

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ: МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

MODERN METHODS OF ANALYSIS OF SUBSTANCES AND MATERIALS: MASS SPECTROMETRY

Среди современных методов анализа веществ и материалов масс-спектрометрия занимает достойное место. Выдающиеся технические и научные разработки последних лет, в том числе отмеченные Нобелевскими премиями, выдвинули масс-спектрометрию на передовые позиции среди других инструментальных методов исследований. Метод масс-спектрометрии активно используются при характеристике стандартных образцов, позволяя определять следовые и ультраследовые уровни содержания элементов с высокой точностью, очень часто недостижимой другими методами количественного химического анализа.

Цикл статей, представленных в этом выпуске, посвящен вопросам применения методов масс-спектрометрии при разработке и создании стандартных образцов.

Статья поступила в редакцию 28.07.2014

УДК 543.51: 553.08

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

Ханчук А.И., Сихарулидзе Г.Г., Фокин К.С., Карпов Ю.А.

Успехи элементного анализа в геологии определяются разработкой и совершенствованием физических, инструментальных методов химического анализа.

Наибольшую популярность в области элементного анализа в последние годы приобрели новые инструментальные методы – эмиссионная спектрометрия и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Однако оба этих метода были разработаны и показывают свои высокие аналитические характеристики лишь при анализе жидкостей. Следовательно, при использовании этих методов в геологии твердые образцы должны быть полностью переведены в жидкость. Это усложняет анализ, так как в некоторых случаях геологические объекты вообще нерастворимы в кислотах и других растворителях (например, черные сланцы не растворяются до конца ни в каких кислотах).

Естественно, появилась необходимость в разработке метода анализа, в котором операцию растворения образца можно было бы исключить. Наибольшими потенциальными возможностями сегодня обладает метод масс-спектрометрии тлеющего разряда, однако его использование сдерживается отсутствием общепризнанного сертифицированного ионного источника, способного преобразовать геологический образец в низкотемпературную плазму.

В предлагаемой статье в качестве такого источника используется тлеющий разряд на базе полого катода.

Полый катод давно и успешно использовался в аналитической практике в эмиссионном спектральном анализе. Однако для использования в масс-спектрометрии его конструкция была радикально изменена. Анализируемый образец в новом катоде устанавливается в виде стержня вдоль оси внутренней полости катода – он является эмиттером распыляемых нейтральных частиц. Источник с полым катодом устанавливается на масс-спектрометр высокого разрешения типа ELEMENT 2 вместо ИСП-источника. При пробоподготовке



геологический образец переводится в ультрадисперсное состояние (размер частиц около микрона), этот порошок тонким слоем наносится на эмиттер. Частицы удерживаются на эмиттере (катоде) вандерваальсовскими и электростатическими силами, бомбардируются ионами аргона, на них также действуют электростатические силы – между эмиттером и анодом приложено напряжение в несколько сот вольт. В результате заряженные ультрадисперсные частицы отрываются от эмиттера и диффундируют в область тлеющего разряда. Попадая в область отрицательного свечения частички нагреваются протекающим электронным током, испаряются и ионизируются. Образуется низкотемпературная плазма.

Масс-спектральная линия каждого элемента состоит из множества отдельных пиков длительностью 10–30 мсек. Каждый пик – результат испарения и ионизации отдельной частички.

Предлагаемый метод позволяет проводить прямой анализ геологических образцов с чувствительностью ppb и менее без растворения образца, без концентрирования примесей.

Ключевые слова: масс-спектрометр, ионный источник, полый катод, тлеющий разряд, плазма, элементный анализ, геология, углеродистые материалы.

Авторы:

ХАНЧУК А.И.

Директор ФГБУН «Дальневосточный геологический институт»
Дальневосточного отделения РАН, д-р геол.-минерал. наук,
академик РАН
Россия, 690022, г. Владивосток, пр-т Столетия
Владивостока, 159

СИХАРУЛИДЗЕ Г.Г.

Ведущий научный сотрудник Института проблем технологии
микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
д-р физ.-мат. наук, член НАСХ
Россия, 142432, Московская область, г. Черноголовка,
ул. Академика Осипяна, 6
ОАО «Государственный научно-исследовательский
и проектный институт редкометаллической
промышленности «Гиредмет»
E-mail: sikharul@iptm.ru

ФОКИН К.С.

Председатель правления ООО «Минерал «Нано-Технология»
Россия, 109004, г. Москва, ул. Александра Солженицына, 5,
стр. 2, ЗАО «КУБИТА»

КАРПОВ Ю.А.

Заместитель директора ОАО «Гиредмет», зав. кафедрой
сертификации и аналитического контроля МИСиС,
д-р хим. наук, профессор, член-корр. РАН
Россия, 119017, г. Москва, Большой Толмачевский пер., 5,
стр. 1

Введение

Элементный анализ в геологии – это качественное обнаружение и количественное определение концентрации отдельных элементов периодической системы в геологической матрице. Надежные аналитические данные необходимы при изучении технологических процессов переработки руд, характеристики источников вторичного сырья благородных металлов, экологическом мониторинге. В настоящее время самым перспективным и быстро развивающимся аналитическим направлением в геологии является аналитическая химия металлов платиновой группы и редкоземельных элементов в геологических материалах.

Проведение поисковых геологоразведочных работ возможно лишь при использовании аналитических

методик, которые имеют пределы обнаружения на уровне или ниже кларка этих элементов [1]. В табл. 1 приведены кларки элементов платиновой группы, золота и редкоземельных элементов в земной коре. Трудность и комплексность решения этой задачи связаны в первую очередь со сложным и разнообразным макро- и микросоставом самих геологических объектов, широким диапазоном концентраций определяемых элементов от $n \cdot 10^{-11}$ г/г (Ir) до $n \cdot 10^{-4}$ г/г, неравномерным распределением анализируемых элементов по всему объему материала.

Количественный элементный анализ геологических образцов – один из самых необходимых химических методов анализа. Универсальных методов анализа, пригодных для решения любых задач в геологии в настоящее



Таблица 1

Кларки элементов платиновой группы, редкоземельных элементов и золота (ppm)

Элементы	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Au	Sc	Y	La	Ce	Pr
Кларки	0,001	0,001	0,01	0,001	0,001	0,005	0,005	1,0	30	50	70	9
Элементы	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Tb	Lu
Кларки	37	90	8	1,3	7,5	1,0	5	1,7	3,3	0,27	3,3	0,8

время не существует. В научной литературе предложено и описано множество методов анализа геологических образцов, в том числе и инструментальных [2].

Однако с середины XX века бурными темпами стали развиваться физические методы элементного анализа геологических материалов. С развитием новой техники возникла необходимость снизить предел определения примесных компонентов в пробах анализируемых высокочистых веществ до 10^{-5} – 10^{-10} %.

На современном этапе развития аналитического приборостроения аналитики получили в свое распоряжение последнее поколение усовершенствованных приборов для определения ультрамалых концентраций практически любых элементов. Широкое распространение получила высокостабильная индуктивно связанная плазма как источник возбуждения спектров (ИСП-АЭС) [3] и источник ионов для масс-спектрометров (ИСП-МС) [4]. Современные анализаторы на основе этих методов позволяют одновременно регистрировать большое число компонентов с очень низкими пределами определения. Соответственно они характеризуются высокой точностью и производительностью.

Если анализировать публикации последних лет, то примерно 80 % всех публикаций описывает применение именно этих методов для количественного анализа элементов в неорганических веществах в геологии. Остальные 20 % приходятся на применение атомно-абсорбционного, полярографического и других методов.

Что касается объекта исследования, то до настоящего времени проводились исследования и разработка богатых жильных месторождений. Однако к настоящему времени эти месторождения, можно сказать, исчерпаны. Всё возрастающие темпы потребления благородных, редкоземельных металлов и золота диктуют необходимость роста их производства, что может быть достигнуто путем пересмотра существующей структуры сырьевой базы платиновых, редкоземельных металлов и золота.

В последние десятилетия было установлено, что основной ресурс некоторых очень важных полезных ископаемых сосредоточен в черносланцевых толщах,

которые и привлекают самое пристальное внимание. Оказалось, что в черных сланцах содержатся до сотни г/т золота, платиновых, цветных и редких металлов [5, 6]. Содержание золота в углях Верхнего Приамурья колеблется от 5 до 100 г/т [7–9].

Наиболее крупные месторождения в нашей стране: Неждановское, Наталкинское, Олимпиадинское, Майское, Сухой Лог и др.

Анализ жидкостей в ИСП масс-спектрометрии не представляет особых сложностей. Современные ИСП-масс-спектрометры позволяют определять концентрации около 70 элементов в жидкости на уровне 10^{-10} % (10^{-12} г/г) при производительности ~100 образцов в смену. ИСП-масс-спектрометр позволяет проводить также изотопный анализ элементов с точностью $\sim 10^{-2}$ %. Такие приборы очень востребованы в мире, десятки фирм их выпускают и непрерывно совершенствуют.

В ИСП-масс-спектрометрии, где возможен анализ только жидкостей (лазерная абляция пока не получила достаточно широкого распространения), сложности возникают при переходе к анализу твердых веществ. Это означает, что любой анализируемый твердый образец должен быть **полностью переведен в жидкость**. Анализируемый образец растворяется обычно в сверхчистой кислоте (или смеси кислот) и вводится в прибор в жидком виде. Для разложения твердых образцов используется метод открытого кислотного разложения в тefлоновой и платиновой посуде. Для интенсификации химической пробоподготовки используются системы микроволнового разложения “Mars” (CEM Corp., США), и “Speedwave” (Berghof, Германия), позволяющие сократить время подготовки пробы к анализу с нескольких часов, а иногда и суток, до 15–45 минут за счет высоких температур и давления реакционной смеси, получаемых в поле микроволнового излучения. Герметичность автоклавов позволяет исключить испарение вредных веществ в атмосферу лаборатории и минимизировать потери летучих компонентов аналита, неизбежных в случае классического кислотного разложения. Для вскрытия образцов со сложной матрицей





Таблица 2

Пределы определения элементов в геохимических материалах методом ИСП-МС, мкг/г [10, 11]

Элемент	Предел определения	Элемент	Предел определения	Элемент	Предел определения	Элемент	Предел определения
Li	0,3	Cr	0,1	Zr	0,009	W	0,1
B	4	Mn	0,3	Nb	0,1	Au	0,1
Na	3	Fe	2	Mo	0,7	Hg	0,2
Mg	0,9	Co	0,3	Ag	0,3	Tl	0,03
Al	1	Ni	3	Cd	0,6	Pb	0,3
Si	33	Cu	0,2	Sn	0,4	Bi	0,1
K	4	Zn	0,6	Sb	0,3	Th	0,04
Ca	10	As	3	Te	3	U	0,02
Sc	0,06	Se	0,3	I	0,7		
Ti	2	Rb	0,4	Ba	3		
V	0,2	Sr	0,1	La	0,08		

используется сплавление навески образца с метабора-том лития. Все это усложняет анализ. Для растворения твердого тела в процесс анализа вводится более десятка дополнительных операций. Соответственно необходимо использование сверхчистых реактивов. При растворении образца содержание анализируемого вещества в пробе падает примерно на два порядка. Кроме того, чтобы уменьшить матричный эффект, пробу нужно разбавить дистиллированной водой еще примерно на три порядка. В результате от рекордной чувствительности ИСП-масс-спектрометрии остается немного – чувствительность 10^{-10} % падает до 10^{-5} % и менее. Это уровень ppm.

В табл. 2 приведены пределы определения элементов в геохимических материалах после их растворения в кислотах и разбавления дистиллированной водой.

Такой уровень чувствительности неудовлетворителен для элементного анализа твердых тел в настоящее время. Для повышения чувствительности анализа твердых тел вводится дополнительная операция – концентрирование примесей. При этом деградирует еще одно достоинство ИСП-масс-спектрометрии – ее многоэлементность. В настоящее время нет метода, позволяющего сконцентрировать одновременно все анализируемые элементы.

При анализе геологических образцов сложности возрастают. Основной проблемой анализа геологических объектов методом ИСП-МС остается вскрытие образца и *полное* переведение анализируемых элементов в раствор, поэтому нужно уделять особое внимание нахождению и оптимизации условий химической пробоподготовки

и последующему инструментальному определению элементов-примесей. В настоящее время существует много схем разложения геологических матриц, в том числе адаптированных для метода ИСП-МС.

Тем не менее некоторые геологические объекты требуют индивидуального подхода к переведению образца в раствор. К таким объектам относятся углеродистые породы. В их состав входят значительные количества тяжелых металлов (меди, никеля, кобальта, ванадия, молибдена, урана, золота, цинка, свинца, элементов платиновой группы, редкоземельных металлов и др.), они образуют богатые комплексные руды, представляющие промышленный интерес. Сложность анализа такого рода образцов объясняется большим разнообразием и концентрационным разбросом матричных элементов и элементов-примесей. Кроме оксидно-силикатной матрицы данные породы могут содержать органические вещества разной степени углефикации, что приводит к трудностям кислотного разложения за счет инертности и возможных сорбционных свойств. В связи с этим актуальным является совершенствование действующих и разработка новых подходов к комплексному анализу углеродистых геологических пород на содержание породообразующих элементов и элементов-примесей.

При переводе геологического образца в раствор (растворение или вскрытие) он проходит через множество операций (10–20) [12], некоторые из них довольно длительные (в пределах нескольких часов). Каждая новая операция – это риск введения в анализ новой ошибки,



которые накапливаются. Во всех случаях необходимо выбрать и обосновать состав кислотных растворов и их смесей, условия микроволнового нагрева (если он используется), его режимы.

Проблема определения металлов платиновой группы (МПГ) в породах, содержащих углеродистое вещество (УВ), в том числе в черных сланцах (ЧС), в течение 20 лет является предметом научной дискуссии из-за огромного разброса (до трех порядков) в найденных содержаниях МПГ в межлабораторных анализах [13]. Для градуировки методик и контроля правильности результатов анализов были созданы государственные стандартные образцы состава черных сланцев месторождения Сухой Лог – СЧС-1 (ГСО № 8549–04) и СЛг-1 (ГСО № 8550–04), что, тем не менее, не привело к улучшению ситуации с разбросом данных.

При растворении углеродистых (и не только) геологических объектов обычно возникают нерастворимые осадки, которые в дальнейшем приводят к отсутствию воспроизводимости результатов. Эти осадки, по-видимому, являются соединениями углерода и могут содержать анализируемые элементы. Удаление углеродных соединений возможно при прогреве образца в кислородной среде при температуре около 1000 °С. Выгорание углерода должно проводиться по определенной программе в течение одного – трех, а иногда десяти и более часов [14]. Однако окисленные (карбонильные и карбоксильные) углеводороды связаны с золотом и другими металлами через кислород или непосредственно с активизированным твердым углеродистым веществом (шунгитом, графитом), при термической обработке содержание золота и других металлов в углеродистых соединениях может сохраняться в образце при нагреве лишь до 500 °С (не выше), то есть на этом температурном пределе сохраняется сорбционная активность углеродистых соединений. При такой температуре удаление углерода протекает сутками. И ИСП-анализ теряет смысл. В той или иной степени подавляющая часть геологических материалов содержит углерод. И полная растворимость геологических проб никак не контролируется инструментальными методами. Только на глаз.

При элементном анализе необходимым условием приближения к инструментальным пределам обнаружения является снижение уровня контрольного опыта за счет специальной очистки всех используемых реактивов и других мероприятий, связанных с понижением уровня вносимых загрязнений. В связи с этим химическая подготовка становится не только самой продолжительной, но и основной стадией, определяющей правильность всего анализа в целом.

Сложилась парадоксальная ситуация: наиболее достоверные доказательства наличия золота и платиноидов в сланцах в настоящее время получены методами электронной микроскопии и микрозондового анализа [15].

Таким образом, на сегодняшний день установлено, что углеродосодержащие геологические образцы невозможно растворить без осадка, а значит, анализ этих образцов методом ИСП-масс-спектрометрии невозможен, так же как и ИСП атомной эмиссионной спектроскопии. Попытки растворить графит и нерастворимые углеродосодержащие соединения или перевести их в растворимую форму продолжаются и сегодня, однако без видимого результата.

Кроме элементного анализа черных сланцев геологи проявляют большой интерес к формам нахождения платиноидов и редкоземельных элементов в геологических породах. В мире открыто большое количество месторождений «черносланцевого» типа, которые имеют различное толкование генезиса, в ближайшей перспективе они будут представлять основной интерес как промышленный тип на золото и платиноиды. Поэтому изучение форм, размеров и состояния нахождения золота и платиноидов в сульфидах и углеродистых соединениях является основой для оценки продуктивности этих месторождений и построения достоверной геолого-генетической модели.

Платиновые и редкоземельные элементы могут быть в месторождениях в виде сульфидов, арсенидов, карбидов, фторидов, интерметаллидов и др. растворимых и нерастворимых соединений. ИСП-масс-спектрометрия вообще не рассматривает этот вопрос формы и состояния анализируемых элементов, в ИСП-плазме все соединения разваливаются с высокой долей вероятности. Неучет этих соединений в анализе может привести к значительным ошибкам.

Многочисленные трудности анализа черных сланцев (и других геологических материалов) стимулируют поиски других, альтернативных методов анализа, обладающих высокой чувствительностью и правильностью. Одним из таких методов является масс-спектрометрия тлеющего разряда, позволяющая проводить прямой анализ твердых веществ (без растворения анализируемого образца, без концентрирования примесей и т.д.).

Экспериментальная часть

Масс-спектрометр тлеющего разряда. Тлеющий разряд как источник ионов для масс-спектрометра был предложен около ста лет назад Астоном, Томпсонами и Демпстером [16–18], но долгое время не приме-

нялся в аналитической масс-спектрометрии. Источник тлеющего разряда использовался для определения дефекта масс и точного измерения масс ядер различных элементов, а элементный анализ проводился с помощью высокочастотного искрового ионного источника на масс-спектрометре с двойной фокусировкой. Но непреодолимые недостатки искрового источника (низкая воспроизводимость и недостаточно высокая точность анализа, вызванные импульсным характером разряда), вернули интерес к источнику тлеющего разряда. Проводились исследования различных видов тлеющего разряда – разряд в полном катоде [19–20], высокочастотный тлеющий разряд для анализа изоляторов [21] и др. Первый серийный прибор VG 9000 с источником тлеющего разряда постоянного тока появился в 1985 г.

Масс-спектрометр тлеющего разряда состоит из трех основных узлов:

- 1) масс-спектральный анализатор;
- 2) ионный источник тлеющего разряда;
- 3) детектор.

Масс-спектральный анализатор. С масс-спектральным анализатором в настоящее время, можно сказать, сложилась вполне ясная и определенная ситуация – в качестве масс-спектрального анализатора должен использоваться анализатор с двойной фокусировкой, с прямой или обратной геометрией электрического и магнитного полей с рабочей разрешающей способностью 4000–5000 (максимальной 10 000), при чувствительности не менее 10^4 ионных имп/ррт. Такой анализатор используется в ИСП масс-спектрометре ELEMENT 2 (или аналогичных) [22]. Разработка и изготовление таких анализаторов в настоящее время не представляет особых сложностей, они выпускаются несколькими фирмами.

Использование анализаторов низкого разрешения в масс-спектрометрии тлеющего разряда не оправдало себя, несмотря на их низкую стоимость. В масс-спектрах тлеющего разряда почти на каждой масс-спектральной линии, особенно при высокой чувствительности, присутствуют мультиплеты, которые накладываются на линии анализируемых элементов. Разделение этих мультиплетов обязательно. И в подавляющем большинстве случаев разрешения 5000–10000 достаточно для проведения элементного анализа. Масс-спектрометры низкого разрешения – с разрешением до 250–300, они действительно не оправдали себя в масс-спектрометрии тлеющего разряда при высокой чувствительности анализа (менее 1 ppm) – масс-спектральные линии – мультиплеты не разделяются в большинстве случаев. Разрешение 5000–10 000 считается высоким, линии в подавляющем большинстве случаев разделяются.

На подходе масс-анализаторы с еще более высоким разрешением (до 100 000).

Ионный источник тлеющего разряда. С ионным источником положение менее определенное. В первом масс-спектрометре тлеющего разряда VG 9000 [23], выпущенным в 1984 г. фирмой VG, использовался простейший источник диодного типа (рис. 1). Катод – анализируемый образец в виде стержня диаметром 2–3 мм, длиной 10–15 мм. С таким источником возможен анализ и плоских образцов, пленок и т.д.

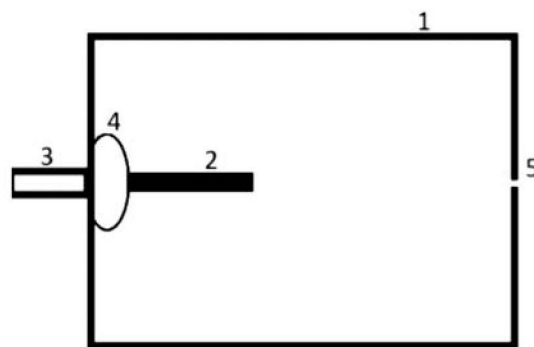


Рис. 1. Схема ионного источника тлеющего разряда к масс-спектрометру VG 9000:

1 – разрядная камера – анод; 2 – образец – катод; 3 – ввод аргона; 4 – изолятор; 5 – вытягивающее отверстие

Образец размещается в разрядной камере, которая является анодом. В камеру напускается аргон. Давление аргона около 10 Па. Между катодом и анодом прикладывается постоянное напряжение до 1,0–1,5 кВ через балластное сопротивление и в камере поджигается самостоятельный тлеющий разряд при разрядном токе до 3 мА. Положительные ионы, образованные в отрицательном свечении разряда, ускоряются электрическим полем до нескольких сот эВ и бомбардируют катод – происходит его катодное распыление. В установившемся режиме образец распыляется равномерно, матричный эффект в тлеющем разряде пренебрежимо мал. Распыленные атомы диффундируют в область отрицательного свечения и ионизируются. Образованные в разряде ионы вытягиваются через отверстие в аноде диаметром ~1 мм. Расстояние между образцом и вытягивающим отверстием выбирается в пределах 7–10 мм. Для уменьшения фона источника используется охлаждение образца жидким азотом. Этот источник использовался в аналитической практике в течение многих лет. Он не поддается модернизации. В настоящее время выпуск такого масс-спектрометра прекращен. VG 9000 изготавливается лишь по специальному заказу.



Ионный источник Гримма. В 1967 г. Гримм предложил новый источник тлеющего разряда для эмиссионного спектрального анализа твердых веществ [24]. Источник показал высокие аналитические характеристики при использовании генерируемых возбужденных частиц в эмиссионном анализе и интенсивно используется в настоящее время.

Кроме нейтральных и возбужденных частиц плазма тлеющего разряда содержит также большое количество ионов. Естественно, была предпринята попытка использовать ионную составляющую источника Гримма в масс-спектрометрии тлеющего разряда.

На рис. 2 показана схема источника Гримма. Образец является одной из стенок разрядной камеры, поэтому анализируемая сторона образца должна быть плоской, с низким уровнем шероховатости, чтобы обеспечить уплотнение камеры через витоновое кольцо. Образец является катодом. При возникновении разряда образец бомбардируется ионами аргона и распыляется, распыленные атомы ионизируются в цилиндрическом анодном пространстве диаметром 6–8 мм. Образованные ионы через скиммер вытягиваются в анализатор.

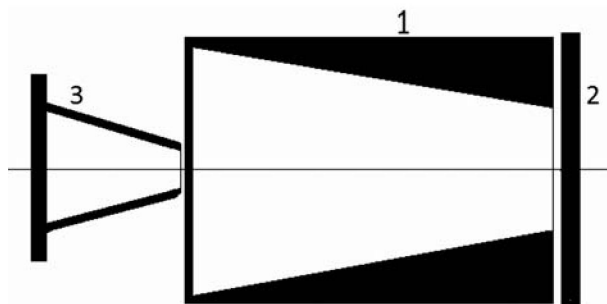


Рис. 2. Упрощенная схема источника Гримма:
1 – анод; 2 – образец – катод; 3 – скиммер

В первых экспериментах источник устанавливался на квадрупольный масс-анализатор низкого разрешения. Однако такой анализатор не позволяет разделять дублеты на масс-спектральных линиях. Впоследствии источник был установлен на анализатор высокого разрешения ИСП-масс-спектрометра ELEMENT 2 вместо ИСП-источника [25–29]. Источник позволил проводить элементный анализ проводящих веществ в режиме тлеющего разряда с относительным стандартным отклонением 2–15 % с пределом обнаружения до 1 нг/г, или на уровне ~1 ppb. Интенсивность сигнала меди достигала 10^{10} частиц при разрешающей способности анализатора 4000. Для анализа непроводящих веществ было предложено непроводящие порошки смешивать с проводящими в соотношении от 1:5 до 1:20, прессовать эту смесь

в таблетку и устанавливать на катод. Соответственно чувствительность анализа падала более, чем на порядок.

В источнике отсутствует какая-либо фокусировка ионного пучка, ионы, образованные в разряде, диффундируют к вытягивающему отверстию в скиммере за счет амбиполярной диффузии. После скиммера из источника выходит расходящийся ионный пучок, как и в ИСП-источнике.

Одним из главных недостатков такого источника являются трудности, возникающие при элементном анализе полупроводниковых материалов – Si, Ge и др. Чистые полупроводниковые материалы имеют высокое внутреннее сопротивление, тлеющий разряд при анализе этих материалов становится нестабильным, соответственно ухудшаются аналитические характеристики метода.

Авторы считают, что предлагаемый источник может быть использован в металлургических процессах. Однако в металлургии нет необходимости в столь высокой чувствительности анализа.

Одним из главных преимуществ нового источника авторы считают высокую скорость ввода аргона в разрядную камеру, достигающую несколько сот мл/мин (до 500 мл/мин). Они полагают, что высокая скорость ввода аргона обеспечивает быстрое продвижение ионов к вытягивающему отверстию. Авторы не смогли получить достаточную амплитуду ионного тока при низкой скорости натекания аргона. Однако такую высокую скорость ввода аргона вряд ли можно считать целесообразной для масс-спектрометра, она обеспечивает слишком большую нагрузку на его вакуумную систему и требует использования высокопроизводительных механических насосов. Кроме того, достаточно высокую светосилу ионного источника можно получить и с низкой скоростью ввода аргона.

Интенсивность как матричных элементов, так и элементов примесей в предлагаемом источнике сильно зависит от скорости ввода аргона в разрядную камеру, при изменении скорости ввода аргона сигнал может изменяться на два порядка. От скорости ввода аргона зависят и КОЧ-коэффициенты относительной чувствительности определяемых элементов. КОЧ зависят также от разрядного тока в источнике, то есть аналитические характеристики источника зависят от скорости ввода аргона в разрядную камеру. Это означает, что разрядный ток и скорость ввода аргона в камеру должны быть одинаковыми и стабильными для всех масс-спектрометров с таким источником.

Большие надежды возлагались на возможность послынного анализа образцов в этом источнике



с приемлемым разрешением по глубине. Однако распыление поверхности в разряде протекает неравномерно, образец на краях зоны разряда распыляется быстрее (или медленнее), чем в центре, в результате в центре образца формируется выступ (или впадина). Соответственно, картина послойного анализа искажается. Тем более что при нынешнем развитии микроэлектроники равномерность травления поверхности и разрешение по глубине должно составлять не менее десятков нанометров. Сегодня с источником Гримма это недостижимо.

Ионный источник на базе полого катода. В 2004 г. в ИПТМ и ОМ РАН был предложен новый ионный источник тлеющего разряда на базе полого катода [30]. Полый катод более привлекателен для аналитических применений, так как плотность плазмы в полом катоде по крайней мере на порядок больше, чем в обычном тлеющем разряде. Кроме того, разряд в полом катоде стабилен при токах 100 мА и более.

Источник тлеющего разряда с полым катодом уже много десятилетий используется в эмиссионном спектральном анализе для анализа твердых веществ. Анализируемое вещество в виде порошка, стружки или отдельных кусочков помещается на дно полого катода, полый катод откачивается форвакуумным насосом, в катодную область вводится аргон, поджигается тлеющий разряд в его атмосфере, анализируемое вещество бомбардируется ионами, распыляется, вместе с ним распыляются также внутренние поверхности полого катода. Распыленные атомы возбуждаются и ионизируются. Возбужденные атомы регистрируются эмиссионным спектрометром. Эмиссионные линии элементов очень тонкие, и источник широко использовался (и используется) в спектральном анализе.

Такой разряд в полом катоде был использован и в масс-спектрометрии [19] для анализа твердых тел. Ионы, образованные в разряде, анализировались квадрупольным масс-спектральным анализатором низкого разрешения. Однако такой разряд для элементного масс-спектрального анализа твердых тел использовать затруднительно. Плазма в катодной полости «лижет» стенки полого катода и распыляет в основном, кроме образца, его дно и стенки и все примеси, которые адсорбированы на стенках. Это остаточные газы и большое количество углеводородов. Линии углеводородов ложатся на линии определяемых элементов, образуя мультиплеты. Конечно, масс-анализатор низкого разрешения разделять мультиплеты не может.

В работе [31] также предлагался еще один вариант использования полого катода в масс-спектрометрии. Предлагалось полый катод делать из анализируемого

материала и в таком катоде возбуждать импульсный тлеющий разряд. Это усложняет пробоподготовку и не всегда осуществимо (невозможно изготовить полый катод из любого материала). Неясно также, почему авторы работы выбрали для элементного анализа импульсный тлеющий разряд. Импульсный разряд редко используется для количественного анализа, если есть возможность использовать стабильный тлеющий разряд. Очевидно, импульсный разряд очень ограничивает возможности элементного анализа.

В практической работе анализируемый образец, предлагаемый для рутинного анализа, может быть плоским, в виде стержня, без определенной формы. Образец в источнике всегда должен быть катодом. Где должен располагаться образец, чтобы в тлеющем разряде его скорость распыления была максимальной?

Для источника Гримма образец должен быть обязательно плоским, проводящим, определенного размера, с хорошо шлифованной или полированной одной поверхностью, образец должен быть одной из стенок вакуумной (разрядной) камеры. Эти условия ограничивают выбор анализируемого образца. Недостатком является и слишком высокая скорость ввода плазмообразующего газа в ионный источник, такая скорость перегружает вакуумную систему. Анализ непроводящих веществ возможен лишь при их смешивании (разбавлении) с проводящими веществами. Такое разбавление более чем на порядок уменьшает чувствительность. Эти недостатки ограничивают применение источника Гримма в масс-спектрометрии тлеющего разряда.

Полый катод, используемый в эмиссионном спектральном анализе, представляет собой цилиндрический стакан диаметром ~6 мм, высотой ~10 мм, на дне которого размещается анализируемый образец.

Для обычного источника с полым катодом образец может быть представлен в виде кусочков, расположенных на дне полого катода. Или полый катод изготавливается непосредственно из анализируемого образца [31]. Это условие также сильно ограничивает выбор материала образца. Кроме того, полый катод не позволяет проводить элементный анализ непроводящих образцов.

В лаборатории ИПТМ были проведены подробные исследования возможностей использования полого катода в масс-спектрометрии тлеющего разряда для элементного анализа различных материалов. Проведенные эксперименты показали, что максимальная скорость катодного распыления проводящего твердого образца в полом катоде достигается, когда образец имеет форму стержня диаметром 2–4 мм, длиной 10–15 мм и устанавливается вдоль оси катодной полости. Плоские

образцы также могут быть установлены на дно полого катода (размеры полости это позволяют). Образцы произвольной формы могут закрепляться в держателе и также устанавливаться на оси катодной полости.

Такой катод является наиболее универсальным. Он позволяет также проводить анализ геологических образцов (о чем будет сказано ниже).

Для нового ионного источника тлеющего разряда, разработанного для его использования в масс-спектрометрии, полый катод был существенно модернизирован.

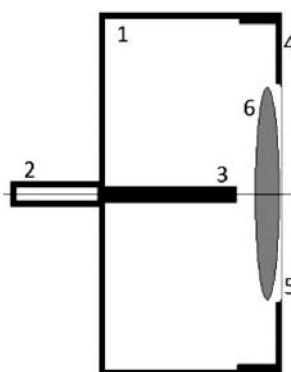


Рис. 3. Схема полого катода с крышкой:

1 – полость полого катода; 2 – ввод аргона; 3 – образец;
4 – крышка на катодной полости; 5 – отверстие в крышке;
6 – «плазменная пробка»

На рис. 3 приводится схематическое изображение полого катода, который был использован в новом ионном источнике.

1. Внешний диаметр катода 1 – 20–25 мм, глубина внутренней полости ~12–15 мм. Через отверстие 2 в дне катода вводится плазмообразующий газ (обычно аргон).

2. Анализируемый образец 3 в виде стержня диаметром 2–4 мм расположен вдоль оси катодной полости и вставляется в отверстие в дне катода, через которое вводится аргон. При возникновении разряда вокруг образца формируется катодный слой и темное катодное пространство. Напряженность электрического поля вблизи образца выше, чем вблизи стенок полого катода. Напряжение между полым катодом и разрядной камерой – 350–600 В, ток разряда – до 100 мА. Использование образца в виде стержня наиболее приемлемо для металлических образцов (пробоподготовка геологических образцов будет рассмотрена ниже). В этом случае необходима минимальная механическая обработка образца. Как показали эксперименты и полученные масс-спектры, скорость распыления анализируемого образца в тлеющем разряде на 1–1,5 порядка выше, чем скорость распыления дна и стенок полого катода.

«Плазменная пробка» в полном катоде. Как показали проведенные в лаборатории эксперименты, если на катодную полость установить крышку 4 с отверстием 5 (рис. 3) и поджечь тлеющий разряд, то вблизи отверстия в крышке формируется плазменный сгусток – «плазменная пробка», которая оказывает сопротивление потоку аргона из полого катода. «Плазменная пробка» видна визуально в полном катоде, она по цвету отличается от плазмы в катодной полости. С увеличением разрядного тока яркость свечения «плазменной пробки» возрастает. «Плазменная пробка» не оказывает влияния на ионизационные процессы в полном катоде. В результате ограничения проводимости газового потока образуется перепад давлений плазмообразующего газа в катодной полости и в окружающем пространстве [32]. Величина этого перепада зависит от диаметра отверстия в крышке и может достигать трех порядков при диаметре отверстия 5–6 мм. На рис. 4 приводится зависимость перепада давлений в катодной полости и окружающем пространстве от диаметра отверстия в крышке на катодной полости.

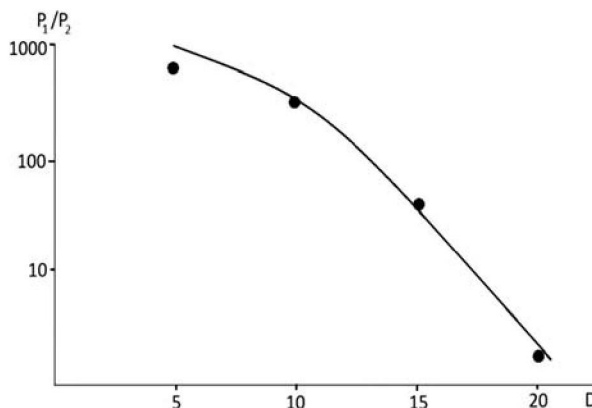


Рис. 4. Зависимость перепада давлений P_1/P_2 от диаметра отверстия D в крышке полого катода

Для обеспечения прежнего давления газа в полном катоде (до возникновения «пробки») на уровне 10 Па скорость ввода аргона в полый катод должна быть уменьшена на порядок. При диаметре отверстия в пробке 15 мм (при наружном диаметре полого катода 25 мм необходимая для возникновения разряда скорость потока аргона не превышает 3–5 мл/мин, что на два порядка меньше, чем в источнике Гримма).

Обнаруженный эффект «плазменной пробки» был использован в новом источнике тлеющего разряда. В отсутствии плазменной пробки давление газа в катодной полости и вне ее одинаково, оно составляет

10–30 Па (длина свободного пробега ионов при таком давлении составляет несколько мм) и ионы, образованные в катодной полости, проникают к вытягивающему отверстию за счет обычной диффузии. При наличии пробки, даже при перепаде давлений в один порядок, длина свободного пробега вне полого катода составляет несколько сантиметров, и ионы движутся к вытягивающему отверстию за счет амбиполярной диффузии.

Уменьшение давления вне катодной полости также препятствует возникновению разряда вне полости, его интенсивность в разрядной камере резко падает – тлеющий разряд сосредоточен непосредственно в катодной полости. При этом резко уменьшается фон ионного источника, уменьшается десорбция газов и примесей с внутренних стенок разрядной камеры.

Полый катод с «плазменной пробкой» устанавливается в цилиндрической разрядной камере источника тлеющего разряда (рис. 5).

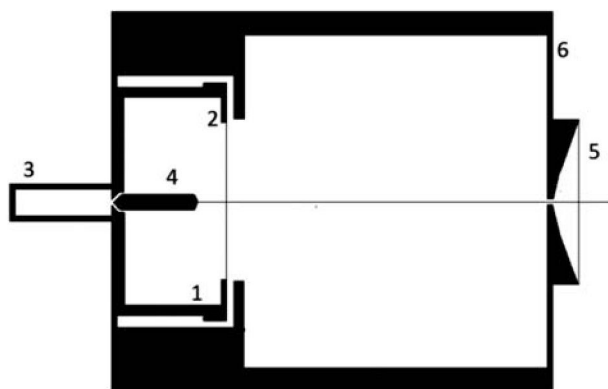


Рис. 5. Схема ионного источника тлеющего разряда с полым катодом:

- 1 – полый катод; 2 – крышка на вершине полого катода;
- 3 – ввод аргона; 4 – образец; 5 – линза Пирса;
- 6 – разрядная камера – анод

Полый катод и крышка окружены анодом, зазор между ними не превышает 1 мм, чтобы предотвратить распыление их внешней поверхности. Катодный узел охлаждается проточной водопроводной водой, пропущенной через холодильник. Температура воды 3–5 °С. Для увеличения светосилы ионного источника на его выходе была установлена линза Пирса 5, которая создает параболическое электрическое поле и часто применяется в плазменных ионных источниках, однако, к сожалению, не используется в масс-спектрометрии. Линза Пирса, установленная на выходе разрядной камеры [33], создает квазипараллельный ионный пучок, в результате чего потери ионов на главной щели масс-анализатора существенно уменьшаются (приблизительно на порядок).

Соответственно увеличивается коэффициент пропускания масс-спектрометра и чувствительность анализа.

Расстояние между полым катодом и линзой Пирса составляет 15–20 мм. При анализе геологических материалов, особенно при больших разрядных токах, непроводящие частички оседают вокруг вытягивающего отверстия (как и на других поверхностях), поляризуют эту область и могут значительно уменьшить пропускание линзы. Несмотря на большое расстояние между полым катодом и линзой светосила источника остается достаточно высокой.

Через отверстие в линзе Пирса происходит извлечение ионов и вакуумная откачка разрядной камеры. Плазменная пробка в полном катоде ограничивает поступление аргона в разрядную камеру, это позволило увеличить диаметр отверстия до 1,5 мм без увеличения нагрузки на вакуумную систему.

Металлы легко распыляются и анализируются как в источнике Гримма, так и в полном катоде. Элементный анализ металлов не представляет трудностей, разряд горит достаточно стабильно.

Источник тлеющего разряда, как и любой ионный источник, имеет «память» от предыдущего анализа. Потому при смене образца необходимо сменить и полый катод. Однако при проведении серии анализов веществ с одинаковой матрицей возможно использовать несколько раз (4–5 раз) один и тот же полый катод.

Попытки анализа изоляторов в тлеющем разряде предпринимались неоднократно. Был разработан ионный источник с высокочастотным тлеющим разрядом, однако он не нашел практического применения [34]. Было предложено смешивать непроводящие порошки (в том числе геологические пробы) с проводящими металлами в соотношении от 1:5 до 1:20 [35]. Естественно, при этом на 1–2 порядка падает чувствительность. Было предложено также использовать в тлеющем разряде второй дополнительный металлический катод в виде диафрагмы перед анализируемым образцом, который, распыляясь в разряде, покрывал бы изолятор проводящей пленкой. Но и здесь чувствительность анализа существенно уменьшалась.

Детектор. Третья обязательная деталь масс-спектрометра – регистрирующее устройство, с помощью которого можно определить количество ионов с данным m/z . Элементарная чувствительность и динамический диапазон являются важнейшими техническими характеристиками масс-спектрометров. Первые масс-спектрографы использовали в качестве детектора фотопластинку. Сейчас используются диодные вторично-электронные умножители, в которых ион, попадая

на первый динод, выбивает из него пучок электронов, которые, в свою очередь, попадая на следующий динод, выбивают из него еще большее количество электронов и т.д. В настоящее время благодаря развитию высококачественной электроники, усовершенствованию электронных умножителей, использованию цилиндра Фарадея разработано множество детектирующих систем, позволяющих регистрировать отдельные ионы масс-спектра и имеющих динамический диапазон, достигающий 10–12 порядков. Этого вполне достаточно для количественного элементного анализа на самых разных масс-спектрометрах, использующих различные аналитические методы.

Представительность пробы и пробоподготовка.

Представительная проба – это отобранная для анализа часть объекта, достаточно точно выражающая состав объекта. Этому условию могут удовлетворять лишь хорошо перемешанные жидкости и газы. В обеспечении представительности пробы нет необходимости, если объект достаточно однороден по составу. Однако при анализе твердых геологических веществ необходимо учитывать неоднородность пробы.

Представительная проба формируется из генеральной пробы путем ее уменьшения до 1–2 г. Методы уменьшения генеральной пробы описаны в различных руководствах [36]. Геологические образцы очень неоднородны по составу. Прежде чем анализировать геологический образец в тлеющем разряде, необходимо его гомогенизировать. Поэтому пробоподготовка заключается в отборе пробы геологического образца и ее превращении в порошок с минимальным размером частиц и их тщательном перемешивании. Мельницы RETCH MM200 при обработке навески ~1 г позволяют получить порошок с размером частиц 1–0,1 мкм в течение приблизительно 1 часа. В результате пробоподготовки должен получаться хорошо перемешанный однородный порошок. Его проводимость роли не играет. Для расчета оптимальной массы представительной пробы существует несколько приемов.

Часто используют приближенную формулу Ричардса – Чеччета [37]:

$$Q = kd^2,$$

где Q – масса пробы, обеспечивающая ее представительность, кг;

d – наибольший диаметр неоднородных частиц, мм;

k – эмпирический коэффициент пропорциональности, характеризующий степень неоднородности распределения определяемого компонента в материале, меняется в пределах 0,02–1.

То есть при размерах частиц 0,1–1 мкм уже проба весом ~1 мг является представительной, так как содержит $\sim 10^7$ – 10^8 частиц.

Ошибка представительности возрастает с ростом размера частиц и с уменьшением массы навески. Высокая степень измельчения пробы требуется, когда анализируемая навеска мала. Уменьшая массу представительной пробы, необходимо соответственно уменьшать размер частичек в пробе.

Далее изготавливается эмиттер для введения порошка пробы в плазму тлеющего разряда непрерывно в процессе анализа. Эмиттер представляет собой стержень из проволоки диаметром ~3–4 мм и длиной 15–20 мм, на который наносится резьба М3 (или М4) почти по всей длине (для изготовления эмиттеров могут быть рассмотрены различные варианты). Схематически эмиттер показан на рис. 6.

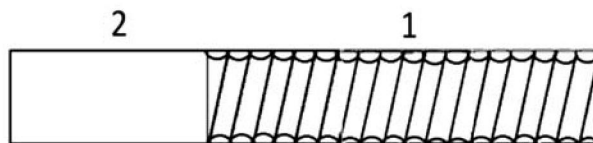


Рис. 6. Эмиттер частиц в полном катоде:
1 – резьба на эмиттере; 2 – хвостовик эмиттера

Затем мягкой беличьей кисточкой на стержень с резьбой наносится анализируемый порошок тонким слоем. Для облегчения выполнения этой операции порошок или кисточка смачивается водой. Мелкодисперсный порошок заполняет резьбовые углубления. Количество анализируемого порошка для одной пробы ~1–2 мг. Затем эмиттер высушивается и хвостовиком устанавливается в дно полого катода.

Микроскопические частицы прилипают к твердой поверхности не только за счет молекулярных сил, но и под действием капиллярных сил жидкости, конденсирующейся в зазоре между контактирующими телами, под действием двойного электрического слоя, образующегося в зоне контакта, а также кулоновского взаимодействия и других причин. Кулоновские силы возникают между заряженными частицами и могут значительно превосходить молекулярные. Подготовленный эмиттер устанавливается в полном катоде и после откачки источника и ввода аргона на электроды подается напряжение. В электрическом поле микрочастицы заряжаются. Установлено, что индивидуальные заряды, имеющиеся на частицах до отрыва, возрастают почти в 100 раз после отрыва, что объяснено образованием на границе раздела порошок — диэлектрик — металл двойного электрического слоя, разрушение которого

при отрыве частиц сильно их электризует. Показано, что сила прилипания и заряд после отрыва возрастают с увеличением диаметра частиц. Экспериментально доказано, что адгезия определяется в основном электростатическими силами и что величина электрических сил адгезии значительно больше молекулярных [38].

Однако, как оказалось, большое значение имеет также материал эмиттера. В экспериментах использовалась алюминиевая и медная проволока. При использовании алюминиевого эмиттера в масс-спектре наблюдается очень высокий фон, вызванный микро-частицами, – фон превышает 10^4 импульсов/с. При использовании медного эмиттера фон не превышает единиц импульсов/с. Очевидно, этот эффект требует более систематических исследований и, возможно, будет рассмотрен в дальнейшем.

В тлеющем разряде с металлическим анализируемым электродом основная часть вводимой в разряд мощности (более 99 %) расходуется на распыление твердого образца, на разрыв связей в его кристаллической решетке. При анализе порошков происходят другие процессы.

Общеизвестно, что подавляющее большинство геологических образцов являются изоляторами, а изоляторы в тлеющем разряде не распыляются. Компактные диэлектрики, располагаясь на катоде, поляризуются в электрическом поле, их поверхность приобретает отрицательный потенциал, но бомбардирующие поверхность положительные ионы, теряя энергию на поляризованных поверхностях, не могут разорвать прочные связи в компактном диэлектрике. В действительности изоляторы в разряде, конечно, также распыляются, но скорость их распыления на много порядков ниже, чем скорость распыления металлов. При перемалывании геологических материалов в мельнице прочные связи в изоляторе разрушаются механически, частички остаются связанными лишь вандерваальсовскими силами. При анализе мелкодисперсных порошков в тлеющем разряде необходимо всего лишь разорвать эти связи частичек между собой. При попадании частичек в плазму в разряде образуется интенсивно изучаемая в настоящее время «пылевая плазма» [39]. Частичка микронных размеров, попадая в газоразрядную плазму тлеющего разряда, заряжается до равновесного потенциала, а затем частички нагреваются протекающим электронным током и испаряются, пары частиц поступают в плазму и ионизируются [40]. Очевидно, нагреваются и испаряются не все, попадающие в плазму частицы, степень ионизации в низкотемпературной плазме незначительна, но о конкретной картине, протекающей в плазме, пока говорить преждевременно.

Калибровка масс-спектрометра по массам в режиме анализа геологических образцов. Обычно калибровка масс-спектрометра ELEMENT 2 проводится в режиме ИСП на стандартных жидкостях и их смесях. В режиме тлеющего разряда масс-спектрометра Element GD для калибровки используются специальные сплавы с введенными элементами.

При использовании мелкодисперсных порошкообразных материалов калибровка масс-спектрометра значительно упрощается. Подготавливается смесь жидких стандартов-элементов с концентрацией $\sim 1\text{--}100$ ppm. Подготовленный образец из любого геологического образца-мелкодисперсного порошка смачивается этой смесью и высушивается. Этот образец используется для получения калибровочных спектров. Необходимые калибровочные элементы можно вводить в жидкую смесь дополнительно и повторно проводить калибровку по массам. Особой точности содержания калибровочных элементов в смеси не требуется.

Результаты и их обсуждение

Частицы анализируемого материала, расположенные на эмиттере-катоде, заряжены отрицательно. Джоулевый разогрев этих частиц незначителен, так как разность потенциалов между эмиттером и частицами мала. Однако катод бомбардируется положительными ионами, генерируемыми в отрицательном свечении. При разрядном токе ~ 10 мА/см² ($\sim 10^{18}$ частиц/см²) на каждую частицу диаметром ~ 1 мкм попадает $\sim 10^{10}$ ионов/сек с энергией в сотни эВ. Ионы в результате бомбардировки выделяют на частицах анализируемого материала тепловой поток. За время t тепловая волна проникает вглубь материала на расстояние:

$$l_T = \sqrt{\frac{\lambda_s t}{\rho c}}$$

где λ_s – теплопроводность материала частицы;

ρ – плотность материала;

c – удельная теплоемкость.

Поскольку анализируемый материал имеет низкую теплопроводность (непроводящий порошок), то равновесная температура увеличивается.

При бомбардировке эмиттера отдельные частицы быстро нагреваются. Эта бомбардировка, очевидно, стимулирует ослабление связей частиц с эмиттером. На слабосвязанные частицы действует электростатическое поле напряженностью в сотни эВ, некоторые частицы

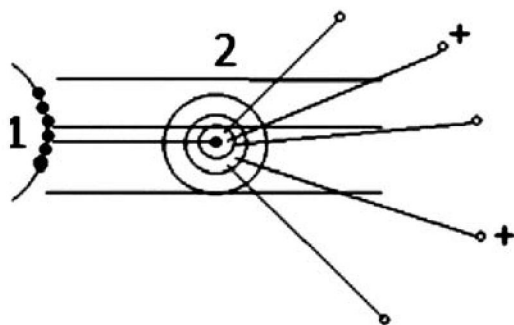


Рис. 7. Отрыв частичек от поверхности катода, их нагрев и ионизация парогазовой смеси:

1 – катод с частичками; 2 – отрыв частицы, ее нагрев и ионизация

отрываются от эмиттера и диффундируют в область отрицательного свечения. При этом частицы бомбардируются дополнительным электронным потоком, генерируемым эмиттером и дополнительно нагреваются, вплоть до их испарения (рис. 7).

Для испарения частицы необходимо, чтобы энергия, подводимая к материалу, была больше скрытой теплоты испарения. Время начала испарения зависит от соотношения энергии, необходимой для испарения, и мощности поглощенного излучения:

$$\tau_{\text{н}} = \frac{\rho L_{\text{и}}}{\alpha q}$$

где α – показатель поглощения;

q – поглощаемая плотность мощности;

$L_{\text{и}}$ – скрытая теплота испарения [41]

В процессе анализа в источнике расходуется ~1,0 мг порошка, или ~0,1 мм³. Интенсивность сигнала зависит от разрядного тока, обычно ток разряда выбирался в пределах 10–20 мА, разрядное напряжение 450–600 В. При большей величине разрядного тока стабильность ионного тока уменьшалась, скорость распыления анализируемого порошка увеличивалась. Увеличение разрядного тока также ведет к повышению фона в масс-спектре. Нанесенной на стержень пробы ~1 мг вполне достаточно для снятия спектров в течение более 1–1,5 часа при разрядном токе 15–20 мА. Если размер частиц в пробе ~1 мкм, то в течение анализа в разряд поступает ~10⁸ частиц, если размер частиц ~0,1 мкм, то соответственно число частиц возрастает на три порядка. То есть в единицу времени в плазму попадает большое число частиц: ~10⁵–10⁸ сек⁻¹, то есть пробу весом в 1 мг можно считать представительной, если размер частиц в пробе не превышает 1 мкм.

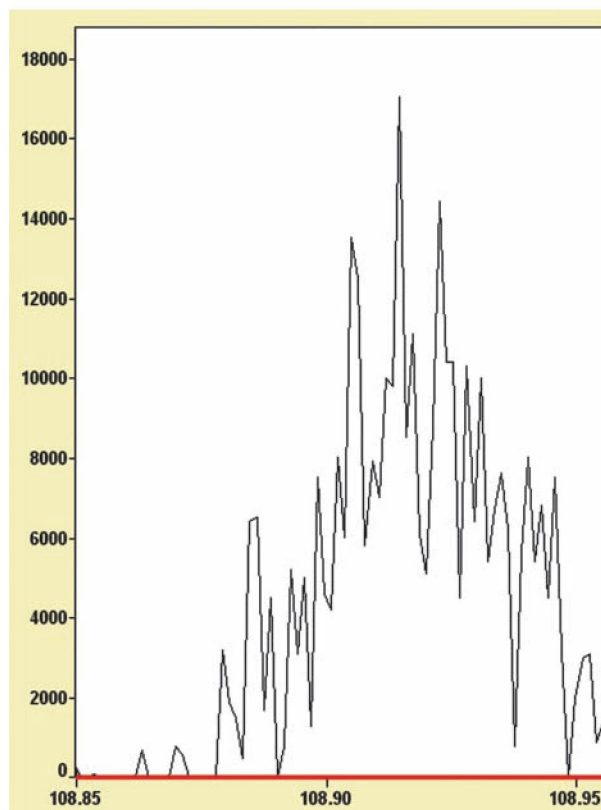


Рис. 8. Пик изотопа серебра Ag-109 с содержанием в образце на уровне 1,5 ppm

На рис. 8 приведено изображение линии серебра в геологической пробе при содержании серебра в образце на уровне 0,5 ppm. Каждая частица пробы, сгорая в плазме, вносит вклад в масс-спектр, в результате каждая масс-спектральная линия состоит из множества пиков длительностью 5–30 миллисекунд каждый. Максимальная амплитуда пика серебра в спектре около 18 000 импульсов. Полученные пикеты сглаживаются при большей амплитуде пика. Они также могут быть сглажены, если в процессе анализа набрать 20–25 одинаковых спектров и просуммировать их. Такие пикеты на масс-спектральной линии наблюдаются только при анализе порошков, при анализе металлических образцов линии имеют более нормальное распределение, как обычные масс-спектральные линии.

Для демонстрации возможностей метода в первую очередь была построена калибровочная кривая для нового источника. Для этого были проведены анализы стандартных геологических образцов с известным содержанием золота при разрешающей способности масс-анализатора 4000 (рабочее разрешение масс-спектрометра). Полученная кривая для примера представлена

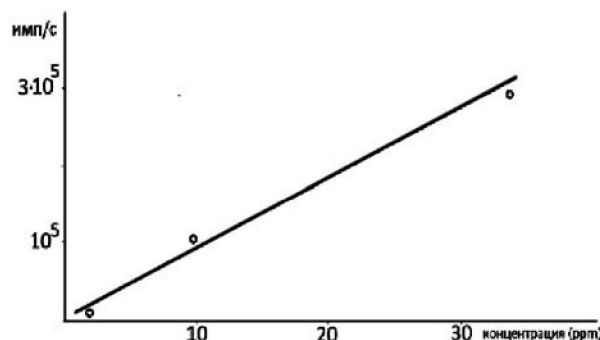


Рис. 9. Калибровочная кривая для стандартных образцов золота

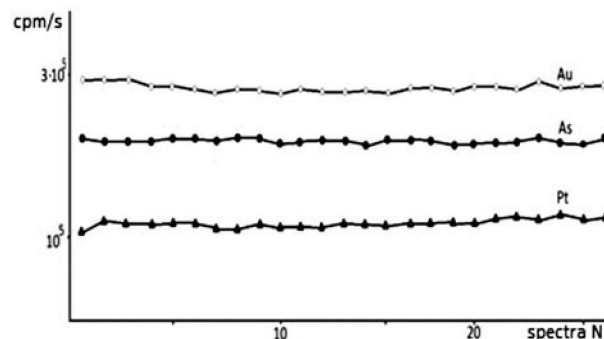


Рис. 10. Интенсивность линий некоторых элементов на последовательных масс-спектрах

на рис. 9. В принципе можно построить калибровочные графики – зависимость амплитуды сигнала от его концентрации в стандартном образце для каждого элемента.

Кривая показывает, что линейность в источнике с полым катодом хорошо соблюдается. Впрочем, вполне ожидаемый результат. Она показывает также на интенсивность сигнала, которая благодаря линзе Пирса вполне достаточна для определения содержания золота в пробе на уровне ppm (она составляет более 10^4 имп/ppm). Такая же интенсивность достигается при анализе элементов в проводящих образцах на масс-спектрометре тлеющего разряда GD ELEMENT.

Одной из наиболее важных характеристик предлагаемого источника является стабильность ионного тока в процессе всего анализа для различных элементов. Для изучения стабильности была получена серия одинаковых масс-спектров (25 спектров) при напряжении разряда 550 В и токе разряда 20 мА. Первые 5–10 мин после включения тлеющего разряда происходит установление режима. Интенсивности линий элементов возрастают, выбираются ток разряда, напряжение, скорость ввода плазмообразующего газа по максимуму сигнала. Затем набирается серия спектров.

На рис. 10 приведен ход интенсивности сигнала от спектра к спектру нескольких элементов, которые содержались на уровне 10–30 ppm в одном из геологических образцов. Вся серия была получена в течение 20 мин. Относительное стандартное отклонение элементов для приведенных спектров находится в пределах 3–20 %. Не наблюдается больших скачков содержания элементов от спектра к спектру даже для легколетучего As, это свидетельствует, что анализ протекает в установившемся режиме, без значительного нагревания образца. При разрядном токе 20 мА на эмиттере находится достаточно материала, чтобы обеспечить стабильный ионный ток из ионного источника в течение 1,5–2,0 часов, при мень-

шем разрядном токе источник генерирует стабильный ток в течение нескольких часов. Этого времени более чем достаточно для получения серии масс-спектров для анализа.

В настоящее время трудно описать механизм такой равномерной и долговременной подачи мелких частичек в плазму – экспериментальных данных пока недостаточно. Можно лишь высказать предположение, что этот механизм основан на полевой десорбции этих частичек (напряженность поля у эмиттера достаточно высока) и стимулировании отрыва частичек при ионной бомбардировке эмиттера.

Коэффициенты относительной чувствительности.

При количественном элементном масс-спектральном анализе твердых тел всегда используется КОЧ-коэффициент относительной чувствительности определяемого элемента. Этот параметр обычно определяется экспериментально. И лишь в ИСП-плазме он рассчитывается математически, благодаря тому что плазма находится в состоянии термодинамического равновесия, которое описывается уравнением Саха:

$$\frac{N_{r+1}}{N_r} N_e = \frac{U_{r+1}}{U_r} \frac{2(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{I_r}{kT}\right)$$

где N_{r+1} и N_r – концентрации однозарядных ионов и нейтральных атомов;

U_{r+1} и U_r – статистические суммы однозарядных ионов и атомов;

T – равновесная температура всех частиц в плазме $T_e = T_i = T_0$;

I_r – потенциал ионизации атома.

QUOTE При температуре ионов в ИСП-плазме около 1 эВ (~7–8 000°C) КОЧ находятся в пределах порядка для всех элементов. Во всех остальных плазменных источниках плазма находится в неравновесном состоянии, температура электронов более чем на порядок



превышает температуру ионов, и, казалось бы, ни о каком расчете КОЧ речь идти не может. Практически неравновесные плазмы тоже можно исследовать, если аппроксимировать сложное состояние плазмы упрощенными моделями их состояний. При этом распределение электронов по скоростям должно быть максвелловским. Это положение достигается почти в любой плазме благодаря большой частоте соударений электронов и эффективному обмену энергиями между ними. В неравновесной плазме электроны и ионы также могут находиться в равновесии при собственной равновесной температуре каждого сорта частиц.

Однако, как было установлено многими теоретическими и экспериментальными исследованиями [42–45], уравнением Саха можно пользоваться и при расчете состава термически неравновесной плазмы, если концентрация электронов превышает некоторое граничное значение n_c , при котором успевает установиться больцмановское распределение атомов по уровням с электронной температурой, и тогда уравнение Саха обобщается на случай неравновесной плазмы:

$$\frac{N_{r+1}}{N_r} N_e = \frac{U_{r+1}}{U_r} \frac{2(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{I_r}{kT}\right)$$

Для случая многозарядной плазмы обобщенное уравнение Саха соответственно изменяется:

$$N_{il} = n_r / U_r \left(2/n_e\right)^l \frac{2(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \times \\ \times \exp\left(-\sum_{i=1}^l l \frac{ell_i}{kT_e}\right)$$

где l – кратность ионизации.

Таким образом, в принципе коэффициенты относительной чувствительности элементов, образующихся в плазме тлеющего разряда, можно определять теоретически, используя уравнение Саха. Некоторые трудности возникают лишь при расчетах статистических сумм атомов и ионов определяемых элементов. Однако в настоящее время общепринято, что во многих случаях статистический вес основного состояния элемента может быть использован в расчетах, так как является достаточно хорошим приближением для его статистической суммы.

Но при анализе непроводящих, мелкодисперсных порошков КОЧ можно определять экспериментально при наличии стандартных растворов элементов, использу-

емых в ИСП-масс-спектрометрии. Для этого готовится смесь стандартного раствора и порошка, которая наносится на стержень в полой катод, и проводится их анализ. Соотношение стандарта и порошка должно быть известно с высокой точностью. Набирается серия одинаковых спектров, которые усредняются. КОЧ можно определить для любого элемента x в матрице M как чувствительность C элемента x относительно чувствительности матричного элемента M , где I есть ионный ток, а C есть концентрация выбранного элемента:

$$\text{QUOTE КОЧ} = (C_M / C_x) (I_x / I_M)$$

Содержания определяемых элементов рассчитываются из данных для стандартных образцов, в качестве матричного элемента может быть выбран любой. Количественные значения для неизвестного образца с матрицей M , содержащей элемент x , рассчитываются по формуле:

$$C_x = \frac{(I_x / I_M) C_M}{\text{КОЧ}}$$

Определения КОЧ проводится по известным методикам, разработанным для масс-спектральных методов анализа.

Необходимо заметить, что предлагаемый метод имеет на порядок меньшую производительность, чем ИСП-масс-спектрометрия. Это связано с операцией смены анализируемых образцов – в ИСП-масс-спектрометрии этот процесс не связан с разгерметизацией источника и его повторной откачкой. Возможно, со временем этот процесс можно будет доработать и ускорить. Дополнительные перспективы могут быть связаны с использованием амбиполярной диффузии для увеличения светосилы источника [46].

Анализ стандартов. Традиционно при разработке нового метода элементного анализа в заключение работы проводится анализ стандартных геологических образцов, и полученные результаты сравниваются с паспортными данными. В предлагаемой работе основное внимание было уделено анализу черных сланцев. В России разработаны стандартные образцы СЛГ-1 и СЧС-1, их характеристики приведены в [47].

Усовершенствование метода ИСП-масс-спектрометрии при анализе черных сланцев проводилось во многих работах [48, 49]. Все они посвящены изменению условий пробоподготовки, переводу анализируемого черного сланца в раствор. Ни в одной работе не удалось добиться поставленной цели – *полностью* растворить этот материал. Однако во всех итоговых таблицах приводятся



результаты анализов, хорошо совпадающие с данными стандартных образцов. И становится неясно, является ли полное растворение образца обязательным условием элементного анализа в ИСП-масс-спектрометрии или в каких-то случаях, в частности для упомянутых работ, это необязательно?

В настоящей работе также были проведены измерения стандартных образцов [50] черных сланцев

новым методом масс-спектрометрии тлеющего разряда. Результаты измерений аттестованных значений стандартных образцов состава черных сланцев методом масс-спектрометрии тлеющего разряда соответствуют паспортным данным стандартных образцов ГСО 8550–04 и ГСО 8549–04 и представлены в табл. 3, 4.

Естественно, новый метод требует его дальнейшего апробирования и сертификации.

Таблица 3

Результаты измерений массовой доли элементов в стандартном образце состава черного сланца СЛг-1 методом масс-спектрометрии тлеющего разряда (в мкг/г)

Элемент	Сертифиц. значения	$\pm\Delta$	Результаты измерений	$\pm\Delta$	Разность между измеренным и сертифиц. значением
Ag	0,47	0,08	0,54	0,13	+0,07
As	46	8	40	14	–6
Au	2,5	0,3	2,8	0,5	+0,03
Ba	376	46	207	40	–169
Ce	53	8	55	10	+2
Co	20	3	26	5	+6
Cr	116	8	110	17	–6
Cs	4,0	0,7	5,0	1,2	+1
Cu	39	7	49	13	+10
Eu	1,2	0,2	1,3	0,3	+0,1
Ga	18	3	26	6	+8
Gd	4,5	0,8	4,1	1,0	–0,4
Hf	4,7	0,7	5,3	1,0	+0,6
La	28	5	35	8	+7
Li	50	8	63	12	+13
Lu	0,40	0,07	0,45	0,1	+0,05
Nb	12	2	16	3	+4
Nd	25	4	31	5	+6
Ni	50	7	60	10	+10
Pb	14,9	2,8	20	4	+5
Pr	6,2	1,2	7,3	1,5	+1,1
Rb	112	11	123	18	+11
Sc	20	3	27	5	+7
Sm	5,4	0,8	5,7	1,2	+0,3
Sr	142	15	107	15	–35
Th	7,1	1,1	10	2	+2,9
U	1,65	0,23	2,4	0,5	+0,75
V	122	15	145	38	+23
Y	26	4	22	4	–4
Yb	2,7	0,4	3,8	0,8	+1,1
Zn	97	13	120	20	+23
Zr	176	16	146	34	–30



Таблица 4

Результаты измерений в стандартном образце черного сланца СЧС-1 методом масс-спектрометрии тлеющего разряда (мкг/г)

Элемент	Сертифиц. значения	$\pm\Delta$	Результаты измерений	$\pm\Delta$	Разность между сертифиц. и измеренным значением
Ag	0,10	0,02	0,2	0,05	+0,1
As	40	7	55	12	+15
Au	0,10	0,02	0,3	0,5	+0,2
B	103	17	82	15	-21
Ba	720	120	315	65	-405
Be	2,0	0,4	2,7	0,6	+0,7
Ce	58	11	68	17	+10
Co	13	2	20	4	+7
Cr	128	10	143	20	+15
Cs	4,4	0,8	6,5	1,0	+2,1
Cu	34	6	27	5	-7
Dy	5,6	1,0	5,1	1,0	-0,5
Eu	1,2	0,2	1,7	0,4	+0,5
Ga	21	2	25	5	+4
Gd	6,1	1,1	8,1	1,3	+2
Hf	4,1	0,7	5,2	1,0	+1,1
La	30	5	37	7	+7
Li	56	6	41	6	-15
Lu	0,44	0,07	0,63	0,2	+0,19
Mo	1,7	0,3	1,9	0,5	+0,2
Nb	11	2	12	3	+1
Nd	28	5	33	7	+5
Ni	39	6	45	5	+6
Pb	8,2	1,4	10,2	2	+2
Rb	140	10	125	20	-15
Sc	23	4	27	5	+4
Sm	5,7	0,9	6,6	1,1	+0,9
Sn	2,2	0,4	3,4	0,7	+1,2
Sr	150	15	120	17	-30
Ta	0,86	0,16	1,1	0,2	+0,24
Tb	0,95	0,15	1,3	0,2	+0,35
Th	8,2	1,2	10,4	1,5	+2,2
U	2,1	0,2	2,5	0,3	+0,4
V	148	18	160	22	+20
Y	28	5	23	5	-5
Yb	2,9	0,5	3,2	0,7	+0,3
Zn	96	11	120	20	+24
Zr	176	16	140	25	-36



Количественное определение аналитов с использованием внутреннего стандарта очень популярно в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. В большинстве случаев метод позволяет достаточно точно учитывать влияние неспектральных интерференций на результат анализа. Одним из основных достоинств метода является его простота.

Сущность метода заключается в том, что к исследуемому образцу добавляют известное количество аналита, не содержащегося в образце. Внутренний стандарт добавляют с таким расчетом, чтобы концентрация добавки генерировала сигнал на уровне 10^4 – 10^5 имп/сек. В идеале внутренний стандарт должен быть близким к аналиту по физико-химическим свойствам (атомной массе, потенциалу ионизации и др.). Сильное различие этих параметров повлечет ощутимое изменение чувствительности прибора по стандарту по сравнению с аналитом. Например, ^{115}In не подойдет в качестве внутреннего стандарта при определении олова в силу наличия в последнем изотопа ^{115}Sn , создающего изобарное наложение на ^{115}In . На практике идеальный выбор внутреннего стандарта не всегда возможен, поэтому приходится идти на компромисс.

Результаты анализов, приведенные в таблицах, далеко не везде совпадают с аттестованными значениями с учетом погрешности. Изменения соотношений могло быть вызвано различными процессами, протекающими в плазме, которая является неравновесной. Трудно определить КОЧ с хорошей точностью как теоретически, так и экспериментально. Для оценки внутрилабораторной прецизионности для каждого образца было получено 25 одинаковых масс-спектров. Затем рассчитывались показатели качества измерений. Найденные оценки параметров могут тем более отличаться от истинных содержаний, чем меньше объем геохимической выборки (которая в рассматриваемом методе действительно очень мала), и от большой вариации исследуемой случайной величины. В принципе объем выборки может быть увеличен в несколько раз, однако этот вопрос должен быть рассмотрен более подробно в следующих работах.

Полученные результаты с учетом погрешности в большинстве случаев близки к аттестованному значению стандарта. Наибольшие расхождения наблюдаются у нескольких элементов – Ba, Zr, Zn. Сейчас трудно определить причины этих расхождений. Они требуют дополнительных исследований. Источник с полым катодом имеет один существенный недостаток – материал полого катода и его составляющие всегда присутствуют в масс-спектре. В качестве материала катода в настоящей работе выбран дюралюминий. Он дешев, легко обрабатывается. Но он содержит легирующие элементы Fe, Si, Mn, Ni, Ti, Cu. Mn, Zn на уровне 1–0,1 %. Естественно, эти элементы мешают анализу, несмотря на то что содержание материала полого катода на два порядка меньше анализируемой матрицы. Однако при анализе геологических образцов эти составляющие обычно не анализируются. Вопрос материала полого катода пока остается открытым – делать полый катод из моноизотопных материалов (или почти моноизотопных) Ta, Co, Nb, V и т.д. слишком дорого, учитывая, что полый катод после нескольких анализов необходимо выбросить.

Можно попробовать использовать в качестве материала катода графит, но эти пробы отложены на будущее.

Заключение

Предложен метод прямого масс-спектрального анализа геологических материалов в модернизированном полом катоде тлеющего разряда. Пробоподготовка образца заключается в превращении геологического материала в микродисперсный порошок. Метод не требует растворения анализируемого материала и концентрирования анализируемых примесей.

Чувствительность элементного анализа в масс-спектрометрии тлеющего разряда составляет единицы ppb и менее. Предлагаемый метод анализа наиболее перспективен для элементного анализа геологических образцов, в том числе углеродосодержащих геологических материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Старостин В.И., Игнатов П.А. Геология полезных ископаемых: учебник. М.: Изд-во МГУ, 1997. 304 с.
2. Аналитическая химия металлов платиновой группы: сборник / сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. М.: КомКнига, 2005. 592 с.
3. Inductively coupled plasma mass spectrometry / ed. A. Montaser. N.-Y.: Wiley, 1998.
4. Отто М. Современные методы аналитической химии. М.: Техносфера, 2008. 544 с.
5. Первые находки видимых платиноидов в черносланцевых толщах Буреинского массива (Хабаровский край) / А.И. Ханчук [и др.] // ДАН. 2009. Т. 424. № 5. С. 672–675.



6. Сидоров А.А., Томсон И.Н. Рудоносность черносланцевых толщ // Вестник РАН. 2000. Т. 70. № 8. С. 719–724.
7. Кузминых В.М., Сорокин А.П. Миграция и накопление золота в гипергенных процессах // Вестник ДВО РАН. Вып. 2. 2004. С. 113–119.
8. Графитовые сланцы, как перспективный источник благородных металлов на Дальнем Востоке России / А.И. Ханчук [и др.] // Вестник ДВО РАН. 2010. № 3. С. 3–12.
9. Сорокин А.П., Кузминых В.М., Рождествина В.И. Золото в бурых углях: условия локализации, формы нахождения, методы извлечения // Доклады АН. 2009. Т. 424. № 2. С. 239–243.
10. Russ P.G., Bazan J.M. "Isotope Ratio Measurements with an Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometer". *Spectrochim. Acta*. 1987. V. 42B. P. 49–62.
11. Jarvis K.E. "Applications of ICP-MC in the Earth Sciences" in: "Applications of Inductively Coupled Plasma". // *Mass Spectrometry* / eds. A.R. Date. London: Blackie and Son etc. 1989. P. 43–70.
12. Палесский С.В. Определение редких и рассеянных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2008.
13. Митькин В.Н. Проблемы и достижения в области аналитической химии платиновых металлов в углеродсодержащих геохимических материалах (обзор) // Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов: сб. трудов XIX Междунар. науч. конф. (Новосибирск, 4–8 окт. 2010 г.). Новосибирск, 2010. Ч. 1. С. 161.
14. Усовершенствование схем химической пробоподготовки углеродистых пород с последующим анализом высокозарядных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / Ю.В. Аношкина [и др.] // Вестник Томского государственного университета. 2012. № 359. С. 178–181.
15. Бердников Н.В. Тонкодисперсное золото и платиноиды в графитовых сланцах Бурейнского массива – новый тип благородно металлического оруднения на Дальнем Востоке России // Вестник ОНЗ РАН. Т. 2. № Z 10004, doi: 10.2205/2010 NZ 000051.
16. Aston F.W. *Mass spectra and Isotopes*. New York: Longmans, 1942.
17. Thompson J.J., Thompson G.P. *Conduction of Electricity Through Gases*. Cambridge University Press, 1928.
18. Dempster A.J. "New methods in mass spectroscopy". *Proc. Am. Phil. Soc.* 75 (1935): 755–767.
19. Harrison W.W., Magee C.W. "Hollow cathode ion source for solids Mass Spectrometry". *Anal. Chem.* 46 (1974): 461–464.
20. Donohue D.I., Harrison W.W. "Particle beam glow discharge spectroscopy". *Anal. Chem.* 47 (1975): 1528–1531.
21. Inductively coupled plasma mass spectrometry handbook / ed. S. M. Nims. CRC Press: Boca Raton, 2005.
22. Сведения об утвержденных типах средств измерений [электронный ресурс] // Росстандарт. Федеральный информационный фонд [сайт]. URL: www.fundmetrology.ru/10_tipy_si/list.aspx (дата обращения: 01.06.2014).
23. VG 9000 Glow Discharge Mass Spectrometer, VG Isotopes. Cheshire. England. Descriptive brochure.
24. Grimm W. „Eine neue glimmentladungslampe für die optische emissionsspektralanalyse Spectrochim“. *Acta* 23B(1968): 443–464.
25. Jakubowski N., Stuewer D., Vieth W. "Performance of a glow discharge mass spectrometer for simultaneous multielement analysis of steel, Int." *J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 71 (1986).
26. Jakubowski N., Stuewer D., Vieth W. "Concentration Dependence of the Relative Sensitivity". *Fresenius Z. Anal. Chem.* 335 (1989): 680.
27. Jakubowski N., Stuewer D., Vieth W. "Glow discharge mass spectrometry with low resolution – principles, properties and problems". *Fresenius Z. Anal. Chem.* 331 (1988): 145.
28. Jakubowski N., Stuewer D., Vieth W. "Performance of a glow discharge mass spectrometer for simultaneous multielement analysis of steel". *Anal. Chim. Acta.* 64 (1981): 458–470.
29. Jakubowski N., Feldmann I., Stuewer D.J. "Grimm-type Glow Discharge Ion Source for Operation With a High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Instrument". *Anal. At. Spectrom.* 12 (1997): 151–157.
30. Сихарулидзе Г.Г. Ионный источник с полым катодом для элементного анализа твердых тел // Масс-спектрометрия. 2004. № 1. С. 21–30.
31. Анализ твердотельных образцов с ионизацией пробы в импульсном разряде в комбинированном полом катод и время-пролетным детектированием ионов / А.А. Ганеев [и др.] // Масс-спектрометрия. 2006. № 3. С. 185.
32. Плазменный источник с полым катодом : пат. № 2211502 Рос. Федерация / Сихарулидзе Г.Г., патентообладатель Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН. Заявл. 30.01.2002, опубл. 27.08.2003.
33. Пирс Дж. Р. Теория и расчет электронных пучков. М.: Советское радио, 1956.
34. Marcus R.K. *Glow discharge spectroscopies*. New York: Plenum Press, 1993.
35. Молоковский С.И., Сушков А.Д. Интенсивные электронные и ионные пучки. Л.: Энергия, 1972.
36. Анализ минерального сырья / под общ. ред. Ю.Н. Книпович, Ю.В. Морачевского. Л.: Изд-во научно-технической литературы, 1959. 3-е изд.



37. Кнауф В.В. К метрологическому обеспечению минералогических работ // Записки всероссийского минералогического общества. 1996. Ч. 75. № 6.
38. Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П. Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1973. 279 с.
39. Пылевая плазма / В.У. Фортов [и др.] // УФН. Т. 174. № 5. С. 495.
40. Горшунов Н. М., Потанин Е. П. Пылевой источник плазмы // Перспективные материалы, 2010. С. 97.
41. Либенсон М.Н., Яковлев Е.Б., Шандыбина Г.Д. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. Ч. 2. СПб.: ГУ ИТМО, 2006. 84 с.
42. Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. М.: Наука, 1982. 378 с.
43. Синкевич О.А., Стаханов И.П.. Физика плазмы. М.: Высш. шк., 1991. 191 с.
44. Kerrebrock J.L. "Non equilibrium ionization Due to Electron Heating. I Theory – II Experiments". *AIAA Journ.* 2, № 6. 125 (1964).
45. Монти Р., Наполитано Л.Г. О корреляции экспериментальных данных для неравновесной плазмы с примесями. Низкотемпературная плазма // Труды Международного симпозиума по свойствам и применению низкотемпературной плазмы при XX Международном конгрессе по теоретической и прикладной химии (Москва, 16–17 июля 1965 г.). М.: Мир, 1965.
46. Источник тлеющего разряда с повышенной светосилой: пат. № 2504859 Рос. Федерация / Ханчук А.И., Сихарулидзе Г.Г., Фокин К.С., патентообладатель ООО Минерал «Нано-Технология». Заявл. 10.07.2012, опубл. 20.01.2014.
47. Многоэлементные стандартные образцы состава природных и техногенных сред. Каталог стандартных образцов состава природных и техногенных сред ИГХ СО РАН [Электронный ресурс] // ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН [сайт]. URL: www.igc.irk.ru/Innovation/roster.html (дата обращения: 17.06.2014).
48. Аношкина Ю.В. Анализ углеродистых геологических пород методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионной спектрометрии: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2012.
49. Графитизированные комплексы северной части Ханкайского террейна-новый тип комплексных благороднометаллических месторождений / А.И. Ханчук [и др.] // Вестник ОНЗ РАН, 2010. Т. 2. NZ, 11003, doi: 10.2205/2010NZ.000066, 2010.

ELEMENTAL ANALYSIS OF GEOLOGICAL MATERIALS BY A GLOW DISCHARGE MASS SPECTROMETRY

A.I. Hanchuk, G.G. Siharulidze, K.S. Fokin, Y.A. Karpov

Advances of elemental analysis in geology are defined by the development and improvement of physical, instrumental methods of chemical analysis.

New instrumental methods – emission spectrometry and mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP) sources are the most popular in the area of elemental analysis in recent years. These methods have a very high sensitivity and wide range of elements analyzed (up to 70 items at a time). Both of these methods have been developed and demonstrate their high analytical performance only when analyzing liquids. Consequently, when using these methods in geology, solid samples must be completely transferred into liquid. This complicates the analysis, especially in the analysis of sparingly soluble objects. In some cases, analyzed geological objects are generally insoluble in acids and other solvents (e.g. such as black shales are not dissolved till the end in any acids).

Naturally, there is a need to develop an analytical method, wherein the step of dissolution of the sample can be avoided. Such instrumental methods exist but are not used because of low sensitivity. Method of glow discharge mass spectrometry has the greatest potential today, but its use is hampered by lack of a recognized certified ion source capable of converting analyzed (in most cases – not conductive) geological sample into low-temperature plasma.

In this paper, the glow discharge source on the basis of the hollow cathode is used as an external source. The hollow cathode has been long and successfully used in analytical practice in emission spectral analysis. However, for use in mass spectrometry, its design has been considerably modified. The analyzed sample, which



was formerly in the form of powder or fine particles located at the bottom of the hollow cathode, in a new cathode is installed as a rod along the axis of the inner cathode cavity – it is the emitter of sputtered neutral particles. Hollow cathode source is set on the high resolution mass – spectrometer of ELEMENT 2 type instead of the ICP source. In sample preparation a geological sample is transformed into ultrafine state (particle size of about one micron), this thin layer of powder is applied to the emitter. Particles are held on the emitter (cathode) by van der Waals and electrostatic forces, are bombarded with argon ions, they can be also effected by electrostatic forces – between the emitter and the anode voltage of several hundred volts is applied. As a result, the charged ultra-disperse particles break away from the – emitter and diffuse into the glow discharge. Getting into the negative glow particles are heated by the electron current, then evaporate and ionize. The low-temperature plasma is formed.

Mass spectral line of each element consists of many individual spikes lasting 10–30 msec. Each spike is the result of evaporation and ionization of individual particles. Mass spectral lines can be smoothed in the summation series of mass spectra.

The proposed method allows direct analysis of geological samples with sensitivity ppb or less without dissolving the sample, without concentration of impurities.

Key words: glow discharge, low temperature plasma, ion source, hollow cathode, geological samples, mass spectrometer, elemental analysis, sputtering.

Authors:

A.I. Hanchuk

Far East Geological Institute, Far East Branch of RAS
ulitsa Stoletiiia Vladivostoka, 159
Vladivostok, 690022, Russia

G.G. Siharulidze

Institute of Microelectronics Technology
and High-Purity Materials, RAS
ulitsa Akademika Osipiana, 6
Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russia
Federal State Research and Design Institute of Rare Metal Industry
Bolshoi Tolmachevskii pereulok, 5, stroenie 1
Moscow, 119017, Russia
E-mail: sikharul@iptm.ru

K.S. Fokin

Mineral Ltd. “Nano-Technology”
ZAO “KUBITA”
ulitsa Alexandra Solzhenitsyna, 5, stroenie 2
Moscow, 109004, Russia

Y.A. Karpov

Federal State Research and Design Institute
of Rare Metal Industry
Bolshoi Tolmachevskii pereulok, 5, stroenie 1
Moscow, 119017, Russia

