

## ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ УТОЧНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА СТАНДАРТНЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ И АТТЕСТАЦИИ КАНДИДАТОВ В СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

© 2024 г. И. В. Николаева<sup>а, \*</sup>, С. В. Палесский<sup>а</sup>, А. С. Шайбалова<sup>а, б</sup>

<sup>а</sup>Институт геологии и минералогии СО РАН им. В. С. Соболева,  
просп. акад. Коптюга, 3, г. Новосибирск, 630090 Россия

<sup>б</sup>Новосибирский государственный университет,  
ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, 630090 Россия

\*inikol@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 29.03.2024 г.

После доработки 17.05.2024 г.

Принята к публикации 31.07.2024 г.

С использованием разработанной методики анализа, основанной на сплавлении образцов с метаборатом лития и определении элементов по внешней градуировке с внутренним стандартом на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT, установлены содержания 25 элементов в кандидатах в стандартные образцы – черных сланцах СЧС-1А и СЛг-1А и уточнены паспортные характеристики российских стандартов магматических и осадочных пород – СГ-3, СГД-2А, СТ-2А, СИ-2, БИЛ-1 и техногенных веществ – ЗУК-1 и ЗУА-1. Для образцов СИ-2, ЗУА-1 получены новые данные по большинству редкоземельных элементов, отсутствующие при аттестации. На основе анализа стандартов СГ-3, СИ-2 с 2005 по 2024 г подтверждена применимость их в настоящее время. Полученные новые МС-ИСП результаты обеспечивают расширение числа установленных характеристик элементного состава стандартных образцов и уточнение их значений.

**Ключевые слова:** масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП), стандартные образцы (СО), редкоземельные элементы (РЗЭ)

**DOI:** 10.31857/S0016752524110073, **EDN:** IEJVZT

### ВВЕДЕНИЕ

Стандартные образцы (СО) занимают ключевое место в химическом анализе любых объектов. Они являются доступным и эффективным средством, применяющимся для контроля точности результатов измерений, градуировки, проверки и калибровки приборов, отработки методик измерений, при оценке квалификации лабораторий и подтверждении измерительных возможностей национальных метрологических институтов (Анчутина, 2014; Васильева, Шабанова, 2016). Как указано в статье (Васильева, Шабанова, 2016), ни один из аналитических методов не может гарантировать правильность результатов без проверки качества по природным стандартам, а не по искусственным смесям, приготовленным из химических реактивов. Интенсивное внедрение в практику новых аналитических методов нуждается в единых природных образцах для градуирования методик и согласования результатов.

Существующее разнообразие СО обусловлено разнообразием объектов химического анализа. Это

связано с тем, что для устранения методических погрешностей анализа, СО должен быть по своим химическим и физическим свойствам как можно ближе к анализируемому объекту (Анчутина, 2014; Васильева, Шабанова, 2017). Именно поэтому при анализе разнообразных геологических объектов в качестве стандартных используются образцы состава естественных горных пород, а разработка новых СО является актуальной аналитической задачей.

Основным этапом разработки стандарта является его аттестация путем межлабораторного исследования кандидата в СО различными методами. Наиболее распространенными методами для определения элементов в геологических образцах долгое время являлись рентгенофлуоресцентный (РФА), инструментальный нейтронно-активационный (ИНАА) и атомно-абсорбционный анализ (ААА). Привлечение новых методов позволяет расширить число аттестованных параметров СО и получить более точные значения ранее установленных величин. В настоящее время метод масс-спектрометрии

с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) за счет возможностей одновременного определения широкого набора элементов с рекордно низкими пределами обнаружения в рамках одного измерения широко используется для аттестации новых СО, а также позволяет уточнить содержания микроэлементов, включая наиболее интересные для геохимических исследований — редкоземельные (РЗЭ) и высокозарядные, в ранее аттестованных СО (Мысовская и др., 2009; Смирнова, Зарубина, 2014; Васильева, Шабанова, 2017).

Применение этого высокочувствительного метода многоэлементного анализа обеспечивает инструментальную возможность определения микроэлементов в растворах на уровне до  $10^{-15}$  г/мл. При этом на стадии пробоподготовки необходимо обеспечить полное переведение в раствор определяемых элементов с использованием специально очищенных реактивов, стабильность раствора и снижение уровня матричных элементов, мешающих МС-ИСП определению (Meisel Th. et al.; 2002, Yu Z. et al., 2001). Учитывая тот факт, что большинство геологических образцов содержат трудно-скрываемые акцессорные минералы, пробоподготовка является ключевой стадией, определяющей правильность всего МС-ИСП анализа в целом (Бычкова Я. В. и др., 2016; Николаева и др., 2008).

На стадии измерения следует выбирать изотопы определяемых элементов и разрешение таким образом, чтобы максимально снизить спектральные наложения, а также выполнить градуировку, обеспечивающую учет несpectрального влияния матрицы для снижения погрешности МС-ИСП анализа и получения корректных аналитических данных (Meisel Th. et al., 2002; Yu Z. et al., 2001).

В работах (Николаева и др., 2008, 2012) подробно описана разработанная методика МС-ИСП анализа геологических образцов с использованием сплавления с метаборатом лития для разложения и определения концентраций широкого набора элементов на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT по внешней градуировке с внутренним стандартом. Применимость методики для определения микроэлементного состава геологических образцов доказана на основе анализа международных СО и используется в течение многих лет в Институте геологии и минералогии СО РАН. На основе этой методики собрана большая экспериментальная база по определению содержания микроэлементов в стандартных геологических образцах, с помощью которой можно не только уточнить содержание микроэлементов, аттестованных ранее с применением других методов анализа, но и подтвердить применимость этих СО в настоящее время.

Целью работы является уточнение содержаний 25 элементов в российских СО разного состава и их определение в кандидатах в СО с использованием разработанной МС-ИСП методики.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Объекты анализа*

Объектами анализа являются стандарты магматических пород — «трапп» СТ-2А (ГСО № 8671-2005), «габбро-эссекситовое» СГД-2А (ГСО № 8670-2005), «щелочной апагитовый гранит» СГ-3 (ГСО № 3333-85), осадочных пород — «донный ил оз. Байкал» БИЛ-1 (ГСО № 7126-94), метаморфических пород — «доломитизированный известняк» СИ-2 (ГСО-3193-85), техногенных веществ — «зола угля КАТЭКА» ЗУК-1 (ГСО 7125-94), «зола бурого угля Азея» ЗУА-1 (ГСО 7177-95), и кандидаты в стандартные образцы состава «черных сланцев» СЛг-1А — аналог СЛг-1 (ГСО 8550-2004) и СЧС-1А — аналог СЧС-1 (ГСО-8549-2004). Указанные СО созданы в Институте геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН (группа Оптического спектрального анализа и стандартных образцов, руководитель группы — д.ф.-м.н. Шабанова Е.В.) и аттестованы по разному количеству элементов (Электронный каталог <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3412-standartnye-obraztsy-sostava?Itemid=746>), образцы черных сланцев СЛг-1А и СЧС-1А проходят аттестацию в настоящее время.

### *Химическая пробоподготовка*

В работе использовали специально очищенные реактивы — деионизованную воду с удельным сопротивлением 18.2 М $\Omega$ -см, очищенную в системе MilliQ фирмы Millipore, азотную кислоту марки «ос.ч.», перегнанную дважды на установках перегонки без кипения DuoPure фирмы MileStone, фтористоводородную кислоту марки «ос.ч.», дважды перегнанную в аппарате Маттисона. Метаборат лития ( $\text{LiBO}_2$ ) был синтезирован из карбоната лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , «ос.ч.») и борной кислоты ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ , «ос.ч.») с 20 % избытком карбоната лития спеканием при 500 °С в течение 3 часов в платиновой посуде с последующим растиранием спека.

Для сплавления с метаборатом лития использовали муфельную печь Nabertherm (DDR). Взвешивание производили на аналитических весах Sartorius первого класса точности. Соотношение навески образца (0.06–0.08 г) и метабората лития составляло 1:3.

Сплавление проводили в платиновых тиглях с крышками при 1050 °С. Платиновые тигли с навесками образцов и метаборатом лития помещали в алундовые тигли и ставили в заранее раскаленный муфель. При анализе карбонатного образца СИ-2 тигли ставили в муфель при комнатной температуре с постепенным нагреванием до температуры сплавления во избежание бурного выделения углекислого газа. После 15 минут обработки тигли вынимали из муфеля и в течение нескольких минут платиновые тигли опускали в полипропиленовые

стаканы со смесью 10 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$ , 0.1 мл 5 %  $\text{HF}$  и 80 мл деионизованной воды. Стаканы с магнитными якорями помещали на магнитные мешалки без нагрева до полного растворения плава. Полученный раствор количественно переносили в мерные стеклянные колбы объемом 250 мл. Для МС-ИСП измерений растворы из колб разбавляли в 10 раз с добавлением внутреннего стандарта. Для разбавления анализируемых растворов применяли автоматические дозаторы с фиксированным объемом и градуированные одноразовые пробирки.

*МС-ИСП измерения*

Все измерения выполняли на ИСП масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT фирмы Finnigan Mat (Германия) с распылителем Майнхарда в аналитическом центре Института геологии и минералогии СО РАН.

Перед измерениями проводили настройку прибора и оптимизацию инструментальных параметров для получения максимально интенсивного и хорошо воспроизводимого сигнала при низком фоновом уровне шума и минимальном образовании оксидных ионов. Образование в плазме оксидов, вызывающих наложения на РЗЭ, оценивается при данных операционных параметрах от 0.08 % для  $\text{BaO}^+/\text{Ba}^+$  до 0.5 % для  $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+$ . Вклад наложений оксидов легких РЗЭ на тяжелые ( $^{141}\text{PrO}^+/\text{Pr}^+$ ,  $^{157}\text{Gd}^+$ ,  $^{143}\text{NdO}^+/\text{Nd}^+$ ,  $^{159}\text{Tb}^+$ ,  $^{147}\text{SmO}^+/\text{Sm}^+$ ,  $^{163}\text{Dy}^+$ ,  $^{153}\text{EuO}^+/\text{Eu}^+$ ,  $^{169}\text{Tm}^+$ ,  $^{156}\text{GdO}^+/\text{Gd}^+$ ,  $^{172}\text{Yb}^+$ ,  $^{159}\text{TbO}^+/\text{Tb}^+$ ,  $^{175}\text{Lu}^+$ ) экспериментально определен как незначительный в связи с тем, что образование оксидов составляет менее 0.5 %, а уровни содержания этих элементов в изученных образцах различаются меньше, чем отношения концентраций  $\text{Ba}/\text{Eu}$ . Значения

оптимизированных параметров и используемые изотопы указаны в табл. 1.

Для расчета концентраций использовали внешнюю градуировку по международным стандартным геологическим образцам BHVO-2, BCR-2, G-2, наиболее полно и точно аттестованным по интересующим нас элементам (Jochum et al., 2016). Градуировочные растворы были приготовлены в соответствии с методикой пробоподготовки, используемой для анализируемых образцов (Николаева и др., 2008). Такой подход позволяет снизить матричное влияние на определение аналитов за счет аналогичного кислотно-солевого состава градуировочных и анализируемых растворов. Непосредственно перед измерением во все растворы – градуировочные и анализируемые добавляли внутренний стандарт для отслеживания дрейфа прибора, в качестве внутреннего стандарта был выбран  $\text{In}$  с концентрацией 1 мкг/л в конечном растворе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

*Пределы обнаружения*

Пределы обнаружения определяемых элементов рассчитаны как  $3S$  вариации контрольного опыта при  $n = 24$ . Выполнение контрольного опыта включало все стадии химической подготовки в отсутствии образца. Достигнутые пределы обнаружения определяются чувствительностью метода, однако существенное значение имеет качество чистоты реактивов и посуды, а также загрязнение приборного тракта за счет эффектов памяти. Полученные пределы обнаружения, представленные в табл. 2 в пересчете на твердый образец с учетом

**Таблица 1.** Операционные параметры и условия МС-ИСП съемки

Тип распылителя	Концентрический распылитель Майнхарда
Мощность ВЧ генератора	1250 W
Отраженная мощность	$\leq 10$ W
Пробоподающий газовый поток	0.9–1.2 л/мин
Охлаждающий газовый поток	14 л/мин
Дополнительный газовый поток	0.9 л/мин
Разрешение (M/ $\Delta$ M)	300 (низкое)
Диапазон сканирования	интервал масс 85–238 в режиме “peak jumping”
Тип сканирования	электрическое
Количество сканирований массового диапазона	45
Детектирование	аналоговое + цифровое
Изотопы	$^{85}\text{Rb}$ , $^{88}\text{Sr}$ , $^{89}\text{Y}$ , $^{90,91}\text{Zr}$ , $^{93}\text{Nb}$ , $^{133}\text{Cs}$ , $^{137}\text{Ba}$ , $^{139}\text{La}$ , $^{140}\text{Ce}$ , $^{141}\text{Pr}$ , $^{146}\text{Nd}$ , $^{149}\text{Sm}$ , $^{151}\text{Eu}$ , $^{157}\text{Gd}$ , $^{159}\text{Tb}$ , $^{163}\text{Dy}$ , $^{165}\text{Ho}$ , $^{166}\text{Er}$ , $^{169}\text{Tm}$ , $^{172}\text{Yb}$ , $^{175}\text{Lu}$ , $^{177,178}\text{Hf}$ , $^{181}\text{Ta}$ , $^{232}\text{Th}$ , $^{238}\text{U}$

**Таблица 2.** Пределы обнаружения (ПО) определяемых элементов, мкг/г

Элементы	ПО	Элементы	ПО	Элементы	ПО
Rb	0.06	Ce	0.05	Ho	0.005
Sr	0.15	Pr	0.02	Er	0.01
Y	0.06	Nd	0.02	Tm	0.005
Zr	0.1	Sm	0.015	Yb	0.01
Nb	0.09	Eu	0.005	Lu	0.005
Cs	0.1	Gd	0.015	Hf	0.05
Ba	0.75	Tb	0.005	Ta	0.06
La	0.05	Dy	0.015	Th	0.03
				U	0.03

разбавления и навески, существенно ниже содержаний аналитов во всех исследуемых СО.

#### *Результаты МС-ИСП определения содержания микроэлементов в СО*

Исследуемые в работе СО разработаны в разное время и аттестованы не на все интересующие нас элементы (Электронный каталог <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3412-standartnye-obraztzy-sostava?Itemid=746>), для некоторых РЗЭ отсутствуют данные или приведены ориентировочные значения, которые уточнялись в последующие годы с применением более чувствительных методов, в частности МС-ИСП высокого разрешения (Мысовская и др., 2009). Сравнение экспериментально полученных нами средних значений концентраций аналитов с аттестованными содержаниями выполняли с помощью критерия Стьюдента ( $P = 0.95$ ). Погрешность анализа ( $S_p, \%$ ) оценивали по независимым повторным анализам образцов (независимое разложение, другой аналитик, измерение растворов в разные дни в течение длительно-го промежутка времени).

Как указано в статье (Васильева и др., 2012), два стандарта магматического (СГ-3) и осадочного (СИ-2) генезиса были разработаны в 1984 г и до настоящего времени пользуются спросом и широко применяются в аналитической практике. В 2021 г на основе данных, полученных в течение многих лет с использованием разных методик и методов, изменения содержаний компонентов в этих СО не выявлено, что позволило экспериментально обосновать продление срока годности. В таблице 3 приведены МС-ИСП результаты для СГ-3, полученные нами до 2008 г (Николаева и др., 2008, 2012) и в последние несколько лет в сравнении с аттестованными содержаниями и литературными данными (Мысовская и др., 2009).

Судя по МС-ИСП результатам, полученным в разные временные интервалы для СГ-3, можно судить о применимости этого стандарта в настоящее время. Значимых отличий в полученных значениях не выявлено для всех определяемых элементов при сравнении результатов, полученных

до 2008 г и в настоящее время (табл. 3). Установлены содержания Pr, Gd, Ho, Tm, отсутствующие в паспорте, а также уточнены ориентировочные содержания Dy и Er. Все МС-ИСП результаты для этого стандартного образца подтверждаются в работе (Мысовская и др., 2009), выполненной также методом МС-ИСП с использованием разных методик пробоподготовки. Еще для одного стандарта – БИЛ-1 установлены содержания Pr, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, которые при аттестации были приведены как ориентировочные, эти значения также подтверждаются результатами работы (Мысовская и др., 2009).

Для двух стандартных образцов, выпущенных в 2005 году – СГД-2А и СТ-2А – полученные нами результаты по большинству элементов соответствуют аттестованным значениям в пределах представленного доверительного интервала (табл. 4). Ориентировочное значение для Tm – 0.35 мкг/г в СГД-2А подтверждается методом МС-ИСП –  $0.36 \pm 0.02$ . Нормированное на хондрит (Sun, McDonough, 1989) распределение РЗЭ, представленное на рис. 1, также свидетельствует о хорошем совпадении полученных результатов и аттестованных значений.

Для СТ-2А отмечено одно отличие между полученным МС-ИСП результатом ( $164 \pm 4$ ) и аттестованным значением ( $227 \pm 23$ ) – по содержанию бария. Остальные результаты входят в доверительный интервал аттестованных значений, а для Cs и Ho уточнены имеющиеся ориентировочные значения. Полученные МС-ИСП результаты по РЗЭ обеспечивают более гладкую линию нормированного распределения без отклонений (рис. 1).

В отличие от хорошо изученных силикатных стандартов, данных по содержанию микроэлементов в карбонатном стандарте – СИ-2 существенно меньше, среди РЗЭ и высокозарядных элементов аттестованы только Zr, Nb, Ce, Yb, Lu, поэтому полученные в настоящей работе новые данные существенно повышают характеризацию этого СО (табл. 4).

Для стандартов техногенных веществ с помощью разработанной методики получены новые

**Таблица 3.** Результаты МС-ИСП определения ( $C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$ ), аттестованные значения ( $C_{\text{атт}} \pm \Delta$ ) содержания элементов в СГ-3 и БИЛ-1 и литературные данные, мкг/г

Элементы	СГ-3				БИЛ-1		
	$C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$ (n=12)	$C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$ (1,2)**	$C_{\text{атт}} \pm \Delta$	$C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$ (3)**	$C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$ (n=24)	$C_{\text{атт}} \pm \Delta$	$C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$ (3)**
Rb	133 ± 3	127 ± 4	140 ± 10	130 ± 6	88 ± 3	93 ± 5	100 ± 5
Sr	8.5 ± 0.8	8 ± 1	8 ± 2	7.2 ± 0.7	256 ± 9	266 ± 30	262 ± 20
Y	61 ± 3	59 ± 3	60 ± 12	57 ± 2	28 ± 1	30 ± 4	26 ± 2
Zr	504 ± 70	508 ± 71	470 ± 50	516 ± 23	147 ± 6	156 ± 13	139 ± 6
Nb	19 ± 2	20 ± 2	17 ± 2	19 ± 1	11.1 ± 0.4	12 ± 2	11 ± 1
Cs	3.90 ± 0.09	4.1 ± 0.1	4.5 ± 0.5	4.5 ± 0.1	5.5 ± 0.3	6 ± 1	5.7 ± 0.2
Ba	65 ± 5	70 ± 5	90 ± 20	76 ± 5	675 ± 27	710 ± 70	676 ± 38
La	44 ± 2	44 ± 2	45 ± 5	44 ± 2	41 ± 2	45 ± 6	43 ± 1
Ce	92 ± 4	96 ± 4	90 ± 10	93 ± 3	78 ± 4	80 ± 5	81 ± 4
Pr	13 ± 0.9	13.6 ± 0.9	–	12.8 ± 0.4	9.5 ± 0.5	8	9.5 ± 0.4
Nd	53 ± 4.0	55 ± 4	50 ± 10	52 ± 2	35 ± 2	39 ± 5	35 ± 1
Sm	10.7 ± 0.8	11.1 ± 0.8	10 ± 1	10.9 ± 0.3	6.6 ± 0.4	7 ± 1	6.7 ± 0.3
Eu	0.37 ± 0.06	0.38 ± 0.06	0.4 ± 0.1	0.38 ± 0.02	1.30 ± 0.05	1.4 ± 0.2	1.3 ± 0.1
Gd	9.3 ± 0.8	9.3 ± 0.8	–	10.7 ± 0.4	5.76 ± 0.4	5.8	5.6 ± 0.4
Tb	1.53 ± 0.09	1.55 ± 0.09	1.7 ± 0.3	1.6 ± 0.1	0.84 ± 0.05	0.9 ± 0.1	0.83 ± 0.04
Dy	9.6 ± 0.8	9.7 ± 0.8	10*	10.2 ± 0.3	4.7 ± 0.2	4.6	4.4 ± 0.3
Ho	2.1 ± 0.1	2.1 ± 0.1	–	2.2 ± 0.1	0.94 ± 0.06	1	0.95 ± 0.04
Er	6.5 ± 0.4	6.6 ± 0.4	6	6.9 ± 0.3	2.6 ± 0.1	2.6	2.6 ± 0.1
Tm	1.07 ± 0.09	1.09 ± 0.09	–	1.09 ± 0.04	0.37 ± 0.02	0.42	0.39 ± 0.02
Yb	7.63 ± 0.8	7.6 ± 0.8	7 ± 1	7.2 ± 0.3	2.6 ± 0.1	2.9 ± 0.4	2.6 ± 0.1
Lu	1.3 ± 0.2	1.3 ± 0.2	0.9 ± 0.2	1.17 ± 0.06	0.38 ± 0.02	0.40 ± 0.05	0.37 ± 0.02
Hf	12.4 ± 0.4	13.1 ± 0.4	12 ± 2	12 ± 1	3.7 ± 0.3	3.9 ± 0.7	3.9 ± 0.2
Ta	1.16 ± 0.06	1.18 ± 0.06	1.1 ± 0.2	1.4 ± 0.1	0.77 ± 0.05	0.84 ± 0.15	0.9 ± 0.1
Th	7.2 ± 0.6	7.4 ± 0.3	8 ± 1	7.6 ± 0.6	13.7 ± 0.4	12.7 ± 1.3	13 ± 1
U	2.07 ± 0.09	2.2 ± 0.1	1.8 ± 0.3	1.9 ± 0.1	12.6 ± 0.6	12.0 ± 1.1	12 ± 1

\* Курсивом во всех таблицах представлены ориентировочные значения.

\*\* 1 – Николаева и др., 2008; 2 – Николаева и др., 2012; 3 – Мысовская и др., 2009.

**Таблица 4.** Результаты МС–ИСП определения ( $C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$ ) и аттестованные характеристики ( $C_{\text{атт}} \pm \Delta$ ) элементного состава СТ-2А, СГД-2А и СИ-2, мкг/г

Элементы	СТ-2А		СГД-2А		СИ-2	
	$C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$ (n = 28)	$C_{\text{атт}} \pm \Delta$	$C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$ (n = 32)	$C_{\text{атт}} \pm \Delta$	$C_{\text{МС-ИСП}} \pm \Delta$ (n = 14)	$C_{\text{атт}} \pm \Delta$
Rb	11.6 ± 0.3	11 ± 2	81 ± 2	80 ± 10	14.8 ± 0.4	15 ± 1
Sr	211 ± 1	197 ± 16	2300 ± 52	2240 ± 140	465 ± 84	500 ± 100
Y	31.5 ± 0.3	29 ± 3	31.0 ± 0.7	30 ± 3	8.4 ± 0.1	9.0
Zr	115 ± 2	125 ± 13	218 ± 5	219 ± 16	35 ± 2	26 ± 3
Nb	5.5 ± 0.1	6 ± 1	8.5 ± 0.2	8.4 ± 1.3	1.57 ± 0.05	8.00
Cs	0.44 ± 0.06	0.45	3.2 ± 0.1	3.3 ± 0.5	0.38 ± 0.05	0.70
Ba	164 ± 4	227 ± 23	1540 ± 51	1520 ± 150	50 ± 1	60 ± 10
La	8.4 ± 0.2	8 ± 1	84 ± 3	82 ± 10	7.0 ± 0.1	7.00
Ce	20.6 ± 0.6	22 ± 3	182 ± 6	163 ± 20	13.8 ± 0.6	31 ± 18
Pr	2.9 ± 0.2	2.6 ± 0.4	24 ± 1	20.7 ± 3.7	1.65 ± 0.09	–
Nd	13.9 ± 0.8	13.2 ± 2.1	95 ± 5	89 ± 11	6.4 ± 0.2	–
Sm	4.0 ± 0.3	4.0 ± 0.5	17 ± 0.9	17 ± 2	1.53 ± 0.09	–
Eu	1.44 ± 0.09	1.4 ± 0.2	4.3 ± 0.2	3.9 ± 0.5	0.60 ± 0.02	–
Gd	4.9 ± 0.2	4.5 ± 0.7	13.0 ± 0.5	11.5 ± 2	1.51 ± 0.07	–
Tb	0.86 ± 0.04	0.8 ± 0.1	1.40 ± 0.06	1.5 ± 0.2	0.22 ± 0.01	–
Dy	5.4 ± 0.3	5.1 ± 0.9	6.8 ± 0.3	6.2 ± 1	1.29 ± 0.06	–
Ho	1.17 ± 0.07	1	1.16 ± 0.05	1.1 ± 0.2	0.24 ± 0.01	–
Er	3.3 ± 0.2	2.9 ± 0.5	2.8 ± 0.2	2.8 ± 0.55	0.62 ± 0.02	–
Tm	0.49 ± 0.04	0.44 ± 0.08	0.36 ± 0.02	0.35	0.084 ± 0.008	–
Yb	3.2 ± 0.3	3.3 ± 0.4	2.2 ± 0.2	2.5 ± 0.3	0.52 ± 0.02	1.00
Lu	0.48 ± 0.05	0.44 ± 0.07	0.30 ± 0.02	0.30 ± 0.05	0.077 ± 0.004	0.10
Hf	3.0 ± 0.2	2.7 ± 0.5	5.8 ± 0.2	5.3 ± 0.9	0.76 ± 0.03	–
Ta	0.32 ± 0.02	0.35 ± 0.06	0.49 ± 0.02	0.5 ± 0.1	0.11 ± 0.01	–
Th	1.03 ± 0.07	1.0 ± 0.15	8.0 ± 0.4	8 ± 1	1.55 ± 0.07	2.00
U	0.47 ± 0.05	0.45 ± 0.07	1.8 ± 0.1	1.8 ± 0.3	1.03 ± 0.05	–

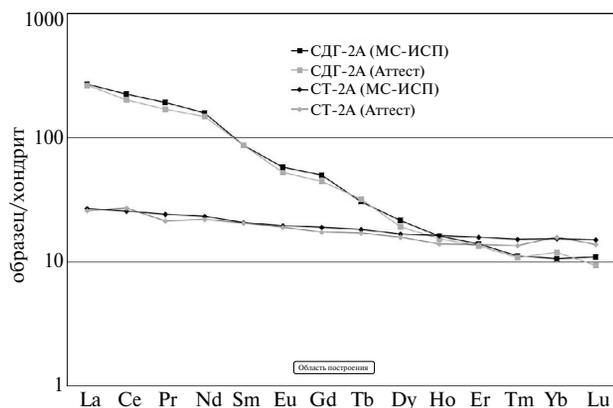


Рис. 1. Нормированное на хондрит распределение РЗЭ в СДГ-2А и СТ-2А.

данные в стандарте зола угля ЗУА-1 – определены содержания Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, уточнены содержания шести элементов – Cs, Sm, Eu, Hf, Th, U, а в золе угля ЗУК-1 – восьми элементов – Cs, Pr, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Та (табл. 5). Для образца ЗУК-1 была выполнена математическая коррекция концентрации Eu, из-за наложения оксида бария на изотопы европия при определении в низком разрешении, т.к. соотношение Ba/Eu в этом стандарте >2000.

Полученные результаты позволяют представить нормированное на хондрит распределение РЗЭ не только в силикатных породах, но и карбонате СИ-2, а также в техногенных образцах ЗУК-1 и ЗУА-1 (рис. 2).

Таблица 5. Результаты МС-ИСП определения ( $C_{МС-ИСП} \pm \Delta$ ) и аттестованные характеристики ( $C_{атт} \pm \Delta$ ) элементного состава СЧС-1А, СЛг-1А, ЗУК-1 и ЗУА-1, мкг/г

Элементы	СЧС-1А (СЧС-1)		СЛг-1А (СЛг-1)		ЗУК-1		ЗУА-1	
	$C_{МС-ИСП} \pm \Delta$ (n=10)	$C_{атт} \pm \Delta$	$C_{МС-ИСП} \pm \Delta$ (n=10)	$C_{атт} \pm \Delta$	$C_{МС-ИСП} \pm \Delta$ (n=9)	$C_{атт} \pm \Delta$	$C_{МС-ИСП} \pm \Delta$ (n=9)	$C_{атт} \pm \Delta$
Rb	133 ± 2	140 ± 10	108 ± 2	112 ± 11	14 ± 0.1	15 ± 2	21 ± 1	22 ± 3
Sr	150 ± 3	150 ± 15	136 ± 3	142 ± 15	3103 ± 70	3300 ± 300	390 ± 10	403 ± 33
Y	30.0 ± 0.7	28 ± 5	26 ± 1	26 ± 4	25.4 ± 0.6	29 ± 4	98 ± 7	87 ± 17
Zr	186 ± 3	176 ± 16	188 ± 5	176 ± 16	95 ± 2	119 ± 15	320 ± 10	330 ± 20
Nb	12.3 ± 0.2	11 ± 2	11.5 ± 0.3	12 ± 2	5.2 ± 0.5	8.4 ± 1.5	35 ± 2	34 ± 6
Cs	4.53 ± 0.08	4.4 ± 0.8	4.1 ± 0.1	4.0 ± 0.7	0.60 ± 0.06	1.1	2.67 ± 0.07	3.3
Ba	699 ± 14	720 ± 12	370 ± 9	376 ± 46	2433 ± 59	2250 ± 230	254 ± 12	280 ± 40
La	29.7 ± 0.6	30 ± 5	27.9 ± 0.9	28 ± 5	18.1 ± 0.4	20 ± 3	66 ± 1	70 ± 10
Ce	63 ± 1	58 ± 11	58 ± 1	53 ± 8	36.7 ± 0.7	38 ± 5	139 ± 9	138 ± 25
Pr	7.7 ± 0.2	6.5	7.2 ± 0.2	6.2 ± 1.2	4.53 ± 0.09	4.3	17.9 ± 0.8	–
Nd	29.6 ± 0.7	28 ± 5	28 ± 1	25 ± 4	18.5 ± 0.4	20 ± 3	71 ± 3	–
Sm	6.1 ± 0.1	5.7 ± 0.9	5.7 ± 0.3	5.4 ± 0.8	3.72 ± 0.17	4.1 ± 0.5	16.2 ± 0.5	15
Eu	1.27 ± 0.03	1.2 ± 0.2	1.31 ± 0.07	1.2 ± 0.2	0.76 ± 0.07	0.9 ± 0.1	2.07 ± 0.09	2.6
Gd	5.80 ± 0.09	6.1 ± 1.1	5.3 ± 0.2	4.5 ± 0.8	4.0 ± 0.2	4.2	16.8 ± 0.6	–
Tb	0.89 ± 0.02	0.95 ± 0.15	0.79 ± 0.03	0.74	0.64 ± 0.03	0.68 ± 0.12	2.75 ± 0.06	–
Dy	5.2 ± 0.1	5.6 ± 1.0	4.7 ± 0.2	4.4	3.9 ± 0.1	3.8	17.2 ± 0.6	–
Ho	1.06 ± 0.03	1.1	0.96 ± 0.05	0.92	0.87 ± 0.06	0.87	3.66 ± 0.08	–
Er	3.05 ± 0.06	3.3	2.8 ± 0.1	2.4	2.7 ± 0.2	2.4	11.1 ± 0.4	–
Tm	0.45 ± 0.01	0.5	0.41 ± 0.02	0.33	0.40 ± 0.03	0.38	1.66 ± 0.03	–
Yb	2.92 ± 0.08	2.9 ± 0.5	2.8 ± 0.1	2.7 ± 0.4	2.6 ± 0.2	2.6 ± 0.3	11.3 ± 0.3	7.8 ± 1.3
Lu	0.43 ± 0.01	0.44 ± 0.07	0.41 ± 0.03	0.40 ± 0.07	0.39 ± 0.02	0.40 ± 0.05	1.68 ± 0.03	–
Hf	5.05 ± 0.09	4.1 ± 0.7	5.1 ± 0.1	4.7 ± 0.7	2.7 ± 0.1	2.6 ± 0.4	11.8 ± 0.5	13
Ta	0.82 ± 0.01	0.86 ± 0.16	0.77 ± 0.02	0.7	0.34 ± 0.04	0.53	4.81 ± 0.09	–
Th	8.1 ± 0.1	8.2 ± 1.2	7.4 ± 0.3	7.1 ± 1.1	6.7 ± 0.2	5.8 ± 1.0	49 ± 1	45
U	2.18 ± 0.08	2.1 ± 0.2	1.72 ± 0.06	1.65 ± 0.23	3.6 ± 0.1	3.3 ± 0.4	15.7 ± 0.6	15

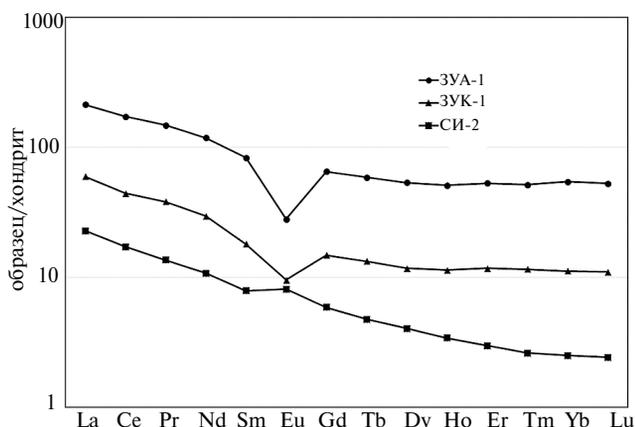


Рис. 2. Нормированное на хондрит распределение РЗЭ в 3УА-1, 3УК-1, СИ-2.

### Результаты МС-ИСП определения 25 элементов в кандидатах в стандартные образцы СЛг-1А и СЧС-1А

Разработанная методика была использована для МС-ИСП анализа кандидатов в стандартные образцы СЧС-1А и СЛг-1А, результаты приведены в таблице 5 в сравнении с аттестованными и ориентировочными характеристиками аналогов этих стандартов – СЧС-1 и СЛг-1. Погрешность определения составляет для всех элементов менее 10 %, а для большинства элементов не превышает 5 %. Получены новые результаты для Ho, Er, Tm в обоих образцах, Pr в СЧС-1А, Tb и Dy в СЛг-1А, для этих элементов были приведены ориентировочные значения содержаний в аналогах СО. Представленное на рис. 3 распределение РЗЭ характеризуется плавными линиями с минимумом на Eu для обоих образцов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, применение разработанной МС-ИСП методики обеспечило получение целого массива новых данных по СО отечественного производства. Установлено содержание 25 микроэлементов в кандидатах в стандартные образцы – СЧС-1А и СЛг-1А с погрешностью в среднем менее 5 %, уточнены содержания этих элементов и получены данные по отсутствующим в аттестованных геологических и техногенных стандартах разного состава – СГ-3, БИЛ-1, СИ-2, СГД-2А, СТ-2А, ЗУК-1, ЗУА-1, а также подтверждена применимость ранее аттестованных образцов в качестве стандартных в настоящее время.

Коллектив авторов выражает глубокую признательность редакции журнала, внимательным

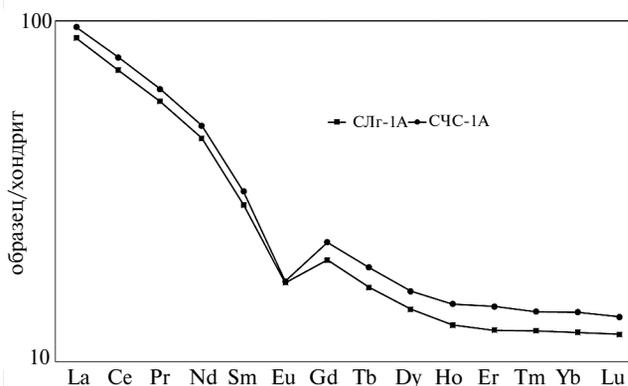


Рис. 3. Нормированное на хондрит распределение РЗЭ в образцах черных сланцев СЛг-1А и СЧС-1А.

рецензентам и научному редактору В. П. Колотову за плодотворное сотрудничество и всестороннюю помощь в работе над статьей.

Работа выполнена в соответствии с научной темой FWZN-2022-0032, номер государственного учета: 122041400171-5.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Анчутина Е. А. (2014) Современные разработки в области стандартных образцов: обзор международных публикаций. *Стандартные образцы*. 1, 27–41.
- Бычкова Я. В., Сеницын М. Ю., Петренко Д. Б., Николаева И. Ю., Бугаев И. А., Бычков А. Ю. (2016) Методические особенности многоэлементного анализа горных пород методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. *Вестник Московского Университета. Серия 4. Геология*. 6, 56–63.
- Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Анчутина Е. А., Сулопарова В. Е. (2012) Исследование стабильности материала стандартных образцов состава горных пород СГ-3, ССЛ-1, СИ-2 и СИ-3. *Стандартные образцы*. 2, 13–30.
- Васильева И. Е., Шабанова Е. (2016) Роль и перспективы развития стандартных образцов химического состава природных и техногенных сред в геоанализе. *Стандартные образцы*. 2, 16–31. DOI 10.20915/2077-1177-2016-0-2-16-35
- Васильева И. Е., Шабанова Е. В. (2017) Стандартные образцы геологических материалов и объектов окружающей среды: проблемы и решения. *Журнал Аналитической Химии*. 72 (2), 99–118.
- Мысовская И. Н., Смирнова Е. В., Ложкин В. И., Пахомова Н. Н. (2009) Новые данные по определению редких и рассеянных элементов в геологических стандартных образцах методом масс-спектрометрии

- с индуктивно-связанной плазмой. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* **75** (10), 60–66.
- Николаева И. В., Палесский С. В., Козьменко О. А., Аношин Г. Н. (2008) Определение редкоземельных и высоkozарядных элементов в стандартных геологических образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). *Геохимия.* (10), 1085–1091.
- Nikolaeva I. V., Paleskii S. V., Koz'menko O. A., Anoshin G. N. (2008) Analysis of geologic reference materials for REE and HFSE by inductively coupled plasma mass-spectrometry (ICP-MS). *Geochem. Int.* **46** (10), 1016–1022.
- Николаева И. В., Палесский С. В., Чирко О. С., Черноножкин С. М. (2012) Определение основных и примесных элементов в силикатных породах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой после сплавления с  $\text{LiBO}_2$ . *Аналитика и контроль.* **16** (2), 134–142.
- Смирнова Е. В., Зарубина О. В. (2014) Определение макро и микроэлементов в биологических стандартных образцах растительного и животного происхождения методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. *Стандартные образцы.* **3**, 45–56.
- Электронный каталог <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3412-standartnye-obraztzy-sostava?Itemid=746>
- Jochum K. P., Weis U., Schwager B., Stoll B., Wilson S. A., Haug G. H., Andreae M. O., Enzweiler J. (2016) Reference values following ISO guidelines for frequently requested rock reference materials. *Geostand. Geoanal. Res.* **40** (3), 333–350.
- Meisel Th., Schoner N., Paliulionyte V., Kahr E. (2002) 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. *Geostandards Newsletter.* **26** (1), 53–61.
- Sun S. S., McDonough W. F. (1989) Chemical and Isotopic Systematics of Oceanic Basalts: Implications for Mantle Composition and Processes. *Geol. Soc. Spec. Publ.* **42**, 313–345.
- Yu Z., Robinson Ph., McGoldrick P. (2001) An Evaluation of Methods for the Chemical Decomposition of Geological Materials for Trace Element Determination using ICP-MS. *Geostandards Newsletter.* **25** (2–3), 199–217.

# APPLICATION OF ICP-MS FOR CLARIFICATION OF GEOLOGICAL REFERENCE MATERIALS ELEMENTAL COMPOSITION AND CERTIFICATION OF REFERENCE MATERIALS CANDIDATES

I. V. Nikolaeva<sup>a</sup>, S. V. Palesskiy<sup>a</sup>, A. S. Shaibalova<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,  
pr. Koptuga, 3, Novosibirsk, 630090 Russia*

<sup>b</sup>*Novosibirsk State University, Pirogova str., 1, Novosibirsk, 630090 Russia  
inikol@igm.nsc.ru*

Received March 29, 2024

Revised May 17, 2024

Accepted July 31, 2024

The contents of 25 elements were established in reference materials candidates — black shales SChS-1A and SLg-1A using a developed analysis technique based on fusing samples with lithium metaborate and determining elements by external calibration with an internal standard on an ELEMENT high-resolution mass spectrometer. The passport characteristics of the Russian reference materials of magmatic and sedimentary rocks — SG-3, SGD-2, ST-2A, SI-2, BIL-1 and technical standards — ZUK-1 and ZUA-1 have been clarified. New data of rare earth elements were obtained for SI-2 and ZUA-1, which were missing during certification. Based on the ICP-MS analysis of standards SG-3, SI-2 from 2005 to 2024, their applicability now has been confirmed. The new ICP-MS results obtained make it possible to expand the number of certified parameters of reference materials, clarify their results, and can be used in analytical practice.

**Keywords:** inductively coupled mass-spectrometry (ICP-MS), reference materials (RM), rare earth elements (REE)