

Анализ вещества

Substances analysis

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-4-5-15>**ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОВОЛНОВЫХ СИСТЕМ MARS-5 И ULTRAWAVE ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ ПОРОД С ПОСЛЕДУЮЩИМ МС-ИСП АНАЛИЗОМ**

© **Ирина Викторовна Николаева***,
Станислав Владиславович Палесский

Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, просп. Коптюга, д. 3;
*e-mail: inikol@igm.nsc.ru

*Статья поступила 30 января 2023 г. Поступила после доработки 10 февраля 2023 г.
Принята к публикации 22 февраля 2023 г.*

Проведено сравнение эффективности двух микроволновых систем — камерной MARS-5 и реакторной UltraWAVE — для разложения силикатных пород с последующим определением 32 элементов (Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Nb, Ta, Cs, Ba, 14 РЗЭ, Hf, Ta, Th, U) методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП). Отработка методики разложения и подтверждение правильности полученных результатов выполнены с использованием международных стандартных образцов — базальтов BHVO-2 и BCR-2, серпентинита UB-N и перидотита JP-1. Микроволновое разложение включало двухстадийную обработку проб смесью концентрированных кислот HF, HNO₃, HCl в MARS-5 ($T = 190^\circ\text{C}$, $P = 20$ бар) и UltraWAVE ($T = 240^\circ\text{C}$, $P = 80$ бар) с отгонкой избытка фторида в виде SiF₄ между стадиями микроволнового разложения. Определение концентраций аналитов в полученных растворах выполнено с использованием масс-спектрометра высокого разрешения ELEMENT в низком и среднем разрешении по внешней градуировке с учетом кислотного состава растворов и внутренним стандартом (In). Пределы обнаружения аналитов после кислотного разложения в MARS-5 и UltraWAVE сравнимы и позволяют определить все заданные элементы, кроме Ta в JP-1. Использование разработанной методики пробоподготовки в MARS-5 обеспечивает полноту разложения BHVO-2, BCR-2, UB-N с последующим МС-ИСП определением 32 заданных элементов в полученных растворах без дополнительных стадий концентрирования. Погрешность определения составляет 2 – 9 % для BHVO-2, BCR-2 и 3 – 12 % для UB-N с увеличением до 16 – 25 % (Nb, Ta) в связи с приближением к пределу обнаружения. Более эффективное микроволновое разложение в UltraWAVE по сравнению с MARS-5 доказано на примере полного разложения образца JP-1 с переводением в раствор всех элементов, включая Cr.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой; микроволновое кислотное разложение; стандартные образцы; микроволновые системы MARS-5 и UltraWAVE.

APPLICATION OF MARS-5 AND ULTRAWAVE MICROWAVE SYSTEMS TO THE DIGESTION OF SILICATE ROCKS FOLLOWED BY ICP-MS ANALYSIS

© **Irina V. Nikolaeva***, **Stanislav V. Palesskiy**

Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch by the Russian Academy of Sciences, 3, prosp. Koptuga, Novosibirsk, 630090, Russia; *e-mail: inikol@igm.nsc.ru

Received January 30, 2023. Revised February 10, 2023. Accepted February 22, 2023.

Two microwave systems MARS-5 and UltraWAVE are compared in the efficiency with regard to the digestion of silicate rocks with subsequent determination of 32 elements (Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Nb, Ta, Cs, Ba, 14 REE, Hf, Ta, Th, U) by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The development of digestion methods and validation of the obtained results has been carried out using international reference materials — basalts BHVO-2 and BCR-2, serpentinite UB-N and peridotite JP-1. Microwave digestion included a two-stage treatment of samples with a mixture of concentrated acids HF, HNO₃, HCl in MARS-5 ($T = 190^\circ\text{C}$, $P = 20$ bar) and UltraWAVE ($T = 240^\circ\text{C}$, $P = 80$ bar) with distillation of

excess fluorides in the form of SiF_4 between microwave digestion stages. The determination of concentrations in the obtained solutions was carried out on a high-resolution mass spectrometer ELEMENT in low and medium resolution according to external calibration with the internal standard (In), taking into account the acid composition of the analyzed solutions. The detection limits of the analytes after acid digestion in MARS-5 and UltraWAVE are comparable and provide the determination of all specified elements, except for Ta in JP-1. The use of the developed sample preparation procedure in MARS-5 ensures complete decomposition of BHVO-2, BCR-2, UB-N followed by ICP-MS determination of 32 specified elements in the obtained solutions without additional preconcentration steps. The relative standard deviations for the determined elements are 2 – 9% for the reference materials BHVO-2, BCR-2, 3 – 12% for UB-N with an increase to 16 – 25% (Nb, Ta) due to the approach to the detection limit. The more efficient microwave digestion in UltraWAVE compared to MARS-5 was proved by the complete decomposition of JP-1 with the transfer of all the elements, including Cr, to the solution.

Keywords: inductively coupled plasma-mass-spectrometry (ICP-MS); microwave acid digestion; reference materials; microwave systems MARS-5 and UltraWAVE.

Введение

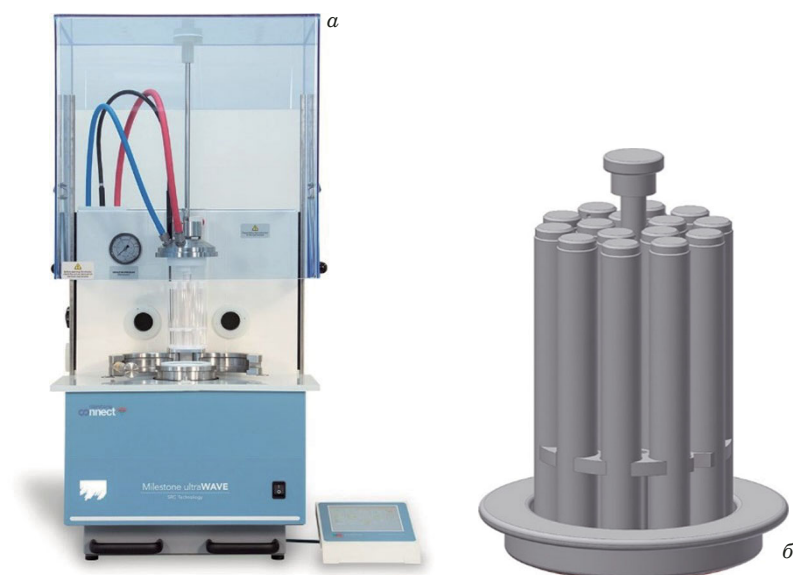
Применение метода МС-ИСП для многоэлементного анализа силикатных пород требует перевода всех определяемых элементов в раствор, что является сложной задачей на этапе пробоподготовки, особенно для пород, содержащих трудновскрываемые акцессорные минералы. Использование на этой стадии кислотного разложения в разных вариантах позволяет достичь низких пределов обнаружения, что особенно важно при определении следовых концентраций, но является продолжительным процессом, не всегда гарантирующим полное переведение в раствор определяемых элементов [1 – 10]. Для обеспечения полноты разложения геологических образцов с силикатной матрицей кислотную обработку часто проводят в автоклавах при нагревании и высоком давлении [1 – 4]. Интерес к использованию микроволновых систем связан с возможностью многократно сократить время разложения за счет быстрого равномерного нагрева реакционной смеси и автоматизации процесса [4 – 11].

Для силикатных пород микроволновое разложение до недавнего времени считалось малоэффективным, публикации по этой теме часто содержали противоречивые результаты. Например, в работах [11, 12] авторы отмечали проблемы с количественным переведением в раствор Zr и Hf, причем как для гранитов, так и для базальтов, успешное разложение которых описано в работах [4, 7, 8, 10, 13]. При этом авторы работы [14] утверждают, что микроволновая кислотная обработка применима и для гранитов с последующим определением лантаноидов, Th и U. Современные исследования с использованием более мощных микроволновых систем (MARS-5, Microwave, MileStone) показали, что для пород, характеризующихся содержанием оксида кремния <60 % и устойчивых минералов типа хромита и циркона <1 %, методики микроволнового кислотного разложения достаточно эффективны и дают ощутимый выигрыш во времени по сравнению с другими способами кислотного разложения [4 –

8, 10, 13, 14 – 16]. Однако исследования в этой области продолжают, так как разработанные методики не являются универсальными, а микроволновое разложение подходит не для всех типов пород и последующего МС-ИСП определения заданного набора элементов [4, 7, 11, 13].

В микроволновой системе, как и при обычном кислотном разложении, на первой стадии чаще всего используют смеси азотной и фтороводородной кислот в разном соотношении для разрушения силикатной матрицы [4 – 6, 8, 10, 15, 16], затем, после отгонки избытка HF и SiF_4 , переводят образовавшиеся фториды в растворимые нитраты и хлориды либо многократной обработкой кислотами на плитке [8, 15], либо в микроволновой системе [4, 7]. Вместо HF можно использовать NH_4HF_2 [7] или для связывания избытка HF добавлять борную кислоту и ЭДТА [14], однако выпаривание применяется достаточно широко, поскольку позволяет снизить общий уровень солей в растворе за счет удаления кремния в виде SiF_4 , избежать дополнительного загрязнения проб примесями реактивов и возникновения спектральных наложений от оксидов, гидроксидов и аргидов бора [1].

В последнее время в аналитической практике стали использовать микроволновые системы реакторного типа (рисунок), позволяющие за счет подачи в реактор инертного газа перед началом нагрева достигать существенно более высокого давления (до 200 бар) в сосудах для разложения. Сравнивая микроволновые системы MARS-5 и UltraWAVE, можно отметить, что UltraWAVE характеризуется большей мощностью, а также более высокими параметрами давления и температуры, используемыми при пробоподготовке (табл. 1). Эти преимущества могут оказать определяющее влияние на полноту разложения трудно вскрываемых геологических образцов. Кроме этого, отсутствие стадии сборки автоклавов, автоматический сброс давления и эффективное водное охлаждение в системе UltraWAVE приводят к сокращению времени разложения [17, 18].



Реакторная микроволновая система UltraWAVE, сосуды для разложения
Reactor microwave system UltraWAVE, vessels for digestion

Несмотря на открывающиеся возможности разложения образцов при более высоких температуре и давлении, публикации по использованию реакторных систем именно для геологических образцов крайне немногочисленны [5, 19 – 23] и ограничены определением после разложения всего нескольких элементов или изотопов одного элемента — Sr [19], Mg [20], Tl, Fe, Mn, Ca [21], Cr [22]. Лишь в работе [5] приведены результаты определения 18 элементов, включая Nb, La, Ce, Dy, Hf, Th, U, с подтверждением полноты разложения стандартного образца, а в работе [23] получены данные для 14 РЗЭ, Y и Sc в гранитах. В представленных публикациях на первой стадии разложения используют смеси кислот с различным соотношением $\text{HNO}_3\text{:HF}$ [19 – 21], $\text{HNO}_3\text{:HF:HCl}$ [22], HNO_3 с перекисью водорода [23]. Конструкция пробирок из модифицированного политетрафторэтилена системы UltraWAVE, предназначенных для разложения с применением фтороводородной кислоты (см. рисунок), не позволяет удалять избыток HF из самих пробирок, а МС-ИСП анализ таких растворов может привести к разрушению кварцевых частей системы ввода масс-спектрометра. В работах [5, 22] указано, что после разложения на первой стадии с применением HF полученные растворы переносили в тefлоновые сосуды и выпа-

ривали на плитке, а затем растворяли полученный остаток в кислотах с последующим МС-ИСП определением элементов. Автоклавы, применяемые в микроволновой системе MARS-5, лишены этого недостатка, все стадии разложения можно проводить в одном сосуде [5, 16].

Таким образом, каждая из рассмотренных микроволновых систем имеет свои особенности, и цель настоящей работы состояла в оценке их эффективности для кислотного разложения силикатных пород с последующим МС-ИСП определением широкого набора элементов (Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, 14 РЗЭ, Hf, Ta, Th, U).

Экспериментальная часть

Объекты анализа. Для отработки методик пробоподготовки силикатных пород использовали международные стандартные образцы: базальты BHVO-2 и BCR-2 (US Geological Survey, США), серпентинит UB-N (Association Nationale de la Recherche Technique, Франция) и перидотит JP-1 (Geological Survey of Japan, Япония).

Представленные стандартные образцы аттестованы по разному количеству элементов: базальты BHVO-2 и BCR-2 — по всем 32 элементам, выбранным в работе для определения [24].

Таблица 1. Характеристики микроволновых систем MARS-5 и UltraWAVE

Table 1. Characteristics of microwave systems MARS-5 and UltraWAVE

Характеристики	MARS-5 (сосуды HP-500)	UltraWAVE
Мощность	1200 Вт	1500 Вт
Предельно допустимые параметры	210 °C и 24 бар	280 °C и 190 бар

Образцы ультраосновных пород — серпентинит UB-N и перидотит JP-1 — аттестованы менее полно, а значения содержаний определяемых элементов, полученные в разных работах, могут отличаться почти на порядок [8, 25 – 29]. Это связано с низким уровнем содержания аналитов, особенно Nb и Ta, в ультраосновных породах.

Химические реактивы и аппаратура. В работе использовали деионизованную воду с удельным сопротивлением 18,2 МОм · см, очищенную в системе MilliQ (Millipore); азотную и соляную кислоты осч, перегнанные дважды на установках перегонки без кипения DuoPure (Milestone); фтороводородную кислоту осч, дважды перегнанную на установке Berghof BSB-939-IR. Взвешивание навесок выполняли на аналитических весах Sartorius BP211D с точностью до четвертого знака. Для разбавления использовали полипропиленовые пробирки вместимостью 15 мл и дозаторы постоянного и переменного объема, перед разбавлением все растворы центрифугировали на центрифуге SIGMA 3-16L. Микроволновое разложение образцов проводили с использованием двух микроволновых систем — MARS-5 (CEM Corporation, США) и UltraWAVE (Milestone, Италия).

Для разложения образцов использовали автоклавы HP-500 объемом 100 мл для микроволновой системы MARS-5 и пробирки из модифицированного политетрафторэтилена объемом 15 мл для микроволновой системы UltraWAVE. После каждого цикла разложения автоклавы HP-500 последовательно обрабатывали царской водкой и водой; пробирки для UltraWAVE обрабатывали концентрированной азотной кислотой по методике, рекомендованной производителем микроволновой системы.

МС-ИСП анализ. Измерения выполняли с использованием масс-спектрометра высокого разрешения ELEMENT (Finnigan Mat, Германия) в ЦКП Института геологии и минералогии СО РАН. Оптимизацию инструментальных параметров и настройку прибора проводили с использованием стандартных растворов индия и бария. Пробоподающий газовый поток оптимизировали перед каждым измерением так, чтобы интенсивность пика индия была максимальной. Чувствительность по индию составляла в среднем 50 000 имп/с на 1 мкг/л при работе в низком разрешении (LR). Образование в плазме оксидов бария было оценено на уровне 0,08 %.

Таблица 2. Многоэлементные растворы, используемые для внешней градуировки

Table 2. Multi-element solutions for external calibration

Многоэлементный раствор	Элементы	Концентрация, мкг/л		
IV-STOCK-10	Cr, Cu	0,40	1,00	2,00
	Co	0,50	1,20	2,50
	Ba, Ni, V, Zn	1,00	2,50	5,00
	Sr	2,00	5,00	10,0
CMS-1	14 PЗЭ, Sc, Y, Th, U	0,010	0,200	1,00
IV-ICPMS-71B	Nb, Zr, Hf, Ta	1,00	5,00	10,0
CMS-5	Cs, Rb	1,00	10,0	20,0

Таблица 3. Изотопы определяемых элементов с основными спектральными наложениями

Table 3. Isotopes of detectable elements with the major spectral interferences

Изотоп	ω, %	Основные наложения	Необходимое разрешение
⁴⁵ Sc	100	²⁹ Si ¹⁶ O ⁺ , ⁷ Li ³⁸ Ar ⁺	3000 (MR)
⁵¹ V	99,75	³⁵ Cl ¹⁶ O ⁺ , ¹¹ B ⁴⁰ Ar ⁺	2600 (MR)
⁵² Cr	83,79	¹² C ⁴⁰ Ar ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁶ O ⁺	2300 (MR)
⁵³ Cr	9,50	¹⁶ O ³⁷ Cl ⁺ , ¹³ C ⁴⁰ Ar ⁺	2700 (MR)
⁵⁹ Co	100	²³ Na ³⁶ Ar ⁺	2500 (MR)
⁶⁰ Ni	26,10	⁴⁴ Ca ¹⁶ O ⁺	3100 (MR)
⁶² Ni	3,59	⁴⁶ Ti ¹⁶ O ⁺	3250 (MR)
⁶³ Cu	69,17	²³ Na ⁴⁰ Ar ⁺ , ⁴⁷ Ti ¹⁶ O ⁺	3800 (MR)
⁶⁵ Cu	30,83	⁴⁹ Ti ¹⁶ O ⁺ , ²⁵ Mg ⁴⁰ Ar ⁺	3950 (MR)
⁶⁶ Zn	27,90	⁵⁰ Ti ¹⁶ O ⁺ , ⁵⁰ Cr ¹⁶ O ⁺ , ⁵⁰ V ¹⁶ O ⁺	3960 (MR)
⁶⁷ Zn	4,10	²⁷ Al ⁴⁰ Ar ⁺ , ⁵¹ V ¹⁶ O ⁺	3980 (MR)
⁶⁸ Zn	18,80	²⁸ Si ⁴⁰ Ar ⁺ , ⁵² Cr ¹⁶ O ⁺	3990 (MR)

Для расчета концентраций определяемых элементов применяли внешнюю градуировку по многоэлементным растворам CMS-1, IV-ICPMS-71B, CMS-5 и IV-STOCK-10 (Inorganic Ventures) (табл. 2) с учетом кислотного состава анализируемых растворов [16] и в сочетании с внутренним стандартом, в качестве которого был выбран In.

В табл. 3 приведены изотопы определяемых элементов с наиболее существенными полиатомными наложениями, образованными макроэлементами и элементами плазмы, и рассчитано необходимое разрешение для отделения этих наложений, которое применяли при измерениях. Остальные элементы определяли в низком разрешении, при расчете концентраций европия учитывали наложение оксидов бария. Вклад наложений оксидов легких РЗЭ на тяжелые ($^{141}\text{PrO}^+ / ^{157}\text{Gd}^+$, $^{147}\text{SmO}^+ / ^{163}\text{Dy}^+$, $^{153}\text{EuO}^+ / ^{169}\text{Tm}^+$, $^{156}\text{GdO}^+ / ^{172}\text{Yb}^+$, $^{159}\text{TbO}^+ / ^{175}\text{Lu}^+$) оценен как незначительный в связи с тем, что образование оксидов составляет около 0,1 %, а уровни содержания этих элементов различаются менее, чем на порядок, в отличие от соотношения концентраций Ba/Eu.

Методики микроволнового кислотного разложения. В настоящей работе для разложения стандартных образцов опробованы два способа: методика 1 с использованием микроволновой системы MARS-5 и методика 2 с использованием микроволновой системы UltraWave. Методика 1 была разработана и успешно применена нами для пробоподготовки основных и ультраосновных пород при определении РЗЭ [16]. На первой стадии навески образцов массой 0,1 г обрабатывали смесью концентрированных кислот $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 4:1$ (5 мл) в MARS-5 при максимально возможных параметрах ($T = 190^\circ\text{C}$, $P = 20$ бар) в течение 1 ч, затем, после отгонки избытка HF и SiF_4 прямо из сосудов для разложения, обрабатывали сухой остаток смесью концентрированных кислот $\text{HNO}_3:\text{HCl} = 1:3$ (15 мл) также при максимально возможных параметрах в микроволновой системе MARS-5. По окончании разложения полученные растворы переносили в одноразовые полипропиленовые пробирки. Перед измерением растворы центрифугировали и дополнительно разбавляли с введением внутреннего стандарта (In), общее разбавление составляло 1500 раз.

Условия разложения в системе реакторного типа UltraWAVE на первой стадии были выбраны на основании литературных данных [22] и рекомендаций производителя относительно массы навески и сочетания кислот. Стоит отметить, что эти рекомендации не содержат информацию о том, какой набор элементов и каким инструментальным методом можно будет определить после

разложения. Предложено также работать при температурах $260 - 280^\circ\text{C}$, хотя при температуре выше 250°C материал, из которого изготовлены пробирки, начинает плавиться. Вместо герметично закрытых автоклавов, как в MARS-5, в системе реакторного типа UltraWAVE используют специальные пробирки с неплотно прилегающими крышками (см. рисунок). К навескам образцов массой 0,05 – 0,1 г в пробирках добавляли смесь кислот $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{HCl} = 4:1:1$ (5 мл) и в штативе помещали в реактор. Реактор представляет собой сосуд из нержавеющей стали, внутри которого расположен плотно прилегающий к стенкам реактора стакан из политетрафторэтилена, который заполняли базовым раствором (150 мл воды с добавлением 5 мл концентрированной азотной кислоты). Перед началом разложения реактор закрывали сверху плотной крышкой и фиксировали зажимом, после чего в него нагнетали аргон (начальное давление составляло 40 бар). Разложение образцов проводили на первой стадии при $T = 240^\circ\text{C}$ и $P = 80$ бар (нагревание 30 мин + выдерживание при максимальной температуре 30 мин). Микроволновое излучение, которое поглощается в первую очередь базовым раствором, гарантирует равномерный нагрев всех проб без вращения пробирок. Управление микроволновой системой осуществляется с помощью специального терминала с сенсорным экраном: таким образом, процесс разложения максимально автоматизирован. После стадии микроволнового нагрева происходят автоматический сброс давления и охлаждение пробирок.

Попытки удалить избыток HF после разложения из пробирок в течение длительного времени не привели к успеху, поэтому растворы после первой стадии разложения переносили в тефлоновые сосуды и упаривали до сухих солей на плитке. Далее остаток растворяли в смеси кислот $\text{HNO}_3:\text{HCl} = 1:1$ (5 мл) в UltraWAVE в соответствии с режимом, используемым на первой стадии. По окончании разложения прозрачные растворы без осадков переносили в одноразовые полипропиленовые пробирки, центрифугировали и дополнительно разбавляли перед измерением с введением внутреннего стандарта (In), общее разбавление составляло 1500 раз.

Таким образом, стадии разложения в обеих микроволновых системах занимали одинаковое количество времени — 2 ч, а параметры разложения в системе UltraWave превышали аналогичные параметры для MARS-5 — 240°C и 80 бар против 190°C и 20 бар.

Обсуждение результатов

Пределы обнаружения. На пределы обнаружения аналитов влияет не только чувствитель-

ность масс-спектрометра, но и возможные загрязнения, внесенные во время химической подготовки проб, а также «эффект памяти» от предыдущих измерений. Для разработанных методик микроволнового кислотного разложения пределы обнаружения элементов, рассчитанные как 3σ вариации контрольного опыта, приведены в табл. 4 в пересчете на твердый образец с учетом разбавления и навески. Пределы обнаружения МС-ИСП анализа, достигаемые после разложения в микроволновых системах, сравнимы: добиться существенного снижения пределов обнаружения при использовании системы UltraWave за счет уменьшения объема применяемых кислот на данном этапе работы не удалось, так как в процессе пробоподготовки помимо пробирок для разложения использовали дополнительные сосуды для упаривания растворов.

Результаты МС-ИСП определения аналитов в стандартных образцах после разложения в микроволновой системе MARS-5. Методика микроволнового разложения в системе MARS-5 (методика 1) была опробована при анализе стандартных образцов, относящихся к основным (BHVO-2, BCR-2) и ультраосновным (UB-N, JP-1) породам. После разложения были получены прозрачные растворы без видимого осадка в случае BHVO-2, BCR-2, UB-N, в то время как для образца JP-1 после отстаивания раствора наблюдалось небольшое количество осадка.

Результаты МС-ИСП определения 18 элементов в этих стандартных образцах приведены в табл. 5, 6 (результаты определения 14 РЗЭ были опубликованы ранее [16]). Для оценки правиль-

ности полученных данных были использованы аттестованные значения содержания элементов в стандартных образцах BHVO-2 и BCR-2, уточненные авторами работы [24] на основе результатов, собранных в течение 20 лет в базе GeoReM.

В связи с отсутствием для анализируемых стандартных образцов UB-N и JP-1 аттестованных значений содержаний элементов были использованы опубликованные данные из различных источников. Для UB-N приведены современные МС-ИСП результаты [25], полученные при исследовании этого образца в семи лабораториях мира с использованием разных способов разложения, включая кислотное разложение, сплавление и лазерную абляцию сплавленных стекол, и данные [8], полученные для разных способов кислотного разложения и сплавления. Для образца JP-1 были использованы результаты определения Zr, Nb, Hf, Ta, приведенные в работе [27], из работы [26] были взяты результаты определения остальных элементов после автоклавного разложения, а из работы [28] — Sc, V, Cr, Co, Ni, Zn после сплавления с метабора́том лития и остальных элементов после автоклавного разложения. Для обоих стандартных образцов UB-N и JP-1 также приведены МС-ИСП результаты, полученные при предварительном концентрировании следовых элементов (Zr, Nb, Hf, Ta, Th, U, РЗЭ) соосаждением после кислотного разложения [29]. Следует отметить, что в работе [7] также указана необходимость концентрирования данных элементов в связи с их низким содержанием в ультраосновных породах, в особенности в JP-1.

Таблица 4. Пределы обнаружения элементов после разложения в микроволновых системах (мкг/г)

Table 4. Detection limits of the determined elements after microwave digestion (DL), µg/g

Элемент	ПО MARS-5/UltraWAVE (n = 10)	Элемент	ПО MARS-5/UltraWAVE (n = 10)
Sc	0,007/0,006	Pr	0,002/0,002
V	0,015/0,01	Nd	0,008/0,007
Cr	0,1/0,06	Sm	0,002/0,007
Co	0,01/0,008	Eu	0,0002/0,0007
Ni	0,9/0,5	Gd	0,003/0,007
Cu	0,1/0,1	Tb	0,0003/0,0006
Zn	0,4/0,2	Dy	0,004/0,002
Rb	0,04/0,02	Ho	0,0003/0,001
Sr	0,15/0,13	Er	0,004/0,002
Y	0,01/0,01	Tm	0,001/0,0005
Zr	0,05/0,07	Yb	0,004/0,003
Nb	0,02/0,005	Lu	0,001/0,0005
Cs	0,004/0,001	Hf	0,004/0,003
Ba	0,15/0,06	Ta	0,007/0,007
La	0,005/0,005	Th	0,002/0,0004
Ce	0,006/0,01	U	0,004/0,0008

Полученные нами результаты определения всех элементов в BHVO-2 и BCR-2 согласуются с аттестованными значениями в пределах доверительных интервалов. Относительная погрешность определения составляет от 2 до 9 %. Таким образом, разработанная методика микроволнового разложения в MARS-5 эффективна для определения 32 заданных элементов в основных породах, представленных в настоящей работе базальтами BHVO-2 и BCR-2.

Для образца UB-N, который характеризуется существенно более низкими содержаниями таких элементов, как РЗЭ, Zr, Nb, Hf, Ta, Th, U, и более высокими содержаниями Cr, Co, Ni по сравнению с BHVO-2 и BCR-2, полученные результаты определения всех элементов также согласуются с литературными данными [25, 29]. В работе [8] для Hf и Ta представлены результаты, различающиеся в 5 – 6 раз в зависимости от условий пробоподготовки (см. табл. 6). При этом значения, близкие к полученным нами, — 0,1 мкг/г Hf и 0,02 мкг/г Ta — получены после сплавления, которое гарантирует полноту разложения образца.

Относительная погрешность определения составляет от 3 до 12 %, за исключением Nb (16 %) и Ta (25 %) в связи с приближением к пределам обнаружения.

Как указывалось выше, применение методики 1 для разложения образца JP-1 не позволило полностью перевести его в раствор, было зафиксировано наличие еле заметного осадка. Судя по результатам (см. табл. 6), степень переведения хрома в раствор составила лишь около 40 % в связи с недоразложением хромита, содержащегося в JP-1. Однако неполное разложение этого минерала не оказало существенного влияния на определение остальных аналитов. Все полученные результаты в пределах погрешности удовлетворительно согласуются с литературными данными. Концентрация ниобия определена с большой погрешностью, и среднее значение несколько завышено относительно результатов, полученных в работе [26] или после концентрирования [29]. Определить концентрацию Ta не удалось из-за недостаточно низкого предела обнаружения (0,007 мкг/г). Относительная погрешность МС-ИСП определения элементов в образце JP-1 составляет от 5 до 32 %. Значения более 20 % наблюдаются для тех элементов, концентрации которых менее чем на порядок превышают пределы обнаружения.

Таким образом, результаты, полученные для UB-N, подтверждают возможность переведения всех заданных элементов в раствор с использованием разработанной методики микроволново-

Таблица 5. Результаты МС-ИСП анализа BHVO-2 и BCR-2 после разложения в MARS-5 (методика 1) и аттестованные значения (мкг/г) ($P = 0,95$)

Table 5. ICP-MS results for BHVO-2 and BCR-2 after microwave digestion in MARS-5 (method 1) and certified values, $\mu\text{g/g}$ ($P = 0,95$)

Элемент	BHVO-2		BCR-2	
	$C_{\text{cp}} \pm \Delta, n = 7$	$C_{\text{атт}} \pm \Delta [24]$	$C_{\text{cp}} \pm \Delta, n = 6$	$C_{\text{атт}} \pm \Delta [24]$
Sc	31 ± 3	$31,83 \pm 0,34$	32 ± 2	$33,5 \pm 0,4$
V	301 ± 23	$318,2 \pm 2,3$	391 ± 30	$417,6 \pm 4,5$
Cr	273 ± 12	$287,2 \pm 3,1$	15 ± 1	$15,85 \pm 0,38$
Co	42 ± 3	$44,89 \pm 0,32$	37 ± 3	$37,33 \pm 0,37$
Ni	115 ± 6	$119,8 \pm 1,2$	12 ± 1	$12,6 \pm 0,3$
Cu	131 ± 11	$129,3 \pm 1,4$	19 ± 1	$19,66 \pm 0,72$
Zn	100 ± 6	104 ± 1	136 ± 5	$129,5 \pm 1,8$
Rb	$9,0 \pm 0,4$	$9,261 \pm 0,096$	46 ± 1	$46,02 \pm 0,56$
Sr	392 ± 8	$394,1 \pm 1,7$	322 ± 19	$337,4 \pm 6,7$
Y	25 ± 1	$25,91 \pm 0,28$	35 ± 1	$36,07 \pm 0,37$
Zr	170 ± 11	$171,2 \pm 1,3$	182 ± 13	$186,5 \pm 1,5$
Nb	17 ± 1	$18,1 \pm 0,2$	12 ± 1	$12,4 \pm 0,2$
Cs	$0,11 \pm 0,02$	$0,0996 \pm 0,0022$	$1,2 \pm 0,1$	$1,16 \pm 0,02$
Ba	126 ± 6	131 ± 1	632 ± 50	$683,9 \pm 4,7$
Hf	$4,5 \pm 0,2$	$4,47 \pm 0,025$	$5,1 \pm 0,3$	$4,972 \pm 0,034$
Ta	$1,11 \pm 0,06$	$1,154 \pm 0,019$	$0,78 \pm 0,05$	$0,785 \pm 0,018$
Th	$1,25 \pm 0,04$	$1,224 \pm 0,016$	$6,1 \pm 0,3$	$5,83 \pm 0,05$
U	$0,44 \pm 0,03$	$0,412 \pm 0,035$	$1,8 \pm 0,1$	$1,683 \pm 0,017$

го разложения и определения 32 элементов методом МС-ИСП без дополнительного концентрирования следовых элементов. При анализе образца JP-1 установлено, что с использованием раз-

работанной методики пробоподготовки возможно корректное определение 30 элементов из 32 заданных. Определение Cr требует более «жестких» условий для разложения хромита и пере-

Таблица 6. Результаты МС-ИСП анализа UB-N и JP-1 после разложения в системе MARS-5 (методика 1) и литературные данные (мкг/г) ($P = 0,95$)

Table 6. ICP-MS results for UB-N and JP-1 after microwave digestion in MARS-5 (method 1) and literature data, $\mu\text{g/g}$ ($P = 0.95$)

Элемент	UB-N			
	$C_{\text{ср}} \pm \Delta, n = 6$	$C_{\text{лит}} (S_r, \%) [25]$	$C_{\text{лит}} [8]^*$	$C_{\text{лит}} (S_r, \%) [29]$
Sc	$12,2 \pm 0,6$	13 (11,2)	12,96 – 15,67	11,8 (4,4)
V	62 ± 8	63 (7,8)	64 – 82	75,8 (10,3)
Cr	2321 ± 158	2421	2268 – 2311	2107 (7,3)
Co	98 ± 12	102 (9,5)	88 – 96	95,9 (4,2)
Ni	2094 ± 175	1942 (3,7)	1986 – 2130	1880 (6,5)
Cu	25 ± 3	27 (12,4)	24 – 32	22 (6,1)
Zn	90 ± 6	84 (4)	82 – 87	73,8 (10,6)
Rb	$3,6 \pm 0,2$	3,32 (6,9)	3,4 – 5,9	3,3 (3,1)
Sr	$7,8 \pm 0,3$	7,7 (11,3)	8,2 – 9,0	7,61 (2,6)
Y	$2,5 \pm 0,1$	2,5 (7,1)	2,2 – 2,5	2,66 (4,6)
Zr	$3,8 \pm 0,4$	3,80 (12,3)	3,0 – 4,1	3,58 (9,8)
Nb	$0,06 \pm 0,02$	0,06 (8,1)	0,09-0,1	0,0509 (10,3)
Cs	$11,6 \pm 0,8$	11,17 (13,0)	9,2 – 11	10,5 (9,5)
Ba	28 ± 1	26,81 (7)	26 – 30	26,3 (4,2)
Hf	$0,14 \pm 0,01$	0,14 (18,2)	0,1 – 0,5	0,145 (11,9)
Ta	$0,016 \pm 0,008$	0,024 (22,9)	0,01 – 0,06	0,0150 (5,3)
Th	$0,08 \pm 0,01$	0,084 (30,4)	0,06 – 0,09	0,0724 (10,9)
U	$0,067 \pm 0,006$	0,057 (15,1)	0,05 – 0,08	0,0576 (6,1)

Элемент	JP-1			
	$C_{\text{ср}} \pm \Delta, n = 7$	$C_{\text{лит}} \pm 2S [28]$	$C_{\text{лит}} (S_r, \%) [27]$	$C_{\text{лит}} (S_r, \%) [29]$
Sc	$7,0 \pm 0,9$	7,3	7,34 (11)	7,08 (2,9)
V	22 ± 3	24,7	24,9 (9)	40 (10,6)
Cr	1132 ± 90	2959	—	2959 (7,2)
Co	104 ± 7	116	121 (8)	113 (5,9)
Ni	2305 ± 165	2332	2501 (6)	2443 (5,7)
Cu	$5,1 \pm 0,4$	$4,5 \pm 3,0$	4,25 (9)	3,84 (13,5)
Zn	52 ± 7	47,7	46,7 (11)	45,1 (10,1)
Rb	$0,45 \pm 0,08$	$0,34 \pm 0,03$	0,288 (9)	0,348 (8,9)
Sr	$0,63 \pm 0,10$	$0,59 \pm 0,07$	0,546 (4)	0,675(9)
Y	$0,09 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,02$	0,0823 (5)	0,100(2,8)
Zr	$5,4 \pm 1,1$	$4,78 \pm 0,03$	5,34 (3) [26]	8,83 (2,7)
Nb	$0,08 \pm 0,05$	—	0,036 (8) [26]	0,0298 (14,2)
Cs	$0,040 \pm 0,004$	$0,031 \pm 0,014$	0,0360 (7)	0,037 (5,8)
Ba	$9,8 \pm 1,1$	$10,53 \pm 0,079$	9,50 (3)	8,98 (5,6)
Hf	$0,13 \pm 0,02$	$0,0912 \pm 0,0045$	0,12 (7) [26]	0,193 (3)
Ta	<ПО	—	0,0036 (12) [26]	0,00345 (28,8)
Th	$0,013 \pm 0,003$	$0,0126 \pm 0,0083$	0,0130 (8)	0,0108(8)
U	$0,012 \pm 0,003$	$0,0116 \pm 0,0052$	0,0123 (8)	0,0106(3,6)

* Приведен интервал содержаний, полученных при разных способах пробоподготовки.

дения хрома в раствор, а для определения Та необходимо снизить предел обнаружения.

Результаты МС-ИСП определения анализов в стандартных образцах после разложения в микроволновой системе UltraWAVE. В связи с отмеченным недоразложением образца JP-1 по методике 1 было принято решение использовать микроволновую систему UltraWAVE для обеспечения полного переведения в раствор всех определяемых элементов, включая Сг. Методика микроволнового разложения в системе UltraWAVE

(методика 2) была также опробована для пробоподготовки образца BHVO-2. В табл. 7 приведены результаты МС-ИСП определения всех 32 элементов в этих стандартных образцах после разложения по методике 2 в сравнении с аттестованными данными для BHVO-2 [24] и литературными [26, 27] для JP-1. Для сравнения используется отношение аттестованных ($C_{\text{атт}}$) или литературных ($C_{\text{лит}}$) значений и средних значений, полученных в работе ($C_{\text{ср}}$).

Таблица 7. Результаты МС-ИСП анализа BHVO-2 и JP-1 после разложения в системе UltraWAVE (мкг/г) и литературные данные

Table 7. ICP-MS results for BHVO-2 and JP-1 after microwave digestion in UltraWAVE (μg/g) and literature data

Элемент	$C_{\text{ср}} (S_r, \%)$	$C_{\text{атт}}/C_{\text{ср}}$	Элемент	$C_{\text{ср}} (S_r, \%)$	$C_{\text{атт}}/C_{\text{ср}}$
BHVO-2					
Sc	33 (8,8)	0,98	Pr	5,1 (4,5)	1,04
V	334 (8,9)	0,95	Nd	23 (6,3)	1,04
Cr	273 (7,4)	1,05	Sm	5,96 (6,8)	1,01
Co	45 (7,5)	1,00	Eu	2,08 (7,8)	0,98
Ni	114 (9,9)	1,05	Gd	6,40 (4,9)	0,96
Cu	128 (5,9)	1,01	Tb	0,97 (5,2)	0,96
Zn	99 (10)	1,05	Dy	5,50 (5,4)	0,96
Rb	9,0 (4,8)	1,03	Ho	1,00 (6,9)	0,97
Sr	408 (3,4)	0,97	Er	2,6 (6,4)	0,94
Y	26 (3,5)	1,02	Tm	0,35 (8,6)	0,96
Zr	163 (5,4)	1,05	Yb	1,96 (8,7)	1,02
Nb	17 (5,8)	1,04	Lu	0,29 (9,3)	0,95
Cs	0,10 (10)	0,97	Hf	4,60 (10)	0,96
Ba	125 (5,0)	1,05	Ta	1,20 (7,4)	0,96
La	14,5 (4)	1,05	Th	1,20 (10)	1,02
Ce	36 (2,7)	1,05	U	0,40 (8,6)	0,97
JP-1					
Sc	7,2 (17)	1,02	Pr	0,0074 (15)	1,01
V	26 (8,2)	0,96	Nd	0,031 (6,9)	1,01
Cr	2903 (3,3)	1,00	Sm	0,0088 (16)	0,95
Co	103 (2,9)	1,17	Eu	0,0024 (14)	1,00
Ni	2330 (2,2)	1,07	Gd	0,0094 (16)	1,03
Cu	4,00 (5,2)	1,06	Tb	0,0020 (19)	0,95
Zn	47 (6,0)	0,99	Dy	0,014 (10)	1,03
Rb	0,40 (3,1)	0,85	Ho	0,0031(11)	1,16
Sr	0,61 (2,1)	0,90	Er	0,0115 (4,9)	1,07
Y	0,074 (12)	1,11	Tm	0,0023 (17)	1,03
Zr	5,00 (6,7)	1,06	Yb	0,021 (6,8)	1,00
Nb	0,031 (20)	1,16	Lu	0,0040 (15)	1,05
Cs	0,038 (7,1)	0,95	Hf	0,11 (3,3)	1,09
Ba	7,6 (4,2)	1,18	Ta	<ПО	-
La	0,027 (7,5)	0,98	Th	0,013 (3,2)	1,01
Ce	0,063 (3,7)	0,95	U	0,011 (2,7)	1,12

При сравнении полученных результатов с аттестованными значениями для ВНВО-2 можно сделать вывод о том, что применение методики 2 на стадии пробоподготовки обеспечивает полноту перевода в раствор всех 32 элементов, отклонение полученных средних значений от аттестованных не превышает 5 %. Погрешность их определения методом МС-ИСП составляет от 2 до 10 %.

Для образца JP-1 применение методики 2 привело к полному разложению образца с переводом в раствор Cr (см. табл. 7) в отличие от методики 1. Отклонение полученных средних значений от литературных данных для разных элементов составляет от 1 до 18 % и не имеет систематического характера, погрешность определения — от 2 до 20 %. Предел обнаружения Ta (0,007 мкг/г) недостаточно низок для определения этого элемента как с помощью методики 1, так и методики 2.

Заключение

Разработанные методики пробоподготовки, включающие двухстадийную обработку геологических образцов смесью кислот в микроволновых системах MARS-5 и UltraWAVE, эффективны для разложения ВНВО-2, BCR-2, UB-N, JP-1 с последующим МС-ИСП определением до 32 заданных элементов. Правильность определения элементов подтверждена сравнением полученных результатов с аттестованными значениями для ВНВО-2 и BCR-2 и литературными данными для UB-N и JP-1. Достигнутые пределы обнаружения позволяют определять большинство следовых элементов (РЗЭ, Zr, Nb, Hf, Th, U) без дополнительной стадии концентрирования. Обе микроволновые системы могут быть успешно применены для разложения силикатных пород основного и ультраосновного состава с сокращением времени пробоподготовки до нескольких часов, что существенно меньше, чем в случае открытого или автоклавного кислотного разложения, применяемого при анализе таких образцов и занимающего несколько суток [8, 25, 27 – 29]. В ходе исследований была доказана более высокая эффективность микроволновой системы UltraWAVE по сравнению с MARS-5 на примере полного разложения перидотита JP-1, содержащего хромит.

Финансирование

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

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Pinto F., Escalfoni R., Saint’Pierre T. Sample preparation for determination of rare earth elements in geological samples by ICP-MS: a critical review / *Anal. Lett.* 2012. Vol. 45. N 12. P. 1537 – 1556. DOI: 10.1080/00032719.2012.677778

2. Balaram V., Subramanyam K. S. V. Sample preparation for geochemical analysis: Strategies and significance / *Adv. Sample Prep.* 2022. Vol. 1. 100010. DOI: 10.1016/j.sampre.2022.100010
3. Cotta A., Enzweiler J. Classical and New Procedures of Whole Rock Dissolution for Trace Element Determination by ICP-MS / *Geostand. Geoanal. Res.* 2012. Vol. 36. N 1. P. 27 – 50. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2011.00115.x
4. Navarro M., Andrade S., Ulbrich H., et al. The direct determination of rare earth elements in basaltic and related rocks using ICP-MS: Testing the efficiency of microwave oven sample decomposition procedures / *Geostand. Geoanal. Res.* 2008. Vol. 32. N 2. P. 167 – 180. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2008
5. Zhang W., Yang F., Zhang C., Wang W. An Experimental Method for Effectively Digesting Geological Samples / *J. Geosci. Environ. Prot.* 2019. Vol. 7. P. 83 – 89. DOI: 10.4236/gep.2019.76007
6. Bychkova Y. V., Sinitsyn M. Yu., Petrenko D. B., et al. Methodical features of multielement analysis of rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry / *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 4. Geol.* 2016. N 6. P. 56 – 63 [in Russian]. DOI: 10.33623/0579-9406-2016-6-56-63
7. Magaldi T., Navarro M., Enzweiler J. Assessment of Dissolution of Silicate Rock Reference Materials with Ammonium Bifluoride and Nitric Acid in a Microwave Oven / *Geostand. Geoanal. Res.* 2019. Vol. 43. N 1. P. 189 – 208. DOI: 10.1111/ggr.12242
8. Roy P., Balaram V., Kumar A., et al. New REE and trace element data on two kimberlitic reference materials by ICP-MS / *Geostand. Geoanal. Res.* 2007. Vol. 31. N 3. P. 261 – 273. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2007.00836.x
9. Nna-Mvondo D., Martin-Redondo M., Martinez-Frias J. New application of microwave digestion-inductively coupled plasma-mass spectrometry for multi-element analysis in komatiites / *Anal. Chim. Acta.* 2008. Vol. 628. N 2. P. 133 – 142. DOI: 10.1016/j.aca.2008.09.008
10. Kubrakova I. V., Toropchenova E. S. Microwave sample preparation for geochemical and ecological studies / *J. Anal. Chem.* 2013. Vol. 68. N 6. P. 467 – 476. DOI: 10.1134/S1061934813060099
11. Totland M., Jarvis I., Jarvis K. An assessment of dissolution techniques for the analysis of geological samples by plasma spectrometry / *Chem. Geol.* 1992. Vol. 95. N 1 – 2. P. 35 – 62. DOI: 10.1016/0009-2541(92)90042-4
12. Yu Z., Robinson P., McGoldrick P. An evaluation of methods for the chemical decomposition of geological materials for trace element determination using ICP-MS / *Geostand. Newsl.* 2001. Vol. 25. N 2 – 3. P. 199 – 217. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2001.tb00596.x
13. Fedyunina N., Seregina I., Bolshov M., et al. Investigation of the efficiency of the sample pretreatment stage for the determination of the Rare Earth Elements in rock samples by inductively coupled plasma mass spectrometry technique / *Anal. Chim. Acta.* 2012. Vol. 713. P. 97 – 102. DOI: 10.1016/j.aca.2011.11.035
14. Gupta J. G., Bertrand N. B. Direct ICP-MS determination of trace and ultratrace elements in geological materials after decomposition in a microwave oven. I. Quantitation of Y, Th, U and the lanthanides / *Talanta.* 1995. Vol. 42. N 11. P. 1595 – 1607. DOI: 10.1016/0039-9140(95)01612-0
15. Yasnygina T. A., Markova M. E., Rasskazov S. V., Pakhomova N. N. Determination of Rare-Earth Elements Y, Zr, Nb, Hf, Ta, Th in Reference Specimens from DB Series Using Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry (ICP-MS) / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 2. P. 10 – 20 [in Russian].
16. Kravchenko A. A., Nikolaeva I. V., Palessky S. V. Microwave acid digestion of mafic and ultramafic rocks in ICP-MS determination of the rare earth elements / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2020. Vol. 86. N 10. P. 10 – 17 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-10-10-17

17. UltraWAVE: the Game Changer in Microwave Sample Preparation. <https://www.milestonesrl.com/products/microwave-digestion/ultrawave> (accessed November 18, 2022).
18. **Michel T.** Breaking the Sample Preparation Bottleneck With a New Approach to Microwave Digestion / *Am. Lab.* 2010. Vol. 42. N 11. P. 32 – 35.
19. **Karasinski J., Bulska E., Wojciechowski M., et al.** On-line separation of strontium from a matrix and determination of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio by Ion Chromatography/Multicollector-ICPMS / *J. Anal. At. Spectrom.* 2016. Vol. 31. N 7. P. 1459 – 1463. DOI: 10.1039/C6JA00109B
20. **Karasinski J., Bulska E., Wojciechowski M., et al.** High precision direct analysis of magnesium isotope ratio by ion chromatography/multicollector-ICPMS using wet and dry plasma conditions / *Talanta.* 2017. Vol. 165. P. 64 – 68. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.12.033
21. **Pontér S., Pallavicini N., Engström E., et al.** Chromium isotope ratio measurements in environmental matrices by MC-ICP-MS / *J. Anal. At. Spectrom.* 2016. V. 31. P. 1464 – 1471. DOI: 10.1039/c6ja00145a
22. **Cruz-Hernández Y., Ruiz-García M., Villalobos M., et al.** Fractionation and mobility of thallium in areas impacted by mining-metallurgical activities: Identification of a water-soluble Tl(I) fraction / *Environ. Pollut.* 2018. Vol. 237. P. 154 – 165. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.02.031
23. **Shafiee N. S., Achmad Bahar A. M., Ali Khan M. M.** Potential of Rare Earth Elements (REEs) in Gua Musang Granites, Gua Musang, Kelantan / *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.* 2020. Vol. 549. N 1. P. 012027. DOI: 10.1088/1755-1315/549/1/012027
24. **Jochum K., Weis U., Schwager B., et al.** Reference Values Following ISO Guidelines for Frequently Requested Rock Reference Materials / *Geostand. Geoanal. Res.* 2016. Vol. 40. N 3. P. 333 – 350. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2015.00392.x
25. **Godard M., Awaji S., Hansen H., et al.** Geochemistry of a long in-situ section of intrusive slow-spread oceanic lithosphere: Results from IODP Site U1309 (Atlantis Massif, 30 degrees N Mid-Atlantic-Ridge) / *Earth Planet. Sci. Lett.* 2009. Vol. 279. N 1 – 2. P. 110 – 122. DOI: 10.1016/j.epsl.2008.12.034
26. **Makishima A., Nakamura E.** Determination of major, minor and trace elements in silicate samples by ICP-QMS and ICP-SFMS applying isotope dilution-internal standardisation (ID-IS) and multi-stage internal standardisation / *Geostand. Geoanal. Res.* 2006. Vol. 30. N 3. P. 245 – 271. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2006.tb01066.x
27. **Makishima A., Nakamura E., Nakano T.** Determination of Zirconium, Niobium, Hafnium and Tantalum at ng g-1 levels in geological materials by direct nebulisation of sample HF solution into FL-ICP-MS / *Geostand. Newslett.* 1999. Vol. 23. N 1. P. 7 – 20. DOI: 10.1111/j.1751-908X.1999.tb00555.x
28. **Debret B., Albers E., Walter B., et al.** Shallow forearc mantle dynamics and geochemistry: New insights from IODP Expedition 366 / *Lithos.* 2019. Vol. 326. P. 230 – 245. DOI: 10.1016/j.lithos.2018.10.038
29. **Rospabe M., Benoit M., Candaudap F.** Determination of Trace Element Mass Fractions in Ultramafic Rocks by HRICP-MS: A Combined Approach Using a Direct Digestion/Dilution Method and Preconcentration by Coprecipitation / *Geostand. Geoanal. Res.* 2018. Vol. 42. N 1. P. 115 – 129. DOI: 10.1111/ggr.12181