

ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ КАК МЕТОД ПРЯМОГО МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА ЗЕРЕН МИНЕРАЛОВ В МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

С. Л. Вотяков, Н. Н. Адамович, Д. В. Киселева, С. П. Главатских

Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Adamovich@igg.uran.ru

В оптической эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС и -МС) появление коммерческих лазеров высокой мощности решило проблему прямого микроэлементного анализа твердофазных проб, в том числе природных минералов с локальностью определения до 10–20 мкм. При лазерной «абляции» (ЛА) приповерхностная часть пробы испаряется и переносится в виде аэрозольных продуктов потоком инертного газа (Ar) в плазменную горелку с последующим детектированием либо свободных ионов в ИСП-МС анализе, либо эмиссионных спектров в ИСП-ОЭС. ЛА – надежный метод ввода проб в плазму, который позволяет получать прецизионные данные по их локальному микроэлементному (изотопному) составу в схеме их прямого испарения [Fietzke, 2008; Stefańka, 2008]. К числу достоинств методики ЛА следует отнести возможность анализировать практически все виды твердофазных природных и синтетических веществ без их растворения и покрытия электропроводящим слоем (породы, минералы, металлы, керамики, полимеры, био- и фитогенные материалы, в том числе и порошкообразные в виде таблеток со связующим реагентом и др.); высокую (до единиц ppb–ppt) чувствительность (последнее крайне необходимо при анализе специальных высокочистых материалов для техники); исключение трудоемких процедур пробоподготовки; минимизацию загрязнений вследствие отсутствия стадии разложения (растворения); снижение по сравнению с растворами полиатомных спектральных наложений в МС-анализе; возможность локальных исследований малых «пятен», включений, дефектов на поверхности, элементного картирования и глубинного профилирования пленок, покрытий и напылений. Однако при этом следует отметить, что в методике ЛА задача «преобразования» масс-спектра в концентрации элементов может сталкиваться со значительными трудностями из-за ограниченности числа стандартных образцов в виде соответствующей матрицы, сертифицированных для методики ЛА. В ряде случаев, когда стандарты для калибровки с подходящей матрицей недоступны, для увеличения правильности и точности анализа в методике ЛА используется так называемая «внутренняя стандартизация» [Hager, 1990]; данный метод состоит в установке соотношения между найденными и известными количествами элемента сравнения (внутреннего стандарта).

В лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН реализовано несколько методов пробоподготовки к МС анализу на приборе ELAN-9000: традиционные схемы разложения проб в СВЧ-печах типа ПЛП-01 Гефест, в системе микроволнового разложения Speedway MWS-3+, в автоклавном модуле МКП-05, а также методика ЛА на приставке LSX-500 с лазером YAG:Nd (длина волны излучения 266 нм). Методика ИСП-МС-ЛА в приложении к разным группам минералов требует детальной проработки; основное значение при испарении имеет их строение и химический состав, свойства поверхности и степень авторадикационной деструкции (для практически важных минералов-геохронометров см. например, [Hanchar, Hoskin, 2003]), а также условия испарения минерала – мощность лазера, частота и количество импульсов и др. В ряде минералов процесс испарения – неравномерный, наблюдается оплавление краев кратера, разбрызгивание пробы и т.д.; отмеченные особенности лазерного испарения ухудшают такие аналитические характеристики ИСП-МС-ЛА методики как точность и воспроизводимость результатов (в настоящей работе сообщается об особенностях ЛА зерен неоднородного циркония с метамиктным ядром и галенита (рис. 1–2) при различной мощности лазера, частоте повторения импульсов и др.).

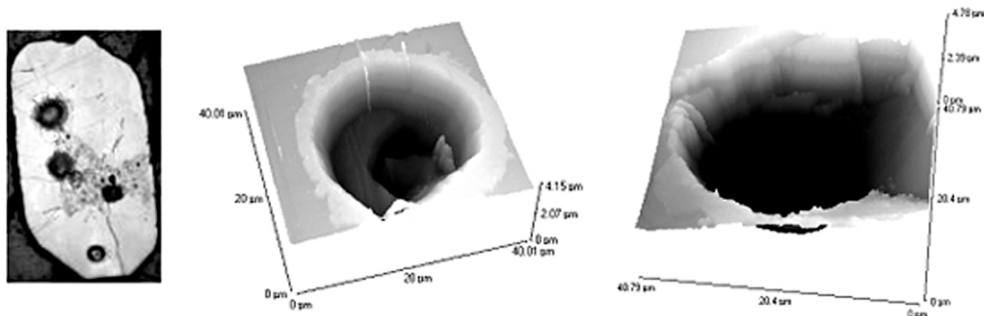


Рис. 1. Микрзерно циркона (а) и форма кратеров (б, в) после ЛА по данным атомной силовой микроскопии.

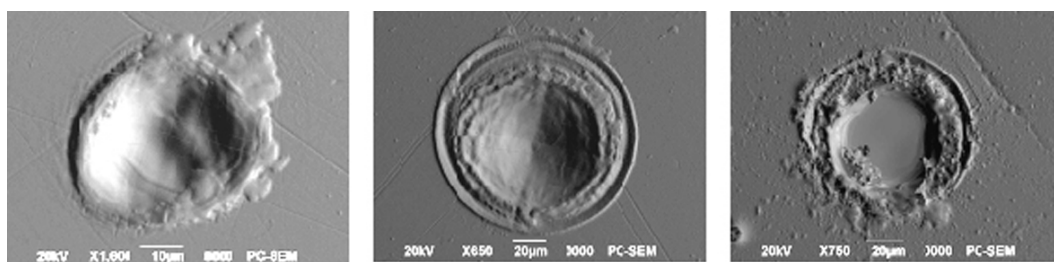


Рис. 2. Кратеры, полученные после ЛА минерала галенита при различной мощности лазера 0.09 (а), 0.9 (б) и 0.45 мДж (в); частота повторения импульсов 5 (а, б) и 20 гц (в), 10 импульсов. Данные растровой электронной микроскопии.

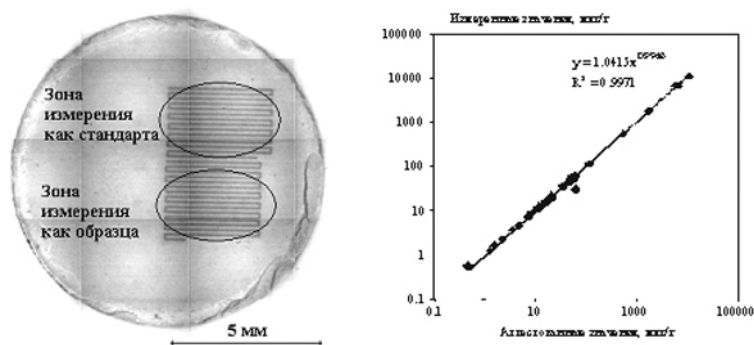


Рис. 3. Фото таблетки образца MACS-3 со схемой сканирования пучка лазера в двух его зонах и результаты анализа 54 элементов в сопоставлении с аттестованными значениями их концентраций.

В качестве примера для оценки возможностей ИСП-МС-ЛА анализа в режиме внутренней стандартизации представлены результаты исследования таблетированного карбонатного стандарта MACS-3 (Microanalytical Carbonate Standard) Международной ассоциации геоаналитиков (IAG), разработанного в рамках Международной программы круговых лабораторных испытаний GeoPT. Для калибровки масс-спектрометра и выполнения анализа проводилась ЛА двух зон на пробе (рис. 3); полученные таким образом результаты в сопоставлении с аттестованными величинами содержаний 54 элементов (Ag, As, Au, Br, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Pd, Pb, Pr, Pt, Ru, Sb, Sc, Sm, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, Tl, U, V, W, Zn, Zr) представлены на рис. 3; систематические отклонения практически отсутствуют; разброс данных не превышает границ погрешности метода. Внутренняя стандартизация улучшает правильность анализов путем корректировки различий в скорости испарения пробы, вызванных различием состава матрицы пробы и стандарта,

а также условий фокусировки лазера на них. При этом повышается и точность анализа, поскольку внутренний стандарт компенсирует кратковременные флуктуации в процессе лазерного пробоотбора, транспортировки и возбуждения.

Метод ЛА существенно расширяет возможности применения ИСП-МС и ИСП-ОЭС для определения микроэлементного состава (РЗЭ, платиноидов и др.) отдельных локальных участков широкого круга твердофазных природных объектов и искусственных материалов, полное растворение которых затруднено.

Работа выполнена в рамках программ РАН №14 «Научные основы рационального природопользования» и № 20 «Создание и совершенствование методов химического анализа», а также при поддержке гранта РФФИ № 07-05-00097а.

Литература

Fietzke J., Liebetrau V., Gunther D. An alternative data acquisition and evaluation strategy for improved isotope ratio precision using LA-MC-ICP-MS applied to stable and radiogenic strontium isotopes in carbonates // J. Anal. At. Spectrom. 2008. V. 23. P. 955–961.

Hager J. W. Laser Sampling ICP-MS: Quantitation Without Matrix Matched Standards // PE SCIEEX. 9P. 1990.

Hanchar J. M., Hoskin P. W. O. Reviews in mineralogy and geochemistry. ZIRCON // Min. soc. of America. V. 53. 2003.

Stefańka Z., Katona R., Varga Z. Laser ablation assisted ICP-MS as a tool for rapid categorization of seized uranium oxide materials based on isotopic composition determination // J. Anal. At. Spectrom., 2008. V. 23. P. 1030–1033.