

Анализ вещества

УДК 543.51,543.621

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКООБОГАЩЕННЫХ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ В МАССОВОМ АНАЛИЗЕ ОБРАЗЦОВ ГОРНЫХ ПОРОД, ГРУНТОВ, ПОЧВ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ¹

© В. К. Карандашев^{2,3}, В. А. Хвостиков², С. Ю. Носенко², Ж. П. Бурмий²

Статья поступила 5 апреля 2016 г.

Для атомно-эмиссионного и масс-спектрального с индуктивно-связанной плазмой анализа горных пород, почв, грунтов и донных отложений разработаны две методики кислотного разложения в открытой системе и автоклавах, пригодные для массового анализа. Предложен способ использования отечественных стабильных высокообогащенных изотопов, который, хотя и с ограничениями, позволяет проводить контроль стадии растворения для каждого анализируемого образца.

Ключевые слова: изотопное разбавление; масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой; автоклавное разложение; горные породы; грунты; почвы; донные отложения.

Стабильные обогащенные изотопы начали применять в аналитической практике с конца 40-х годов прошлого века, когда американская Комиссия по атомной энергии сделала их доступными. Это инициировало исследования по применению метода изотопного разбавления в сочетании с масс-спектрометрией (ИР-МС) для решения аналитических задач в геологии, химии и т.д. К настоящему времени метод ИР-МС, включая изотопное разбавление в сочетании с масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (ИР-МС-ИСП), наряду с гравиметрическим, кулонометрическим, титриметрическим и нейтронно-активационным компараторным является одним из первичных аналитических методов (primary analytical method). Метод ИР-МС-ИСП широко используют в анализе стандартных образцов горных пород, почв, донных отложений и т.п. для определения с погрешностью $<1 - 2\%$ как отдельных элементов [1], так и их групп, например, редкоземельных элементов [2] или платиноидов [3]. Опубликовано несколько обзоров, в которых подробно обсуждены различные аспекты этого метода [4 – 6].

Однако в массовом многоэлементном анализе рядовых проб метод ИР-МС-ИСП практически не используется по нескольким причинам. Во-первых, круг аналитов ограничен элементами, имеющими не менее двух стабильных изотопов, а также наличием стандартных растворов (именно растворы практически всегда используют в ИР) элементов, обогащенных по одному из изотопов и аттестованных не только по изотопному составу, но и по концентрации этого изотопа в растворе. Во-вторых, методики ИР-МС-ИСП достаточно трудоемки, поскольку часто включают стадии отделения, а иногда и разделения определяемых элементов. И, наконец, для точного измерения их изотопных отношений в последнее время используют не широко распространенные квадрупольные масс-спектрометры, а значительно более сложные мультиколлекторные, позволяющие одновременно измерять интенсивности сигналов нескольких изотопов.

Отметим, что в России на предприятиях Госкорпорации «Росатом» (ОАО «ПО «Электрохимический завод», ФГУП «Комбинат «Электрохимприбор», ОАО «Сибирский химический комбинат» и т.д.) налажен выпуск широкой номенклатуры высокообогащенных изотопов, потенциально пригодных для ИР-МС-ИСП. Но, как правило, эти изотопы поставляются только в виде твердых соединений (металлы, оксиды и соли), аттестованных по изотопному и, частично, примесному составу. Для использования этих изотопов в ИР необходимы дополнительные и весьма трудоемкие операции по приготовлению растворенных форм с их последующей аттестацией. По этой причине немного-

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013 – 2020 гг. (№ К1-2014-026)

² Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия; e-mail: karan@iptm.ru

³ Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, Москва, Россия.

численные отечественные работы по использованию метода ИР-МС-ИСП выполнены в основном с использованием импортных стабильных изотопов, например [7]. Ситуация с изотопами, пригодными для ИР, немного улучшилась в последние годы, когда ФГУП «УНИИМ» (г. Екатеринбург) начал выпускать аттестованные растворы ^{60}Ni (ГСО 10273–2013), ^{107}Ag (ГСО 10494–2014), ^{111}Cd (ГСО 10493–2014) и ^{206}Pb (ГСО 10274–2013).

Опубликованы также работы, описывающие сочетание метода ИР с обычным многоэлементным МС-ИСП определением. Так, например, в работе [8] предложено использование обогащенного ^{149}Sm в комбинированном методе, сочетающем изотопное разбавление и внутреннюю стандартизацию, что позволяет компенсировать погрешность разбавления растворов, полученных после разложения анализируемых образцов. В работе [9] обогащенные ^{145}Nd и ^{171}Yb используют для более точного определения не только Nd и Yb методом ИР, но и остальных РЗЭ как внутренние стандарты. А в работе [10] методом ИР-МС-ИСП определяют уже 12 элементов, которые затем используют как внутренние стандарты для устранения влияний основы пробы и флуктуации чувствительности масс-спектрометра на стадии измерения для дополнительного определения еще 14 элементов. И, наконец, в работе [11] предложено использовать в качестве внутренних стандартов наряду с природными элементами (Rh, In, Tm, Re и Bi) и обогащенные изотопами ^6Li , ^{84}Sr , ^{147}Sm и ^{235}U , что позволило определять более 40 элементов в горных породах с относительным квадратичным отклонением до 4 %.

В доступной литературе мы не нашли примеров использования стабильных изотопов для контроля разложения анализируемых образцов, хотя на сегодняшний день именно эта стадия при массовом многоэлементном анализе горных пород, почв, грунтов и донных отложений методом МС-ИСП во многом определяет качество анализа. В данной работе описаны две методики кислотного разложения в открытой системе и автоклавах, пригодные для массового анализа, в которых для дополнительного контроля растворения каждого образца использованы отечественные стабильные высокообогащенные изотопы.

Реактивы и лабораторная посуда. В работе использовали следующие концентрированные кислоты: азотную HNO_3 (Nitric acid 65 %; max. 0,0000005 % Hg; GR, ISO), фтороводородную HF (Hydrofluoric acid 40 %; GR, ISO) производства Merck, Германия; хлороводородную HCl (Hydrochloric Acid 37 %; max. 0,0000005 % Hg; PA-ACS-ISO) и хлорную HClO_4 (Perchloric Acid 70 %; PA-ACS-ISO) производства Panreac, Испания. Для приготовления 0,1 М раствора борной кислоты использовали H_3BO_3 (GR for analysis) производства Merck.

В работе использовали деионированную воду с удельным сопротивлением 18,2 МОм · см; много-

элементные и одноэлементные стандартные растворы (High-Purity Standards, США), а также стандартные образцы горных пород, почв и донных отложений производства Института геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН (Россия), U. S. Geological Survey (США) и African Mineral Standards (ЮАР).

В работе использовали ^{146}Nd со степенью обогащения 98,8 % (^{142}Nd — 0,18 %; ^{143}Nd — 0,14 %; ^{144}Nd — 0,32 %; ^{145}Nd — 0,24 %; ^{148}Nd — 0,24 %; ^{150}Nd — 0,08 %), ^{161}Dy со степенью обогащения 94,8 % (^{156}Dy < 0,01 %; ^{158}Dy < 0,01 %; ^{160}Dy — 0,13 %; ^{162}Dy — 3,78 %; ^{163}Dy — 0,78 %; ^{164}Dy — 0,51 %) и ^{174}Yb со степенью обогащения 98,2 % (^{168}Yb < 0,01 %; ^{170}Yb — 0,03 %; ^{171}Yb — 0,04 %; ^{172}Yb — 0,72 %; ^{173}Yb — 0,67 %; ^{176}Yb — 0,34 %) в виде порошкообразных оксидов производства ФГУП «Комбинат Электрохимприбор» (Россия). Для приготовления исходных растворов этих изотопов их точные навески растворяли в смеси HCl и HNO_3 (3:1) в стеклянных колбах, объем раствора доводили до метки 2 %-ной HNO_3 . Для приготовления рабочего раствора смеси изотопных меток (трассеров), содержащего все три изотопа, отбирали соответствующие аликвоты исходных растворов в мерную колбу, объем раствора доводили до метки 2 %-ной HNO_3 .

Для хранения растворов использовали стеклянные мерные колбы с притертой пробкой по ГОСТ 1770–74, одноразовые полиэтиленовые флаконы объемом 20 мл (ОАО «Наро-фоминский завод пластических масс», Россия) и одноразовые полиэтиленовые пробирки объемом 15 и 50 мл (Labcon, США и Deltalab, Испания). Всю посуду предварительно вымачивали не менее 4–5 дней в 5 %-ной HNO_3 и перед использованием промывали деионированной водой.

Растворение образцов в открытой системе проводили в тефлоновых стаканах объемом 50 мл, накрытых часовыми стеклами (ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк», Россия).

Аппаратура. Для автоклавного растворения образцов использовали систему МКП-05 НПВФ производства «АНКОН-АТ-2» (Россия) и ее модернизированный в ИПТМ РАН аналог. Эти системы автоклавного вскрытия позволяют нагревать тефлоновые реакционные камеры объемом 30 см³ до максимальной температуры 240 °С при давлении 20 МПа (200 бар).

Модернизированная система автоклавного разложения отличается от МКП-05 более компактным термостатом с двумя независимыми термopарами, принудительным воздушным охлаждением, встроенным непосредственно в термостат, и наличием блока управления на основе программируемого ПИД-регулятора температуры ТРМ-251 производства ООО НПФ «ОВЕН-К» (Россия). Блок управления позволяет реализовать пятиступенчатую программу нагрева термостата, на каждом шаге которой устанавливают температуру, время нагрева и время удержания температуры. После окончания программы нагрева элек-

тронный блок управления выдает сигнал на клапан, включающий поток воздуха через термостат для его охлаждения.

Для нагрева растворов использовали регулируемые плитки РП-1 (ООО «НПП Томьаналит», Россия). Образцы взвешивали на аналитических весах CE224-C производства САРТОГОСМ (Россия).

Содержание элементов в растворах, полученных после растворения образцов, определяли методами атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Для атомно-эмиссионного

определения использовали спектрометр iCAP-6500 Duo (Thermo Scientific, США) при следующих параметрах работы: выходная мощность генератора — 1250 Вт; распылитель VeeSpray; стеклянная распылительная камера циклонного типа; расход плазмообразующего потока аргона — 12 л/мин; расход вспомогательного потока аргона — 0,5 л/мин; расход потока аргона в распылителе — 0,57 л/мин; расход анализируемого образца — 1,8 мл/мин. Перечень определяемых элементов, используемые линии, способ наблю-

Таблица 1. Перечень элементов, определяемых методом АЭС-ИСП, и используемые спектральные линии (А — аксиальное, Р — радиальное наблюдение плазмы)

Элемент	Аналитическая линия, нм	Тип линии	Интенсивность, отн. ед.	Наблюдение плазмы	Возможные спектральные помехи	
					Мешающие элементы и длины волн линий, нм	$C_{\text{опред}}/C_{\text{мешающего}}$, при котором начинает сказываться влияние спектральных помех
Li	670,776	I	12 000 000	A, P	—	—
Na	588,995	I	900 000	P	Sc (589,000) II	1:20
	818,326	I	49 500	P	Sc (818,326) I	1:5
Mg	279,553	II	50 000 000	P	—	—
	285,213	I	6 000 000	P	Mo (285,213)	1:10 000
Al	396,152	I	350 000	P	—	—
P	178,284	I	110 000	A	—	—
	185,942	I	65 000	A, P	—	—
S	182,034	I	140 000	A, P	—	—
K	766,490	I	90 000	P	Fe (766,530) II	1:450
	769,896	I	45 000	A, P	—	—
Ca	317,933	II	300 000	P	B (317,933) II	1:1
					Y (317,941) II	1:9
					Na (317,906) I	1:50
	393,366	II	70 000 000	P	Ce (393,373) II	1:2000
	422,673	I	900 000	A	Al (422,682) II	1:90
Ti					V (422,662) I	1:70
	334,941	II	5 000 000	P	Cr (334,932) I	1:10 000
					Ni (334,924) II	1:70
					Tb (334,942) II	1:200
	336,121	II	2 500 000	P	Sc (336,127) II	1:10
V	292,402	II	1 800 000	A, P	Fe (292,385)	1:3000
Cr	267,716	II	1 000 000	A, P	Lu (267,725) I	1:20
Mn	257,610	II	10 000 000	P	—	—
Fe	233,280	II	150 000	P	Se (233,280) I	1:10
					W (233,276) I	1:150
					Nb (233,288) II	1:100
					Hf (233,297) II	1:10
					Ta (259,940) I	1:4000
	259,940	II	2 000 000	P	—	—
	221,647	II	6 000 000	A, P	—	—
Ni	231,604	II	6 000 000	P	Tl (231,598) I	1:10 000
	204,379	II	90 000	P	Ge (204,377) I	3
Cu	324,754	II	5 000 000	A, P	Eu (324,755) I	1:1200
					Sc (324,752) I	1:250
Zn	206,200	II	900 000	P	Nb (206,197) II	1:1500
					W (206,205)	1:1800
	213,856	I	3 000 000	P	Cu (213,853) I	1:400
					Ni (213,858) II	1:650
Sr					Fe (213,859) I	1:4200
	404,771	II	30 000 000	P	Cr (407,768) I	1:30 000
Ba	421,552	II	15 000 000	A, P	Rb (421,556) I	1:300 000
	455,403	II	15 000 000	A, P	Zr (455,397) II	1:3700

дения плазмы и основные спектральные помехи приведены в табл. 1.

Для масс-спектрального определения использовали квадрупольный масс-спектрометр X-7 (Thermo Scientific, США) при следующих параметрах работы: выходная мощность генератора — 1300 Вт; комплект стандартных никелевых конусов; концентрический распылитель PolyCon; кварцевая коническая распылительная камера, охлаждаемая до 3 °С; расход плазмообразующего потока аргона — 13 л/мин; расход вспомогательного потока аргона — 0,9 л/мин; расход потока аргона в распылителе — 0,95 л/мин; расход анализируемого образца — 0,8 мл/мин. Перечень определяемых элементов, используемые изотопы, основные спектральные помехи приведены в табл. 2.

Разложение образцов в открытой системе проводили в тefлоновых стаканах партиями по 15–20 образцов. Масса каждого образца составляет 100 мг. В каждой партии вместе с анализируемыми образцами проводили разложение 2–3 контрольных образцов, а также одного стандартного образца. Образцы помещали в тefлоновые стаканы и в каждый стакан добавляли по 0,1 мл раствора смеси изотопных меток, содержащего 8 мг/л ^{146}Nd , 5 мг/л ^{161}Dy и 3 мг/л ^{174}Yb . Одновременно в чистый бюкс также вносили 0,1 мл этого же раствора смеси изотопных меток, добавляли 0,5 мл HNO_3 и доводили объем полученного раствора деионированной водой до 20 мл. Этот раствор использовали для контроля стадии растворения методом «введено — найдено». В тefлоновых стаканах образцы смачивали несколькими каплями деионированной воды и добавляли 0,5 мл HClO_4 , 3 мл HF и 0,5 мл HNO_3 . Стаканы ставили на плитку, закрывали тefлоновыми крышками типа «часовое стекло» и прогрева-

ли в течение 30 мин при температуре 130 °С. Затем крышки снимали и растворы упаривали до появления интенсивных белых паров хлорной кислоты при нагревании до 170–180 °С. Стаканы охлаждажали, их стенки обмывали 2 мл деионированной воды и полученные растворы снова упаривали до влажных солей. Затем добавляли по 2 мл HCl и 0,2 мл 0,1 М H_3BO_3 и растворы упаривали до объема ~0,7 мл. Полученные растворы переносили в полиэтиленовые бюксы, добавляли 0,2 мл раствора, содержащего 1 мг/л In (внутренний стандарт), и доводили объем полученных растворов деионированной водой до 20 мл. Растворы, полученные из тefлоновых стаканов, в которых проводили описанные выше процедуры без образца, использовали как контрольные. Перед проведением измерений все растворы, включая раствор смеси изотопных меток, разбавляли деионированной водой в 5 раз. Время разложения одной партии образцов составляет не более 3 ч.

Разложение образцов в автоклаве проводили партиями по 8 образцов массой ~50 мг. В каждой партии вместе с анализируемыми образцами проводили разложение одного контрольного и одного стандартного образцов. Образцы помещали в тefлоновые реакционные камеры автоклавов и добавляли 0,05 мл раствора смеси изотопных меток, содержащего 8 мг/л ^{146}Nd , 5 мг/л ^{161}Dy и 3 мг/л ^{174}Yb . Одновременно в чистую пробирку вносили 0,05 мл этого же раствора смеси изотопных меток, добавляли 0,5 мл HNO_3 и доводили объем полученного раствора деионированной водой до 10 мл. В тefлоновые реакционные камеры добавляли 2 мл HF и 0,5 мл HNO_3 , закрывали крышками и оставляли на 6–8 ч при комнатной температуре. Для образцов с $(\text{Mg} + \text{Ca})/\text{Al} < 0,1$ добавляли 0,3–0,4 мл

Таблица 2. Перечень элементов, определяемых МС-ИСП, и используемые изотопы

Определяемый элемент	Массы используемых изотопов	Определяемый элемент	Массы используемых изотопов	Определяемый элемент	Массы используемых изотопов
Li	6, 7	Rh	103	Dy	161, 163, 164
Be	9	Pd	105, 108	Ho	165
Sc	45	Ag	107, 109	Er	167, 168
V	51	Cd	111, 114	Tm	169
Cr	52, 53*	In	115	Yb	171, 172, 174
Co	59	Sn	118, 120	Lu	175
Ni	60, 62	Sb	121, 123	Hf	178, 180
Cu	63, 65	Te	125, 126	Ta	181
Zn	66, 68	Cs	133	W	184, 186
Ga	71	Ba	135, 138	Re	185, 187
As	75	La	139	Ir	191, 193
Se	77*, 78, 82	Ce	140, 142	Pt	195, 196
Rb	85	Pr	141	Au	197
Sr	86, 88	Nd	143, 145, 146	Tl	203, 205
Y	89	Sm	147, 149	Pb	206, 207, 208
Zr	90, 91	Eu	151, 153	Bi	209
Nb	93	Gd	154*, 155*, 157*, 160	Th	232
Mo	95, 98	Tb	159	U	238

* Необходимы для расчетного способа учета интерференций

раствора, содержащего 10 г/л Mg (пояснения будут даны ниже). Затем реакционные камеры открывали, помещали на плитку и растворы упаривали досуха при температуре 170 – 180 °С. После охлаждения в каждую реакционную камеру добавляли 2 мл HF, 0,5 мл HClO₄ и 0,2 мл HNO₃, камеры закрывали крышками и герметизировали в титановых кожухах автоклавов. Автоклавы помещали в электронагреватель и прогревали при температурах 160 °С (1 ч), 180 °С (1 ч), 200 °С (1 ч) и 220 °С (0,5 ч). После охлаждения автоклавы открывали, реакционные камеры помещали на плитку и раствор упаривали досуха при 170 – 180 °С. После охлаждения в каждую реакционную камеру добавляли 1 мл HCl и 1 мл HNO₃, камеры герметизировали и выдерживали 1 ч при температуре 160 °С. После охлаждения автоклавы открывали и раствор в реакционных камерах упаривали досуха. Затем снова добавляли в каждую реакционную камеру по 1 мл HCl и HNO₃ и стадию нагрева при 160 °С и упаривания досуха повторяли. Полученный сухой остаток при нагревании растворяли в 0,8 мл HCl и 0,8 мл HNO₃ и переносили в полиэтиленовые пробирки, объем раствора доводили деионированной водой до 10 мл. Растворы, полученные из реакционных камер, в которых проводили описанные выше процедуры без образца, использовали как контрольные. Перед проведением измерений все растворы, включая раствор смеси изотопных меток, разбавляли в 5 раз и вводили внутренний стандарт — 10 мкг/л индия. Время разложения одной партии образцов составляет не более 20 ч.

Общие подходы к растворению образцов горных пород, почв, грунтов и донных отложений разработаны еще в прошлом веке применительно к таким методам определения элементного состава, как фотометрия, атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектроскопия и т.п. и суммированы в ряде монографий [12 – 15]. Разумеется, такие особенности метода МС-ИСП, как чрезвычайно высокая чувствительность и возможность одновременного определения большинства элементов Периодической таблицы от Li до U с одной стороны, и низкая толерантность к содержанию элементов основы пробы в анализируемом растворе — с другой, потребовали адаптации ранее разработанных методик разложения. Значительная вариабельность состава анализируемых образцов, требований к перечню определяемых элементов и пределам их определения, а также различные возможности и предпочтения химиков-аналитиков привели к тому, что к настоящему времени предложены сотни различных методик разложения, обзор которых приведен в работах [16 – 19].

Описанные выше две методики разложения не претендуют на новизну, поскольку при их разработке мы постарались взять лучшее из уже существующих методик. При их разработке мы учитывали тот факт, что кислотное разложение образцов горных пород, как, впрочем, и почв, грунтов и донных отложе-

ний, смесями на основе фтороводородной кислоты сопровождается не только реакциями растворения алумосиликатов и других минералов, входящих в образец. Как показано в работе [20], одновременно с растворением могут протекать реакции синтеза таких труднорастворимых фторидов, как AlF₃, CaAlF₅, CaMg₂Al₂F₁₂ и Na_{0,88}Mg_{0,88}Al_{1,12}(F,OH)₆ · H₂O в зависимости от количества и соотношения основных компонентов анализируемого образца (Na, Mg, Al, K и Ca). Образование этих фторидов сопровождается процессами сокристаллизации многих примесных элементов и в первую очередь элементов, способных образовывать плохо растворимые фториды, например, Rb, Ba, РЗЭ, Pb, Th, U и некоторых других. Поэтому только последующее разрушение этих смешанных фторидов и удаление фторид-ионов может гарантировать количественное растворение всех компонентов анализируемого образца. В разработанных методиках это достигается несколькими последовательными упариваниями с HClO₄ и HCl. Хлорная кислота играет в этом случае двойную роль. С одной стороны, она повышает температуру реакционной смеси на стадии растворения образцов, что способствует более полному разложению входящих в образец минералов, а с другой — способствует разрушению образовавшихся смешанных фторидов и удалению F⁻ ионов на стадии упаривания. Хлороводородная кислота необходима для стабилизации в растворе таких элементов, как Zr, Nb, Hf, Ta и W. В случае открытой системы для более полного удаления F⁻ ионов на последней стадии также использована борная кислота, которая связывает оставшиеся F⁻ ионы в прочный комплекс HBF₄. В случае автоклавного разложения это достигается дополнительным упариванием со смесью HCl и HNO₃.

Согласно работам [21, 22] при автоклавном разложении в условиях повышенной температуры и давления для образцов с высоким содержанием Al и низким содержанием Mg и Ca, т.е. если (Mg + Ca)/Al < 0,1, в основном образуется нерастворимый осадок AlF₃. Для образцов с (Mg + Ca)/Al ≥ 1 образуются смешанные фториды алюминия и щелочноземельных элементов, которые затем можно перевести в раствор. Поскольку разрушить образующуюся модификацию AlF₃ практически невозможно, в указанных работах предложено перед началом растворения дополнительно добавлять к образцам с (Mg + Ca)/Al < 1 магний в виде раствора. В нашей методике мы используем стандартный раствор, содержащий 10 г/л Mg. При анализе образцов неизвестного состава можно порекомендовать добавку 0,4 – 0,5 мл такого раствора Mg для гарантированного исключения образования AlF₃. Отметим, что образование нерастворимого AlF₃ мы наблюдали и при растворении в открытой системе в случае образцов горных пород с высоким содержанием алюминия, например, бокситов. Лишь предварительное добавление магния до уровня (Mg +

+ Ca)/Al = 1 позволило избавиться от осадка при растворении таких образцов.

Необходимо заметить, что существует несколько проблем на стадии разложения, которые могут серьезно повлиять на результаты анализа: неполное растворение анализируемых образцов; неконтролируемые загрязнения из лабораторной посуды, воздуха, реактивов и т.п.; неполное разрушение образовавшихся смешанных фторидов и, наконец, неконтролируемые потери за счет разбрызгивания и неполного переноса растворов. Кроме того, отдельные легколетучие элементы, например, мышьяк и селен, могут быть частично потеряны при упаривании растворов. Что касается проблемы неполного разложения, то это предмет оценки пригодности той или иной методики для анализа неизвестных образцов. В случае образцов неизвестного состава, как показывает наша практика, лучше всего подходит автоклавное разложение, позволяющее провести растворение при наиболее жестких условиях. Проблема неконтролируемых загрязнений частично решается обязательным использованием контрольных (холостых) образцов при анализе каждой партии, но, по большому счету, должна решаться на стадии организации работы в лаборатории.

На наш взгляд, наиболее важными в случае массового анализа рядовых проб являются проблемы, связанные с неполным разрушением смешанных фторидов и неконтролируемыми потерями за счет разбрызгивания при упаривании и/или переносе полученных растворов. Именно для контроля за этими двумя процессами в разработанных методиках использованы стабильные высокообогащенные изотопы. Предварительные эксперименты по растворению стандартных образцов различных горных пород, почв и донных отложений с широким набором изотопов элементов II и III групп Периодической системы показали, что наиболее чувствительны к процессам сокристаллизации со смешанными фторидами изотопы РЗЭ. Поскольку произведения растворимости фторидов РЗЭ при переходе от LaF_3 к LuF_3 увеличиваются более чем на 3 порядка величины [23], для контроля были выбраны изотопы трех элементов, относящихся к легким, средним и тяжелым РЗЭ: ^{146}Nd , ^{161}Dy , ^{174}Yb . При выборе также учитывали возможность определения этих элементов по другим изотопам, наличие высокообогащенных изотопов, природная распространенность которых минимальна, и их стоимость. При расчете содержания этих изотопов в растворе исходили из данных по среднему содержанию Nd, Dy и Yb в горных породах (24, 5 и 3 мкг/г соответственно [24]) и почвах (28 – 35, 3,8 – 5 и 2,3 – 3,1 мкг/г соответственно [25]). Как показывают простейшие расчеты, использование в разработанных методиках смеси изотопных меток, содержащей 8 мг/л ^{146}Nd , 5 мг/л ^{161}Dy и 3 мг/л ^{174}Yb , позволяет определять в таких образцах неодим с использованием ^{143}Nd и ^{145}Nd , диспрозий — с использованием ^{163}Dy и ^{164}Dy и иттер-

бий — с использованием ^{171}Yb и ^{172}Yb . При этом вклад от добавки обогащенных изотопов для ^{143}Nd , ^{145}Nd , ^{171}Yb не превышает 0,3 – 0,4 % и им можно пренебречь, а для ^{163}Dy , ^{164}Dy , ^{172}Yb составляет 3,1 – 3,3 % и легко может быть учтен при расчетах. Разумеется, при анализе образцов с пониженным содержанием РЗЭ, например, ультраосновных пород, содержание изотопов в растворе смеси изотопных меток должно быть уменьшено в 10 – 20 раз.

Стадия анализа растворов, полученных после разложения образцов, стандартна и предусматривает использование двух методов: АЭС-ИСП и МС-ИСП. Первым методом определяют основные компоненты образца (Na, Mg, Al, P, S, K, Ca, Ti, Mn и Fe) и некоторые примесные элементы (Li, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Sr и Ba). Используемые линии и возможные спектральные помехи приведены в табл. 1. Вторым методом определяют примесные элементы, перечень которых и используемые изотопы приведены в табл. 2. При этом необходимо отметить, что применение двух независимых методов позволяет дополнительно проводить межметодный контроль правильности измерения для каждого анализируемого образца с использованием таких элементов, как Li, V, Cu, Zn, Sr и Ba, которые можно надежно определять обоими методами.

Контроль стадии растворения образцов проводят методом «введено – найдено» по результатам масс-спектрального определения ^{146}Nd , ^{161}Dy и ^{174}Yb в образцах и растворе смеси изотопных меток. Поскольку в программном обеспечении масс-спектрометра используются природные распространенности изотопов, то содержания Nd, Dy и Yb, найденные по обогащенным изотопам ^{146}Nd , ^{161}Dy и ^{174}Yb ($C_{об}$), будут выше найденных по изотопам с природным распределением ($C_{прир}$). Величина $C_{об} - C_{прир}$ будет пропорциональна количеству обогащенного изотопа в образце, и ее сравнение с содержанием, определенным в растворе смеси изотопных меток, позволяет оценить возможные потери и, соответственно, качество стадии растворения.

Если значения $C_{об} - C_{прир}$ для анализируемого образца и раствора с тремя изотопными метками совпадают в пределах 5 – 10 % для всех трех обогащенных изотопов, то можно считать, что процедура разложения образца проведена качественно. Следует отметить, что это утверждение, как правило, справедливо при использовании автоклавного разложения. Если для разложения используют открытую систему, то 100 %-ный выход этих изотопов свидетельствует лишь о том, что смешанные фториды разрушены полностью, а образец, тем не менее, может содержать минералы, которые в открытой системе не растворяются, например, циркон. Соответствующий пример приведен в табл. 3.

Если значения $C_{об} - C_{прир}$ для анализируемого образца и раствора с изотопными метками существенно отличаются, то образец необходимо анализировать по-

Таблица 3. Результаты АЭС-ИСП и МС-ИСП определения состава стандартного образца гранита GSP-2 (Granodiorite, Silver Plume, Colorado, U. S. Geological Survey) с использованием разложения в автоклавах и открытой системе

Изотоп	Выход изотопов, %		
	Автоклавное разложение	Открытая система	
¹⁴⁶ Nd	99,5	78,1	100
¹⁶¹ Dy	100	92,5	100
¹⁷⁴ Yb	100	95,9	100

Оксид	ПО, % масс.	C, % масс.			
		Автоклавное разложение		Открытая система	Аттестованные значения
		<i>n</i> = 6; <i>P</i> = 0,95	Неполное разложение (<i>n</i> = 1)	<i>n</i> = 3; <i>P</i> = 0,95	
Na ₂ O	0,004	2,8 ± 0,1	2,8	2,7 ± 0,4	2,78 ± 0,09
MgO	0,003	—	—	0,98 ± 0,05	0,96 ± 0,03
Al ₂ O ₃	0,005	14,5 ± 0,7	10,7	15,1 ± 0,6	14,9 ± 0,2
P ₂ O ₅ *	0,002	0,28 ± 0,02	0,28	0,28 ± 0,01	0,29 ± 0,02
S _{общ} *	0,004	0,052 ± 0,002	0,053	0,055 ± 0,003	
K ₂ O	0,001	5,4 ± 0,2	4,7	4,5 ± 0,3	5,38 ± 0,14
CaO	0,005	2,1 ± 0,1	2,1	2,2 ± 0,1	2,1 ± 0,1
TiO ₂	0,0002	0,67 ± 0,04	0,66	0,62 ± 0,03	0,66 ± 0,02
MnO	0,0001	0,041 ± 0,002	0,040	0,043 ± 0,002	0,041 ± 0,003
Fe ₂ O ₃	0,003	4,8 ± 0,2	4,6	5,0 ± 0,2	4,90 ± 0,16

Элемент	ПО, мкг/г	C, мкг/г			
		Автоклавное разложение		Открытая система	Аттестованные значения
		<i>n</i> = 6; <i>P</i> = 0,95	Неполное разложение (<i>n</i> = 1)	<i>n</i> = 3; <i>P</i> = 0,95	
Li	0,03	35,7 ± 0,6	34,8	36,0 ± 0,7	36 ± 1
Be	0,05	1,6 ± 0,1	1,4	1,7 ± 0,1	1,5 ± 0,2
Sc	0,1	5,9 ± 0,3	4,8	6,2 ± 0,1	6,3 ± 0,7
V	0,9	52,8 ± 3	47,8	55,5 ± 3	52 ± 4
Cr	0,5	17,2 ± 1	18,9	21,0 ± 8	20 ± 6
Co	0,1	7,0 ± 0,5	6,5	7,3 ± 0,4	7,3 ± 0,8
Ni	0,3	16,0 ± 0,8	15,6	17,9 ± 3	17 ± 2
Cu	0,3	40,9 ± 2	43,0	44,9 ± 5	43 ± 4
Zn	0,7	114 ± 4	97,0	124 ± 10	120 ± 10
Ga	0,05	20,0 ± 1	20,9	21,1 ± 5	22 ± 2,0
As	0,07	0,46 ± 0,1	0,53	0,60 ± 0,4	
Se	0,5	<ПО	<1	<ПО	
Rb	0,04	240 ± 10	200	232 ± 9	245 ± 7
Sr	0,05	241 ± 5	189	238 ± 8	240 ± 10
Y	0,03	27,1 ± 0,7	26,1	24,3 ± 0,2	28 ± 2
Zr	0,08	487 ± 15	504	31,9 ± 7	550 ± 30
Nb	0,02	27,7 ± 1	26,5	23,5 ± 0,9	27 ± 2
Mo	0,04	2,4 ± 0,2	2,5	2,0 ± 0,1	2,1 ± 0,6
Rh	0,07	<ПО	<ПО	<ПО	
Pd	0,06	<ПО	<ПО	<ПО	
Ag	0,03	0,10 ± 0,01	0,14	0,12 ± 0,04	
Cd	0,05	<ПО	<ПО	<ПО	
Sn*	0,08	5,6 ± 0,3	5,0	5,3 ± 0,4	
Sb	0,03	0,45 ± 0,1	0,46	0,42 ± 0,2	
Te	0,05	<ПО	<ПО	<ПО	
Cs	0,002	1,2 ± 0,03	1,2	1,2 ± 0,02	1,2 ± 0,1
Ba	0,05	1375 ± 24	1355	1365 ± 54	1340 ± 44
La	0,01	180 ± 9	151	165 ± 3	180 ± 12
Ce	0,03	434 ± 21	375	401 ± 8	410 ± 30
Pr	0,006	53 ± 3	50,5	50 ± 1	51 ± 5
Nd	0,02	205 ± 10	187	189 ± 3	200 ± 12
Sm	0,008	26,4 ± 2	23,4	24,1 ± 0,9	27,0 ± 1,0
Eu	0,006	2,2 ± 0,1	1,8	2,0 ± 0,1	2,3 ± 0,1
Gd	0,004	13,5 ± 0,8	12,0	14,5 ± 0,4	12,0 ± 2,0
Tb	0,002	1,4 ± 0,1	1,4	1,4 ± 0,02	
Dy	0,005	5,4 ± 0,3	5,5	5,1 ± 0,2	6,1*
Ho	0,007	1,0 ± 0,1	0,91	0,84 ± 0,1	1,0 ± 0,1

Таблица 3 (окончание)

Элемент	ПО, мкг/г	С, мкг/г			
		Автоклавное разложение		Открытая система	Аттестованные значения
		$n = 6; P = 0,95$	Неполное разложение ($n = 1$)	$n = 3; P = 0,95$	
Er	0,003	$2,4 \pm 0,1$	2,2	$2,0 \pm 0,1$	2,2*
Tm	0,005	$0,28 \pm 0,01$	0,26	$0,22 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,02$
Yb	0,005	$1,6 \pm 0,1$	1,5	$1,1 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,2$
Lu	0,006	$0,23 \pm 0,02$	0,22	$0,14 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,02$
Hf	0,03	$12,7 \pm 0,6$	13,5	$0,77 \pm 0,1$	$14,0 \pm 1,0$
Ta	0,03	$0,92 \pm 0,06$	0,85	$0,73 \pm 0,02$	
W	0,03	$0,37 \pm 0,02$	0,35	$0,36 \pm 0,1$	
Re	0,005	<ПО	<ПО	<ПО	
Ir	0,005	<ПО	<ПО	<ПО	
Pt	0,006	<ПО	<ПО	<ПО	
Au	0,02	<ПО	<ПО	<ПО	
Tl	0,008	$1,5 \pm 0,05$	1,2	$1,3 \pm 0,05$	1,1*
Pb	0,05	$43,1 \pm 2$	38,1	$39,6 \pm 3$	42 ± 3
Bi	0,01	$0,023 \pm 0,001$	0,028	$0,025 \pm 0,007$	
Th	0,009	109 ± 8	93,5	$94,7 \pm 4,1$	105 ± 8
U	0,006	$2,5 \pm 0,1$	1,8	$1,9 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,2$

вторно. Причем, поскольку растворимость NdF_3 существенно меньше растворимости DyF_3 и особенно YbF_3 , выход ^{146}Nd оказывается наиболее чувствительным к неполному разрушению смешанных фторидов. Если выход для $^{174}\text{Yb} > ^{161}\text{Dy} > ^{146}\text{Nd}$, то это свидетельствует о неполном разрушении смешанных фторидов. Если же выход для $^{174}\text{Yb} \approx ^{161}\text{Dy} \approx ^{146}\text{Nd}$, то, скорее всего, причиной неудовлетворительного выхода изотопов являются неконтролируемые потери образца на стадиях упаривания или переноса растворов.

При МС-ИСП анализе типичных образцов горных пород, почв, грунтов и донных отложений, как правило, необходимо учитывать влияние полиатомных ионов на следующие изотопы определяемых элементов: ^{51}V (мешающий ион — $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$), ^{71}Ga ($^{142}\text{Ce}^{2+}$ и $^{142}\text{Nd}^{2+}$), ^{75}As ($^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$), ^{103}Rh ($^{86}\text{Sr}^{16}\text{OH}^+$), ^{105}Pd ($^{88}\text{Sr}^{16}\text{OH}^+$, $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^+$), ^{108}Pd ($^{108}\text{Cd}^+$, распространенность — 0,89, $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$, $^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$), ^{107}Ag ($^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$, $^{90}\text{Zr}^{16}\text{OH}^+$), ^{109}Ag ($^{93}\text{Nb}^{16}\text{O}^+$, $^{92}\text{Zr}^{16}\text{OH}^+$, $^{92}\text{Mo}^{16}\text{OH}^+$), ^{111}Cd ($^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$, $^{94}\text{Zr}^{16}\text{OH}^+$), ^{114}Cd ($^{114}\text{Sn}^+$ (0,65), $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$), ^{151}Eu ($^{134}\text{Ba}^{16}\text{OH}^+$, $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$), ^{153}Eu ($^{136}\text{Ba}^{16}\text{OH}^+$, $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$), ^{160}Gd ($^{160}\text{Dy}^+$ (2,34), $^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$, $^{143}\text{Nd}^{16}\text{OH}^+$, $^{144}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$), ^{159}Tb ($^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$), ^{163}Dy ($^{146}\text{Nd}^{16}\text{OH}^+$, $^{147}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$), ^{164}Dy ($^{164}\text{Er}^+$ (1,61), $^{148}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$, $^{148}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$), ^{191}Ir ($^{175}\text{Lu}^{16}\text{O}^+$), ^{193}Ir ($^{177}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$), ^{195}Pt ($^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$, $^{178}\text{Hf}^{16}\text{OH}^+$), ^{196}Pt ($^{180}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$, $^{179}\text{Hf}^{16}\text{OH}^+$) и ^{197}Au ($^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}^{2+}$, $^{180}\text{Hf}^{16}\text{OH}^+$). В данной работе для учета этих помех использован расчетный метод, подробно описанный ранее [26, 27].

Правильность методик разложения в открытой системе и автоклавах проверяли с использованием стандартных образцов горных пород, почв, грунтов и донных отложений. В случае разложения в открытой системе получены удовлетворительные результаты при анализе стандартного образца габбро эссек-

ситовое СГД-2а (ГСО 8670–2005), а также стандартных образцов U. S. Geological Survey (США): андезит (AGV-2), базальт (BCR-2, BHVO-2, BIR-1) и карбонатит (COQ-1). Удовлетворительные результаты также получены при анализе стандартных образцов почв и грунтов: чернозем типичный СЧТ-1 (ГСО 2507–83); красноземная почва СКР-1 (ГСО 2501–83); карбонатно-силикатные рыхлые отложения СГХМ-1 (ГСО 3483–86); алюмосиликатные рыхлые отложения СГХМ-2 (ГСО 3484–86). При анализе стандартных образцов байкальский ил БИЛ-1 (ГСО 7126–94), донные отложения оз. Байкал БИЛ-2 (ГСО 7176–95), а также серозем карбонатный ССК-1 (ГСО 2504–83) получены удовлетворительные результаты для всех аттестованных элементов, кроме Zr и Hf, для которых определенные содержания были в 2–3 раза ниже аттестованных.

При использовании автоклавного разложения получены удовлетворительные результаты при анализе всех стандартных образцов, перечисленных выше (включая БИЛ-1, БИЛ-2 и ССК-1), а также стандартных образцов гранитов СГ-1А (ГСО 520–84П), СГ-3 (ГСО 3333–85) и GSP-2 (U. S. Geological Survey), сланцев СЧС-1 (ГСО 8549–04) и СЛГ-1 (ГСО 8550–04), стандартных образцов ЮАР AMIS0395 (Platinum (PGM) Platreef Ore. Bushveld Complex, South Africa) и AMIS0416 (Platinum (PGM) UG2 Ore. Bushveld Complex, South Africa).

В качестве примера в табл. 3 приведены типичные пределы определения (рассчитаны как утроенное квадратичное отклонение значения контрольного опыта), а также результаты анализа стандартного образца гранита GSP-2 (Granodiorite, Silver Plume, Colorado, U. S. Geological Survey) с использованием разложения в автоклаве и открытой системе. Как видно из приведенных данных, при 100 %-ном выходе всех трех

стабильных изотопов (^{146}Nd , ^{161}Dy , ^{174}Yb) результаты определения при автоклавном разложении в пределах погрешности хорошо совпадают с аттестованными значениями. В табл. 3 также представлен пример неполного разрушения смешанных фторидов, обозначенный как «неполное разложение». Для этого мы намеренно ограничили однократной обработкой смесью HCl и HNO_3 сухого остатка, образовавшегося после первой стадии автоклавного нагрева до 220°C . В этом случае смешанные фториды разрушены не полностью, о чем свидетельствует как уменьшенный выход стабильных изотопов, так и результаты определения Al , Ca , K , Rb , Sr , Y , Ba , PЗЭ , Th и U . И, наконец, в табл. 3 также представлены результаты определения элементов в образце гранита GSP-2 при использовании процедуры разложения в открытой системе, т.е. заведомо не подходящей методики вскрытия для такого типа образцов. Как видно из представленных результатов, несмотря на то что выход изотопов ^{146}Nd , ^{161}Dy и ^{174}Yb составляет 100 %, наблюдается существенное занижение результатов по Zr и Hf . Такое значительное занижение результатов по этим элементам мы объясняем присутствием в образце минерала, который в открытой системе не разлагается, по-видимому, циркона. Таким образом, в этом случае предлагаемый способ оценки качества процедуры разложения не годится. В то же время следует отметить, что если результаты анализа будут использоваться не в геологических целях, для которых правильное определение Zr и Hf чрезвычайно важно, а для решения экологических задач, то заниженные результаты по этим элементам, может быть, и не играют такой значительной роли.

В заключение необходимо отметить, что при использовании любых методик анализа образцов горных пород, почв, грунтов и донных отложений контроль качества (воспроизводимости и точности) полученных результатов традиционно осуществляют путем анализа стандартных образцов состава при их наличии, а также повторного анализа рабочих проб. При необходимости также предусмотрен внешний и арбитражный контроль. Количество повторных рабочих проб в рамках внутрилабораторного контроля качества регламентируется рядом нормативных документов. В геологической отрасли согласно стандарту [28] для партии, состоящей из 9 – 15 образцов, необходимо проанализировать всего лишь 3 повторных, т.е. не более 30 % от общего количества. С увеличением количества образцов в партии число контрольных в процентном отношении уменьшается до 4 – 10 %. Очевидно, что основным недостатком такого способа контроля является его избирательность, что может привести к неконтролируемым ошибкам, особенно в случае массового анализа большого числа проб. Предлагаемый способ с использованием стабильных изотопов позволяет, хотя и с ограничениями, проводить контроль для каждого анализируемого образца.

И несколько слов о стоимости этого контроля. На сегодняшний день цена 1 мг отечественного высокообогащенного изотопа в зависимости от элемента, а также степени обогащения и распространенности изотопа, не превышает нескольких тысяч рублей. С учетом того, что при анализе одного образца используется не более 16 нг этих изотопов, дополнительные затраты не превысят нескольких десятков рублей на образец, что вполне по силам любой лаборатории, использующей достаточно дорогой метод МС-ИСП.

ЛИТЕРАТУРА

1. **D'Orazio M.** Boron Determination in Twenty One Silicate Rock Reference Materials by Isotope Dilution ICP-MS / *J. Geostand. Geoanal.* 1999. Vol. 23. N 1. P. 21 – 29.
2. **Baker J., Waight T., Ulfbeck D.** Rapid and highly reproducible analysis of rare earth elements by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry / *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2002. Vol. 66. N 20. P. 3635 – 3646.
3. **Savard D., Barnes S.-J., Meisel T.** Comparison between Nickel-Sulfur Fire Assay Te Co-precipitation and Isotope Dilution with High-Pressure Asher Acid Digestion for the Determination of Platinum-Group Elements, Rhenium and Gold / *Geostand. Geoanal. Res.* 2010. Vol. 34. P. 281 – 291.
4. **Pin C., Le Fe'vre B.** Isotope Dilution with Matrix Element Removal: A Key for High-Precision, High-Accuracy Trace Analysis of Geological Samples Using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry / *Geostand. Newsl.* 2002. Vol. 26. P. 135 – 148.
5. **Heumann K. G.** Isotope-dilution ICP-MS for trace element determination and speciation: from a reference method to a routine method / *Anal. Bioanal. Chem.* 2004. Vol. 378. P. 318 – 329.
6. **Vogl J.** Characterisation of reference materials by isotope dilution mass spectrometry / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2007. Vol. 22. P. 475 – 492.
7. **Палесский С. В., Николаева И. В., Козьменко О. А., Аношин Г. Н.** Определение элементов платиновой группы и рения в стандартных геологических образцах изотопным разбавлением с масс-спектрометрическим окончанием / *Журн. аналит. химии.* 2009. Т. 64. № 3. С. 287 – 291.
8. **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. P. 245 – 271.
9. **Field M. P., Sherrell R. M.** Magnetic Sector ICPMS with Desolvating Micronebulization: Interference-Free Subpicogram Determination of Rare Earth Elements in Natural Samples / *Anal. Chem.* 1998. Vol. 70. N 21. P. 4480 – 4486.
10. **Willbold M., Jochum K. P.** Multi-Element Isotope Dilution Sector Field ICP-MS: A Precise Technique for the Analysis of Geological Materials and its Application to Geological Reference Materials / *Geostand. Geoanal. Res.* 2004. Vol. 29. N 1. P. 63 – 82.
11. **Eggins S. M., Woodhead J. D., Kinsley L. P. J., et al.** A simple method for the precise determination of >40 trace elements in geological samples by ICP-MS using enriched isotope internal standardisation / *Chem. Geol.* 1997. Vol. 134. P. 311 – 326.
12. Методы разложения горных пород и минералов. Под ред. Я. Долежал, П. Повондра, З. Шульбек. — М.: Мир, 1968. — 276 с.
13. **Бок Р.** Методы разложения в аналитической химии. — М.: Химия, 1984. — 432 с.
14. **Johnson W. M., Maxwell J. A.** *Rock and Mineral Analysis.* — NY.: Wiley, 1981. — 489 p.
15. **Potts P. J.** *A handbook of silicate rock analysis.* — London: Blackie, 1987. — 602 p.
16. **Chao T. T., Sanzalone R. F.** Decomposition techniques / *J. Geochem. Explor.* 1992. Vol. 44. N 1 – 3. P. 65 – 10.
17. **Potts P. J., Robinson P.** Sample preparation of geological samples, soils and sediments / *Comp. Anal. Chem.* 2003. Vol. 41. P. 723 – 763.
18. **Карандашев В. К., Тютюнник О. А., Кубракова И. В.** Определение редкоземельных элементов в геологических объектах методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии

- с индуктивно-связанной плазмой / Масс-спектрометрия. 2011. Т. 8. № 4. С. 242 – 258.
19. Кубракова И. В., Торопченова Е. С. Микроволновая подготовка проб в геохимических и экологических исследованиях / Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 6. С. 524 – 534.
 20. Yokoyama T., Makishima A., Nakamura E. Evaluation of the coprecipitation of incompatible trace elements with fluoride during silicate rock dissolution by acid digestion / Chem. Geol. 1999. Vol. 157. P. 175 – 187.
 21. Takei H., Yokoyama T., Makishima A., Nakamura E. Formation and suppression of AlF_3 during HF digestion of rock samples in teflon bomb for precise trace element analyses by ICP-MS and ID-TIMS / Proc. Japan Acad. Ser. B. 2001. Vol. 77. P. 13 – 17.
 22. Cotta A. J. B., Enzweiler J. Classical and new procedures of whole rock dissolution for trace element determination by ICP-MS / Geostand. Geoanal. Res. 2011. Vol. 36. P. 27 – 50.
 23. Migdisov A. A., Williams-Jones A. E., Wagner T. An experimental study of the solubility and speciation of the Rare Earth Elements (III) in fluoride- and chloride-bearing aqueous solutions at temperatures up to 300 °C / Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. Vol. 73. P. 7087 – 7109.
 24. Bowen H. J. M. Trace Elements in Biochemistry. — New York – London: Academic Press, 1966. — 241 p.
 25. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. — М.: Мир. 1989. 440 с.
 26. NSAM № 499-АЭС/МС. Определение элементного состава горных пород, почв, грунтов и донных отложений атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. № 81. С. 5 – 18.
 27. Карандашев В. К., Лейкин А. Ю., Хвостиков В. А., Куцева Н. К., Пирогова С. В. Анализ вод методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 5. С. 5 – 18.
 28. ГОСТ 41-08-214-04. Управление качеством аналитических работ. Внутренний лабораторный контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа. — М. 2004.
- ## REFERENCES
1. D'Orazio M. Boron Determination in Twenty One Silicate Rock Reference Materials by Isotope Dilution ICP-MS / J. Geostand. Geoanal. 1999. Vol. 23. N 1. P. 21 – 29.
 2. Baker J., Waight T., Ulfbeck D. Rapid and highly reproducible analysis of rare earth elements by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry / Geochim. Cosmochim. Acta. 2002. Vol. 66. N 20. P. 3635 – 3646.
 3. Savard D., Barnes S.-J., Meisel T. Comparison between Nickel-Sulfur Fire Assay Te Co-precipitation and Isotope Dilution with High-Pressure Asher Acid Digestion for the Determination of Platinum-Group Elements, Rhenium and Gold / Geostand. Geoanal. Res. 2010. Vol. 34. P. 281 – 291.
 4. Pin C., Le Fe'vre B. Isotope Dilution with Matrix Element Removal: A Key for High-Precision, High-Accuracy Trace Analysis of Geological Samples Using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry / Geostand. Newsl. 2002. Vol. 26. P. 135 – 148.
 5. Heumann K. G. Isotope-dilution ICP-MS for trace element determination and speciation: from a reference method to a routine method / Anal. Bioanal. Chem. 2004. Vol. 378. P. 318 – 329.
 6. Vogl J. Characterisation of reference materials by isotope dilution mass spectrometry / J. Anal. Atom. Spectrom. 2007. Vol. 22. P. 475 – 492.
 7. Palesskii S. V., Nikolaeva I. V., Koz'menko O. A., Anoshin G. N. Determination of platinum-group elements and rhenium in standard geological samples by isotope dilution with mass-spectrometric ending / J. Anal. Chem. 2009. Vol. 64. N 3. P. 272 – 276.
 8. 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. P. 245 – 271.
 9. Field M. P., Sherrell R. M. Magnetic Sector ICPMS with Desolvating Micronebulization: Interference-Free Subpicogram Determination of Rare Earth Elements in Natural Samples / Anal. Chem. 1998. Vol. 70. N 21. P. 4480 – 4486.
 10. Willbold M., Jochum K. P. Multi-Element Isotope Dilution Sector Field ICP-MS: A Precise Technique for the Analysis of Geological Materials and its Application to Geological Reference Materials / Geostand. Geoanal. Res. 2004. Vol. 29. N 1. P. 63 – 82.
 11. Eggins S. M., Woodhead J. D., Kinsley L. P. J., et al. A simple method for the precise determination of >40 trace elements in geological samples by ICP-MS using enriched isotope internal standardisation / Chem. Geol. 1997. Vol. 134. P. 311 – 326.
 12. Dolezal I., Povondra P., Shulzek Z. (eds.). Metody rozloženiya gornykh porod i mineralov [Methods of decomposition of ores and minerals]. — Moscow: Mir, 1968. — 276 p. [Russian translation].
 13. Bock R. Metody razloženiya v analiticheskoi khimii [Decomposition methods in analytical chemistry]. — Moscow: Khimiya, 1984. — 432 p. [Russian translation].
 14. Johnson W. M., Maxwell J. A. Rock and Mineral Analysis. — NY.: Wiley, 1981. — 489 p.
 15. Potts P. J. A handbook of silicate rock analysis. — London: Blackie, 1987. — 602 p.
 16. Chao T. T., Sanzalone R. F. Decomposition techniques / J. Geochem. Explor. 1992. Vol. 44. N 1 – 3. P. 65 – 10.
 17. Potts P. J., Robinson P. Sample preparation of geological samples, soils and sediments / Comp. Anal. Chem. 2003. Vol. 41. P. 723 – 763.
 18. Karandashev V. K., Tyutyunnik O. A., Kubrakova I. V. Opredelenie redkozemel'nykh elementov v geologicheskikh ob'ektakh metodami mass-spektrometrii i atomno-émissiionnoi spektrometrii s induktivno-svyazannoi plazmoi [Determination of rare earth elements in geological samples by mass-spectrometry and atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma] / Mass-spektrometriya. 2011. Vol. 8. N 4. P. 242 – 258 [in Russian].
 19. 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.
 20. Yokoyama T., Makishima A., Nakamura E. Evaluation of the coprecipitation of incompatible trace elements with fluoride during silicate rock dissolution by acid digestion / Chem. Geol. 1999. Vol. 157. P. 175 – 187.
 21. Takei H., Yokoyama T., Makishima A., Nakamura E. Formation and suppression of AlF_3 during HF digestion of rock samples in teflon bomb for precise trace element analyses by ICP-MS and ID-TIMS / Proc. Japan Acad. Ser. B. 2001. Vol. 77. P. 13 – 17.
 22. Cotta A. J. B., Enzweiler J. Classical and new procedures of whole rock dissolution for trace element determination by ICP-MS / Geostand. Geoanal. Res. 2011. Vol. 36. P. 27 – 50.
 23. Migdisov A. A., Williams-Jones A. E., Wagner T. An experimental study of the solubility and speciation of the Rare Earth Elements (III) in fluoride- and chloride-bearing aqueous solutions at temperatures up to 300 °C / Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. Vol. 73. P. 7087 – 7109.
 24. Bowen H. J. M. Trace Elements in Biochemistry. — New York – London: Academic Press, 1966. — 241 p.
 25. Cabata-Pendias A., Pendias J. Mikroelementy v pochvakh i rasteniyakh [Trace elements in soils and plants]. — Moscow: Mir, 1989. — 440 p. [Russian translation].
 26. NSAM N 499-AES/MS. Opredelenie élementnogo sostava gornykh porod, pochv, gruntov i donnykh otlozhenii atomno-émissiionnym s induktivno svyazannoi plazmoi i mass-spektral'nym s induktivno svyazannoi plazmoi metodami [Determination of the elemental composition of rocks, soils, grounds and sediments by and mass spectrometry with inductively coupled plasma]. — Moscow: Izd. VIMS, 2015. — 69 p. [in Russian].
 27. Karandashev V. K., Leikin A. Yu., Khvostikov V. A., Kutseva N. K., Pirogova S. V. Analiz vod metodom mass-spektrometrii s induktivno svyazannoi plazmoi [Analysis of water using mass spectrometry with inductively coupled plasma] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 5. P. 5 – 18 [in Russian].
 28. Industry Standard OST 41-08-214-04. Upravlenie kachestvom analiticheskikh rabot. Vnutrennii laboratornyi kontrol' tochnosti (pravil'nosti i pretsizionnosti) rezul'tatov kolichestvennogo khimicheskogo analiza [Quality management in analytical works. Internal laboratory monitoring of precision and accuracy of results of quantitative chemical analysis]. — Moscow, 2004 [in Russian].