.
TiO <sub>2</sub>	0.079	4.7	0.08	1.16	6.1	1.07	0.67	3.9	0.68	н.о.	1.5	7.8	1.45	н.о.

Примечание: н.о. – не определяли.

элементов во всех образцах ПО ниже минимум на порядок. Таким образом, количественное определение возможно для всех основных элементов.

Что касается примесных элементов, то достигнутые ПО достаточны для количественного определения во всех представленных породах Ga, Pb, Rb, Sn, Th, U, W и Y, но недостаточны для определения Ag и Au, содержание которых в изучаемых образцах составляет менее 0.1 мкг/г. Пределы обнаружения As, Be, Cd, Ge, Mo, Sb и Tl ( $5 \cdot 10^{-2}$  – 3 мкг/г) сравнимы с уровнем их содержания в породах, поэтому количественное определение этих элементов в некоторых образцах невозможно, а в других характеризуется большой погрешностью.

Таким образом, количественное определение концентраций выполняли для 28 элементов (Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sc, Si, Sn, Sr, Ti, Th, U, V, W, Y и Zn).

Среди анализируемых образцов гранит GH отличается наиболее низким уровнем содержания многих элементов, а концентрации Cu (3 мкг/г) и Ni (1.6 мкг/г) – ниже достигнутых ПО (табл. 3).

#### Результаты ИСП-МС определения основных элементов в стандартных образцах

В табл. 4 приведены результаты ИСП-МС определения основных элементов в 9 геологических стандартных образцах в сравнении с литературными данными. Концентрации элементов в % мас. приведены в пересчёте на оксиды в соответствии с представлением этих данных в цитируемых ссылках.

Полученные средние значения концентраций всех основных элементов во всех стандартных образцах в пределах погрешности хорошо согласуются с величинами, приведенными в [16, 18, 20]. Для образцов JA-3 и JB-3 отмечается завышение значений по кальцию более чем на 10 % относительно

Таблица 5

Полученные результаты ИСП-МС определения примесных элементов в стандартных образцах в сопоставлении с литературными данными: средние значения концентраций  $C_{cp}$  (мкг/г), относительное стандартное отклонение  $S_r$  (%)

Элементы	Стандартные образцы															
	СГ-3				СГ-1А				СГД-1А				СТ-1А			
	$C_{cp}$ ( $n=9$ )	$S_r$	$C_{cp}$ [20]	$C_{cp}$ [11]	$C_{cp}$ ( $n=5$ )	$S_r$	$C_{cp}$ [20]	$C_{cp}$ [11]	$C_{cp}$ ( $n=10$ )	$S_r$	$C_{cp}$ [20]	$C_{cp}$ [11]	$C_{cp}$ ( $n=8$ )	$S_r$	$C_{cp}$ [20]	$C_{cp}$ [11]
Ba	70	8.5	90	76	5( $<C_{min}$ ) <sup>*</sup>	97	19	5.7	1280	4.7	1300	1190	231	10	230	206
Co	0.82	28	1.3	0.75	0.82	18	1.4	1.0	38	9.6	40	39	45.8	1.5	46	45
Cr	34	10	31	34	12	12	12	10	52	10	55	55	152	9	140	139
Cs	4.1	9.0	4.5	4.5	10.5	2.0	12	11	3.9	9.0	3.8	3.2	0.86	6.3	0.9	0.9
Cu	13	15	12	13	36	15	31	27	66	10	68	60	193	10	220	184
Ga	27	10	27	27	40	4.0	40	41	21	6.0	19	21	19.6	5.1	16	19
Ni	4	31	6	5.8	4.5	10	11	4.7	42	10	50	37	76	8.4	90	66
Pb	9.2	11	10	9.8	227	4.0	230	229	16	9.0	17	15	4.0	5.2	5	3.5
Rb	127	4.0	140	130	1120	1.8	1100	1170	74	5.0	73	79	17.3	4.4	16	17
Sc	4.1	10	4.6	4.2	3.4	8.0	5	4.7	25	10	27	24	39.3	4.8	43	37
Sn	5.4	6.0	5.2	н.о.	12	10	11	н.о.	3.0	10	3.7	н.о.	2.0	7.0	3.5	н.о.
Sr	8	41	8	7.2	5	78	20	5.6	2170	10	2300	2310	228	1.5	270	233
Th	7.4	7.0	8	7.6	132	2.0	130	134	9.4	10	9	9.1	1.7	8.8	2.6	2.3
U	2.2	10	1.8	1.9	60	2.9	63	63	2.4	9.0	2	2.2	0.66	4.8	0.8	0.8
V	4.3	18	6	4.9	3	56	5	6.2	240	9.0	240	245	322	2.1	320	312
W	0.76	10	1.1	1.2	2.7	6.7	2.3	2.5	0.94	2.8	1	1.0	0.50	11	0.7	0.6
Y	59	3.0	60	57	73	2.4	62	66	31	2.3	30	30	35.4	2.8	34	32
Zn	140	10	140	134	270	8.0	270	248	132	9.6	120	125	125	6.1	150	137

Элементы	GA			GH			W-1			JA-3				JB-3			
	$C_{cp}$ ( $n=5$ )	$S_r$	$C_{cp}$ [18]	$C_{cp}$ ( $n=8$ )	$S_r$	$C_{cp}$ [18]	$C_{cp}$ ( $n=7$ )	$S_r$	$C_{cp}$ [18]	$C_{cp}$ ( $n=8$ )	$S_r$	$C_{cp}$ [18]	$C_{cp}$ [16]	$C_{cp}$ ( $n=8$ )	$S_r$	$C_{cp}$ [18]	$C_{cp}$ [16]
Ba	870	5.8	840	20	15	20	169	3.1	162	348	2.5	318	309	261	0.6	251	239
Co	4.7	10	5	0.3	31	0.3	46	7.6	47	21.8	2.5	21	16.7	37.8	5.2	36.3	35.1
Cr	8.8	20	12	3( $=C_{min}$ )	50	3	120	10	119	70	9.3	67.5	н.о.	64.0	7.0	60.4	н.о.
Cs	7.1	9.2	6	3.5	4.5	2.5	0.97	2.7	0.96	1.8	7.0	2.2	1.99	1.14	4.0	1.1	0.928
Cu	20	9.2	16	3( $<C_{min}$ )	100	3	110	10	113	49	16	45.3	40.3	182	6.4	198	179
Ga	16	4.4	16	23	2.0	23	17.6	3.9	17.4	17	3.7	17	15.3	20.5	2.5	20.7	20.7
Ni	7.5	3.6	7	3( $=C_{min}$ )	86	3.0	73	3.1	75	34	5.5	35.5	28.6	43.2	5.3	38.8	37.0
Pb	29	7.0	30	53	6.0	45	5.9	7.7	7.5	7.2	10	6.7	7.37	5.4	5.4	5.5	4.85
Rb	175	8.4	175	365	3.6	390	19	4.2	21.4	36	7.0	36	33.2	12.1	4.3	13	14.0
Sc	7.9	4.9	7	1.2	16	0.8	32	9.1	35	22.3	3.1	21.8	17.3	34	9.1	33.3	34.2
Sn	3.2	10	2.7	11.2	5.9	10	3.1	10	2.7	1.2	10	0.90	н.о.	1.19	10	0.86	н.о.
Sr	300	6.7	310	8	25	10	180	9.5	186	293	4.3	294	272	436	1.5	395	414
Th	17	9.9	17	88	7.8	87	2.3	9.0	2.4	3.4	9.0	3.4	3.27	1.5	9.4	1.3	1.30
U	5.0	7.9	5	18	8.3	18	0.58	7.3	0.57	1.02	2.6	1.4	1.00	0.49	10	0.46	0.480
V	37	3.8	38	0.6	43	0.4[12]	260	9.5	257	179	3.9	172	164	396	3.3	383	384
W	1.3	10	1.5	1.3	7.7	1.6	0.35	9.6	0.46	7.91	7.4	8.07[18]	н.о.	1.0	8.5	0.9	н.о.
Y	22	4.9	21	84	3.6	75	22	5.8	26	20.6	3.6	21.3	16.5	27.3	3.7	27	23.1
Zn	82	5.5	80	65	7.7	55	85	3.1	84	68.1	7.8	67.5	73.7	104	4.9	106	114

Примечание: н.о. – не определяли; \* – курсивом указаны результаты определения элементов, содержание которых на уровне или ниже достигнутых ПО.

результатов, полученных в [16] после кислотного разложения методом ИСП-МС с внешней градуировкой по многоэлементным растворам. Указанное различие по одному элементу, по-видимому, связано не с проблемами химической подготовки образцов, а с растворами, используемыми для градуировки:

в настоящей работе – раствор после разложения ВНВО-1 с концентрацией кальция, взятой в [18], и многоэлементный стандартный раствор в [16].

Погрешность ИСП-МС определения основных элементов (при  $n = 5-10$ ) не зависит от элемента и исследуемой породы и составляет от 0.5 до 10 %,

Таблица 6

Достигнутые методом ИСП-МС ПО ( $C_{\min}$ ) и относительные стандартные отклонения определения элементов ( $S_r$ , %) в зависимости от их концентрации в образцах

Элементы	$C_{\min}$ , мкг/г	Диапазон концентраций в образцах, мкг/г			
		0.1-1	1-10	10-100	Более 100
Ba	5.5	-	97	15	<10
Co	0.1	31	<10	<10	-
Cr	3	-	50	<10	<10
Cu	5	-	100	15	<10
Ni	3	-	10	<10	<10
Sr	3	-	50	-	<10
V	0.3	43	15	<10	<10

Примечание: «-» – нет анализируемых образцов с указанным уровнем концентраций элементов.

если концентрация превышает ПО на порядок и более. При определении фосфора в стандартном образце GH случайная погрешность увеличивается до 20 % в связи с низким уровнем содержания этого элемента.

### Результаты ИСП-МС определения примесных элементов в стандартных образцах

В табл. 5 приведены результаты определения примесных элементов в 9 стандартных геологических образцах вместе с литературными данными. Полученные нами средние значения концентраций 18 примесных элементов в стандартных образцах – JA-3, JB-3, GA, GH, W-1, СГД-1А и СТ-1А в пределах погрешности удовлетворительно согласуются с литературными данными [16, 18, 20]. Концентрации Ba, Co, Sr, Ni в СГ-1А, Ba и Co в СГ-3, определенные в соответствии с описанной методикой, существенно ниже, чем аттестованные значения [20], но подтверждаются данными, полученными позднее также методом ИСП-МС с применением разных способов химической подготовки образцов [11]. По-видимому, методы, используемые ранее для аттестации отечественных стандартных образцов, не обладали достаточной чувствительностью для корректного определения примесных элементов на уровне 1-10 мкг/г.

Погрешность определения примесных элементов составляет в среднем до 10 % для таких элементов, как Cs, Ga, Pb, Rb, Sn, Th, U, W, Y и Zn, содержание которых во всех стандартных образцах существенно превышает ПО, а также для Sc во всех образцах, за исключением гранита GH (табл.5). Для таких элементов, как Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Sr, V при приближении к ПО погрешность возрастает (табл. 6).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Предложенная методика ИСП-МС определения элементного состава геологических образцов после сплавления с метаборатом лития позволяет получать достоверные значения концентраций 46 основных и примесных элементов (28 элементов определено в настоящей работе) с использованием режимов низкого, среднего и высокого разрешения масс-спектрометра, внешней градуировки по

стандартному геологическому образцу (BHVO-1) и применения внутреннего стандарта. Погрешность определения составляет менее 10 % и не зависит от элемента и типа исследуемой породы, если уровень содержания на порядок превышает достигнутый ПО. Определение всех элементов проводится в рамках одного измерительного цикла из раствора объемом около 1 мл в течение 4-5 минут. Разработанная ИСП-МС методика, проверенная на силикатных породах разного состава, является достаточно универсальной для массового многоэлементного анализа кислых, средних и основных магматических пород. Анализ других пород с более низким уровнем содержания примесных элементов возможен после снижения пределов обнаружения за счет изменения условий химической подготовки твердых образцов. Описанная методика отличается экспрессностью, простотой градуировки, широкими возможностями по набору определяемых элементов и минимальными требованиями к количеству анализируемого материала. Это особенно важно при анализе уникальных объектов, когда необходимо получить максимально возможную информацию об элементном составе, имея минимум вещества. Полученные новые ИСП-МС данные о содержании примесных элементов в отечественных стандартных образцах могут быть использованы в дальнейшем в аналитической практике.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 276 с.
2. Определение редкоземельных и высокозарядных элементов в стандартных геологических образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / И.В. Николаева и [др.] // Геохимия. 2008. № 7. С. 1085-1091.
3. Determination of Rare Earth Elements in Geological Reference materials: A Comparative Study by INAA and ICP-MS / F.D. Kin et al. // Geostandards Newsletter. 1999. V. 23, № 1. P. 47-58.
4. Determination of Scandium, Y and Rare Earth elements in Rocks by High resolution Inductively coupled plasma-mass spectrometry / P. Robinson et al. // Geostandards Newsletter. V. 23, № 1. P. 31-66.



5. Determination of Rare Earth Elements, Y, Th, Zr, Hf, Nb and Ta in Geological Reference Materials G-2, G-3, SCo-1 and WGB-1 by Sodium Peroxide Sintering and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry / T. Maisel et [al.] // *Geostandards Newsletter*. 2002. V. 26, № 1. P. 53-61.
6. Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry after lithium metaborate fusion / S.V. Panteeva et [al.] // *Spectrochem. Acta. Part B*. 2003. V. 2. P. 341-350.
7. Liang Q., Jing H., Conrad G. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Talanta*. 2000. V. 51. P. 507-513.
8. Inductively coupled plasma-mass spectrometric (ICP-MS) analysis of silicate rocks and minerals / J.V. Auwera et [al.] // *Geologica Belgica*. 1998. V. 1. P. 49-53.
9. Imai N. Multielement Analysis of rocks with the Use of Geological Certified Reference Material by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry // *Analytical Sciences*. 1990. V.6. P. 389-395.
10. Routine Analyses of Trace Elements in Geological Samples using Flow Injection and Low Pressure On-Line Liquid Chromatography Coupled to ICP-MS: A Study of Geochemical Reference Materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH / J. Carignan et [al.] // *Geostandards Newsletter*. 2001. V. 25, № 2-3. P. 187-198.
11. Новые данные по определению редких и рассеянных элементов в геологических стандартных образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / И.Н. Мысовская и [др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т.75, № 10. С. 60-66.
12. Balaram V., Gnaneshwar T. Rapid Determination of REEs and Other Trace Elements in Geological Samples by Microwave Acid Digestion and ICP-MS // *Atomic Spectroscopy*. 2003. V.24, № 6. P. 206-212.
13. A simple method for the precise determination of > 40 trace elements in geological samples by ICPMS using enriched isotope internal standardisation / Eggins S.M. et [al.] // *Chemical Geology*. 1997. V. 134. P. 311-326.
14. Determination of major and trace elements in Japanese rock reference samples by ICP-MS / S. Yoshida et [al.] // *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 1995. V. 63. P. 195-206.
15. García de Madinabeitia S., Sánchez Lordaa M.E., Gil Ibarguchi J.I. Simultaneous determination of major to ultratrace elements in geological samples by fusion-dissolution and inductively coupled plasma mass spectrometry techniques // *Analytica Chimica Acta*. 2008. V. 625. P. 117-130.
16. Makishima A., Nakamura E. Determination of major, minor and trace elements in silicate samples by ICP-QMS and ICP-SFMS applying isotope dilution-internal standardisation (ID-IS) and multi-stage internal standardization // *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2006. V. 30, № 3. P. 245-271.
17. Склярков Е.В. Интерпретация геохимических данных // Москва: Интермет Инжиниринг, 2001. 288 с.
18. Govindaraju K. 1995 working values with confidence limits for twenty-six CRPG, ANRT and IWG-GIT geostandards // *Geostandards Newsletter*. 1995. V. 19 (special). P. 1-32.
19. High-Precision Trace Element Data for the USGS Reference Materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, AGV-2, DTS-1, DTS-2, GSP-1 and GSP-2 by ID-TIMS and MIS-SSMS / I. Raczek et [al.] // *Geostandards Newsletter*. 2001. V. 25. P. 77-86.
20. Каталог стандартных образцов состава природных и техногенных сред // Институт Геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск. [Электронный ресурс]: <http://www.igc.irk.ru/Innovation/Standarts-obr/Catalog2009.pdf> (дата обращения 24.04.2012)
21. 1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ geochemical reference samples "Igneous Rock Series" / N. Imai et [al.] // *Geostandards Newsletter*. 1995. V. 19, Issue 2. P. 135-213.

## DETERMINATION OF MAJOR AND TRACE ELEMENTS BY INDUCTIVELY COUPLED MASS-SPECTROMETRY IN SILICATE ROCKS AFTER FUSION WITH LiBO<sub>2</sub>

***I.V. Nikolaeva, S.V. Palessky, O.S.Chirko, S.M. Chernonozhkin***

*Siberian Branch of Russian Academy of Sciences  
Sobolev Institute of Geology and Mineralogy  
Koptuyug Av., 3, Novosibirsk 90, 630090 RUSSIA  
[inikol@igm.nsc.ru](mailto:inikol@igm.nsc.ru)*

The ability of simultaneous determination of great number of elements by inductively coupled plasma mass-spectrometry (ICP-MS) has been estimated in silicate rocks after fusion with LiBO<sub>2</sub>. The objects of analysis were geological reference materials. Simultaneous determination of all elements is carried out in low, medium and high resolution using high resolution mass-spectrometer ELEMENT with external calibration of the reference material – BHVO-1 and the internal standard. The method has been validated through the analysis of nine geological reference materials. Relative standard deviations for all elements were lower than 10 % in the defined concentrations range and did not differ for the major and trace elements.

**Key words** High resolution inductively coupled mass-spectrometry, multielement analysis, geological reference materials, major and trace elements