

Санкт-Петербургский государственный университет

На правах рукописи

ТИТОВА Анна Денисовна

Разработка комплексных методических подходов для определения редкоземельных элементов в геологических пробах и урана в водных растворах с использованием высокоэффективных проводящих сорбентов и времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом

Специальность: 1.4.2. Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

профессор, д. ф.-м. н.

Ганеев Александр Ахатович

Санкт-Петербург

2022

Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы.....	10
1.1 Элементный состав геологических проб.....	10
1.2 Основные методы анализа геологических проб	14
1.2.1 Разрушающие методы анализа.....	14
1.2.1.1 Атомно-эмиссионный спектральный анализ.....	24
1.2.1.2 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой	28
1.2.2 Неразрушающие методы анализа	31
1.2.2.1 Рентгенофлуоресцентный анализ.....	31
1.2.2.2 Нейтронно-активационный анализ	34
1.2.2.3 Масс-спектрометрия с лазерной абляцией	38
1.2.2.4 Масс-спектрометрия с тлеющим разрядом	42
1.3 Уран в природных средах	47
1.3.1 Определение урана в водных растворах.....	49
1.3.1.1 Предварительное концентрирование урана	49
1.3.1.2 Концентрирование урана на углеродных нанотрубках	50
1.3.2 Способы функционализации поверхности углеродных нанотрубок	52
Выводы из литературного обзора.....	55
Глава 2. Разработка прямого подхода для определения редкоземельных элементов в геологических пробах с помощью времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом	57
2.1 Экспериментальная часть	57
2.1.1 Конструкция времяпролетного масс-спектрометра с импульсным тлеющим разрядом «Люмас-30».....	58
2.1.2 Подготовка пробы и разрядной ячейки к анализу	60
2.1.3 Используемое оборудование.....	61
2.1.4 Используемые объекты исследования, стандартные образцы, материалы и реактивы.....	61
2.1.5 Пробоподготовка	66

2.1.6	Выбор оптимальных рабочих параметров.....	67
2.1.7	Выбор материала вспомогательного катода.....	69
2.1.8	Выбор материала подложки	71
2.1.9	Расчет коэффициентов относительной чувствительности	74
2.1.10	Обработка результатов измерений и оценка их погрешности	76
2.2	Обсуждение результатов	77
2.2.1	Результаты GD-MS анализа геологических проб	77
2.2.2	Проверка правильности разработанного подхода	84
2.2.2.1	Анализ стандартных образцов.....	84
2.2.2.2	Применение референтного метода анализа.....	85
	Заключение к главе 2.....	93
Глава 3. Разработка прямого подхода для определения U в водных растворах с помощью времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом		
		94
3.1	Экспериментальная часть	94
3.1.1	Способы концентрирования урана на сорбенте	94
3.1.2	Используемые материалы, оборудование и реактивы.....	95
3.1.3	Функционализация поверхности углеродных нанотрубок	97
3.1.4	Формирование таблетки с кремнеземом	97
3.2	Обсуждение результатов.....	98
3.2.1	Исследование характеристик углеродных нанотрубок	98
3.2.2	Исследование морфологии углеродных нанотрубок	101
3.2.3	Исследование влияния pH.....	103
3.2.4	Результаты GD-MS анализа сорбента после концентрирования урана ..	104
3.2.5	Оценка правильности разработанного подхода	112
	Заключение к главе 3.....	112
Основные результаты и выводы		114
Список сокращений и условных обозначений		115
Список использованной литературы		116
Приложение.....		129

Введение

В последние годы исследования в области экологии, биологии, геологии объединились в единое направление для выработки единого подхода к оценке роли химических элементов в биологических процессах, в функционировании живых организмов и экосистем в условиях антропогенного воздействия на природу, зачастую ведущего к необратимым изменениям в состоянии окружающей среды и в здоровье человека.

Согласно данным МАГАТЭ среди токсичных веществ наиболее вредными для здоровья человека считаются: 1) природные токсины; 2) органические загрязняющие вещества; 3) радионуклиды и 4) токсичные неорганические химические элементы, к которым, в первую очередь, относятся тяжелые металлы и их соединения. Контроль концентрации тяжелых металлов и других токсичных элементов в атмосфере, почве, растительности и геологических породах, мониторинг и прогнозирование уровня загрязнений необходимы для оценки экологической обстановки.

Информация об элементном и химическом составе геологических проб используется во многих областях науки, например, в биологии, географии, содержит данные о пороодообразующих геологических процессах, которую используют в геохимических исследованиях для определения миграции химических элементов в природе, прогнозирования поведения горных пород (их смещение и деформацию), а также для оценки инженерно-геологических условий территорий размещения, проектирования и строительства значимо-важных объектов (например, атомных электростанций и других объектов общенационального значения).

Геологические породы имеют сложный химический состав и неравномерное распределение компонентов в пробе. Следовательно, для получения полной информации о составе пробы требуется одновременное определение широкого круга элементов, находящихся в различных концентрационных диапазонах, включая ультранизкие содержания. Для анализа геологических проб в современных лабораториях используют значительный комплекс методов. Однако

большинство этих методов требуют предварительной пробоподготовки: гранулирования, сплавления или растворения смесью кислот. Это существенно усложняет анализ, увеличивает время и погрешность определения элементов. Особый интерес представляют методы, позволяющие проводить анализ непосредственно в твердых образцах с минимальной процедурой пробоподготовки или без нее. Одним из таких методов является времяпролетная масс-спектрометрия с импульсным тлеющим разрядом, позволяющая определять широкий круг элементов в широком концентрационном диапазоне – от 10 ppb до 100% с минимальной процедурой пробоподготовки.

Горные породы также содержат в своем составе уран и трансураниевые элементы, которые оказывают токсичное влияние на организм человека и окружающую среду. В результате выветривания и выщелачивания происходит увеличение концентрации этих элементов в близлежащих водных поверхностях. Использование обычных методов консервации проб воды с последующей их транспортировкой и определением урана методами атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой сопряжено с существенными погрешностями, связанными с нестабильностью этих проб. Времяпролетная масс-спектрометрия с тлеющим разрядом является удобным и высокочувствительным методом анализа, позволяющим определять содержание урана в водных растворах в широком диапазоне концентраций, предварительно сорбируя его на высокоэффективном проводящем сорбенте, распыляя непосредственно сам сорбент.

В связи с этим **актуальность работы** заключается в разработке экспрессного способа, позволяющего одновременно и с минимальной пробоподготовкой определять широкий круг элементов в природных образцах, включая породы, руды, почвы, а также уран в водных растворах с его минимальным содержанием.

Актуальность работы подтверждается тем, что часть исследований была выполнена при поддержке научного гранта РФФИ N 17-73-20089.

Целью работы являлась разработка методических подходов, позволяющих осуществлять прямой и быстрый анализ состава геологических проб и определение

урана в водных растворах, сконцентрированного на сорбенте, с использованием нового высокочувствительного метода определения элементного состава – времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить **следующие задачи:**

- выбрать материал катода, обеспечивающего уменьшение влияния воды и кислорода на аналитические характеристики;
- определить относительные чувствительности аналитов с целью использования метода относительных чувствительностей (RSF) для градуировки масс-спектральной системы для анализа геологических образцов;
- оценить метрологические характеристики времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом при анализе геологических образцов сложного состава (правильность, случайную погрешность, предел обнаружения, предел определения);
- разработать эффективные углеродные сорбенты для создания удобной системы консервации и транспортировки;
- исследовать процессы концентрирования на углеродных сорбентах;
- оценить метрологические характеристики времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом при определении урана, предварительно сорбированного из водных растворов на модифицированных углеродных нанотрубках, распыляя непосредственно сам сорбент.

Научная новизна работы заключается в том, что:

1. Разработаны и опробованы методические подходы для многоэлементного анализа сложных геологических проб с минимальной пробоподготовкой и использованием времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом.
2. Предложен и реализован способ концентрирования урана из водных растворов на модифицированных прессованных углеродных нанотрубках с последующим распылением сорбента в импульсном тлеющем разряде.

Практическая значимость работы заключается в том, что на основе времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом разработаны методические подходы для одновременного определения широкого круга элементов, в том числе редкоземельных, в геологических пробах в диапазоне концентраций от 10 ppb до 100%; предложен и реализован эффективный и удобный способ консервации, хранения, транспортировки и определения урана, сорбированного из водных растворов.

Положения, выносимые на защиту.

1. Методические подходы для прямого многоэлементного анализа сложных геологических проб с использованием времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом.

2. Возможность одновременного определения широкого круга элементов, в том числе редкоземельных, в геологических пробах в диапазоне концентраций от 10 ppb до 100%.

3. Методические подходы для концентрирования урана из водных растворов на модифицированных прессованных углеродных нанотрубках с последующим распылением сорбента в импульсном тлеющем разряде с пределами обнаружения 0,2 ppb.

Методология и методы исследования.

Оценку правильности разработанного подхода осуществляли путем анализа стандартных образцов с аттестованным содержанием определяемых элементов, а также сравнением результатов определения элементов по разработанной методике с результатами, полученными независимыми методами. В качестве метода исследования использовали времяпролетную масс-спектрометрию с импульсным тлеющим разрядом.

Степень достоверности и апробация работы.

Работа выполнена на современном аналитическом оборудовании, внесенном в государственный реестр средств измерений – времяпролетном масс-спектрометре с импульсным тлеющим разрядом Люмас-30. Достоверность полученных результатов определения широкого круга элементов в геологических пробах

подтверждена анализом сертифицированных стандартных образцов состава; достоверность полученных результатов определения урана, сорбированного на сорбенте, подтверждена методом «введено-найдено».

Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на следующих конференциях: X Международная конференция молодых ученых по химии «Менделеев 2017» (Санкт-Петербург, 2017 г), XI International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2019» (Санкт-Петербург, 2019 г).

Публикации. По материалу диссертации было опубликовано 4 статьи в рецензируемых международных журналах, индексируемых Scopus и Web Of Science:

1. Ganeev A.A., Gubal A.R., Korotetski B., Bogdanova O., Burakov B., Titova A.D., Solovyev N.D., Ivanenko N.B., Drobyshev E., Iakovleva E., Silanpää M. Direct isotope analysis of Chernobyl microparticles using time-of-flight mass spectrometry with pulsed glow discharge (2017) *Microchemical Journal*, 132, pp. 286-292. DOI: 10.1016/j.microc.2017.02.015.

2. Ganeev A.A., Titova A.D., Korotetski B., Gubal A.R., Solovyev N.D., Vyacheslavov A.V., Iakovleva E., Sillanpää M. Direct quantification of major and trace elements in geological samples by time-of-flight mass spectrometry with a pulsed glow discharge (2019) *Analytical Letters*, 50 (4), pp. 671-684. DOI: 10.1080/00032719.2018.1485025.

3. Ганеев А.А., Дробышев А.И., Губаль А.Р., Соловьев Н.Д., Чучина В.А., Иваненко Н.Б., Кононов А.С., Титова А.Д., Горбунов И.С. Полый катод и новые методы анализа на его основе (2019) *Журнал аналитической химии*, 74 (10), с. 752-760. DOI: 10.1134/S0044450219100049.

(Ganeev A.A., Drobyshev A.I., Gubal A.R., Solovyev N.D., Chuchina V.A., Ivanenko N.B., Kononov A.S., Titova A.D., Gorbunov I.S. Hollow cathode and new related analytical methods (2019) *Journal of Analytical Chemistry*, 74 (10), pp. 975-981. DOI: 10.1134/S1061934819100046).

4. Титова А.Д., Постнов В.Н., Савинов С.С., Столярова Н.В., Иваненко Н.Б., Чучина В.А., Губаль А.Р., Ганеев А.А. Определение урана в водных растворах

методом времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом после его концентрирования окисленными углеродными нанотрубками (2020) *Аналитика и контроль*, 24 (2), с. 96-106. DOI: 10.15826/analitika.2020.24.2.001.

Личный вклад автора состоял в активном участии в постановке задач исследования, систематизации литературных данных, планировании, подготовке и проведении экспериментальных исследований, обработке и интерпретации, полученных результатов, а также в подготовке докладов и публикаций.

Работа выполнена в Федеральном Государственном Бюджетном Образовательном Учреждении Высшего Образования «Санкт-Петербургский Государственный Университет» (Институт химии, кафедра аналитической химии) в соответствии с планом научно-исследовательских работ по теме: «Разработка комплексного метода определения РЗЭ в геологических пробах и урана в природных водах с использованием высокоэффективных проводящих сорбентов и времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом».

Благодарности. Автор выражает глубочайшую благодарность научному руководителю, профессору Александру Ахатовичу Ганееву за поддержку, помощь и обсуждение научной работы, а также Виктору Николаевичу Постнову и Сергею Сергеевичу Савинову – за предоставленные материалы и оборудование для проведения экспериментов.

И, конечно, отдельная благодарность семье, друзьям за поддержку и внимание, которое они оказывали все это время.

Изучение физико-химических свойств объектов исследования было проведено с использованием оборудования ресурсных центров «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Элементный состав геологических проб

Знание элементного состава геологических проб имеет большое значение для выполнения фундаментальных научных исследований в области наук о Земле. Это связано с ростом интереса к пониманию основных законов, закономерностей, факторов образования и геохимической эволюции Земли, а также условий формирования и размещения месторождений полезных ископаемых [1,2].

К основным породообразующим минералам относятся полевые шпаты (плагиоклаз, калиевый полевой шпат), кварц, амфиболы, пироксены, биотит, магнетит/ильменит, оливин и апатит [2]. Содержание самых распространенных породообразующих минералов в земной коре представлено в Таблице 1.

Таблица 1. Содержание самых распространенных породообразующих минералов в земной коре

Группа	Содержание, %	Класс	Общая формула
Плагиоклаз	42	Каркасные алюмосиликаты	$(Ca,Na)(Al,Si) AlSi_2O_8$
Калиевый полевой шпат	22	Силикаты	$KAlSi_3O_8$
Кварц	18	Силикаты	SiO_2
Амфиболы	5	Метасиликаты	$A_{0-1}X_2Y_5Z_8O_{22}(OH, F, Cl)_2$ A=Na, K; X=Ca, Na, Fe^{2+} , Mg, Mn, Li; Y=Al, Cr, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg, Mn, Ti; Z=Si, Al, Cr, Fe^{3+} , Ti
Пироксены	4	Щелочные силикаты	$AX[Si_2O_6]$ A=Mg, Fe^{2+} , Na, Ca, Li; X=Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al, Mn^{2+} , Ni^{2+} , Ti, Cr^{3+} , V^{3+}
Биотит	4	Магнезиально-железистые слюды	$K(Mg,Fe)_3[Si_3AlO_{10}][OH,F]_2$
Магнетит, Ильменит	2	Оксиды	Fe_3O_4 $FeTiO_3$
Оливин	1,5	Магнезиально-железистые силикаты	$(Mg,Fe)_2[SiO_4]$
Апатит	0,5	Фосфаты	$Ca_5[PO_4]_3(F,Cl,OH)$

Главная масса плагиоклазов образуется при кристаллизации магмы и входит в состав магматических горных пород, а при выветривании и при гидротермальных воздействиях плагиоклазы легко переходят в гидрослюды и в глинистые минералы – каолинит и монтмориллонит. Слюды часто содержат различные редкие элементы (Be, B, Sn, Nb, Ta, Ti, Mo, W, U, Th, Y), присутствующие в виде субмикроскопических минералов-примесей. Пироксен является одним из основных минералов лунного реголита – остаточного грунта, являющегося продуктом космического выветривания породы. Ильменит является ценной рудой для получения Ti и его производных (оксида титана, ферротитана и др.), его используют для производства высококачественной краски для боевой техники, в частности, военных кораблей; также ильменитом богата лунная почва. Оливин распространен во многих видах метеоритов, а также в мантийных и магматических породах. Нефелин, получаемый как отход при добыче апатита, используют для производства сырья для выплавки алюминия, поташа и сырья для производства цемента; также он применяется в стекольной и кожевенной промышленности. Процессы, происходящие в Земной коре на средних и малых глубинах с участием горячих водных растворов при высоких давлениях, могут способствовать преобразованию минералов и руд и возникновению месторождений смешанного типа. Такие гидротермальные месторождения представляют собой наиболее важный источник таких металлов, как Cu, Pb, Ag, Au, Hg, Ge, Ti, Mo, W, Zn, Cd, Co и др. [1,2].

Химический состав горных пород и материалов весьма разнообразен как по сочетанию оксидов, так и по их относительному содержанию. Как видно из Таблицы 1, силикаты составляют до 75% массы земной коры, поэтому анализ горных пород обычно подразделяют на «силикатный анализ», анализ на «примесные микроэлементы» и анализ «целевых элементов». Силикатный анализ по трудоемкости составляет 40% от всего объема трудозатрат на анализы в геологии и геохимии. Применяемая в настоящее время схема силикатного анализа является сочетанием классических химических и физико-химических методов анализа, например, атомно-абсорбционной спектрометрии и спектрофотометрии, а

порой ограничивается только рентгенофлуоресцентной спектрометрией. Поэтому при силикатном анализе обычно определяют концентрации оксидов только породообразующих элементов: Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn и Fe с нижним пределом определения 0,02 масс. %. А при определении примесных микроэлементов нижний предел определения составляет 5 ppm для Nb, Mo, Rb, Sr, Th, Y, Zr, Se, U; и 10 ppm для As, Co, Cu, Pb, Ni, Zn [1,3].

Для выполнения анализа обычно требуется 4 – 8 г исследуемого вещества. При недостатке материала (например, при анализе минералов) это количество можно уменьшить путем комбинирования определений, выполняемых из отдельных навесок. Точность анализа при этом обычно несколько снижается за счет ошибок при отмеривании и уменьшения навески для отдельных определений. Состав силикатной породы выражают суммой оксидов составляющих ее элементов, обычно он содержит следующие компоненты: SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, Cr₂O₃, V₂O₃, FeO, MnO, CaO, NiO, CoO, MgO, SrO, BaO, ZnO, CuO, K₂O, Na₂O, Li₂O, H₂O, P₂O₅, S, SO₃, C, F, Cl, N, B₂O₃, BeO, SnO₂, (Ta, Nb)₂O₅, Pb, Mo, W и группу редкоземельных элементов [4].

Название «редкая земля» первоначально применялось для описания почти всех природных оксидов вплоть до 1920 г. Затем этот термин начали применять для названия самих элементов, а не их оксидов, а также для обозначения нескольких элементов, с большим трудом разделяемых друг от друга [5].

К редкоземельным элементам относятся лантаноиды (атомные числа от 57 до 71) и Y, который имеет химическое сродство к более тяжелым лантаноидам. РЗЭ обычно делятся на две группы: «цериевую» или «легкие земли» (от La до Sm) и «иттриевую» или «тяжелые земли» (от Eu до Lu). В настоящее время к редкоземельным элементам принято относить 14 элементов от Ce до Lu, обычно к ним относят еще La, а иногда даже Sc и Y. Они обладают схожими химическими и физическими свойствами, в том числе низкой растворимостью и малой подвижностью в земной коре [6]. Отметим, что за исключением Pm, редкоземельные элементы на самом деле не относятся к редким. В частности, Ce –

26-й элемент по распространенности, а Tm в земной коре более распространен, чем I.

Редкоземельные элементы редко определяют в почвах и отложениях в связи с предположительным отсутствием токсикологического воздействия, а в горных породах и рудах – с трудностью их определения. Однако в последние 40 лет значительно выросло промышленное и технологическое применение РЗЭ, что влечет за собой интерес к определению концентраций РЗЭ в геологических пробах при поиске новых месторождений [7]. Известно более 100 минералов, содержащих РЗЭ, некоторые из них имеют промышленное значение. Наиболее важным исходным материалом для Ce и La, а также их соединений является монацитный песок (Ce, La) PO₄, для получения солей Y – бастнезит (фторкарбонат РЗЭ) и эвксенит, а также монацит (смешанный фосфат РЗЭ) и минералы типа эвксенита: поликраз, эшинит, силикат-алланит и церит, которые обеспечивают мировое производство РЗЭ, La и Th [6,8]. Высокочистые оксиды РЗЭ служат сырьем для производства высокочистых фторидов, используемых для приготовления оптических монокристаллов и волоконных световодов. В то же время, фториды ряда РЗЭ служат сырьем для производства самих редкоземельных элементов [8].

Таким образом, определение РЗЭ с минимальными концентрациями в геологических материалах для целей минералогических и петрографических исследований должно проводиться с повышенной точностью, что делает задачу анализа геологических проб одной из сложнейших в аналитической химии.

При анализе геологических проб, имеющих сложный химический состав, желательно использовать прямой высокочувствительный метод, позволяющий одновременно определять все интересующие исследователя элементы в различных концентрационных диапазонах. Однако практически все методы оптимизированы только для определения ограниченного круга элементов, и их количество сильно варьируется в зависимости от типа образца и используемых процедур пробоподготовки. Каждый метод имеет ряд специфических особенностей в области пробоподготовки образцов, чувствительности и экспрессности определения сложного и разнообразного состава большинства геологических объектов.

1.2 Основные методы анализа геологических проб

Для определения элементного состава геологических проб наряду с классическими методами аналитической химии широко используют такие методы, как атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), атомно-эмиссионная спектрометрия с микроволновой плазмой (МП-АЭС), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), нейтронно-активационный анализ (НАА), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой с лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС) и масс-спектрометрия с тлеющим разрядом (Glow Discharge Mass Spectrometry – GD-MS).

Все известные на данный момент времени инструментальные методы анализа подразделяются на разрушающие и неразрушающие.

1.2.1 Разрушающие методы анализа

В таких распространенных методах анализа как ИСП-АЭС, МП-АЭС, ИСП-МС ввод пробы осуществляется в виде раствора, поэтому требуется процедура предварительного разложения твердых образцов. Принципиальная возможность одновременного определения различных групп элементов из одной навески во многом зависит от выбора метода пробоподготовки и учета разнообразного состава анализируемых объектов. Ниже описаны основные методы пробоподготовки.

Основные методы пробоподготовки геологических проб

Выбор способа разложения образца зависит от цели анализа, природы определяемых элементов, формы их нахождения в образце, матричного состава и выбранного метода конечного определения. Наиболее распространенными методами разложения геологических проб являются сплавление, спекание и разложение смесью кислот [4,9].

Разложение в кислотах. Процедуру разложения в смеси минеральных кислот широко используют в качестве пробоподготовки образцов различного происхождения для их последующего анализа инструментальными методами,

которые требуют, чтобы анализируемый образец был в растворенном виде. Для разложения используют как индивидуальные кислоты: соляную HCl , плавиковую HF , азотную HNO_3 , серную H_2SO_4 , хлорную HClO_4 , фосфорную H_3PO_4 и др., так и их смеси. При необходимости в качестве добавок используют различные реагенты окислительного или восстановительного характера, реагенты для подавления летучести продуктов реакции, комплексообразующие агенты [9].

Кислотное разложение применяют как для непосредственного разложения самих геологических образцов, так и для растворения продуктов переработки после пробирной плавки и спекания. Подразделяют несколько видов разложения смесью кислот: кислотное разложение в открытых системах и автоклавное разложение в сочетании с микроволновым нагревом.

Кислотное разложение в открытых системах редко применяют как самостоятельный метод вскрытия проб сложного состава, так как не всегда обеспечивается полное растворение. Большинство силикатных минералов и пород кислотами не разлагаются или разлагаются неполно. На практике разложение силикатов хлороводородной или азотной кислотой применяется редко, только при анализе некоторых минералов (например, нефелин, группа содалита), которые полностью разлагаются данными кислотами, и в тех случаях, когда необходимо отделить разлагаемые кислотами минералы от неразлагаемых. Серная кислота применяется еще реже ввиду малой растворимости некоторых сульфатов. Смесью плавиковой и серной кислот разлагает почти все силикаты с удалением кремния в виде SiF_4 , за исключением топаза, сподумена, минералов группы силиманита (Al_2SiO_5) и некоторых турмалинов [4].

В работе [10] стандартные образцы почв и донных отложений помещали в ПТФЭ сосуды, добавляли смесь кислот (5 мл 70% HClO_4 и 10 мл 48% HF) и выпаривали досуха на песчаной бане. Процедуру кислотной обработки проводили трижды до завершения разложения силикатной матрицы. Затем растворы переносили в колбы на 50 мл, доводили до метки 0,2% HCl .

В работе [11] пробоподготовку проводили по ISO 11466:1995 (E) (Качество почвы: Извлечение микроэлементов, растворимых в царской водке): 1 г пробы

стандартного образца осадка морских отложений (SD-N-1/2) помещали в реакционный сосуд, добавляли смесь кислот (0,5 мл H_2O , 9 мл 30% HCl , 3 мл 65% HNO_3), подключали обратный холодильник и выдерживали в течение 16 часов для уменьшения времени последующего нагрева. Дальнейший нагрев реакционной колбы проводили до начала кипения смеси и продолжали нагрев в течение 2 часов, затем колбу и ее содержимое охлаждали до комнатной температуры и доводили раствор до метки разбавленной азотной кислотой. Анализировали лишь надосадочный раствор.

В работе [12] по 0,05 г образцов гранитов и риолитов Южной Сибири помещали в ПТФЭ сосуды, добавляли смесь кислот (5 мл HF + 2 мл HNO_3 + 1 мл $HClO_4$), осторожно встряхивали сосуды и оставляли на 24 часа для обеспечения тщательного перемешивания образцов и реагентов. Затем смесь ступенчато нагревали в течение 9 часов: 3 часа при $110^{\circ}C$, 3 часа при $140^{\circ}C$ и 3 часа при $180^{\circ}C$. После испарения растворов процедуру повторяли. Разложившиеся образцы обрабатывали 2 мл HNO_3 (1:1) и снова упаривали. Далее добавляли 10 мл HNO_3 и нагревали в течение нескольких минут до получения прозрачных растворов. Полученные растворы переносили в колбу на 50 мл, вносили раствор индия и висмута как внутренний стандарт и доводили до метки дистиллированной водой.

Кислотное разложение в открытых системах подразумевает длительное время реакции (от многих часов до нескольких дней) и использование большого количества кислот-реагентов, что влечет за собой строгий контроль чистоты реактивов. В таком случае, при возможности, прибегают к автоклавному разложению в сочетании с микроволновым нагревом, которое ускоряет процесс мокрого озоления, требует меньшего количества кислот-реагентов, а также минимизирует потерю определяемых элементов в виде летучих соединений.

Автоклавное разложение в сочетании с микроволновым нагревом. До недавнего времени наиболее эффективным подходом при подготовке проб к элементному анализу считали сухое озоление и сплавление проб в традиционных муфельных печах. Сегодня же к стадии пробоподготовки предъявляют такие требования, как экспрессность, отсутствие потерь и загрязнений проб,

минимальное влияние человеческого фактора, воспроизводимость процедуры, автоматизация и безопасность процесса, а также минимизация количества расходуемых реагентов.

Использование современных микроволновых систем разложения позволяет значительно уменьшить время вскрытия проб за счет интенсификации процессов в реакционном объеме, что происходит благодаря повышенному давлению в герметично закрытых сосудах – автоклавах, а также возможности задать и контролировать температурно-временной режим нагрева смеси. Также микроволновые системы разложения позволяют минимизировать вероятность потери отдельных элементов при образовании летучих соединений или при разбрызгивании кипящей реакционной смеси [13].

Методики с микроволновым разложением применяют при анализе различных материалов в металлургии, стекольной, керамической промышленности и геологии. Использование автоклавов позволяет безопасно проводить разложение с применением многих летучих и агрессивных реагентов, таких как HNO_3 , HCl , HF , HClO_4 . При этом процедура обычно занимает не более часа, так как повышение температуры в автоклавах на 10°C ускоряет кислотное разложение в два-три раза.

При пробоподготовке в автоклавах с микроволновым нагревом кроме температуры разложения и времени выдержки при этой температуре важно правильно выбрать температурно-временной режим. Так монотонный медленный нагрев часто сказывается на экспрессности, увеличивая время всей процедуры пробоподготовки, а непрерывный быстрый нагрев может быть причиной развития неконтролируемых реакций, которые могут привести к аварийной разгерметизации сосуда и потерям летучих компонентов, а также части пробы.

Современные системы микроволновой пробоподготовки поставляют совместно с методиками разложения (например, ASTM или собственные методики производителя) в которых указаны величина навески пробы, состав реакционной смеси и оптимальная программа температурно-временного режима. Согласно поставщикам оборудования, эти методики гарантируют полную минерализацию большинства проб для последующего инструментального определения.

В работе [14] также сравнивали варианты пробоподготовки в сочетании с микроволновым нагревом и использованием различных минеральных кислот (HF и $3\text{HCl}/\text{HNO}_3$), а также методику выщелачивания хлороводородной кислотой навески образцов в конической колбе с обратным холодильником при 80°C в течение 30 минут. В качестве проб использовали стандартные образцы различных эстуарных отложений и почв. Наибольшее извлечение элементов для всех проб показала пробоподготовка с использованием плавиковой кислоты, наименьшее – выщелачивания хлороводородной кислотой (с извлечением от 10% до 60% для большинства элементов). Используемая в данной работе микроволновая система не имела датчиков контроля температуры и давления, а также обладала фиксированной производителем оборудования мощностью.

В работе [15] образцы донных отложений с острова Фиджи растворяли в смеси царской водки в сочетании с микроволновым нагревом. Образец массой 0,25 г помещали во политетрафторэтилен-тетрафторметановый сосуд, добавляли 6 мл конц. HCl + 2 мл конц. HNO_3 и подвергали микроволновому нагреву в течение 30 минут. Затем пробы отфильтровывали, количественно переносили в колбы на 25 мл и подвергали дальнейшему анализу ИСП-АЭС. Общее время пробоподготовки составило 45 минут, включая 15-ти минутное охлаждение сосудов.

В работе [16] для оценки двух различных методик растворения с помощью микроволнового нагрева использовали пробу стандартного образца морского осадка GBW 07313. В первом случае навеску пробы 0,15 г помещали в тефлоновый сосуд, добавляли смесь минеральных кислот (3 мл HCl , 1 мл HNO_3 , 0,15 мл HF) и подвергали микроволновому нагреву в течение 50 минут при температуре 175°C . На втором этапе добавляли 1,05 мл H_3BO_3 и подвергали микроволновому нагреву в течение 20 минут при температуре 175°C для нейтрализации плавиковой кислоты. Полученный раствор переносили в колбу на 15 мл и подвергали дальнейшему анализу. Во втором случае навеску пробы 0,1 г помещали в перфторалкоксидный сосуд, добавляли 2 мл HNO_3 , 3 мл HF и 3 мл HClO_4 и подвергали микроволновому нагреву в течение 24 часов при температуре 140°C . Затем для удаления остатков плавиковой кислоты добавляли 1-3 мл HNO_3 и выпаривали до первоначальной

сухости, процедуру выпаривания проводили трижды. Полученный остаток доводили до 100 мл и подвергали ультразвуковой обработке для облегчения растворения. При сравнении полученных результатов было выявлено, что обе процедуры дали сопоставимые результаты, кроме того найденные значения хорошо согласовывались с аттестованными.

Однако, как и при кислотном разложении в открытых системах, при использовании микроволнового нагрева не всегда удается добиться полного переведения пробы в раствор [17]. Нерастворенный осадок может содержать интересующие элементы, поэтому обычно осадок отфильтровывают и подвергают дальнейшему разложению методом щелочного сплавления с последующим выщелачиванием хлороводородной кислотой. Так, в работе [17] для разложения образцов коматиита рассматривали в качестве процедуры пробоподготовки методику кислотной минерализации в сочетании с микроволновым нагревом, при этом экспериментально подбирали соотношение минеральных кислот, температуру и время нагрева. Оптимизированная методика представляла собой обработку образцов в два этапа, а общее время пробоподготовки составило около 12 часов.

Сплавление. Для проб, нерастворимых в кислотах или для остатка, оставшегося после кислотного разложения, используют сухой способ – сплавление. Сплавление является эффективной процедурой пробоподготовки для растворения тугоплавких минералов, и обеспечивает максимальное извлечение драгоценных металлов (в т.ч. платиновой группы с помощью пробирного анализа с сульфидом никеля) из большого количества сложных матриц (горных пород, минералов, концентратов, почв и руд). В результате сплавления с реагентами-плавнями при нагревании (от 300⁰С до 1000⁰С) в муфельной печи в фарфоровых, платиновых, стеклоуглеродных и др. тиглях, образуются плавы, которые подвергаются дальнейшему выщелачиванию в воде или кислотах. Плавни подразделяют на щелочные (например, карбонаты, бораты, гидроксиды щелочных металлов и др.) и кислотные (например, бисульфаты, пиросульфаты, бифториды щелочных

металлов), которые проявляют окислительные и восстановительные свойства. Выбор плавня зависит от цели анализа, характера пробы, свойств плавня.

В то же время этот вид разложения требует использования большого количества реактивов, что увеличивает количество примесей, вносимых в пробу, и дальнейшие интерференции при анализе полученного раствора инструментальными методами [18].

Сплавление с тетраборатом натрия. Тетраборат натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, бура) является одним из самых эффективных плавней и обычно применяется в смеси с содой. Бура разлагает такие стойкие минералы, как касситерит, хромит, корунд, циркон, шпинели. Наряду с тетраборатом натрия применение нашли и тетраборат лития ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) и метаборат лития (LiBO_4). Недостатками процедуры сплавления являются более высокие пределы определения аналитов из-за большего разбавления исходных образцов, а также загрязнения литием и бором системы ввода спектрометра и элементов оптики, поэтому сплавление для определения следовых количеств аналитов применяют редко.

В работе [12] образцы гранитов и риолитов Южной Сибири сплавляли с метаборатом лития для получения твердых стеклянных растворов, при растворении которых в азотной кислоте образовывался белый осадок, состоящий из поликремниевой кислоты. Поэтому для удаления SiO_2 было решено добавлять плавиковую кислоту: 0,1 г пробы тщательно перемешивали с 0,4 г метабората лития в стеклоуглеродных тиглях, затем тигли помещали в муфельную печь на 7 минут при 1100°C , перед растворением полученного расплава в тигли добавляли несколько миллилитров концентрированной HF и выпаривали растворы до удаления кремнезема. Далее добавляли 40 мл 3,5% HNO_3 , отфильтровывали растворы в колбы на 100 мл от углеродных частиц, добавляли внутренний стандарт (индий и висмут) и доводили до метки 3,5% HNO_3 . Стеклоуглеродные тигли для этой процедуры пробоподготовки использовали только 3 раза, так как плавильная смесь при высоких температурах воздействовала на стенки тиглей.

В работе [15] образцы донных отложений с острова Фиджи подвергали сплавлению с тетраборатом лития. Пробу весом 0,1 г тщательно перемешивали с

0,5 г тетрабората лития в графитовом тигле и помещали в муфельную печь для сплавления при 1100°C в течение 15 минут. Затем расплав охлаждали и переносили в тефлоновые сосуды, содержащие смесь 4 мл концентрированной хлороводородной кислоты и 46 мл воды, и подвергали перемешиванию с помощью магнитной мешалки в течение 30 минут для ускорения растворения плава. Перед анализом раствор отфильтровывали.

В работе [17] проводили сплавление с тетраборатом лития для перевода образцов коматиита в подходящую для последующего анализа методом РФА форму гомогенных стеклянных дисков. Предварительно пробу прокаливали в муфельной печи при 975°C в течение одного часа, затем 0,5 г навески смешивали с 6 г тетрабората лития и сплавливали в течение 5 минут при температуре $1100\text{-}1150^{\circ}\text{C}$ при помощи системы автоматического плавления.

В работе [19] для получения плоских однородных стеклянных дисков из проб разных типов изверженных и осадочных горных пород опытным путём подбирали массовое соотношение пробы и флюса, г: 1:8, 2:7, 3:6, так как необходимая масса расплава, обеспечивающая лучшее растекание в форме-подложке, была равна 9 г. Пробы горных пород перед сплавлением прокаливали при температуре 1000°C в течение двух часов. Интервал содержания SiO_2 был от 39,6 до 78,5%, а Fe_2O_3 (общее) от 1,9 до 20,9%. Было выявлено, что при высоком разбавлении проб (1:8) интенсивности для большинства основных элементов уменьшались в три раза по сравнению с минимальным разбавлением пробы (3:6), поэтому для достижения более низкого предела обнаружения элементов были выбраны массовые соотношения проба:флюс, г: 2:7 и 3:6. А для осуществления более легкого выливания расплава из тигля, отделения диска от формы-подложки и получения плоской верхней поверхности диска использовали легирующие добавки NH_4Br , NH_4F и LiF . Общее время подготовки одного стеклянного диска составило 22 минуты.

Такой метод пробоподготовки, включающий в себя два этапа: сплавление образца и формование образца, хорошо зарекомендовал себя непосредственно для анализа методом РФА и ЛА-ИСП-МС [20], так как при данном способе подготовки

проб сплавленные стекла получают идеально гомогенные и не возникают минералогический и гранулометрический эффекты, а также эффект ориентации частиц. Однако необходимо строго отслеживать температуру плавления для минимизации испарения образца и флюса, так как при сплавлении свыше 1050°C летучие элементы (сера, свинец, натрий, калий, мышьяк) могут испаряться в неконтролируемом количестве. Кроме того, необходимо в каждом индивидуальном случае подбирать необходимое соотношение масс навески и флюса, а также легирующей добавки, для получения плоской поверхности диска и во избежание растрескивания готового стекла.

Сплавление со щелочами или перекисью натрия применяют редко в силикатном анализе. Требуемая масса исследуемого образца для сплавления – несколько граммов, при этом масса плавня берется в 10-40-кратном избытке по отношению к пробе, что требует строгого контроля за чистотой реагентов во избежание загрязнения пробы. В то же время высокая химическая активность плавней и длительность сплавления при высоких температурах способствуют реакциям взаимодействия с материалом тиглей и могут приводить к загрязнению пробы, поэтому обычно используют только серебряные, никелевые, циркониевые или железные тигли.

В работе [21] прибегали к процедуре сплавления силикатных образцов со смесью NaOH и Na_2O_2 в циркониевых тиглях: к 80 мг пробы добавляли 1 г NaOH и (1-1,5 г) Na_2O_2 и сплавливали в течение 20 минут. Полученный плав растворяли в воде, а нерастворенный осадок, содержащий гидроксиды РЗЭ, растворяли в HCl для последующего разделения РЗЭ в ионообменной колонке и анализу методом НАА. Образовавшиеся во время растворения плава коллоидные частицы SiO_2 забивают колонку с ионообменной смолой, что приводит к увеличению времени вымывания элюата, поэтому SiO_2 удаляют в виде осадка, выпаривая подкисленный раствор. Сильный плавящий агент Na_2O_2 , необходимый для разложения оксидов и металлов, вымывает цирконий из циркониевого тигля, который в свою очередь существенно влияет на определение РЗЭ, поэтому предпочтение отдается тиглям из никеля, однако никелевые тигли недостаточно прочны для применения с Na_2O_2 .

Таким образом, к выбору материала тигля необходимо подходить с особой тщательностью с учетом химического состава пробы, характеристики плавня и температуры сплавления. Так как еще одним недостатком сплавления является большой солевой фон после выщелачивания, то для снижения солевого фона используют комбинированный способ – разложение в кислоте и доплавление нерастворившегося остатка, либо спекание.

Минерализация. Если анализируемая проба содержит органические вещества, то для устранения их мешающего влияния на дальнейший ход анализа и перевода определяемых элементов в устойчивые неорганические соединения предварительно проводят процедуру минерализации: сухое озоление или разложение смесью минеральных кислот.

Сухое озоление проводят в фарфоровых, кварцевых или платиновых тиглях при постепенном повышении температуры до 450-550⁰С. Продолжительность озоления зависит от многих факторов, например, температуры нагрева, природы образца, размера частиц, толщины слоя и может длиться несколько часов, а иногда и дней. Этот метод минерализации также имеет ряд недостатков, главными из которых являются улетучивание некоторых металлов или их соединений в процессе нагревания, а также взаимодействие отдельных металлов с материалом тиглей.

Стадия пробоподготовки и разложения является наиболее сложной и длительной, так как многие определяемые микроэлементы концентрируются в труднорастворимых минералах и требуется нагрев, обеспечивающий вскрытие этих минералов. В то же время растворенные редкие земли в присутствии плавиковой кислоты быстро связываются в нерастворимые фториды, а также могут соосаждаться со смешанными фторидами элементов матрицы, что требует проведения дополнительных процедур, например, химического связывания фторидов с борной кислотой. Также при определении микрокомпонентов предпочтение отдают кислотному разложению, а не сплавлению, поскольку высокий солевой фон и содержание микропримесей в самом плавне создают значительные трудности при последующем инструментальном определении.

Использование микроволнового нагрева позволяет существенно ускорить трудоемкую процедуру пробоподготовки, уменьшить количества используемых реактивов и избежать потери многих легколетучих элементов, что в значительной степени влияет на метрологические характеристики методов анализа, однако, как и при кислотном разложении в открытых системах, не всегда удается добиться полного перевода пробы в раствор. Ниже описаны преимущества и ограничения каждого из разрушающих методов анализа.

1.2.1.1 Атомно-эмиссионный спектральный анализ

Атомно-эмиссионная спектрометрия - хорошо зарекомендовавший себя аналитический метод, который используется геоаналитиками более 80 лет. Физический принцип атомно-эмиссионного спектрального анализа основан на регистрации в качестве аналитического сигнала спектров излучения возбужденных атомов и ионов аналитов в газоразрядной плазме источника света.

Методы атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной и микроволновой плазмами в качестве источника возбуждения спектра широко применяются для анализа многих объектов, в том числе и в геологическом анализе, для определения элементов, содержание которых находится в следовых количествах [10,11,14-16].

В *атомно-эмиссионном спектральном анализе с индуктивно-связанной плазмой* плазма генерируется внешним разрядом и поддерживается радиочастотным магнитным полем. Образец обычно вводится в виде раствора, который сначала распыляется до образования мелкодисперсного аэрозоля с помощью пневматического или ультразвукового распылителя, затем аэрозоль потоком аргона переносится в центр плазмы, где он быстро подвергается десольватации, диссоциации до атомов, некоторые из них становятся ионизированными, и далее происходит возбуждение как атомов, так и ионов.

Для поддержания стабильной работы аргоновой плазмы используют горелку, состоящую из трех концентрических кварцевых трубок: внешняя трубка – «охлаждающий поток» аргона, газ подается со скоростью 10-18 л/мин по

касательной, чтобы создать вихрь, который стабилизирует плазму в центре горелки и охлаждает ее края, предотвращая плавление; средняя трубка – «плазмообразующий поток» аргона – скорость подачи газа 0,5-1 л/мин; внутренняя трубка – «распыляющий поток» аргона – благодаря которому образец вводится в плазму потоком аргона со скоростью 0,5-2 л/мин.

ИСП-АЭС является быстрым (1-2 минуты) многоэлементным методом с достаточно низкими пределами обнаружения (0,2-25 ppb), позволяющим, в принципе, определять содержания легких (В, Ве, Li, Р, S), щелочных (Ва, Са, Mg, Sr), переходных (Al, Ti, Zr) и редкоземельных (РЗЭ) элементов, а также Sc и Y в образцах геологического происхождения. Однако пределы обнаружения для многих РЗЭ существенно увеличиваются из-за интерференций со стороны основных элементов: Са, Na, К начинают оказывать влияние на аналитические линии Се, Ер, Еu, Gd, La, Nd, Sm, Tb с концентрации 1000 ppm; а Ва, Fe, Ti – 100 ppm [10].

Так в работе [10] было выявлено, что Са, К, Fe и Ti вносят минимальную ошибку в 23% при определении Tb; Fe также вносит ошибку до 35% в определении Gd, а в некоторых случаях ошибка может достигать 100%; Са вносит ошибку от 17% при определении Се, Ер. Влияние основных элементов на определение La менее 10%, за исключением Ва, вносящего ошибку в 25%, при использовании линии La 333,75 нм, поэтому использовали линию La 408,67 нм. Линия Nd 430,358 нм меньше подвержена влиянию основных элементов, чем линия 406,67 нм, а аналитическая линия Ti 337,28 нм полностью перекрывает линию Ер 337,3 нм; аналитическая линия Fe 413,387 нм перекрывает часто используемую аналитическую линию Се 413,38 нм, поэтому Се определяли по линии 418,66 нм с коррекцией фона. Определению Gd мешали Са и К с линиями 336,22 нм и 310,05 нм, соответственно, поэтому для определения Gd использовали линию 342,247 нм с коррекцией фона. Таким образом для уменьшения влияния матричных элементов зачастую прибегают к процедуре коррекции фона, тщательному выбору линий определяемых элементов и/или разделению матрицы с помощью катионного обмена [10,11,15,16].

В работе [10] после кислотного разложения смесью минеральных кислот (5 мл HClO_4 70% и 10 мл HF 48%) в ПТФЭ сосуде на песчаной бане навески 1 г пробы использовали дополнительную процедуру – катионный обмен: матричные элементы Al, Ca, Fe, K, Na, Mg и др. удаляли первой порцией элюента (60мл 1,7 М HCl), вторую порцию элюента (45 мл 6М HCl) использовали для выделения РЗЭ из колонки. Элюат с РЗЭ выпаривали на плите до объема 1 мл, переносили в колбу на 10 мл и доводили раствор до метки 0,2% HCl . Полученный раствор использовали для последующего определения 12 РЗЭ в стандартных образцах почв и отложений. ПО составил от 0,05 ppm для Eu, Tb, Yb – до 0,5 ppm до Er.

Авторы работы [11] тщательно осуществляли выбор аналитических линий, свободных от спектральных наложений при определении следовых количеств As, В, Ва, Ве, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, P, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, U и Zn в стандартном образце осадка морских отложений (SD-N-1/2). Пробоподготовку осуществляли по ISO 11466:1995 (E) (Качество почвы: Извлечение микроэлементов, растворимых в царской водке), а анализу подвергали лишь надосадочный раствор. ПО при этом составил от 0,18 ppb для Be – до 282 ppb для Tl.

В работе [15] проводили сравнение двух вариантов пробоподготовки (разложение царской водкой в микроволновом поле и сплавление с тетраборатом лития) образцов донных отложений с острова Фиджи. Для определения содержания элементов использовали по две аналитические линии элемента, выбирая в каждом индивидуальном случае свободную от интерференции линию. Отработку методик разложения проводили на стандартном образце осадка реки Буффало (RM 8704). Методика кислотного разложения позволила достичь более точного измерения относительно летучих элементов, включая As, чем сплавление. Использование автоклавов закрытого типа снизило ПО на один порядок – до десятых долей ppm.

В работе [16] пробы антарктических отложений предварительно высушивали, просеивали и перемалывали на агатовой мельнице. Пробоподготовку образцов осуществляли с помощью микроволнового разложения в два этапа смесью минеральных кислот, включая плавиковую. Полученные растворы анализировали с использованием ультразвукового и пневматического

распылителей. Применение ультразвукового распылителя позволило на 1-2 порядка снизить ПО, однако вне зависимости от используемого распылителя и тщательного выбора аналитических линий определить содержания Pr, Tb, Ho, Tm и Lu (в диапазоне концентраций от 0,147 ppm до 19,5 ppm в стандартных образцах) не удалось из-за сильных спектральных помех и/или недостаточной чувствительности даже при использовании ультразвукового распылителя.

ИСП-АЭС предназначен для анализа жидких проб, что приводит к проведению сложных процедур пробоподготовки, обеспечивающих полное, насколько это возможно, переведение геологических образцов в раствор с применением таких кислот как HF, HClO₄, а также сопровождается дополнительными процедурами сплавления, выщелачивания и/или катионного обмена, что существенно усложняет анализ, увеличивает время и снижает правильность определения элементов. Наличие спектральных помех, т.е. наложение некоторых компонентов фонового спектра на аналитические линии, например, аналитическая линия Dy 396,839 нм расположена вблизи широкой линии водорода H 397,007 нм, всегда присутствующей в спектре при распылении водных растворов в плазму разряда, или расположение аналитической линии внутри сложной системы молекулярных полос, например, -NO и -ОН-полос в области 200-260 и 280-340 нм, требует тщательного выбора аналитических линий для определения следовых содержаний металлов вблизи предела обнаружения. [22,23] Также специфической особенностью ИСП-источника является тот факт, что для его стабильной работы требуется весьма большой расход аргона, что существенно увеличивает стоимость одного анализа [24].

Атомно-эмиссионный спектральный анализ с микроволновой плазмой (МП-АЭС). С открытия метода микроволновой плазмы применяли различные газы, такие как, аргон и гелий в качестве плазмообразующих. Но использование азота, генерируемого из атмосферного воздуха, позволило значительно снизить эксплуатационные расходы.

В работе [14] определяли содержания 23 элементов (Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn) в нескольких

неизвестных образцах и трех стандартных образцах геологических проб. Пробоподготовку образцов осуществляли с помощью микроволнового разложения. Предел обнаружения при этом составил от 0,001 ppm для Sr – до 0,121 ppm для Na.

1.2.1.2 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Современная масс-спектрометрия является наиболее чувствительным и надежным методом идентификации и количественного определения элементов в образцах любой сложности [25,26] и как правило применяется для элементного и изотопного анализа жидких проб. Твердые пробы также могут анализироваться, используя устройство с лазерной абляцией или тлеющего разряда для испарения пробы. Получаемые в результате воздействия на пробу газообразная фаза и мелкодисперсный аэрозоль подвергаются ионизации. В результате воздействия электрического или магнитного поля образующиеся ионы разделяются в соответствии с их массовым числом m/z . Преимуществом масс-спектрометрии является возможность получения информации о большом количестве определяемых элементов в процессе единичного анализа различных проб со сложнейшими матрицами без предварительного разделения [27].

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой в качестве источника возбуждения спектра (ИСП-МС) с точки зрения скорости, чувствительности и точности является более эффективным методом для определения ультрасодержаний микроэлементов в геологических пробах, чем ИСП-АЭС. Однако, как и ИСП-АЭС, ИСП-МС предназначена для анализа жидких проб.

Образование оксидных и гидроксид-ионов в источнике ИСП является общей особенностью масс-спектров ИСП и может привести к спектральным помехам, таким как полиатомные интерференции и изобарические перекрытия [25], например, наложение $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ на $^{151}\text{Eu}^+$, $^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$ на $^{160}\text{Gd}^+$, $^{144}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$ на $^{160}\text{Gd}^+$, $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$ на $^{159}\text{Tb}^+$, $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}^+$ на $^{157}\text{Gd}^+$; и ^{174}Hf на $^{174}\text{Yb}^+$. Для предотвращения этих

помех обычно используют измерение двухзарядных ионов, алгебраические поправки и модификацию инструментальных параметров [16,25].

В работе [12] для определения 24 элементов (Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U) методом ИСП-МС в 40 образцах гранитов и риголитов Южной Сибири рассматривали 2 различные методики пробоподготовки: кислотное разложение в открытой системе длительностью более 33 часов и сплавление с метаборатом лития. Методика сплавления с метаборатом лития с последующим растворением и удалением кремнезема плавиковой кислотой показала более полное вскрытие горных пород и сопоставимые результаты с аттестованным значением стандартных образцов, тогда как концентрации Zr, Hf, Lu, Yb были значительно занижены при пробоподготовке в ПТФЭ сосудах открытого типа. Предел обнаружения колебался от 0,021 до 0,24 ppm для Y, Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ta, U, и от 0,44 ppm до 2,07 ppm для Rb, Sr, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Hf и Th при пробоподготовке методом сплавления.

В работе [16] для определения РЗЭ в пробах морских отложений у шельфового ледника Росса использовали квадрупольную ИСП-МС (ICP-QMS). Пробоподготовку образцов также осуществляли с помощью микроволнового разложения в два этапа смесью минеральных кислот, включая плавиковую. Большинство изотопов гадолиния подверглись значительному влиянию оксидными ионами Ba, La, Ce с погрешностью до 37%. Другие важные спектральные наложения были связаны с наложением $^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}^+ / ^{160}\text{Gd}^+$, $^{148}\text{Nd}^{16}\text{O}^+ / ^{164}\text{Er}^+$, $^{160}\text{Gd}^{16}\text{O}^+ / ^{176}\text{Lu}^+$. Оптимизация охлаждаемой распылительной камеры привела к снижению количества образующихся оксидных ионов примерно в два раза для большинства определяемых элементов, и, как следствие, уменьшению мешающего влияния. Для уменьшения влияния полиатомных интерференций ионов оксидов и гидроксидов металлов проводили дополнительные эксперименты для составления поправочных уравнений и учитывали процентный вклад каждого иона в определяемые изотопы. ПО при этом составил от 0,001 ppb для Lu до 0,234 ppb для Ce. Также в работе [16] использовался

магнитный секторный масс-спектрометр (ICP-SFMS) с разрешением 10 000 для обеспечения разделения мешающих оксидных ионов лантаноидов при определении РЗЭ в геологических пробах без применения алгебраической коррекции. ПО при этом составил от 0,005 ppb для Lu до 0,016 ppb для Gd.

В работе [17] методом ИСП-МС определяли содержание 17 элементов (Na, P, K, Ti, V, Cr, Mn, Co, Cu, Ni, Zn, Zr, Pb, Al, Fe, Ca, Mg) в 8 образцах коматиита, содержащихся в различных концентрационных диапазонах (от 0,056 ppm до 24300 ppm). Пробоподготовку образцов осуществляли с помощью микроволнового разложения смесью минеральных кислот. Предел обнаружения при этом составил от 0,3-0,4 ppm для Ti, Mn, Co, Zr, Pb до 4,6-5,7 ppm для K и Zn.

Сравнительная характеристика методов, часто применяемых для анализа геологических проб, требующих переведение проб в раствор, представлена в Таблице 1 Приложения.

В настоящее время анализ сложных многокомпонентных геологических проб проводится, как правило, комплексом одноэлементных методов анализа: атомно-абсорбционный анализ в сочетании со спектрофотометрией или несколькими многоэлементными методами анализа, включая наиболее распространенные АЭС-ИСП, ИСП-МС. Требуемые для этих методов анализа процедуры пробоподготовки являются длительными и трудоемкими, так как состав вводимой пробы должен адекватно отражать состав исходного образца. Геологические пробы подготавливают для анализа с помощью открытой и/или автоклавной минерализации смесью кислот или сплавлением. Применение микроволнового разложения образцов значительно сокращает время, затрачиваемое на пробоподготовку, с дней до нескольких часов, заменяя «мокрое» химическое растворение в открытом сосуде на закрытый сосуд с компьютерной системой программирования высокого давления и высокой температуры. Сплавление также является универсальной методикой, обеспечивающей разложение порообразующих минералов, включая высокоустойчивые породы. Обобщая все методы пробоподготовки, можно сделать вывод о том, что нет и не может быть универсального способа вскрытия проб. В каждом отдельном случае выбор метода

разложения будет зависеть от аналитической задачи, свойств анализируемого материала, от дальнейшего хода анализа и может включать дополнительные процедуры, такие как: выпаривание, экстракцию, предварительное концентрирование после растворения, разделение.

В связи с этим предпочтение отдают более экспрессным методам пробоподготовки с минимальным внесением загрязнений и отсутствием потерь элементов, интересующих аналитика, при этом максимально оставляя пробу представительной, а также неразрушающим методам анализа, позволяющим определять элементы в широком динамическом диапазоне – от 10^{-8} до 100% с достаточной точностью и низкими ПО.

1.2.2 Неразрушающие методы анализа

К неразрушающим методам анализа геологических проб чаще всего относят рентгенофлуоресцентный анализ, нейтронно-активационный, масс-спектрометрию с лазерной абляцией и масс-спектрометрию с тлеющим разрядом. Эти методы анализа практически не требуют пробоподготовки, в результате которой могут возникнуть потери и загрязнения, а зачастую пробоподготовка представляет собой запаивание пробы в стеклянные ампулы или прессование на различные подложки.

Бурное развитие метода масс-спектрометрии в начале XXI века привело к созданию новых методов ионизации образцов. С появлением приставки для лазерной абляции и тлеющего разряда появилась возможность работать с минимальной пробоподготовкой или вовсе ее избежать.

1.2.2.1 Рентгенофлуоресцентный анализ

Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) основан на регистрации характеристического рентгеновского излучения, испущенного возбужденными атомами вследствие воздействия на их внутреннюю электронную оболочку первичного рентгеновского излучения (фотонов, электронов или ионов). В результате облучения атомов образца фотонами с высокой энергией с одной из внутренних электронных оболочек выбивается электрон и образуется вакансия.

Последняя заполняется электроном внешней оболочки с высвобождением энергии в виде испущенного характеристического рентгеновского кванта – вторичного фотона – это явление и называется "флуоресценция". Энергия вторичного фотона дает информацию для качественного анализа, а количество зарегистрированных частиц – количественного анализа [24].

Метод РФА традиционно применяется при анализе твердых образцов (порошков, стеклообразных и металлических проб) с большим разбросом концентраций, разнообразными и неоднородными матрицами и различными размерами зерен и хорошо себя зарекомендовал при анализе материалов в геологии [28].

РФА хоть и относится к неразрушающим методам анализа (при анализе монолитных металлических образцов), но для количественного определения основных и следовых элементов в почвах и геологических образцах исследователи все-таки прибегают к использованию различных процедур пробоподготовки для гомогенизации пробы. Так как гранулометрический и минеральный состав и эффект неоднородности пробы влияют на результаты анализа, то, предварительно анализируемый материал перемалывают, просеивают, прессуют или сплавляют. Подготовка проб методом сплавления с боратами натрия или лития позволяет устранить структурную неоднородность анализируемого материала, влияние минералогического и матричного эффектов на точность и воспроизводимость результатов.

Метод РФА характеризуется экспрессностью и широким диапазоном концентраций определяемых элементов от 0,01 масс. % до 100 масс. %, но для своего практического применения в количественном анализе требует наличия стандартных образцов, соответствующих анализируемой пробе по химическому и гранулометрическому составам. Существующим приемом коррекции матричных эффектов при количественном анализе является метод фундаментальных параметров, однако он уступает по точности анализа традиционному – методу абсолютной градуировки с применением стандартных образцов.

В работе [14] метод РФА использовали в качестве метода сравнения с МП-АЭС при определении массовых долей только некоторых определяемых элементов (Al, K, Ca, Mn, Fe) в пяти геологических образцах без подготовки проб. Результаты, полученные на портативном спектрометре, расходились со значениями, полученными с помощью МП-АЭС на 10-12% по содержанию марганца с диапазоном концентрацией 70-158 мг/кг, для остальных элементов также наблюдались расхождения от 4% до 10% во всех анализируемых пробах.

Так, в работе [17] РФА применяли только для сравнения в 8 образцах коматиита содержания основных элементов (Mg, Fe, Al, Ca). Подготовка образцов для анализа методом РФА представляла собой сплавление навески образца с тетраборатом лития для получения гомогенных стеклянных дисков. При сравнении массовых долей девяти основных элементов (Si, Fe, Al, Ca, Mg, Na, Ti, Mn, P) двух базальтовых стандартных образцов, полученных при анализе РФА, с сертифицированными значениями наблюдали завышение результатов на 30% по содержанию марганца ввиду его низкой концентрации (около 0,13-0,15 масс. %) в обоих образцах, что соответствует пределу обнаружения методом РФА с данным методом пробоподготовки (~0,1 масс. %).

В работе [29] использовали стандартную процедуру: анализируемый материал перемалывали, просеивали и прессовали в таблетку с добавлением связующего воскообразного вещества $C_{18}H_{36}O_2N_2$, масса которого составляла от 1% до 7% от массы образца. Для коррекции матричных эффектов использовали программное обеспечение, позволяющее учитывать способ пробоподготовки, толщину образца и комптоновское рассеяние. Для основных элементов (с концентрацией более 1%) неопределенность измерений составила 2-5%, для второстепенных элементов (с концентрацией 0,1%) – 10-15%, для элементов с концентрацией 0,01% – 10-20%, а для элементов с концентрацией 0,001% – около 50%.

В работе [30] для определения 10 элементов (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe) методом РФА стандартные образцы сплавливали с метаборатом лития. Образцы массой 110 мг, предварительно прокаленные в муфельной печи в течение 4 часов

при температуре 950⁰С, смешивали с 1,1 г метабората лития в платиновом тигле и плавил в автоматической печи при 1100⁰С в течение 19 минут. Плав выливали в платиновую изложницу для формирования стеклянных дисков диаметром 10-12 мм. Для коррекции матричных эффектов использовали метод фундаментальных параметров. Предел обнаружения оксидов элементов составил от 0,005 масс. % для MnO и Fe₂O₃ до 0,6 масс. % для SiO₂. Как отмечено авторами статьи, концентрации элементов менее 0,01 масс. % не поддаются количественному определению методом РФА.

Относительно простая процедура пробоподготовки, включающая в себя прессование порошковых проб с добавкой связующих веществ, приводит к разбавлению пробы и снижению интенсивности сигнала. Процедура сплавления также приводит к разбавлению пробы и ослаблению матричных эффектов для макрокомпонентов, увеличивая при этом нижние пределы определения микроэлементов, поэтому этот способ пробоподготовки широко применяют в силикатном анализе, когда необходимо с высокой точностью определить содержание основных породообразующих элементов: Mg, Al, Si, K, Ca. Фактически используя метод РФА удается определять не более 10 основных элементов (с концентрацией > 1%) с достаточной достоверностью, поэтому для получения полной информации о геологических образцах необходимо использование других методов.

1.2.2.2 Нейтронно-активационный анализ

Нейтронно–активационный анализ (НАА) относится к основным ядерно-физическим методам обнаружения элементов и определения их содержания в различных природных и техногенных материалах и объектах окружающей среды. Для осуществления НАА проба подвергается облучению потоком бомбардирующих частиц (нейтронами в ядерном реакторе по реакции (n, γ)), затем происходит регистрация индивидуального спектра гамма излучения возбужденных ядер или образовавшихся изотопов.

Гамма спектр в НАА существенно проще и меньше подвержен интерференциям, чем спектры в ИСП-АЭС или рентгеновские спектры. Измерения в НАА основаны на физических явлениях, происходящих в ядрах элементов, поэтому результаты не зависят от формы нахождения элемента в образце. Инструментальный и радиохимический нейтронно-активационный анализ получил широкое распространение в 70-е годы прошлого столетия для анализа проб геологического происхождения.

Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) является высокочувствительным методом, позволяющим определять содержания тяжелых металлов и редкоземельных элементов в природных образцах [31], хотя одновременно может быть определено только ограниченное количество РЗЭ (обычно от 5 до 10 элементов в базальтовых породах и аналогичных образцах) в связи с трудностью их разделения и определения особенно на следовых уровнях [21].

Авторами работы [32] было отобрано 20 образцов гранитных пород в Аравийской пустыни около Катара. Перед анализом образцы предварительно размалывали до размеров зерен (63-125) мкм. Для определения РЗЭ использовали различные циклы облучения пробы/охлаждения образца/измерения сигнала и в среднем цикл составлял 6 часов для Dy, Pr, Gd, Er; 2 дня для La, Ho, Tm, Yb, Lu, Tb и более 14 дней для Ce, Nd, Sm, Eu. ПО составил 0,01 ppm для Tb и Lu до 8 ppm для Gd и Er.

В работе [33] два стандартных образца (восточные табачные листья – СТА-OTL-1 и мелкая летучая зола – СТА-FFA-1) облучали тепловыми нейтронами в течение 10 минут. Для определения содержаний элементов La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb и Lu образцы анализировали через различные временные промежутки после охлаждения: 9-11, 33-35, 110-111 и 154-157 дней. Полученный результат для церия, имеющего всего один изотоп – ^{141}Ce (145 кэВ), согласовывался с аттестованным содержанием при измерении только на 157 день после охлаждения пробы. Причиной этому могли быть возможные интерференции с пиком ^{59}Fe (142 кэВ). Пределы обнаружения в ИНАА для этих лантаноидов больше чем на один порядок

превышают ПО в РНАА, поэтому определение многих элементов с низкими концентрациями с помощью ИНАА возможно только после их радиохимического разделения.

Радиохимический нейтронно-активационный анализ (РНАА) используют в качестве дополнительного метода к ИНАА для повышения чувствительности. Радиохимическое разделение применяют при определении концентраций элементов, находящихся на уровне пределов обнаружения в ИНАА, таких как: Sn, Rb, Sr, Nb и РЗЭ. Так как некоторые элементы не испускают гамма-лучи, такие как висмут и таллий, то для их определения используют подсчет бета-лучей. Таким образом, идентифицировать одиночный радионуклид в смешанной горной породе в которой содержится множество бета-излучателей не представляется возможным, поэтому необходимо использовать предварительное радиохимическое разделение: экстракцию растворителем, ионный обмен, экстракционную хроматографию, осаждение [21,31]. Разделение после облучения осуществить нелегко, если интересующий радионуклид имеет короткий период полураспада, например, ^{52}V с периодом полураспада 3,8 минуты.

В работе [21] отработывали методику радиохимического разделения РЗЭ с помощью экстракционной хроматографии на трех стандартных образцах. Методика состояла из нескольких стадий: образцы запаивали в кварцевые ампулы и облучали в течение 6 часов; после облучения образцы охлаждали, выдерживая 1 неделю; ампулы вскрывали и переносили в циркониевые тигли для сплавления со смесью NaOH (1 г) и Na₂O₂ (1-1,5 г) в течение 20 минут; плав растворяли в воде, нерастворенный осадок в виде гидроксидов РЗЭ центрифугировали и растворяли в хлороводородной кислоте; для перевода РЗЭ во фториды добавляли плавиковую кислоту; затем фториды растворяли в смеси HVO₃ и HNO₃ и РЗЭ повторно осаждали в виде гидроксидов, добавляя избыточное количество NaOH; осадок центрифугировали и растворяли в HCl для дальнейшей загрузки на анионообменную смолу; РЗЭ элюировали тремя объемами HCl. После разделения РЗЭ элементов измерение радионуклидов проводили через различные временные промежутки после охлаждения: через 1 неделю для ^{140}La и ^{153}Sm ; через 10 дней для

^{147}Nd , ^{175}Yb и ^{177}Lu и через 1 месяц для ^{141}Ce , ^{152}Eu , ^{160}Tb и ^{169}Yb . Изотопы Pr, Dy, Ho и Er не определяли, так как периоды полураспада захваченных нейтронами нуклидов этих четырех элементов слишком малы, чтобы их практически возможно было обнаружить. При облучении образцов горных пород нейтронами основной вклад в радиоактивность вносят изотопы: ^{51}Cr , ^{46}Sc , ^{59}Fe и ^{60}Co . ^{46}Sc с периодом полураспада 83 дня является наиболее мешающим нуклидом в РНАА силикатных образцов горных пород при определении следовых количеств РЗЭ, U и Th. Радионуклиды ^{51}Cr , ^{59}Fe и ^{60}Co отделяли от РЗЭ и разделяли между собой с помощью ионообменной смолы, в которой ^{46}Sc полностью удерживался [21]. Предел обнаружения находился на уровне ppb практически для всех определяемых элементов.

В работе [33] перед облучением двух стандартных образцов (восточные табачные листья – СТА-OTL-1 и мелкая летучая зола – СТА-FFA-1) иттрий и лантаноиды отделяли от других элементов многоступенчатым элюированием в ионообменной колонке из растворов, подготовленных с помощью микроволновой минерализации смесью кислот $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HCl}$. Полученный элюат, содержащий иттрий и лантаноиды, выпаривали досуха и облучали. После облучения использовали анионообменную хроматографию для разделения РЗЭ между собой на две группы, при этом сухой остаток растворяли в этилендиаминтетрауксусной кислоте. Измерения проводили трижды: через 3-5 часов, 2-7 суток и 4 недели после охлаждения, корректируя соответствующим образом время подсчета. Дополнительная стадия выделения РЗЭ позволила снизить ПО в несколько раз относительно классического ИНАА.

В НАА существуют различные ядерные реакции, мешающие определению РЗЭ, такие как: нуклиды, образующиеся в результате реакций (n,p) и (n, α) более тяжелых элементов, часто совпадают с нуклидом, образующимся в реакции (n, γ); продукты деления урана также являются радионуклидами для определения некоторых РЗЭ, циркония, рутения и молибдена; дочерние нуклиды, которые образуются в результате реакции (n, γ), могут являться мешающими радионуклидами для определяемых элементов. Для учета этих влияний используют

поправочные коэффициенты, определенные экспериментально по анализу стандартных образцов природного урана в аналогичных условиях анализа [21]. Повторное облучение стандартных образцов в ближайшее время не представляется возможным из-за наведенной активности долгоживущих радионуклидов, образующихся из элементов, которые входят в состав ГСО, например, ^{56}Mn , ^{24}Na , ^{76}As . После облучения пробы становятся радиационно-безопасными в среднем через два месяца. Точность и предел обнаружения РЗЭ сильно зависит от типа анализируемого материала, содержания мешающих элементов, обеспечивающих высокий фон и общую активность, интенсивности облучения и времени охлаждения образцов [32,33].

Пределы обнаружения для многих элементов в породах, полученные с помощью НАА находятся на уровне ppm, но при использовании радиохимического разделения возможно достичь уровней ppb, однако используемые процедуры разделения весьма сложны, времязатратны и требуют наличия дополнительного оборудования. В настоящее время имеются более доступные и более радиационно-безопасные источники излучения, чем ядерные реакторы, позволяющие существенно сократить время одного анализа.

1.2.2.3 Масс-спектрометрия с лазерной абляцией

Лазерная абляция – процесс удаления вещества под воздействием лазерного излучения: фокусировка лазерного излучения высокой мощности на поверхности твердой мишени приводит к быстрому поглощению веществом энергии излучения, нагреву и взрывообразному испарению вещества с поверхности мишени. Материал аблированного образца транспортируется потоком газа (аргона или гелия) в ИСП, где происходит его ионизация. Образовавшиеся ионы детектируются с помощью масс-спектрометрии. Использование специальной лазерной установки для лазерной абляции в сочетании с ИСП масс-спектрометром (ЛА-ИСП-МС) позволяет выполнять прямой анализ твердых образцов с локальностью определения до 10-20 мкм, поэтому обычно ЛА-ИСП-МС используют для

локального анализа (картирования) мономинеральных фракций, однако воспроизводимость этого метода невысока [26].

На воспроизводимость сигнала может влиять большое число факторов (температура плазмы, параметры лазерного луча, энергия лазера, неоднородность и материал пробы), поэтому для улучшения воспроизводимости и правильности варьируют характеристики лазерного излучения (длину волны, длительность лазерного импульса и энергию). Так в последнее время усовершенствование метода происходит за счет использования вместо инфракрасных лазеров коротковолновых УФ-лазеров (266, 213 и 193 нм), а также при переходе с наносекундных лазеров к более дорогим фемтосекундным лазерам, позволяющим получать при распылении частицы меньшего размера, снизить фракционирование различных элементов в процессе абляции и повысить правильность анализа [34].

Кроме того, для улучшения воспроизводимости результатов анализа используют процедуры предварительной пробоподготовки образцов, например, проба может быть переведена в подходящую форму – боратного стекла, приготовленного для рентгено-флуоресцентного анализа путем сплавления [20,35] или гранулирования [36].

В работе [20] использовали лазер Nd:YAG (длина волны 266 нм, частота импульсов 20 Гц) для анализа боратных стекол, приготовленных путем сплавления стандартных образцов сланцев и базальтов с флюсом (75% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ /25% LiBO_2) при пониженной температуре, что позволило снизить потери легколетучих элементов. Раствор индия добавляли перед процедурой сплавления в качестве внутреннего стандарта. Для построения градуировочной зависимости использовали внешнюю градуировку по стандартным образцам, подготовленным по аналогичной процедуре. Для выбора оптимальных условий анализа сравнивали интенсивности 23 элементов (Cr, Mn, Co, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, In, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Lu, Ta, Th, U), используя различные разрядные газы (чистый аргон, чистый гелий, смесь аргон/азот). Использование в качестве разрядного газа чистого гелия вызвало увеличение интенсивностей всех 23 элементов в 2,4 раза по сравнению с чистым аргоном, что объясняется улучшением транспортных свойств

(уменьшением размеров частиц) образующегося аэрозоля. Предел количественного определения составил от 0,28% для Si до 0,02 ppm для PЗЭ, Th и U.

Авторы работы [35] методом ЛА-ИСП-МС анализировали поверхность боратных стекол семи стандартных образцов, подготовленных путем сплавления пробы с флюсом (66,67% тетрабората лития; 32,83% метабората лития; 0,5% лития бромистого) в соотношении 1:9. В установке для ЛА использовали ультрафиолетовый лазер Nd:YAG (длина волны 213 нм, длительность импульса 5 нс, частота импульсов 20 Гц, диаметр пучка 80 мкм, плотность мощности лазерного излучения $2 \cdot 10^8$ Вт/см²) и разрядный газ смесь гелий:аргон в соотношении 1:4. Определение вели по 2-3 изотопам для учета возможных наложений, которые состоят в основном из макрокомпонентов плазмы – аргона, кислорода, водорода, азота и основных компонентов пробы, а также в различных разрешениях: низкое, среднее, высокое. При расчете концентраций использовали усредненные значения, полученные по разным изотопам и при разном разрешении. Градуировочную зависимость строили по стандартному образцу BHVO-2 с аттестованным значением концентрации железа в качестве внутреннего стандарта. ПО при этом составил от 0,01 ppm до 1 ppm для тяжелых элементов и увеличивается из-за «эффекта памяти» для элементов, концентрации которых в геологических образцах велики (Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe). Однако относительное стандартное отклонение результатов составляет в среднем для всех элементов около 20%. Отклонение особенно велико для элементов, содержание которых близко к пределам обнаружения, например, Cs, Mg, V, Ni, Ba, P, Cu, что ограничивает применение ЛА-ИСП-МС для определения этих элементов.

В работе [36] для гранулирования и прессования порошкообразных стандартных образцов использовали тетраборат натрия как связующее вещество, кофейную кислоту в качестве оптического поглотителя и оксид серебра в качестве внутреннего стандарта. Для наносекундной лазерной абляции использовали лазер Nd:YAG (длина волны 213 нм, частота импульсов 10 Гц, диаметр пучка варьировали от 100 мкм до 200 мкм). Относительное стандартное отклонение

составляло ~10% для основных элементов и ~20% для элементов с низкими концентрациями. Использование оксида серебра позволило сократить ошибку анализа до ~8%. Использование кофейной кислоты для улучшения стабильности сигнала не привело к значительному улучшению результатов анализа: различия между сертифицированным и измеренным содержанием оставались в пределах от 39% до 177% для трех стандартных образцов, а для одного стандартного образца достигало 267%. Полученные расхождения объясняли спектральными помехами, хорошо известными из ИСП-МС анализа растворов: неразделение полиатомных ионов (полученных взаимодействием плазмообразующего газа с тетраборатом натрия и оксидом серебра) со значениями m/z целевых аналитов. Для устранения подобных интерференций использовали комбинированный подход: использование столкновительной ячейки с газовой смесью (гелий/водород) с одновременным применением подхода дискриминации кинетической энергии. ПО составил 1,7 ppb для Ni, 9,5 ppb для Cu, 9,8 ppb для Zn, 0,3 ppb для Cd.

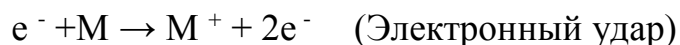
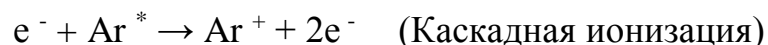
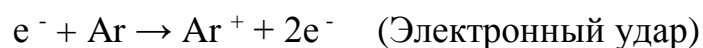
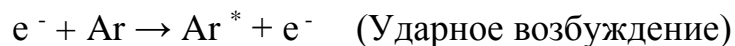
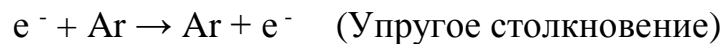
Состав матрицы сильно влияет на взаимодействие между лазерным излучением и пробой, на количество/размер генерируемых частиц/аэрозоля и различий в их эффективности переноса (осаждения и/или рекомбинации). Для нивелирования эффекта фракционирования элементов, возникающего при генерации аэрозоля, его атомизации и ионизации в плазме, кроме использования фемтосекундных лазеров, необходимо использовать градуировочные стандарты с идентичной матрицей и внутренний стандарт – элемент, входящий в состав анализируемого образца, а также процедур пробоподготовки, позволяющих достичь вскрытия труднорастворимых минералов и гомогенизировать образец. Все это существенно влияет на продолжительность, сложность и стоимость анализа. Также остро стоит проблема подбора стандартных образцов с различным матричным и микроэлементным составом, близким к природным геологическим объектам. Пределы обнаружения этого метода находятся на уровне десятков ppb для тяжелых и нескольких ppm для легких элементов.

1.2.2.4 Масс-спектрометрия с тлеющим разрядом

Масс-спектрометрия с тлеющим разрядом (Glow Discharge Mass Spectrometry – GD-MS) имеет достаточно большое количество модификаций и хорошо себя зарекомендовала для анализа проводящих проб. В последнее время этот метод все чаще применяется для анализа полупроводниковых и диэлектрических образцов.

Тлеющим называют электрический разряд между двумя электродами в ячейке, заполненной инертным газом (например, аргоном) в качестве плазмообразующего, при пониженном (10-1500 Па) давлении. Одним из электродов (катодом) является сама анализируемая проба. Напряжение (от 100 В до нескольких кВ) на электродах вызывает пробой газа и формирование плазмы тлеющего разряда.

В тлеющем разряде протекает множество процессов и их исследованию посвящено множество работ [37-41]. Было установлено, что тлеющий разряд поддерживается сочетанием ион-электронной эмиссии с поверхности катода и ионизации в плазме. Эмитированные и ускоренные в электрическом поле разряда электроны вызывают упругие и неупругие столкновения с атомами рабочего газа – аргона, а также ионизацию пробы электронным ударом:

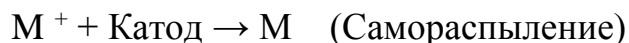


Положительно заряженные ионы аргона, под действием разности потенциалов вновь ускоряются к катоду и бомбардируют его, вызывая не только ионно-электронную эмиссию, но и выбивают атомы материала катода – М; происходит катодное распыление и атомизация пробы:

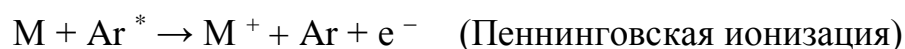


В работах [37-39] было установлено, что распыление пробы вызывается не только бомбардировкой быстрыми атомами аргона – Ar_f , созданными упругими

столкновениями (процессом симметричной передачи заряда положительных ионов и атомов газа), но и быстрыми ионами материала катода (процессом самораспыления):



Кроме того, в работах [38,40] было выявлено, что основными процессами ионизации атомов пробы является Пеннинговская ионизация (процесс соударения с метастабильными атомами аргона) и процесс асимметричного переноса заряда при столкновении между атомом пробы и ионом аргона:



Ассиметричный перенос заряда происходит если разность в энергиях между основным состоянием иона аргона или метастабильным уровнем и энергетическими уровнями образующегося иона достаточно малы. Вероятность этого процесса значительно уменьшается, при увеличении разности в энергиях [40]. Таким образом, асимметричный перенос заряда является достаточно селективным процессом.

Пеннинговская ионизация в свою очередь является неселективным процессом, так как аргон имеет метастабильные состояния с энергией 11,55 и 11,72 эВ, что находится между первым и вторым потенциалами ионизации почти всех элементов. Считается, что ионизация Пеннинга является преобладающим процессом в тлеющем разряде (относительный вклад которой в случае непрерывных разрядов согласно расчетам [40] и экспериментальным данным [41] составляет ~ 40 – 85%, а в послесвечении импульсного разряда относительный вклад Пеннинговской ионизации достигает фактически 100% [38,40]), в результате чего масс-спектры состоят, в основном, из однозарядных атомных ионов [43].

Таким образом, тлеющий разряд используют в качестве ионного источника в масс-спектрометрии для анализа твердых проб благодаря его относительной простоте и эффективной атомизации, получению довольно высокой стабильности ионных пучков, высокой чувствительности и низких пределов обнаружения – ppb

[26]. В тоже время GD-MS является одним из самых эффективных и высокочувствительных методов прямого определения элементов в различных твердотельных пробах (металлах и полупроводниках) без необходимости растворения и разбавления пробы, что позволяет избежать возможного загрязнения в процессе пробоподготовки [42].

В большинстве систем GD-MS используется 4 варианта питания разряда: тлеющий разряд постоянного тока, радиочастотный тлеющий разряд, импульсный разряд с током смещения и импульсный радиочастотный разряд [34,44]. В отличие от источников постоянного тока, радиочастотные и импульсные радиочастотные источники имеют более широкий диапазон применений и могут использоваться как для анализа металлов, так и для неэлектропроводных и смешанных образцов [34,44].

Наиболее распространенным вариантом разрядной ячейки является ячейка Гримма с плоской пробой, прижатой к герметизирующему кольцевому уплотнению, в центре которого на небольшом расстоянии от пробы находится полый анод. В таком случае к поверхности пробы предъявляются существенные требования – она должна обеспечивать вакуумную плотность и быть гладкой. В ячейке Гримма без дополнительных приемов невозможно организовать разряд постоянного тока для диэлектрических материалов, поэтому для анализа непроводящих твердотельных проб (стекла и керамики) используют ячейку со вторичным катодом, а при анализе порошков – различные способы пробоподготовки: смешивание образца с металлическим порошком высокой степени чистоты, нанесение на поверхность пробы проводящего покрытия, а также прессование порошковой пробы на поверхность чистой электропроводящей основы (индия или галлия) [45,46,47]. При использовании вторичного катода атомы металла, распыляемые с поверхности вторичного катода, повторно осаждаются на поверхности непроводящего образца, образуя электрически проводящую тонкую пленку, позволяя анализировать диэлектрические материалы, однако ввиду недостаточной чистоты материала вторичного катода возможно загрязнение пробы. При смешивании и прессовании пробы с чистым токопроводящим

материалом возможно чрезмерное поглощение воды и воздуха, что приводит к разрушению образца во время анализа, а также увеличению пределов обнаружения из-за наличия примесей в связующем порошке. Использование индия в качестве электропроводящей основы приводит к появлению кластерных ионов между матричными элементами анализируемых проб и индием (например, $^{115}\text{In}^{24}\text{Mg}$ и ^{139}La , $^{115}\text{In}^{25}\text{Mg}$ и ^{140}Ce), что не позволяет определять концентрации большинства редкоземельных элементов [44,46,47].

Использование ячейки с комбинированным полым катодом (КПК) позволяет анализировать пробы с невысоким качеством поверхности и пробы, не обладающие вакуумной плотностью. Ячейка с КПК состоит из плоской пробы, которая прижимается к вспомогательному полному катоду из высокочистого моноизотопного металла (алюминия или ниобия), а разряд в ячейке с КПК существует независимо от типа самой пробы [34,47].

Количественная оценка результатов в GD-MS оказывается трудна при отсутствии подходящих стандартных материалов для построения градуировочных зависимостей, поэтому для расчета концентраций определяемых элементов применяют метод относительных чувствительностей (Relative Sensitivity Factor – RSF) [45,48]. Коэффициенты RSF, полученные на разных масс-спектрометрах с постоянно-токовым и радиочастотным тлеющими разрядами в достаточной мере соответствуют друг другу, когда в импульсном тлеющем разряде средний разброс значений RSF оказался в два раза меньше, что делает этот вид разряда более удобным в отношении градуировки [49]. Возможно использование RSF, определенные для одной матрицы, для анализа другой, а также усреднение значений коэффициентов RSF по нескольким матрицам. Обработка результатов анализа и расчет содержания анализируемых элементов с помощью коэффициентов RSF – достаточно широко применяемая процедура [34,45].

В работе [46] анализировали восемь синтетических кристаллов, предоставленных Шанхайским институтом керамики Китайской академии наук, на возможность определения легирующих примесей РЗЭ. Исследования проводились на масс-спектрометре с тлеющим разрядом постоянного тока и разрядной

игольчатой ячейкой, предназначенной для стержневых образцов. Используя вторичный катод при анализе кристаллов, не удалось получить стабильных сигналов, поэтому для получения стабильного разряда сравнивали метод покрытия поверхности пробы расплавом металлического индия и метод с танталовым катодом в качестве держателя пробы. При использовании аргона в качестве разрядного газа и покрытия пробы индием возможно возникновение кластерных ионов, которые оказывают мешающее влияние при определении некоторых РЗЭ, таких как $^{115}\text{In}^{36}\text{Ar}$ на ^{151}Eu , $^{115}\text{In}^{40}\text{Ar}$ на ^{155}Gd , $^{115}\text{In}^{27}\text{Al}$ на ^{142}Nd , когда в случае использования танталового катода изотопы ^{180}Ta и ^{181}Ta не создают помехи для определения большинства РЗЭ. Для некоторых кристаллов стабильный разряд можно было наблюдать после непрерывного распыления в течение 40 минут, тогда как для труднораспыляемых – только через 1,5 часа. Относительные концентрации элементов определяли по коэффициентам относительной чувствительности (Relative Sensitivity Factor – RSF), рассчитанным по двум кристаллам YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Однако о достигнутых пределах обнаружения не было сообщено. Метод GD-MS постоянного тока с использованием тантала в качестве держателя пробы показал более стабильное распыление пробы даже для труднораспыляемых кристаллов, чем метод покрытия пробы металлическим индием, однако уступает по эффективности масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом.

Масс-спектрометр с импульсным тлеющим разрядом с комбинированным полым катодом использовали в работе [50] для определения изотопных отношений урана и тория в различных природных минералах. Образцы минералов перемалывали в порошок и запрессовывали на таблетку порошкового никеля. В качестве вспомогательного катода использовали алюминий высокой чистоты. Для расчета коэффициентов относительной чувствительности использовали модельный образец: оксид циркония с различными соотношениями добавок урана, тория, гадолиния и свинца. Рассчитанные относительные чувствительности гадолиния и свинца позволили использовать их в качестве внутреннего стандарта, поэтому растворы этих элементов добавляли к порошкообразным образцам перед анализом для определения концентраций урана и тория. Кроме того, полученные

спектры минерала ловчоррита показали возможность детектирования некоторых редкоземельных элементов: La, Ce, Nd, Sm. Предел обнаружения составил 0,3 ppm для урана и 0,5 ppm для тория.

Подводя итог, можно сделать вывод, что при решении геологических задач горные породы являются наиболее часто анализируемыми и в то же время наиболее сложными для анализа пробами, даже методы с минимальной пробоподготовкой – для достижения требуемой точности анализа требуется предварительное разделение элементов или гомогенизация образца. Методы анализа с минимальной пробоподготовкой представлены в Таблице 2 Приложения.

Необходимо отметить, что новый и относительно компактный вариант GD-MS – времяпролетная масс-спектрометрия с импульсным тлеющим разрядом [47] – может быть эффективно использован для решения рассматриваемой задачи и позволяет избежать проблем растворения, разбавления и загрязнения, которые могут возникнуть для методов, требующих переведения образцов в раствор. Однако методические подходы для быстрого определения редкоземельных элементов в горных породах с помощью GD-MS до сих пор не были реализованы.

1.3 Уран в природных средах

Горные породы содержат множество элементов в своем составе, в том числе уран и трансураниевые элементы, которые оказывают наиболее токсичное влияние на организм человека и окружающую среду. Уран содержится в различных горных породах и природных средах. В результате выветривания и выщелачивания подвижных форм урана из горных пород в течение продолжительного промежутка времени поверхностными и грунтовыми водами, распада ураниловых комплексов, изменения окислительно-восстановительного потенциала рудообразующих систем, уран может переноситься с водой на значительное расстояние от области его источника до повторного осаждения в новой местности [51-53]. Концентрация урана в различных природных средах представлена в Таблице 2.

Таблица 2. Концентрация урана в различных природных средах

Природные среды	Концентрация, ppm	Литература
Богатые руды (Канада)	200000	[54]
Средние руды	20000	[54]
Бедные руды	1000	[54]
Морские отложения фосфоритов	10-700	[55]
Морские черные сланцы (юг Швеции)	200	[55]
Очень бедные руды (Намибия)	100	[54]
Морские черные сланцы	10-80	[55]
Гранитоиды	0,1-30	[54]
Граниты (рапакиви)	4-5	[54]
Континентальные разломы	2,8	[54]
Скальные породы	2	[54]
Среднее количество в земной коре	1,4	[54]
Воды Южной Финляндии	7,8	[54]
Грунтовые воды	0,1-500 ppb	[56]
Поверхностные воды	0,01-5 ppb	[56]
ПДК ВОЗ (Питьевая вода)	0,003	[57]

Кроме естественного происхождения уран также попадает в окружающую среду в результате деятельности предприятий ядерно-топливного цикла; с выбросами промышленных предприятий по производству фосфорных удобрений; предприятий по производству или испытанию ядерного оружия, электростанций или теплоцентралей на каменном угле. Все это приводит к локальным техногенным преобразованиям территорий, к накоплению урана в промышленных стоках этих предприятий и увеличению концентрации урана в близлежащих водных поверхностях [58-60], что оказывает значительный ущерб здоровью человека [61,62]. Все это диктует необходимость снижения концентрации урана в природных водах до допустимых пределов для стабильности экосистем и здоровья населения.

Уровень поступления урана в организм человека, как правило, чрезвычайно низок, однако в случае, если уран присутствует в питьевой воде, она может стать основным источником его поступления. При попадании в организм он воздействует на все органы и ткани, являясь обще клеточным ядом, вызывает проблемы со здоровьем, такие как поражение почек и желудочно-кишечного тракта, а также онкологические заболевания. Вошедший в кровоток уран

биоаккумулируется и много лет остаётся в костях (из-за склонности образовывать фосфаты), селезенке, печени, мозге и волосах, а также оказывает генотоксичные, мутагенные и канцерогенные эффекты [63,64].

Из-за сильной токсичности и радиоактивности урана в воде Всемирная Организация Здравоохранения в 2011 году установила допустимое ограничение его концентрации в питьевой воде – 30 мкг/л [57]. Как правило, урана в воде гораздо меньше: в США в среднем 6,7 мкг/л, в Китае и Франции – 2,2 мкг/л. Но бывают и сильные отклонения, так в отдельных районах Калифорнии его в сто раз больше, чем по нормативу, – 2,5 мг/л, а в Южной Финляндии доходит до 7,8 мг/л, поэтому постоянный контроль за содержанием урана и очистка водных растворов являются важной задачей для экологической безопасности и здоровья населения.

1.3.1 Определение урана в водных растворах

Хотя уран в природных водах находится в довольно высоких содержаниях, достаточных для того, чтобы оказывать токсичное влияние на организм человека и окружающую среду, как правило, эти концентрации ниже пределов обнаружения большинства инструментальных методов анализа, поэтому такие содержания можно количественно определить только после процедур предварительного концентрирования.

1.3.1.1 Предварительное концентрирование урана

В качестве экономичного и эффективного метода для концентрирования урана из водных растворов широко применяется сорбция, позволяющая решить проблемы консервации, транспортировки и хранения. Для его извлечения из водных растворов исследователи используют различные сорбенты минерального, органического или биологического происхождения: глинозем [65,66], аморфный кремнезем [66], аттапульгит [67], цеолит [68], монтмориллонит [66], гётит [69], перовскит [70], шунгит [71] и кальцит [72]. Однако такие природные сорбенты часто проявляют либо низкую сорбционную емкость, либо слабое сродство к сорбату в условиях окружающей среды, поэтому исследователи прилагают

большие усилия для исследования новых сорбентов с высокой адсорбционной способностью и эффективностью. Одним из наиболее востребованных адсорбентов, позволяющим сорбировать многие тяжелые элементы, такие как кадмий [73], цинк [74], никель [75], хром [76] из водных растворов являются разнообразные углеродные материалы [77], а именно - набирающие все большую популярность в последнее время углеродные нанотрубки, впервые описанные Ииджимой в 1991 году [78].

1.3.1.2 Концентрирование урана на углеродных нанотрубках

Углеродные нанотрубки (УНТ) – это длинные цилиндрические углеродные структуры, состоящие из графеновых плоскостей, свернутых в длинные трубки и заканчивающиеся обычно полусферой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена, диаметром от 1 до нескольких десятков нанометров и длиной до сотни микрометров. Первые открытые трубки были многослойными (МСУНТ), т.е. представляли собой концентрические цилиндры сходной графитовой структуры, которые удерживаются вместе слабыми межмолекулярными силами. В 1993 году независимо друг от друга были открыты Ииджимой и исследователями из корпорации IBM однослойные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) с диаметром около 1 нм [79,80]. В 2014 году российскими учеными в компании OCSiAl (Новосибирск, Россия) была разработана оригинальная промышленная технология производства графеновых (однослойных) нанотрубок «TUBALL» с возможностью масштабирования синтеза до 4 тонн в год по сниженной цене за синтезируемый материал, что позволяет использовать эти однослойные углеродные нанотрубки в качестве прекрасного импортозамещающего материала [81]. Вид однослойных и многослойных углеродных нанотрубок представлен на Рисунке 1. Удельная поверхность УНТ может варьироваться от 150 до 1500 м²/г.

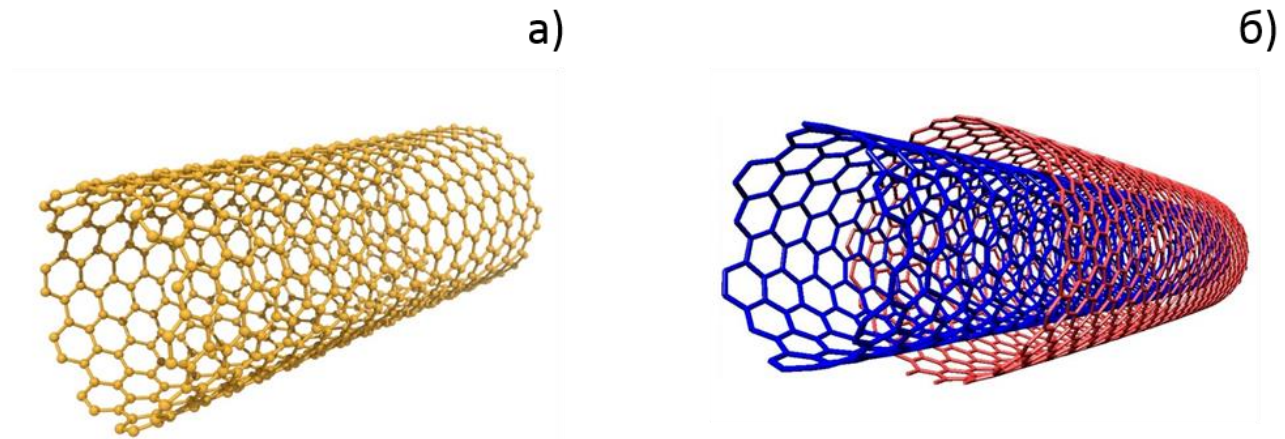


Рисунок 1. Углеродные нанотрубки: а) однослойные; б) многослойные

Задачей большинства исследований при использовании УНТ в качестве сорбента металлов из водных растворов является увеличение сорбционной емкости и степени извлечения аналита. Для определения этих параметров используют достаточно концентрированные растворы урана – десятки, а порой и сотни мг/л. После сорбции уран элюируют с сорбентов разбавленными растворами азотной/хлороводородной кислоты с дальнейшим его детектированием различными инструментальными методами [82,83].

Однако одним из наиболее удобных способов определения содержания урана в водных растворах является прямой анализ сорбента после сорбции на нем урана. Такой подход позволяет произвести концентрирование пробы и не требует в дальнейшем переводение сорбированного урана в раствор.

Для реализации подобного подхода сорбент должен удовлетворять ряду важных требований, а именно: иметь высокую эффективность, быть электропроводным, стабильным. Углеродные нанотрубки полностью удовлетворяют этим требованиям. Но в то же время, гидрофобная и химически инертная природа УНТ затрудняет их применение. Решением проблемы является химическое окисление поверхности УНТ, способствующее диспергированию и активации их поверхности [84-87]. Сильное взаимодействие между молекулами кислоты и поверхностью углеродных нанотрубок во время обработки приводит к созданию дефектных участков в графитовой сети. Генерация этих окислительных

дефектов включает замену одного атома углерода из решетки УНТ одним или несколькими атомами кислорода с образованием функциональных групп на поверхности УНТ, таких как: карбоксильные (-COOH), карбонильные (-C=O) и гидроксильные (-OH) группы, соотношение которых близко к 4:2:1 [88,89]. Эти функциональные группы способствуют химической активности УНТ, что в свою очередь, повышает диспергируемость УНТ в водных растворах, органических растворителях. А наличие активных центров предполагает их использование в качестве хороших адсорбентов ионов металлов, так как сильное поверхностное комплексообразование между ионами металлов и функциональными группами считается основным механизмом адсорбции на углеродных нанотрубках. Таким образом, потенциально большая сорбционная емкость углеродных нанотрубок обусловлена структурой их пор, площадью поверхности и наличием широкого спектра поверхностных функциональных групп, что позволяет рассматривать УНТ в качестве перспективного сорбента металлов, в том числе урана из водных растворов.

1.3.2 Способы функционализации поверхности углеродных нанотрубок

Для модификации поверхности УНТ используют различные кислородсодержащие кислоты и смеси на их основе: HCl [90,92], H₂SO₄ + H₂O₂ [93,94], HNO₃/H₂SO₄ (3:1) [93-97], HNO₃ [93,94,97-101]. Эти же окислительные обработки также используют для удаления аморфного углерода и металлических примесей из УНТ [102-104].

Однако не существует единственного подхода к модификации УНТ, так как для разных задач необходимы различные функциональные группы на поверхности УНТ и, соответственно, требуется прибегать к различным условиям их окисления. Температура, время и параметры перемешивания могут варьироваться, что существенно влияет на концентрацию атомов кислорода и на распределение кислородсодержащих функциональных центров, а также свойства полученных УНТ. Мягкие условия могут не вносить достаточную функциональность в поверхность УНТ даже после длительных периодов обработки, в то время как УНТ

может перенести серьезную структурную деградацию на самых ранних стадиях агрессивной кислотной обработки. Оптимальный метод обработки должен обеспечивать максимальную функциональность поверхности УНТ с незначительной структурной деградацией и потерей веса [87]. Кроме того, процесс не должен быть трудоемким, энергоемким и дорогостоящим.

Анализ литературы показывает, что HNO_3 и смесь $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ широко используются для окисления УНТ. Однако использование агрессивной смеси $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ часто приводит к потере целостности структуры УНТ и их возможному полному разложению [85]. Таким образом, использование HNO_3 в качестве мягкого окислителя является оптимальным способом для придания УНТ гидрофильных свойств.

Тем не менее, самым простым и надежным способом, позволяющим влиять на степень окисления МСУНТ, является варьирование концентрации кислоты. Концентрация атомарного кислорода и количество функциональных групп COOH линейно возрастают с увеличением концентрации HNO_3 , но группы C-OH и C=O остаются относительно малочисленными и постоянными [105]. Однако в работе [106] указывалось на то, что при окислении ОСУНТ концентрации всех трех функциональных групп увеличивались равномерно пропорционально увеличению концентрации кислоты.

Независимые исследования [107,108] обнаружили, что обработка однослойных УНТ горячей азотной кислотой приводит к более эффективному удалению металлических примесей и аморфных углеродных включений по сравнению с использованием холодной HNO_3 . В работах [93,97] также сравнивались различные способы химического окисления УНТ, было доказано, что обработка горячим раствором азотной кислоты приводит к образованию большего числа кислородных центров и дополнительных дефектов на поверхности УНТ для привития функциональных групп.

Время воздействия кислоты также влияет на степень окисления УНТ. В работах [97,101] исследовалась продолжительность кислотной обработки. При довольно долгой обработке (от 24 до 48 часов) происходит разложение УНТ и

потеря в весе вплоть до 90%. Однако минимальная обработка (~1 час) может не давать никаких результатов.

Таким образом, исходя из литературных данных, обработка горячей концентрированной (65%) азотной кислотой в течение 6 часов является подходящим мягким способом окисления углеродных нанотрубок для увеличения их площади поверхности, привития на поверхности кислородсодержащих функциональных групп с сохранением начальной структуры и дальнейшего использования УНТ в качестве превосходного сорбента для сорбции урана из водных растворов.

Помимо индивидуальных углеродных нанотрубок, большой интерес представляют нанотрубки с модифицированной поверхностью и композиты на основе нанотрубок, твердого носителя или модификатора [109]. При их формировании в качестве модификатора могут использоваться многие вещества, например, оксиды металлов и материалы, в том числе кремнеземы.

Кремнезем – диоксид кремния, существующий в кристаллической, аморфной или гидратированной формах – также является природным сорбентом. Сорбенты на основе аморфных кремнезёмов превосходят другие сорбенты на основе оксидов благодаря своим превосходным сорбционным свойствам, доступности и относительной дешевизне. Частный вид аморфного кремнезёма – аэросил или пирогенный кремнезем – обладает высокой химической активностью. Аэросил, реагируя с водой, образует гидрогель, который при прокаливании может образовывать механически прочный каркас из кремнеземных глобул. УНТ, модифицированные кремнеземом, могут быть запрессованы в наиболее подходящую форму для сорбции элементов из водных растворов, например, таблетку.

Все исследователи для расчета эффективности сорбента основываются на разнице исходной и равновесной концентраций. Это хорошо для теоретических выкладок. Однако для практического применения сорбентов – определения низких концентраций урана в водных растворах, осуществление такого подхода может

сопровождаться некими трудностями, а именно недостаточно низким ПО для определения равновесной концентрации.

Наиболее удобным и быстрым способом определения содержания урана в водных растворах является прямой анализ сорбента. Вариант GD-MS – времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом позволяет реализовать прямой анализ сорбента для определения концентрации урана в водных растворах с низкими концентрациями. Стоит отметить, что такой подход – прямое распыление сорбента с сорбированным на нем ураном – используется впервые.

Выводы из литературного обзора

Горные породы являются сложным объектом анализа и для определения широкого круга элементов требуется проведение значительного комплекса анализов, включающих в себя дополнительные процедуры пробоподготовки, такие как, гранулирование, сплавление или растворение смесью кислот, что существенно усложняет анализ, увеличивает время и погрешность определения элементов. Необходимо отметить, что один из рассмотренных выше методов – времяпролетная масс-спектрометрия с импульсным тлеющим разрядом – может быть эффективно использована для решения рассматриваемой задачи и позволяет избежать проблем, возникающих при растворении, разбавлении и загрязнении. Однако методические подходы для быстрого определения редкоземельных элементов в горных породах с помощью GD-MS до сих пор не были реализованы.

Так как горные породы содержат множество элементов в своем составе, в том числе уран, содержание которого увеличивается в близлежащих водных поверхностях как в результате различных природных процессов, так и в результате антропогенных факторов, что приводит к токсическому воздействию на организм человека и окружающую среду, то это диктует необходимость определения концентрации урана в водах для контроля стабильности экосистем и здоровья населения. Времяпролетная масс-спектрометрия с импульсным тлеющим разрядом, позволяющая анализировать различные виды материалов, может быть

рассмотрена в качестве подходящего метода для разработки методического подхода для определения содержания урана в водных растворах, предварительно сорбированного на сорбенте, распыляя непосредственно сам сорбент.

Таким образом, разработка экспрессного методического подхода, позволяющего одновременно и с минимальной пробоподготовкой определять широкий круг элементов в природных образцах, включая породы, руды, почвы, а также – уран в водных растворах с его минимальным содержанием является актуальной задачей.

Глава 2. Разработка прямого подхода для определения редкоземельных элементов в геологических пробах с помощью времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом

2.1 Экспериментальная часть

Масс-спектрометрия с импульсным тлеющим разрядом позволяет проводить прямой анализ различных твердотельных проб, включая горные породы. В этом методе или отсутствуют, или минимизированы сложные и часто отнимающие много времени процедуры пробоподготовки, а также связанные с ними проблемы, такие как потери анализируемого вещества или загрязнения образца во время предварительной обработки пробы.

Времяпролетный масс-спектрометр «Люмас-30» с импульсным тлеющим разрядом позволяет использовать токопроводящую основу в качестве подложки для анализа геологических проб: для этого пробу запрессовывают на подложку и помещают в разрядную ячейку масс-спектрометра в качестве катода. Последовательность действий продемонстрирована на рисунке 2.

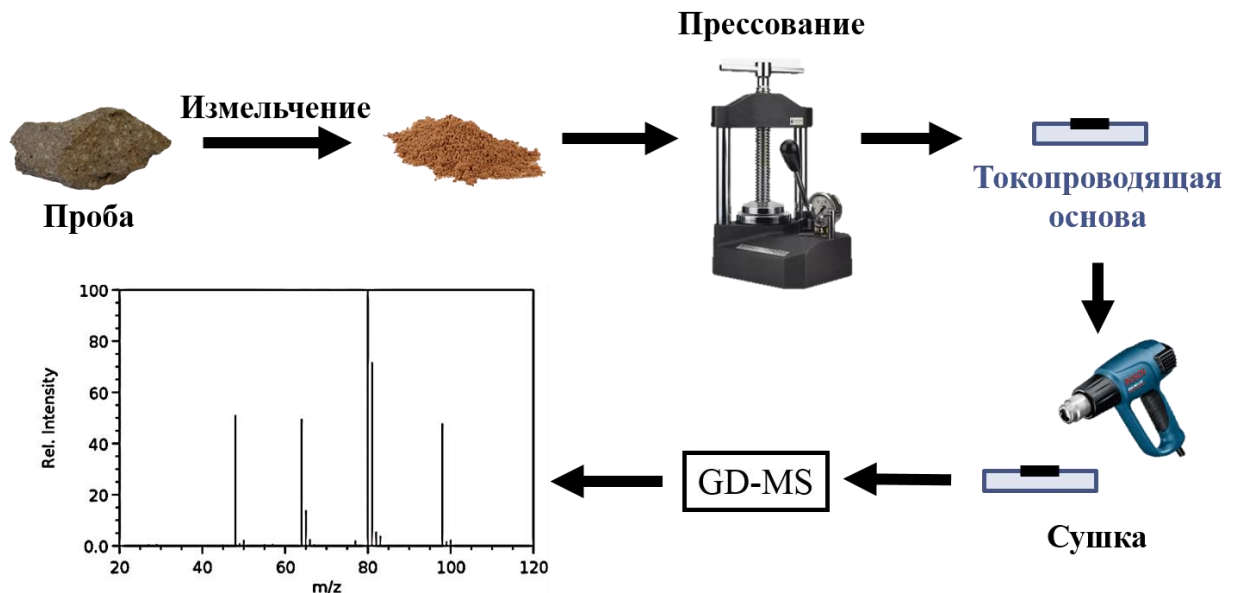


Рисунок 2. Схема анализа при использовании времяпролетного масс-спектрометра с импульсным тлеющим разрядом «Люмасс-30»

2.1.1 Конструкция времяпролетного масс-спектрометра с импульсным тлеющим разрядом «Люмас-30»

Масс-спектрометр состоит из разрядной ячейки для ионизации твердотельных проб в импульсном тлеющем разряде (PGD), времяпролетного масс-анализатора с ортогональной геометрией с масс-рефлектором и микроканального детектора [37,110,111]. Общая схема времяпролетного масс-спектрометра с импульсным тлеющим разрядом представлена на рисунке 3.

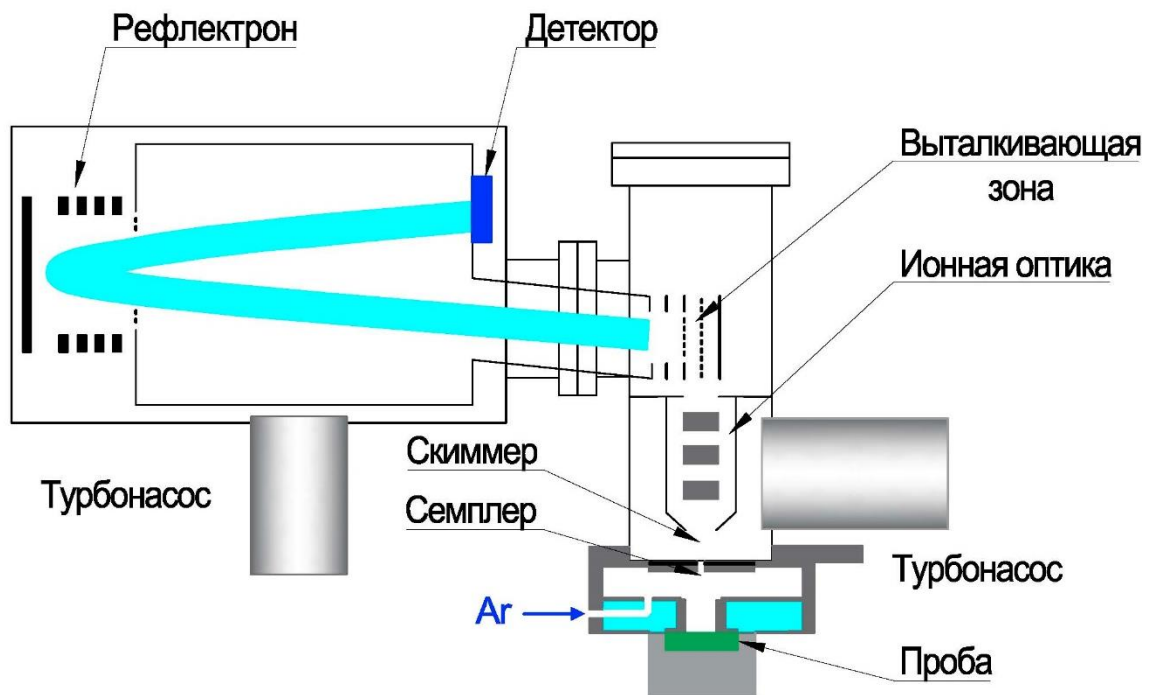


Рисунок 3. Общая схема времяпролетного масс-спектрометра с импульсной ионизацией твердотельных проб в полой катоде «Люмас-30»

Разрядная ячейка представляет собой ячейку комбинированного полого катода (КПК), состоящего из анализируемой пробы в виде плоского диска диаметром 10 мм и вспомогательного металлического катода в виде полого цилиндра с внутренним диаметром 6 мм, изготовленного из высокочистого тантала, ниобия или алюминия. Такая конструкция ячейки подходит для анализа полупроводниковых и диэлектрических проб [46,47,112], объединяет преимущества ячеек полого катода и вторичного катода и превосходит наиболее распространенную в настоящее время ячейку Гримма с радиочастотным разрядом по интенсивности сигнала. Это достигается за счет того, что цилиндрическая форма

ячейки при определенных размерах обеспечивает перекрытие областей отрицательного свечения, создавая тем самым ловушку для быстрых электронов, а образование поверхностной проводимости – избежать падения интенсивности сигнала с увеличением толщины пробы (для диэлектрических образцов при использовании радиочастотного разряда). Конструкция разрядной ячейки комбинированного полого катода изображена на рисунке 4.

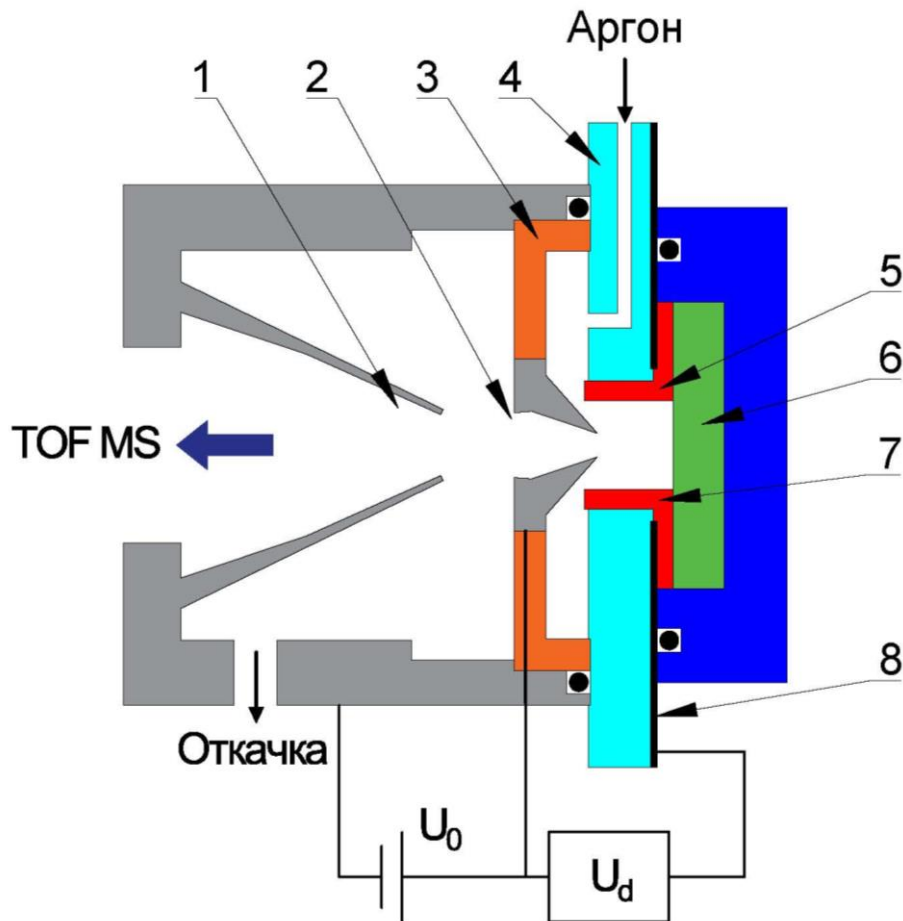


Рисунок 4. Схема разрядной ячейки с комбинированным полым катодом («Люмас-30»). 1 – Скиммер. Скиммер служит для «вырезания» узкого направленного пучка из расходящейся газовой струи, сформированной сеплером. 2 – Сеплер. Сеплер предназначен для формирования направленного потока ионов и нейтральных атомов, образовавшихся в плазме разряда, в масс-спектрометр. 3 – Керамика. 4 – Кварц. 5 – Вспомогательный катод. 6 – Проба. 7 – Катод. 8 – Проводящая пленка.

Образовавшиеся в источнике ионы вместе с нейтральными атомами под действием небольшого вытягивающего потенциала и разницы давлений транспортируются в дифференциальную зону (зона между сеплером и скиммером

с давлением $\sim 0,133$ Па или $\sim 10^{-3}$ тор). В ней большинство нейтральных частиц удаляется вакуумной откачкой, а ионы, прошедшие через отверстие скиммера, попадают в зону фокусировки и с помощью цилиндрических линз собираются на щелевой диафрагме выталкивающей зоны. В выталкивающую зону попадает узкий ленточный пучок ионов, параллельный выталкивающему электроду. Далее, под действием выталкивающего импульса ионы вводятся в пролетную камеру, где давление составляет $\sim 10^{-6}$ тор, что позволяет практически исключить столкновительные процессы. В камере происходит их пространственно-временное разделение по времени пролета в зависимости от соотношения m/z . После этого ионы поступают в масс-рефлектор, с помощью которого формируется пространственно-временная фокусировка. В энергетическом фильтре задерживаются низкоэнергетические ионы, т.е. отсекаются «хвосты» пиков в масс-спектре. После прохождения фильтра ионы детектируются шевронной сборкой из двух микроканальных пластин с общим коэффициентом умножения $\sim 10^6$. Полученные масс-спектры предварительно суммируют в пакеты по 4000 масс-спектров. Затем, для получения окончательного спектра, эти пакеты дополнительно суммируют. Обычно используют 2×10^6 спектров (500 пакетов 4000 спектров), общее время накопления при этом составляет 10,5 мин. при частоте следования разрядных импульсов 3,2 кГц.

2.1.2 Подготовка пробы и разрядной ячейки к анализу

На самой анализируемой пробе и на поверхности разрядной ячейки после смены пробы сорбируются атмосферные газы и вода. Они существенно влияют на процессы разряда и ухудшают такие характеристики метода как, чувствительность, селективность и предел обнаружения.

Для нивелирования влияния, сорбированных на поверхности и в порах, воды и кислорода, которые попадают в разрядную ячейку при смене пробы, проводили предварительный прогрев анализируемой пробы струей горячего воздуха в течение 2-3 минут. После этого образец помещали в газоразрядную ячейку масс-спектрометра, затем ячейку продували разрядным газом в следующем режиме: 20-

30 сек напускали газ (аргон), затем в течение 1 минуты откачивали. Цикл продувки повторяли 40-60 раз. Добавление в разрядный газ небольшого количества водорода (0,3%) позволило снизить интенсивности газовых компонент, за счет возникновения ряда реакций, переводящих заряд от некоторых газовых компонент в основном к H_3^+ , в то время как интенсивности компонент пробы увеличиваются в 1,5-2 раза [113,114].

2.1.3 Используемое оборудование

Времяпролетный масс-спектрометр «Люмасс-30» (ООО Люмэкс, Санкт-Петербург, Россия) с импульсным тлеющим разрядом в сочетании с полым катодом использовали для определения элементов в геологических пробах.

Атомно-эмиссионный анализ выполняли на спектрометре с индуктивно связанной плазмой «Optima 7300 DV» (Perkin Elmer Instruments, США) использовали как референтный метод.

Микроволновую систему SpeedWave® Four (Berghof Products + Instruments, Eningen, Германия), оснащенную четырьмя 100 мл ПТФЭ сосудами ДАК-100, датчиком давления, ИК-датчиком температуры и панелью дистанционного управления Power PC 5200, использовали для пробоподготовки образцов.

Аналитические весы HR-60 (AnD, Япония) использовали для измерения массы навесок анализируемых проб.

Сушильный шкаф LF-25/350-GG1 (LOIP, Россия) использовали для предварительной просушки образцов при температуре 105⁰С до постоянной массы.

Гидравлический ручной пресс ПГР-10 (ООО «ЛабТулс», Россия) использовали для прессования проб.

2.1.4 Используемые объекты исследования, стандартные образцы,

материалы и реактивы

Объекты исследования

Образцы геологических проб GTK-REE 7-J1-1-2005, 65-1В-АТК-97, ТАН\$-2015-1.1 были предоставлены GTK Куорю (Финляндия) – крупной

исследовательской организацией, занимающейся исследованием геологических проб и поиском месторождений полезных ископаемых.

Стандартные образцы

Для расчета коэффициентов относительной чувствительности (RSF) использовали следующие стандартные образцы: стандартный образец (СГД-1А) горной породы «габбро эссекитовое» (ИГХ СО РАН, Иркутск; Россия); стандартный образец (SRM 2782) промышленного шлама (NIST, Gaithersburg, MD, США). Содержание элементов стандартных образцов СГД-1А и SRM 2782 представлены в Таблицах 3 и 4 соответственно.

Таблица 3. Содержание элементов стандарта СГД-1А

Элемент	Установленное содержание, масс. %	Элемент	Установленное содержание, масс. %
Al	7,87±0,04	Be	0,00020±0,00004
Ca	7,84±0,06	С карб.	0,035±0,003
Fe ок.	2,70±0,11	С общ.	0,063±0,011
Fe зак.	5,33±0,05	Ce	0,015±0,001
K	2,46±0,04	Cl	0,022 ^a
Mg	4,22±0,06	Co	0,0040±0,0005
Mn	0,13±0,01	Cr	0,0052±0,0006
Na	2,09±0,04	Cs	0,00040±0,00006
P	0,44±0,01	Cu	0,0068±0,0007
Si	21,69±0,05	Dy	0,0004 ^a
Ti	1,03±0,02	Er	0,00028 ^a
B	0,0016±0,0002	Eu	0,0006±0,0001
Ba	0,13±0,02	F	0,12±0,01
Ge	0,00015±0,00002	Ga	0,0019±0,0002
Ho	0,00005 ^a	Sc	0,0027±0,0003
La	0,0078±0,0018	Sm	0,0017±0,0001
Li	0,0014±0,0003	Sn	0,00037±0,00006
Mo	0,00015±0,00005	Sr	0,23±0,02
Nb	0,0008±0,0001	Ta	0,00011±0,00004
Nd	0,0066 ^a	Th	0,0009±0,0001
Ni	0,0050±0,0005	U	0,0004 ^a
Pb	0,0018±0,0003	V	0,024±0,002
Pr	0,001 ^a	Y	0,0030±0,0008
Rb	0,0073±0,0004	Yb	0,00029±0,00005

S	0,020±0,003	Zn	0,012±0,001
Sb	0,0001 ^a	Zr	0,024±0,002

^a-информационное значение

Таблица 4. Содержание элементов стандарта SRM 2782

Элемент	Установленное содержание, масс. %	Элемент	Установленное содержание, масс. %
Al	1,37±0,09 ^б	Mn	0,0300 ^в
Ag	0,00306±0,00047 ^a	Mo	0,001007±0,000020 ^a
Au	0,00022 ^в	Na	1,30±0,05 ^б
As	0,0166±0,0020 ^a	Ni	0,01541±0,00031 ^a
Ba	0,0254±0,0024 ^б	P	0,50±0,06 ^б
C	2,1 ^в	Pb	0,0574±0,0011 ^a
Ca	0,67±0,06 ^б	Rb	0,0023 ^в
Cd	0,000417±0,000009 ^a	S	0,2 ^в
Ce	0,1240±0,0110 ^б	Sb	0,0002 ^в
Co	0,00663±0,00048 ^б	Sc	0,00034 ^в
Cr	0,0109±0,0006 ^a	Se	0,000044±0,000011 ^a
Cu	0,2594±0,0052 ^a	Si	20,3 ^в
Eu	0,000034 ^в	Sm	0,00013 ^в
Fe	26,9±0,7 ^б	Ta	0,000073 ^в
Gd	0,0035±0,0010 ^б	Tb	0,000048 ^в
Hf	0,000077 ^в	Th	0,00024 ^в
Hg	0,000110±0,000019 ^a	Ti	0,0880±0,0090 ^б
In	0,0238±0,0070 ^б	U	0,00083 ^в
K	0,32±0,01 ^б	V	0,0080±0,0010 ^б
La	0,00581±0,00024 ^б	Y	0,0010 ^в
Li	0,0005 ^в	Yb	0,000074 ^в
Mg	0,26±0,02 ^б	Zn	0,1254±0,0196 ^a

^a-сертифицированное значение

^б-контрольное значение

^в-информационное значение

Для оценки правильности определения массовых долей элементов в исследуемых объектах использовали следующие стандартные образцы: стандартный образец (SRM 2709a) почвы округа Сан-Хоакин штат Калифорния (NIST, Gaithersburg, MD, США); стандартный образец (СТ-1А) горной породы «трапп» (ИГХ СО РАН, Иркутск; Россия). Содержание элементов стандартных образцов SRM 2709a и СТ-1А представлены в Таблицах 5 и 6.

Таблица 5. Содержание элементов стандарта SRM 2709a

Элемент	Установленное содержание, масс. %	Элемент	Установленное содержание, масс. %
Al	7,37±0,16 ^a	Na	1,22±0,03 ^a
As	0,00105±0,00003 ^b	Nd	0,0017 ^c
B	0,0074 ^c	Ni	0,0085±0,0002 ^b
Ba	0,0979±0,0028 ^a	P	0,0688±0,0013 ^a
Ca	1,91±0,09 ^a	Pb	0,00173±0,0001 ^a
Cd	0,0000371±0,0000002 ^a	Rb	0,0099±0,0003 ^b
Ce	0,0042±0,0001 ^b	Sb	0,000155±0,000006 ^a
Co	0,00128±0,0002 ^a	Sc	0,00111±0,00001 ^b
Cr	0,0130±0,0009 ^a	Se	0,00015 ^c
Cs	0,00050±0,00001 ^b	Si	30,3±0,4 ^a
Cu	0,00339±0,00005 ^b	Sm	0,0004 ^c
Dy	0,0003 ^c	Sr	0,0239±0,0006 ^a
Eu	0,000083±0,000002 ^b	Ta	0,00007 ^c
Fe	3,36±0,07 ^a	Tb	0,00005 ^c
Gd	0,00030±0,00001 ^b	Th	0,00109±0,00002 ^b
Hf	0,0004 ^c	Ti	0,336±0,007 ^a
Hg	0,00009±0,00002 ^b	Tl	0,000058±0,000001 ^b
K	2,11±0,06 ^a	U	0,000315±0,000005 ^b
La	0,00217±0,00004 ^b	V	0,0110±0,0011 ^a
Lu	0,00003 ^c	Yb	0,0002 ^c
Mg	1,46±0,02 ^a	Zn	0,0103±0,0004 ^b
Mn	0,0529±0,0018 ^a	Zr	0,0195±0,0046 ^a

^a-сертифицированное значение^b-контрольное значение^b-информационное значение

Таблица 6. Содержание элементов стандарта СТ-1А

Элемент	Установленное содержание, масс. %	Элемент	Установленное содержание, масс. %
Al	7,53±0,05	Be	0,00010±0,00002
Ca	7,29±0,08	С карб.	0,027±0,003
Fe ок.	2,74±0,14	С общ.	0,063±0,008
Fe зак.	7,96±0,09	Ce	0,0022 ^a
K	0,577±0,012	Cl	0,043 ^a
Mg	3,46±0,04	Co	0,0046±0,0005
Mn	0,166±0,005	Cr	0,014±0,001
Na	1,85±0,02	Cs	0,00009±0,00001
P	0,090±0,003	Cu	0,022±0,002
Si	22,96±0,06	Dy	0,0004 ^a

Ti	1,09±0,05	Er	0,0002 ^a
B	0,0015±0,0002	Eu	0,0003±0,0001
Ba	0,029±0,006	F	0,032 ^a
Ge	0,00016±0,00004	Ga	0,0016±0,0002
Ho	0,00008 ^a	Sc	0,0043±0,0005
La	0,0014±0,0002	Sm	0,00040±0,00002
Li	0,0014±0,0002	Sn	0,00035±0,00009
Mo	0,00018±0,00005	Sr	0,027±0,003
Nb	0,0008±0,0001	Ta	0,00012±0,00004
Nd	0,0009 ^a	Th	0,0003 ^a
Ni	0,0090±0,0006	U	0,0001 ^a
Pb	0,0006±0,00002	V	0,032±0,002
Pr	0,0002 ^a	Y	0,003 ^a
Rb	0,0016±0,0002	Yb	0,00040±0,00004
S	0,068±0,006	Zn	0,015±0,001
Sb	0,00010±0,00008	Zr	0,013±0,001

^a-информационное значение

Используемые материалы

Характеристики используемых материалов: катода, подложки и распылительного газа представлены в таблице 7.

Таблица 7. Характеристики используемых материалов

Материал	Характеристика используемого материала		
	Состав	Чистота, % (не менее)	Производитель
Катод	Тантал	99,9	Sigma-Aldrich, St. Louis, Миссури, США
	Алюминий	99,999	Sigma-Aldrich, St. Louis, Миссури, США
Подложка	Al-пластины	99,999	ООО «Гирмет», Москва, Россия
	Ni-порошок	99,99	Sigma-Aldrich, St. Louis, Миссури, США
Разрядный газ	Аргон	99,7% аргон + 0,3% водород	АО «Линде Газ Рус», Россия

Используемые реактивы

Для разложения проб, приготовления холостой пробы для анализа с помощью ИСП-АЭС использовали азотную кислоту ($\rho=1,41$ г/мл) (ос.ч., «Реахим», Россия) по ГОСТ 11125, хлороводородную кислоту ($\rho=1,19$ г/мл) (ос.ч., ООО

«Сигма Тек», Россия) по ГОСТ 14261, фтористоводородную кислоту ($\rho = 1,15$ г/мл) (ос.ч., Sigma-Aldrich, St. Louis, Германия), а также смеси перечисленных кислот; борную кислоту (99,9%) (ос.ч., «Реахим», Россия) по ГОСТ 9656.

Для построения градуировочной зависимости определяемых элементов использовали серию синтетических стандартных растворов, которые готовили методом последовательного разбавления следующих реактивов: набор стандартных многоэлементных растворов ICP-MS 68-Element Standard (High-Purity Standards, Чарльстон, США) с концентрациями элементов 100 мг/л (растворы А и В); стандартный одноэлементный раствор ионов S в концентрации 1000 мг/л (Sigma-Aldrich, St. Louis, Миссури, США).

Раствор внутреннего стандарта готовили путем разбавления стандартного одноэлементного раствора ионов Y концентрации 1000 мг/л (Sigma-Aldrich, St. Louis, Миссури, США). Milli-Q® вода была получена с использованием системы Milli-Q® Advantage A10 (Merck Millipore, Molsheim, Франция).

2.1.5 Пробоподготовка

Для анализа стандартные образцы и пробы запрессовывали с помощью гидравлического ручного пресса ПГР-10 в таблетки из алюминиевой фольги диаметром 10 мм. Пробы, запрессованные в алюминиевую фольгу, представлены на рисунке 5.

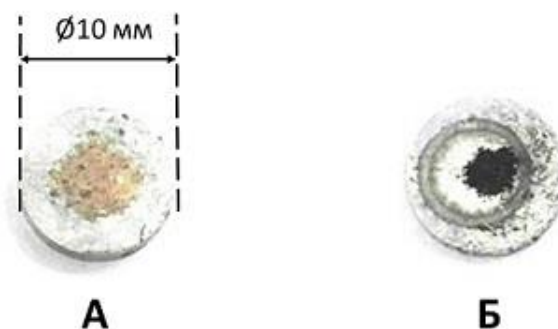


Рисунок 5. Пробы, запрессованные в алюминиевую фольгу:
а) перед анализом, б) после анализа

Толщина запрессованного слоя составляла приблизительно 0,05 – 0,10 мм. Малая толщина этого слоя существенно увеличивала интенсивность определяемых

компонентов, по сравнению с более толстыми слоями (более 0,2 – 0,3 мм). Это связано с более эффективным стеканием заряда с частичек тонко запрессованного слоя образца на проводящую алюминиевую основу, по сравнению со стеканием разряда с более толстых запрессованных слоёв, в которых частицы пробы контактируют уже друг с другом, то есть образуют диэлектрический слой.

2.1.6 Выбор оптимальных рабочих параметров

Для улучшения аналитических характеристик можно варьировать несколькими параметрами: задержкой между выталкивающим импульсом и импульсным разрядом и рабочее давление.

Задержку между выталкивающим импульсом и импульсным разрядом (t_i) изменяли в диапазоне 1-300 мкс. На рисунке 6 представлена зависимость интенсивностей элементов от задержки между выталкивающим импульсом и импульсным разрядом.

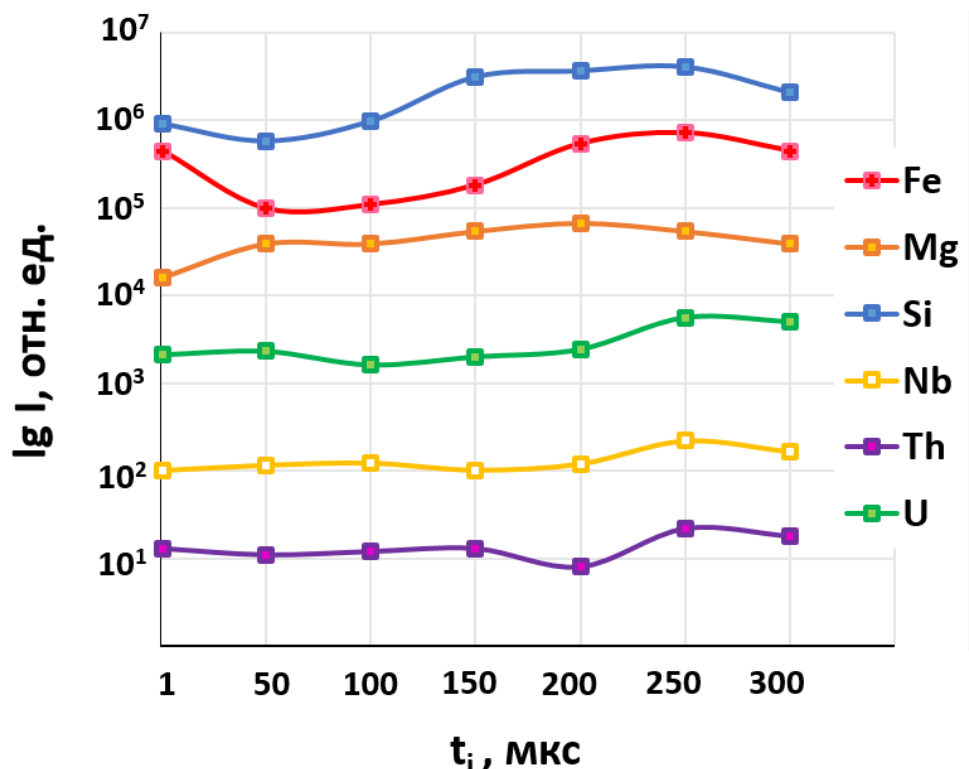


Рисунок 6. Зависимость логарифма абсолютных интенсивностей пиков элементов от величины задержки выталкивающего импульса t_i для стандартного образца СТ1-А

Как видно из рисунка 6, максимальные интенсивности определяемых компонентов регистрировали при задержке $\tau_i = 250$ мкс. Эту задержку и использовали в эксперименте.

Рабочее давление варьировали в диапазоне 36 - 43 Па. При давлении большем 36 Па заряд является неустойчивым, а при давлении ниже 36 Па заряд мог не зажечься. На рисунке 7 представлена зависимость интенсивностей определяемых элементов от используемого рабочего давления.

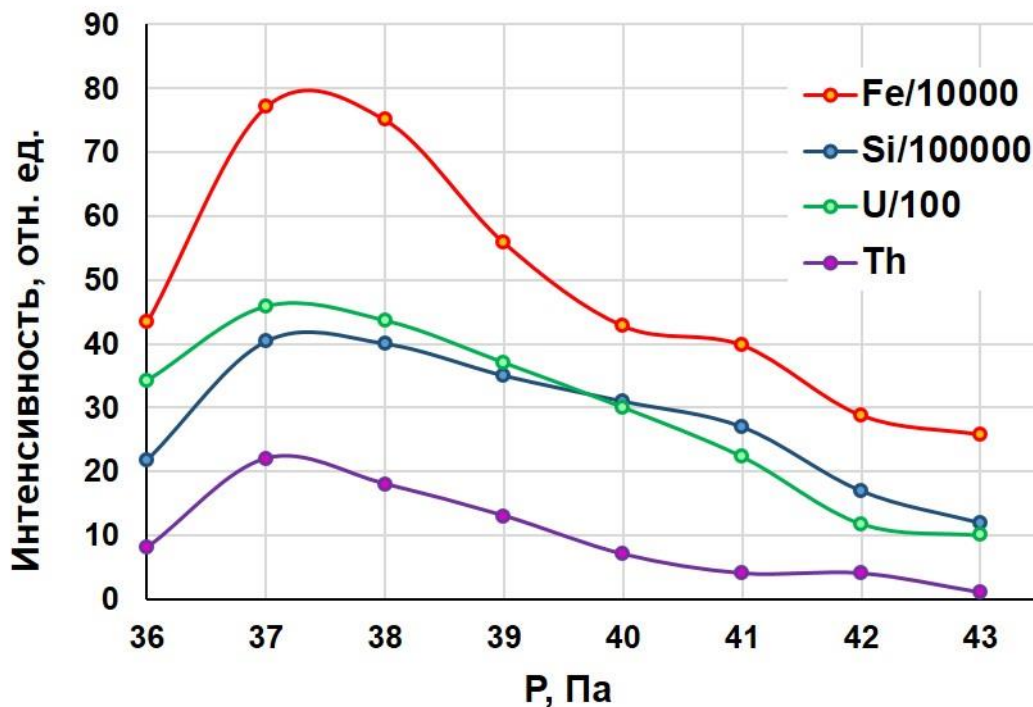


Рисунок 7. Зависимость логарифма абсолютных интенсивностей пиков элементов от величины рабочего давления при $\tau_i = 250$ мкс для стандартного образца СТ1-А

Как видно из рисунка 7, максимальную интенсивность компонентов пробы регистрировали при давлении 37 Па, которое и было выбрано в качестве оптимального. Основные условия рабочих параметров приведены в Таблице 8.

Таблица 8. GD-MS оптимальные рабочие параметры

Параметры разряда	Значение
Задержка выталкивающего импульса	250 мкс
Давление	37 Па
Длительность разрядного импульса	5 мкс
Частота	3,2 кГц
Напряжение разряда	1200 В

2.1.7 Выбор материала вспомогательного катода

При использовании комбинированного полого катода для анализа непроводящих проб необходимо учитывать эффект памяти – эффект перенапыления атомов пробы на поверхность вспомогательного катода, поэтому для изготовления вспомогательного катода необходимо использовать высокочистые металлы. В качестве материала вспомогательного катода использовали высокочистые моноизотопные металлы с низким коэффициентом распыления: Al, Ta. Катоды изготавливали в ООО «Люмэкс» из стержней металлов высокой чистоты. Катоды и их размеры представлены на рисунке 8.

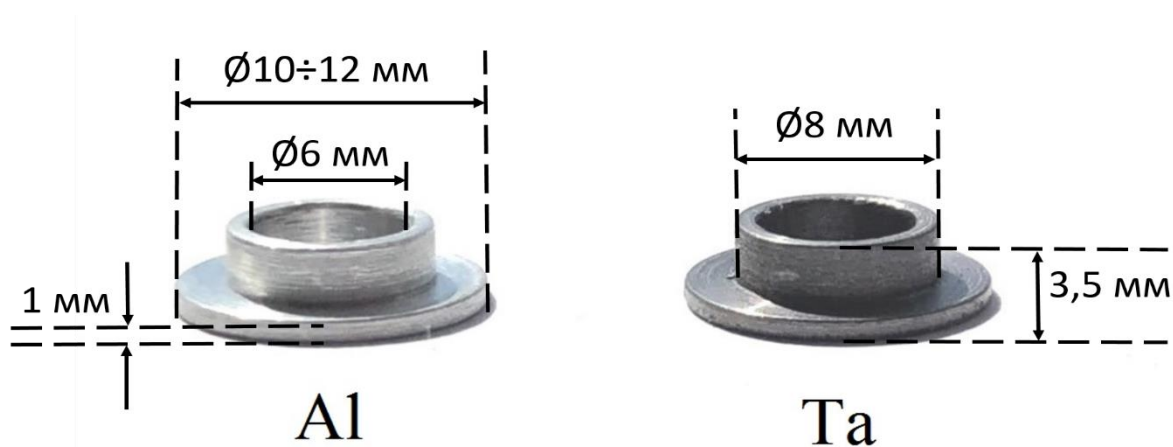


Рисунок 8. Катоды, изготовленные из Al, Ta

Каждый из элементов материала катода создает свой фоновый спектр, что необходимо учитывать при выборе катода.

При использовании вторичного катода, изготовленного из тантала возможно образование кластерных компонент таких как, $^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}^+$, $^{181}\text{Ta}^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ и ряд других, которые могут помешать определению содержания ряда тяжелых элементов. На рисунке 9 представлен масс-спектр, полученный при использовании танталового катода и алюминиевой подложки.

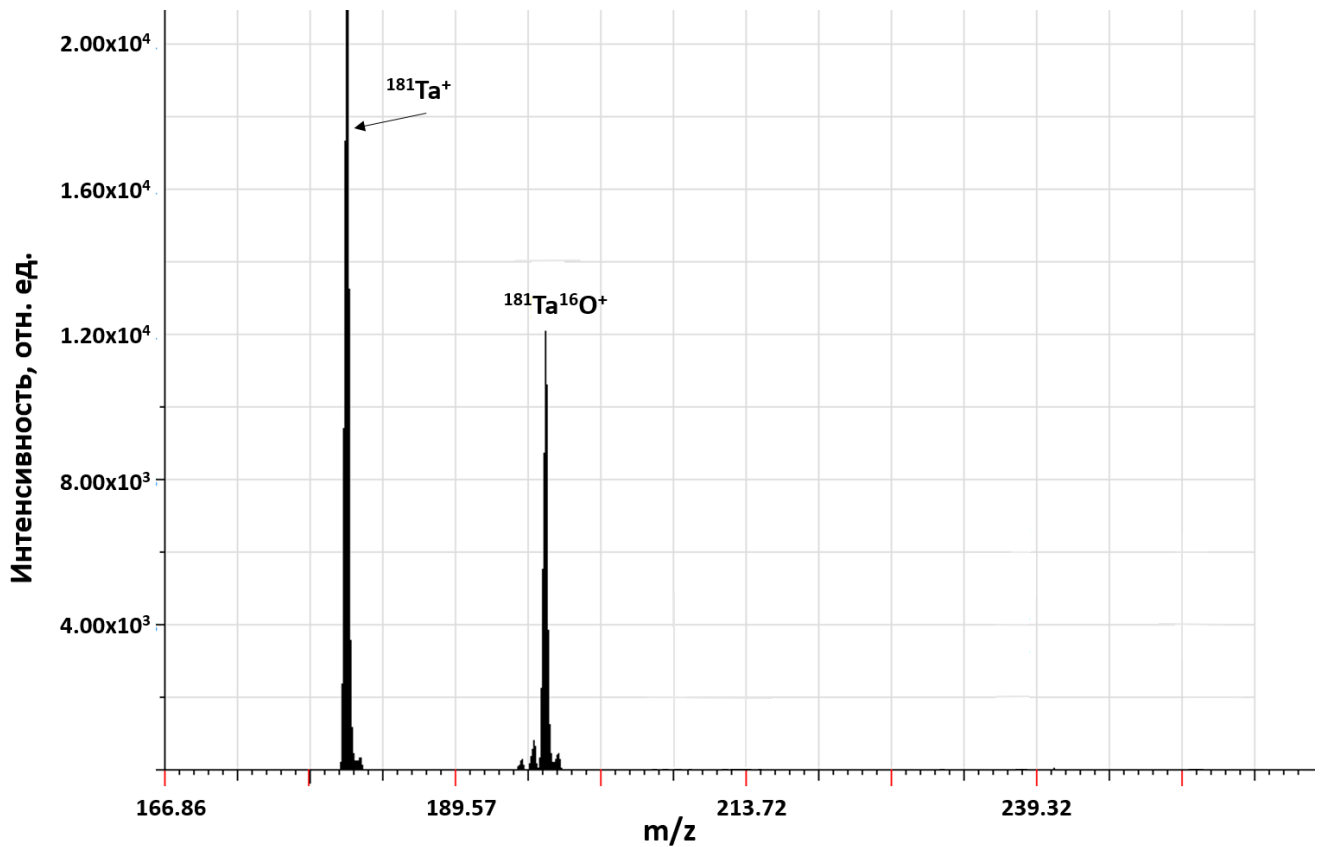


Рисунок 9. Интенсивности элементов и их оксидных компонент в пробе с танталовым катодом и алюминиевой подложкой

Наиболее простой спектр наблюдался у катода, состоящего из высокочистого (99,999%) алюминия, так как скорость распыления алюминия значительно меньше скорости распыления других металлов, что приводит к уменьшению влияния примесей, присутствующих во вспомогательном катоде, на результаты анализа. На рисунке 10 представлен масс-спектр, полученный при использовании алюминиевого катода и алюминиевой подложки. На нем присутствует только одна компонента, связанная с материалом стенок катода – ^{27}Al .

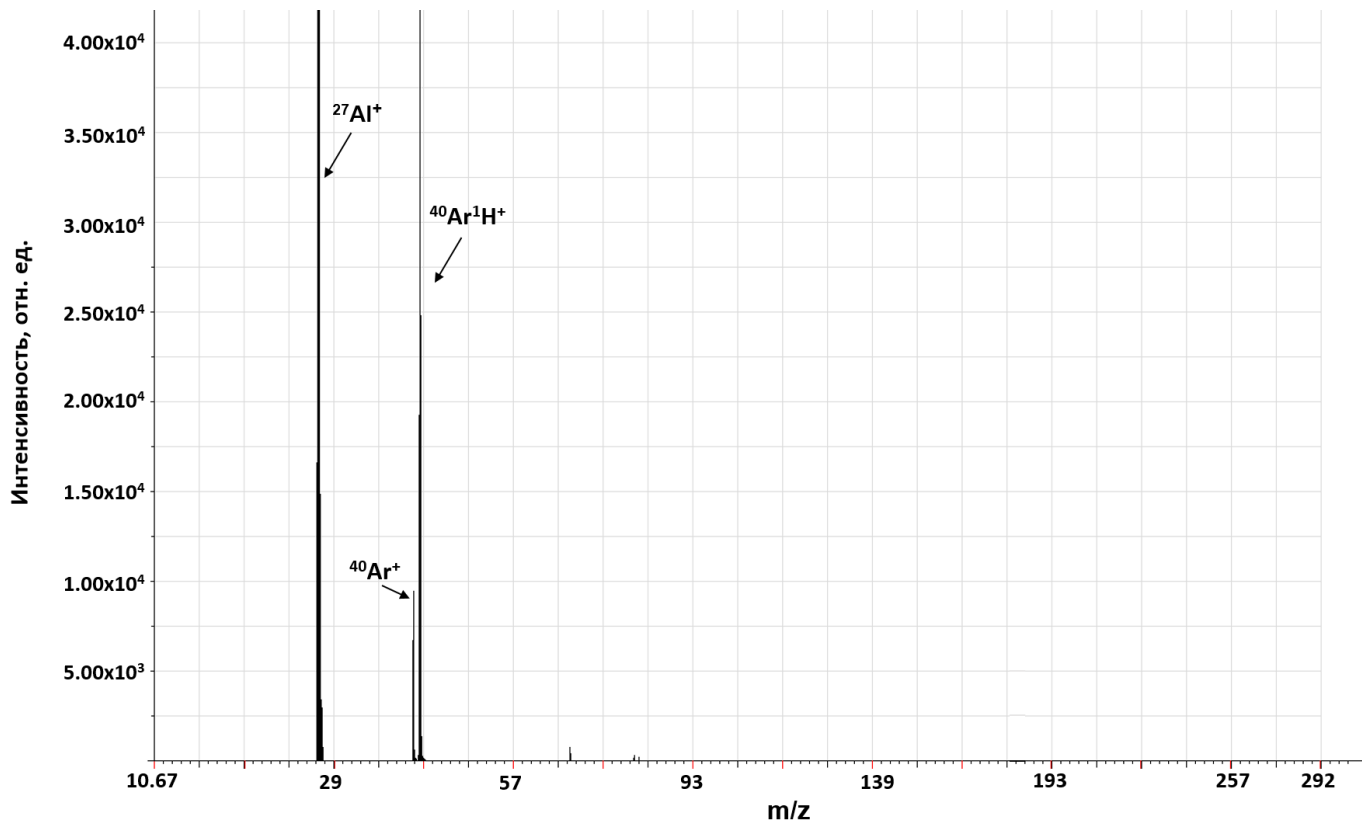


Рисунок 10. Интенсивности элементов в фоновой пробе из алюминиевого катода и алюминиевой подложкой

2.1.8 Выбор материала подложки

В качестве подходящего материала подложки рассматривали различные материалы. Но наиболее удачным решением с точки зрения интерференций и чувствительности было использование никелевого порошка и высокочистого алюминия. Однако при использовании в качестве подложки никелевого порошка в спектре присутствовали кластерные компоненты (H_3O^+ , H_2O^+ , OH^+ , MO^+ (для редкоземельных элементов, присутствующих в пробе) наличие которых связано с сорбцией воды и атмосферных газов в порах никелевой таблетки. Интенсивности элементов и их оксидных компонент в пробе с никелевой подложкой представлены на рисунке 11.

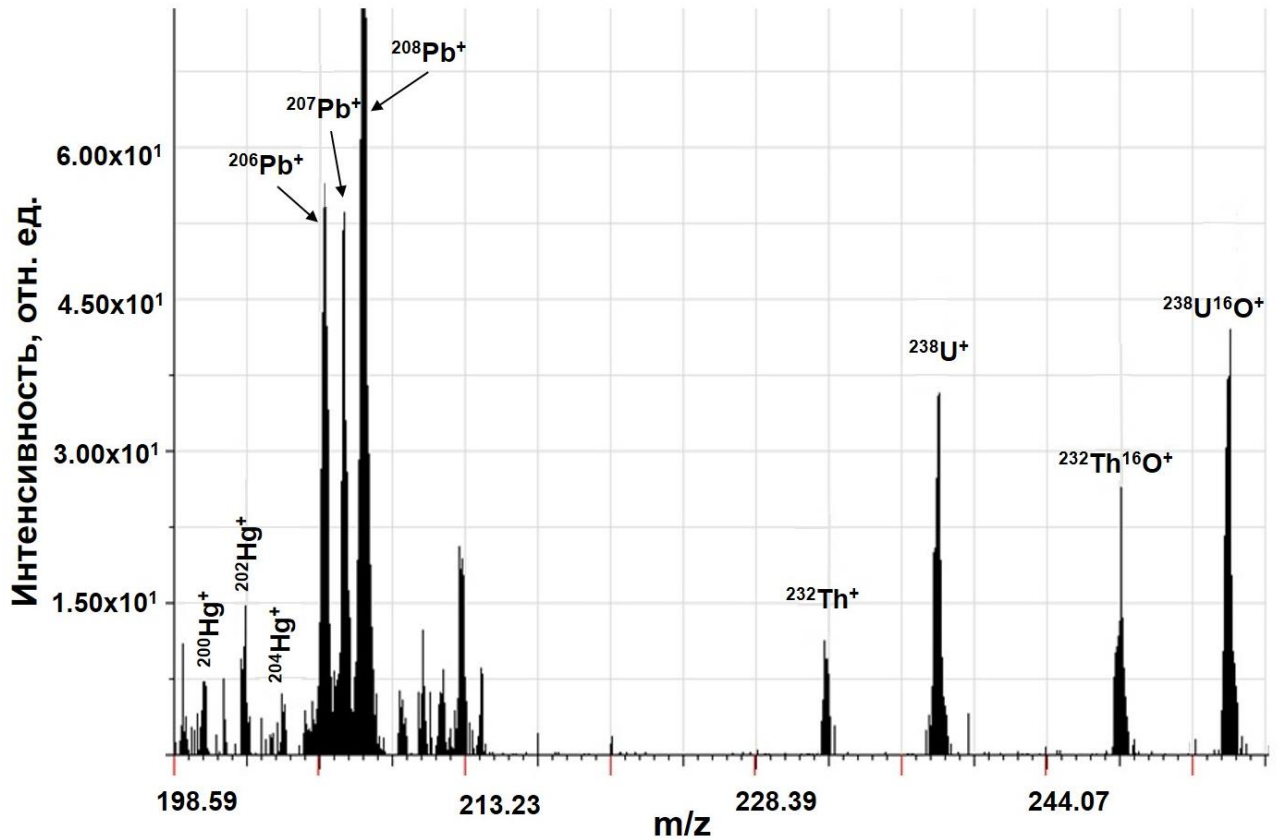


Рисунок 11. Интенсивности элементов и их оксидных компонент в пробе GTK-REE 7-J1-1-2005 с никелевой подложкой

Переход к алюминиевой подложке снизил на порядки интенсивности оксидных компонент, в частности урана и тория, что позволило эффективно определять эти элементы, а также редкоземельные элементы, оксидные ионы которых в спектре накладываются друг на друга, мешая их определению. Интенсивности элементов и их оксидных компонент в пробе с алюминиевой подложкой представлены на рисунке 12.

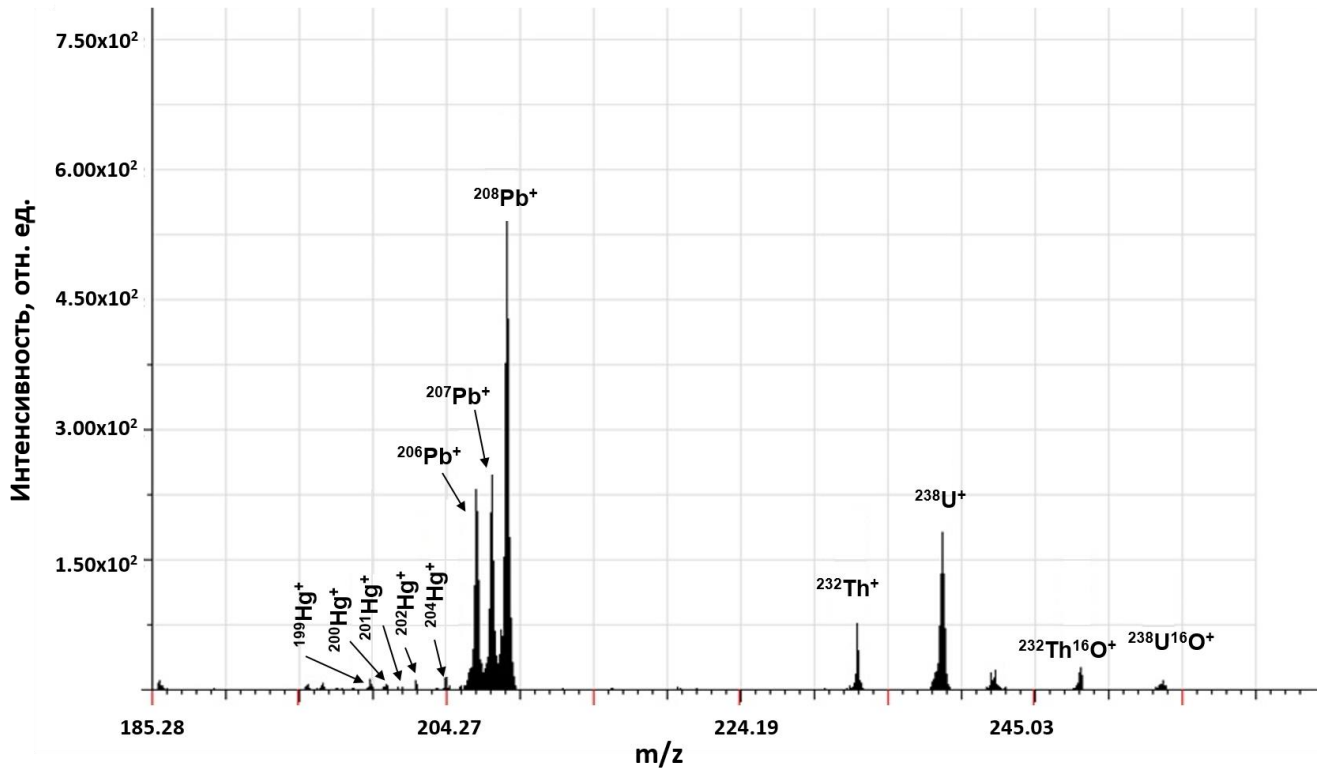


Рисунок 12. Интенсивности элементов и их оксидных компонентов в пробе GTK-REE 7-J1-1-2005 с алюминиевой подложкой

При использовании алюминиевой подложки разряд с микрочастичек пробы хорошо стекает на металлическую поверхность алюминия и не возникает проблемы с появлением поверхностного заряда, т.е. проба распыляется практически так же, как металл.

Фоновый спектр стандартного образца был получен с использованием таблетки диаметром 10 мм изготовленной из высокочистого алюминия. В фоновом спектре присутствовали следующие компоненты: Ar^+ , ArH^+ , Al^+ , Ar_2^+ , Ar_2H^+ , AlAr^+ , а интенсивности определяемых компонентов в фоновом спектре были значительно ниже, чем интенсивности этих компонентов в стандартных образцах. Участок масс-спектра фоновой пробы, изготовленной из высокочистого алюминия представлен на рисунке 13.

Все это позволило не учитывать фоновый спектр при определении относительных чувствительностей определяемых элементов.

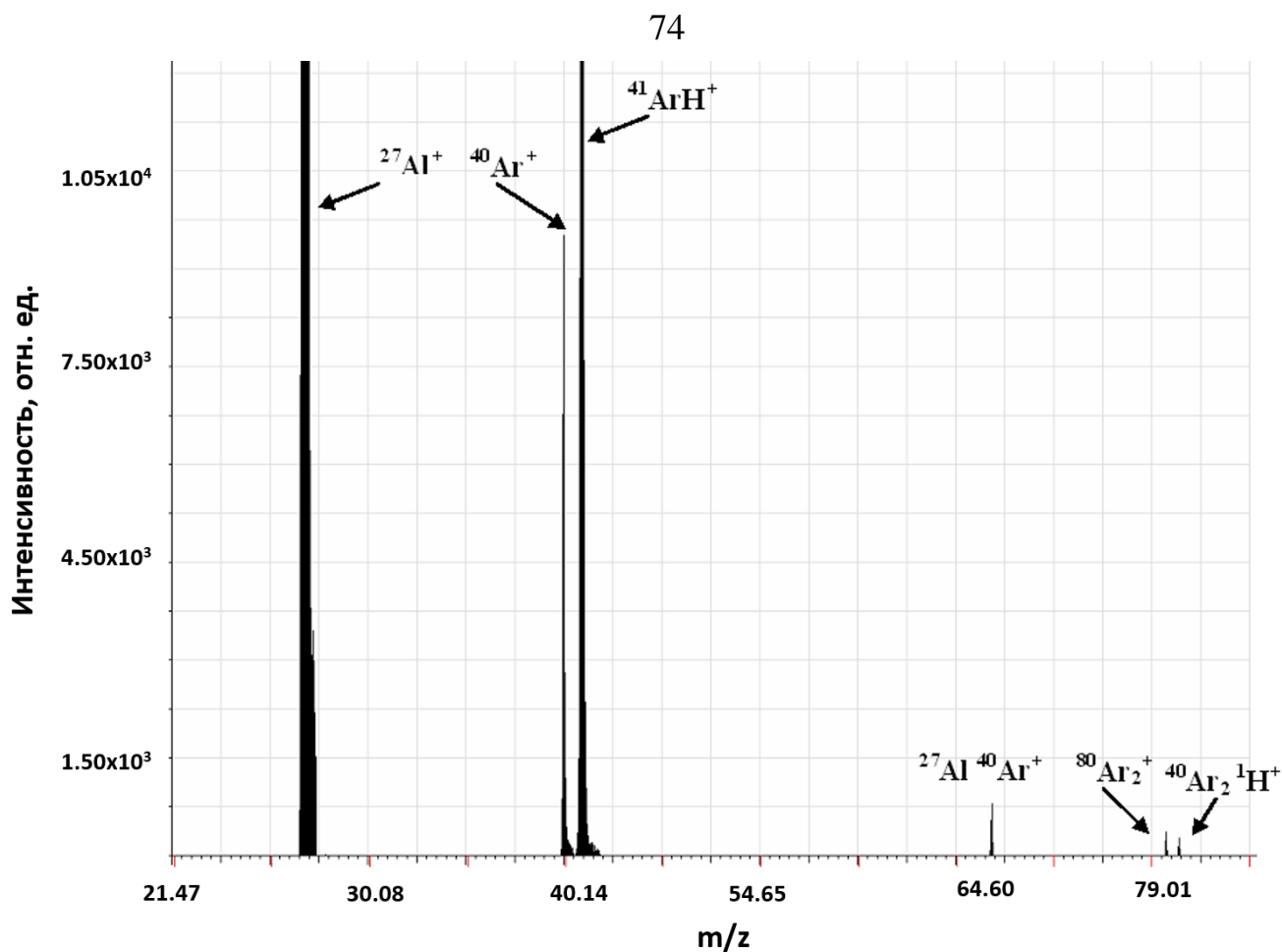


Рисунок 13. Участок масс-спектра фоновой пробы, изготовленной из высокочистого алюминия

2.1.9 Расчет коэффициентов относительной чувствительности

Метод GD-MS является относительным, для количественного измерения концентрации элементов в образце необходимо построение градуировочного графика, представляющего собой зависимость аналитического сигнала от концентрации определяемого элемента.

Использование импульсного разряда с комбинированным полым катодом хоть и позволяет распылять диэлектрические материалы, но эффективность атомизации в значительной степени зависит от формирования поверхностного проводящего слоя и может значительно варьироваться для различных типов образцов [46]. В этом случае, построение градуировочной зависимости имеет первостепенное значение.

Поскольку широкий спектр геологических матриц приводит к тому, что не всегда есть возможность подобрать стандартные образцы с составом, адекватным

составу анализируемых образцов, для построения градуировочного графика во всем диапазоне исследуемых концентраций, а соответствующие эталонные материалы с матрицей, идентичной составу анализируемых геологических образцов, как правило, недоступны, был использован другой подход для оценки чувствительности – метод относительных чувствительностей (Relative Sensitivity Factor, RSF).

Суть подхода RSF заключается в следующем. Если в анализируемой пробе априорно известно или измерено независимым методом содержание какого-либо матричного компонента, то, определяя отношение интенсивностей измеряемых примесей к интенсивности этого компонента при условии наличия информации об относительных чувствительностях для всех этих элементов и отсутствия или слабости матричных эффектов, влияющих на их относительные чувствительности, можно определить или хотя бы оценить концентрации этих элементов [49,111].

Расчет коэффициентов относительной чувствительности проводят по формуле (1):

$$RSF = \frac{C_{эт} \cdot I_x}{C_x \cdot I_{эт}} \quad (1)$$

где I_x , C_x , $I_{эт}$, $C_{эт}$ – соответственно измеренные интенсивности и концентрации определяемого элемента и внутреннего стандарта, которым чаще всего является основной или один из основных компонентов матрицы.

Ввиду отсутствия стандартного образца, позволяющего перекрыть весь перечень интересующих аналитика элементов в широком диапазоне концентраций, для расчета относительных чувствительностей использовали несколько стандартных образцов: СГД-1А и SRM 2782.

В Таблице 9 представлены рассчитанные RSF для каждого элемента и выбранные стандартные образцы, относительно которых производился расчет. Среднее значение RSF и среднеквадратичное отклонение (S_x) рассчитывались по 6 параллельным измерениям.

Таблица 9. RSF, S_x и стандартные образцы, относительно которых производился расчет RSF

Элемент	RSF $\pm S_x$	Стандартный образец	Элемент	RSF $\pm S_x$	Стандартный образец
As	0,40 \pm 0,02	SRM 2782	Nb	0,40 \pm 0,02	СГД-1А
B	0,40 \pm 0,02	СГД-1А	Nd	0,41 \pm 0,02	СГД-1А
Ce	0,41 \pm 0,02	СГД-1А	P	0,70 \pm 0,05	СГД-1А
Co	1,00 \pm 0,10	SRM 2782	Pr	1,00 \pm 0,10	СГД-1А
Dy ¹	1,00 \pm 0,10	СГД-1А	Rb	1,20 \pm 0,12	СГД-1А
Fe*	1,00 \pm 0,00	СГД-1А	S	0,25 \pm 0,01	СГД-1А
K	1,50 \pm 0,15	СГД-1А	Sb	0,50 \pm 0,03	SRM 2782
La	0,90 \pm 0,09	СГД-1А	Si	0,58 \pm 0,04	СГД-1А
Lu ¹	1,00 \pm 0,10	-	Sm	0,41 \pm 0,02	СГД-1А
Mg	0,70 \pm 0,05	СГД-1А	Th	0,67 \pm 0,05	СГД-1А
Mn	1,10 \pm 0,11	СГД-1А	Ti	0,62 \pm 0,04	СГД-1А
Na	1,10 \pm 0,11	СГД-1А	U	0,88 \pm 0,07	СГД-1А

¹поскольку Lu в стандарте не присутствует, то RSF лютеция определялся как RSF Dy, ввиду их схожих свойств и энергий ионизации, 5,32 эВ и 5,88 эВ соответственно.

2.1.10 Обработка результатов измерений и оценка их погрешности

Метрологическую обработку результатов анализа проводили в соответствии с правилами математической статистики [115,116,117] по следующим показателям:

Случайную погрешность анализа (ε_x) оценивали по формуле (2):

$$\varepsilon_x = \pm \frac{t(p,n)S_x}{\sqrt{n}} \quad (2)$$

где $t(p, n)$ – табличное значение коэффициента Стьюдента для доверительной вероятности $P = 0,95$ и числа измерений n , S_x – среднеквадратичное отклонение измеренной величины в серии измерений.

Расчет среднеквадратичного отклонения проводили по формуле (3):

$$S_x = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3)$$

где x_i – результаты измерений, \bar{x} – среднее арифметическое значение результатов измерений, n – число измерений.

Предел обнаружения (ПО) рассчитывали с использованием 3s-критерия для 10 параллельных измерений.

Предел обнаружения определяется уровнем рассеянных в масс-спектрометре ионов, который в первую очередь зависит от наиболее интенсивных компонент, к которым относятся Ar^+ и ArH^+ . Использование подложки, изготовленной из высокочистого алюминия и добавки водорода в разрядный газ (аргон) позволило значительно снизить интенсивность этих компонент, что в свою очередь существенно снизило интенсивность фоновых ионов.

Если при измерении фонового сигнала количество зарегистрированных ионов было меньше 10, то предел обнаружения оценивали по формуле (4):

$$C_{min} = 3 \times \frac{s_0}{\sqrt{n}}, \quad (4)$$

где s_0 – это расчетное стандартное отклонение 10 единичных результатов при/или около нулевой концентрации.

2.2 Обсуждение результатов

2.2.1 Результаты GD-MS анализа геологических проб

Как известно, в масс-спектрометрии одна из основных проблем – это различные интерференции и наложение спектров друг на друга. Использование алюминиевой подложки с алюминиевым катодом значительно снизило интенсивности мешающих компонент, что позволило получить высокую чистоту спектра и правильно определить содержания РЗЭ. На Рисунках 14, 15, 16 представлены полученные масс-спектры проб 65-1В-АТК-97, GTK-REE 7-J1-1-2005, ТАН\$-2015-1.1, соответственно.

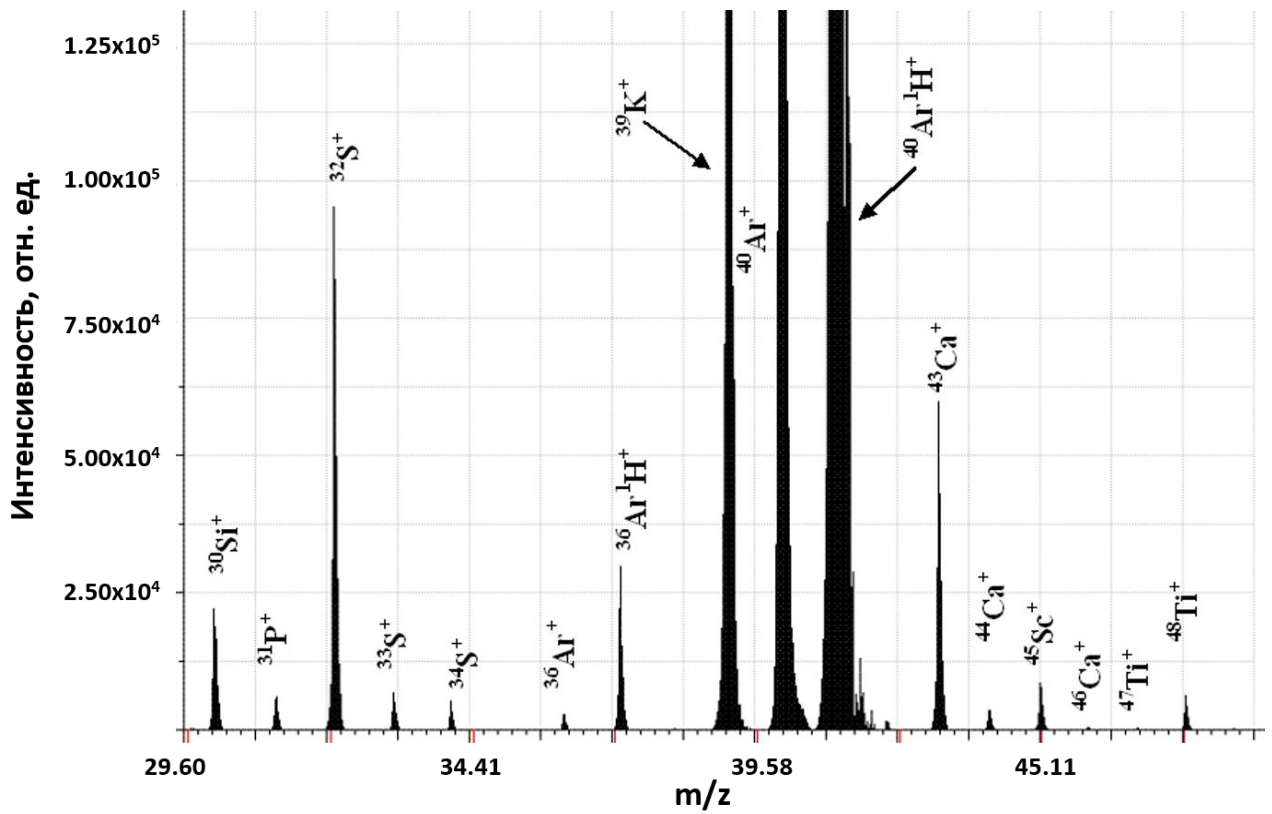


Рисунок 14а. Участок масс-спектра геологической пробы 65-1В-АТК-97: Si, P, Ca, Sc

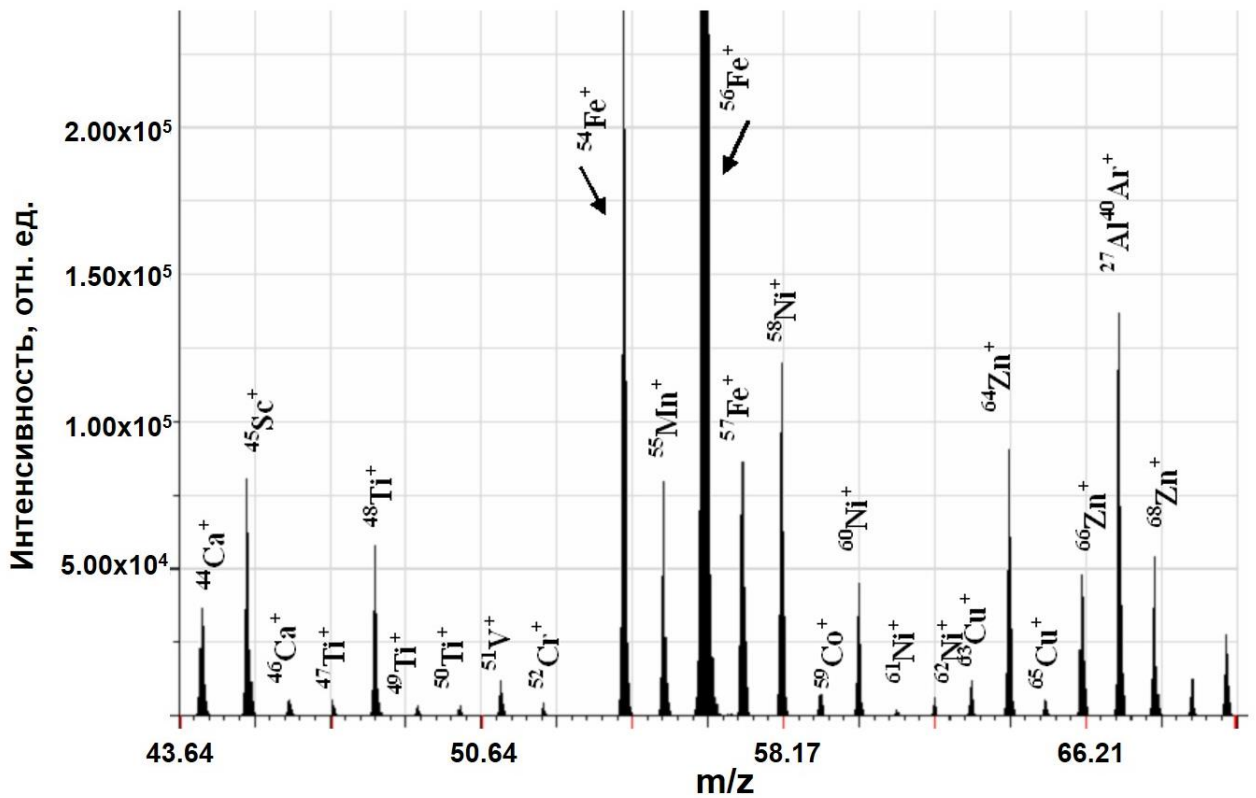


Рисунок 14б. Участок масс-спектра геологической пробы 65-1В-АТК-97: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn

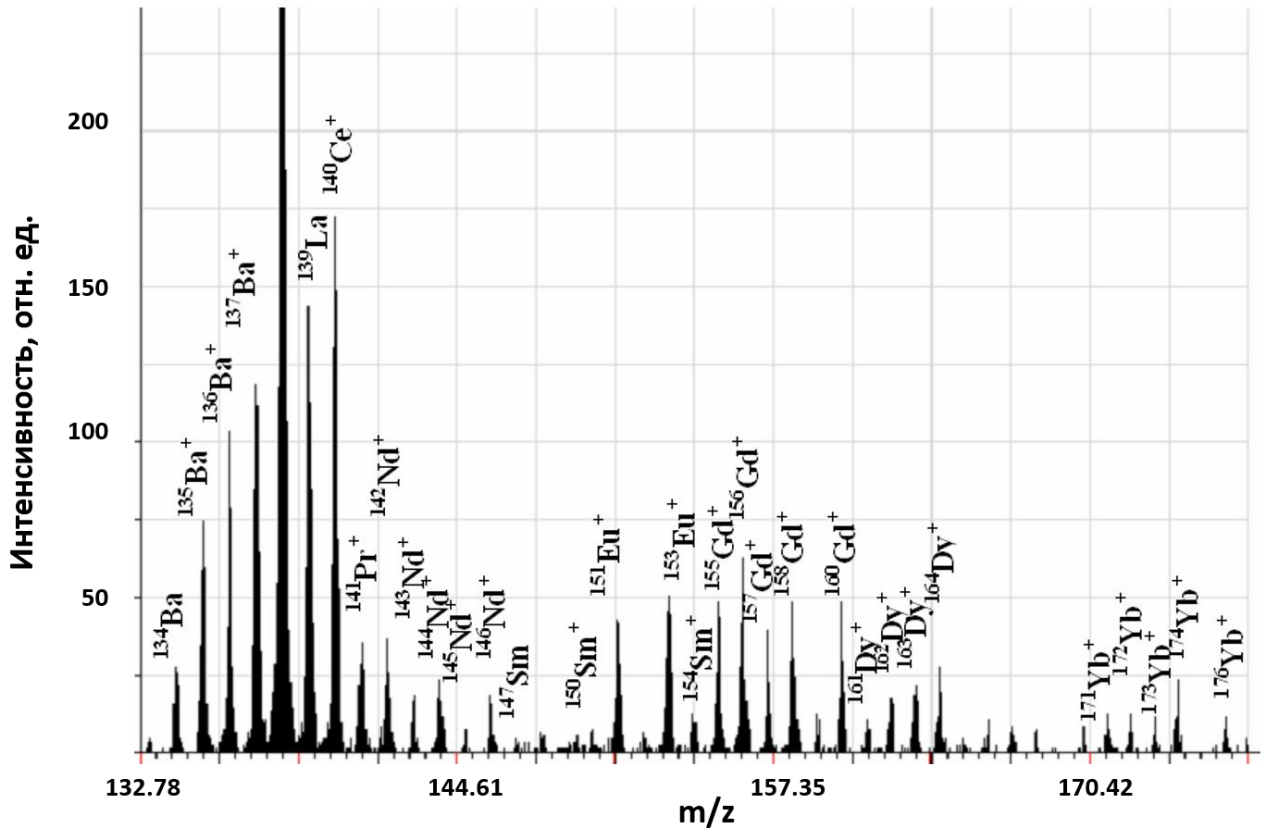


Рисунок 14в. Участок масс-спектра геологической пробы 65-1В-АТК-97:
Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb

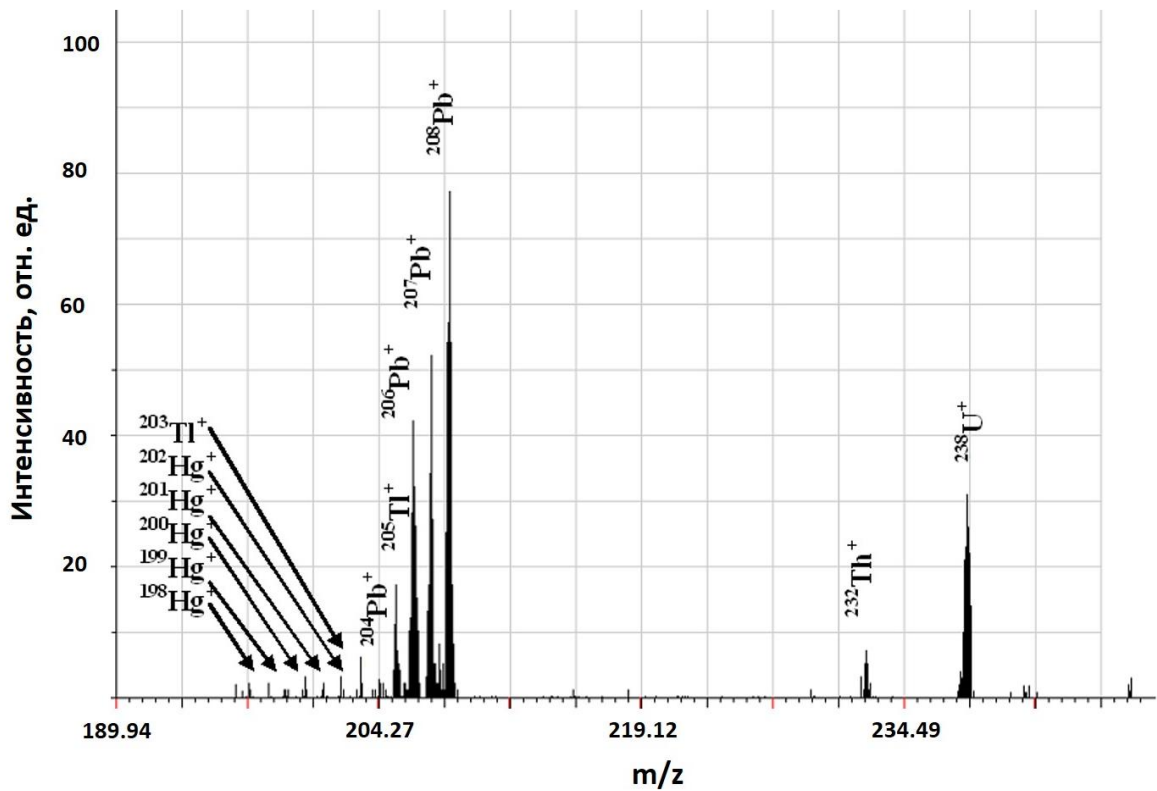


Рисунок 14г. Участок масс-спектра геологической пробы 65-1В-АТК-97:
Hg, Pb, Tl, Th, U

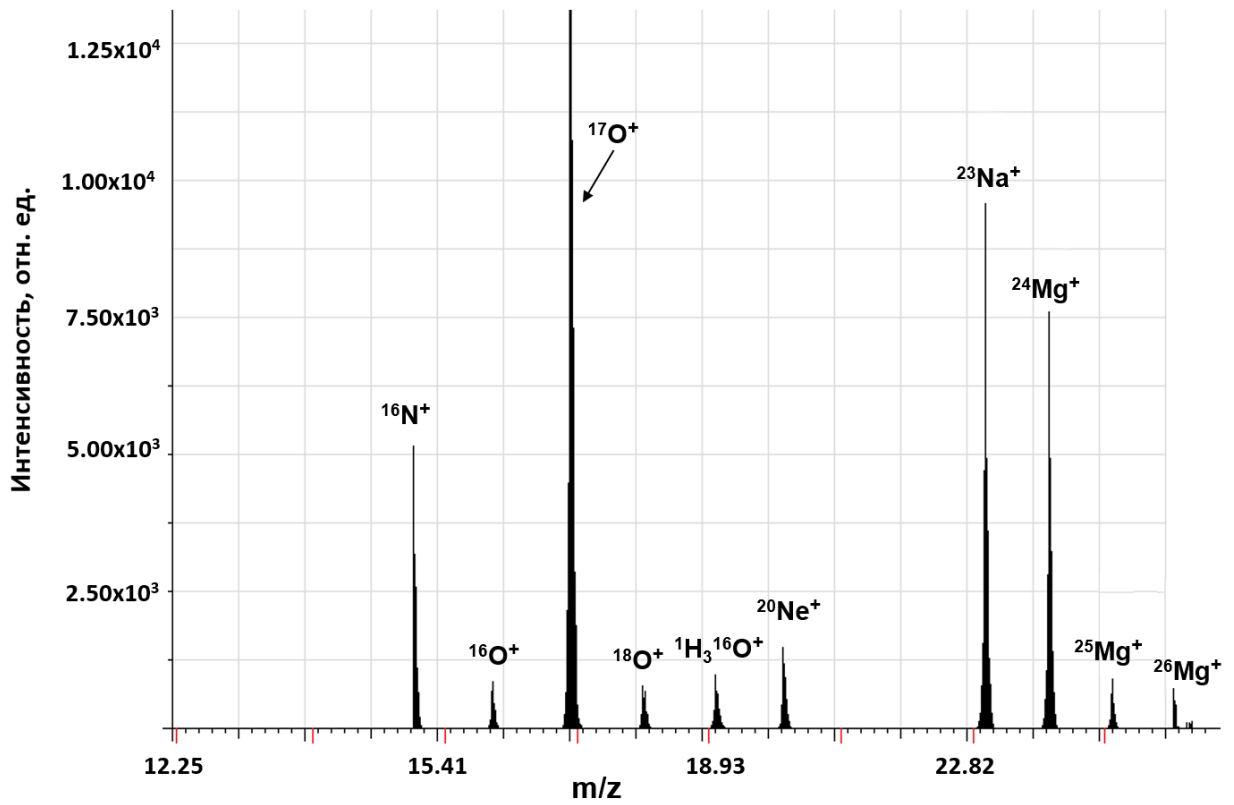


Рисунок 15а. Участок масс-спектра геологической пробы GTK-REE 7-J1-1-2005: Na, Mg

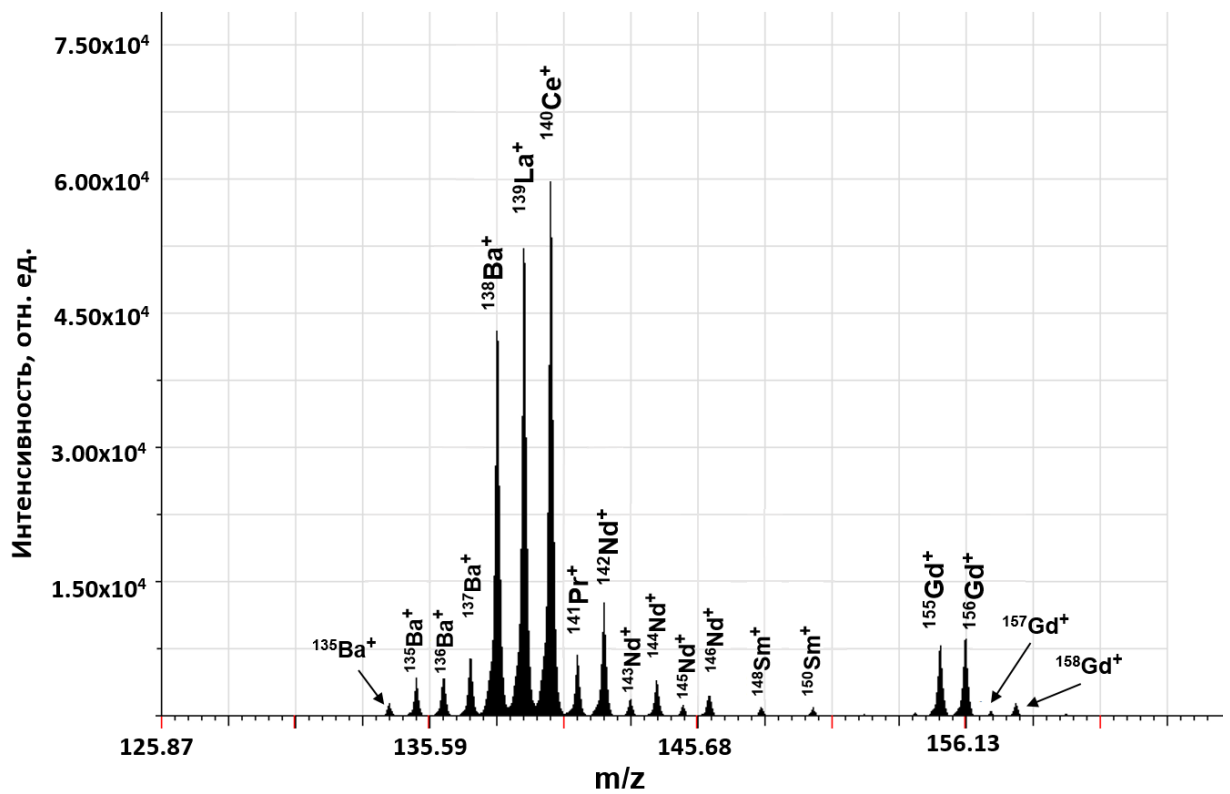


Рисунок 15б. Участок масс-спектра геологической пробы GTK-REE 7-J1-1-2005: Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd

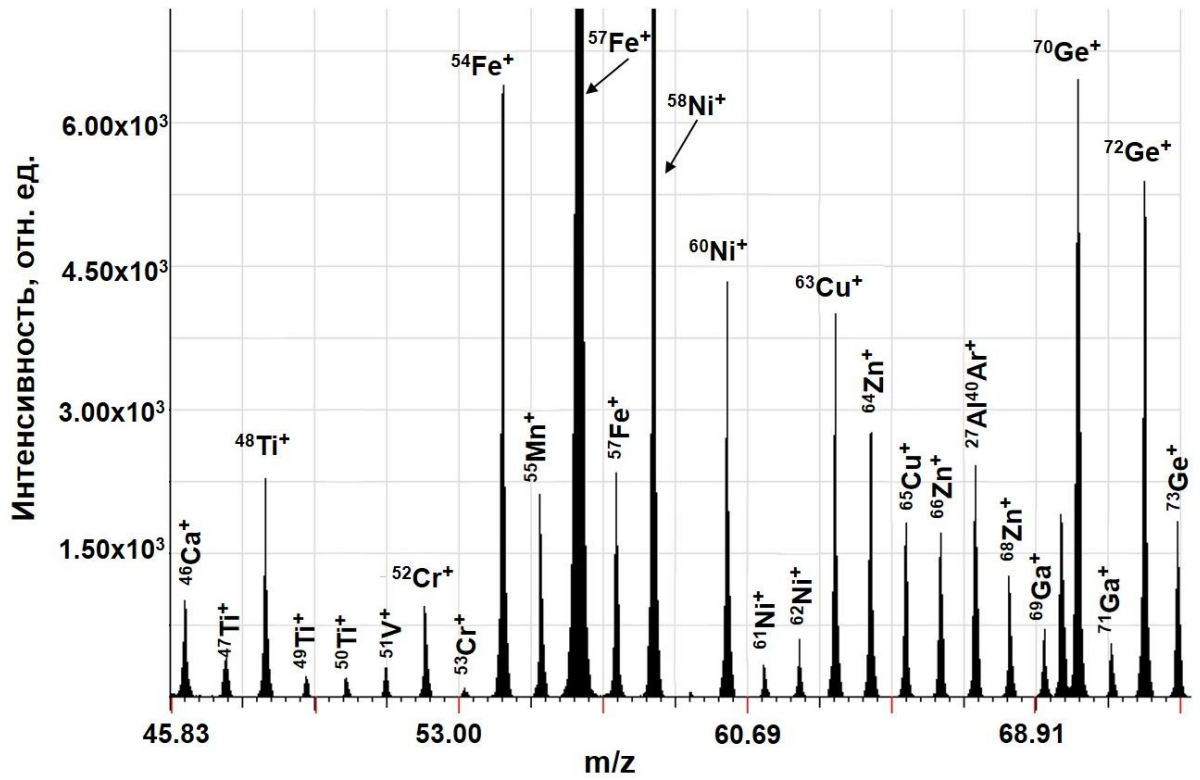


Рисунок 16а. Участок масс-спектра геологической пробы ТАН\$-2015-1.1: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge

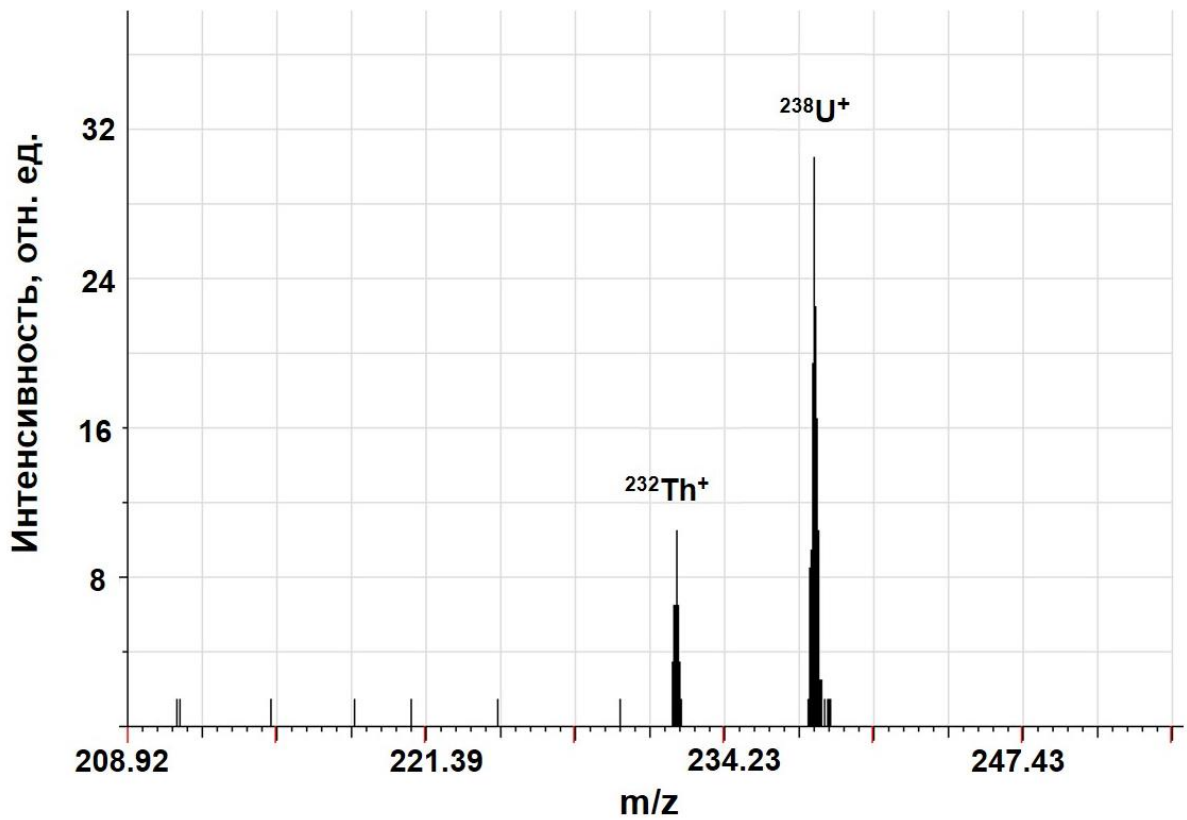


Рисунок 16б. Участок масс-спектра геологической пробы ТАН\$-2015-1.1: Th, U

На полученных спектрах можно видеть отсутствие оксидных компонент, что значительно уменьшает интерференцию элементов и позволяет определять относительно низкие содержания.

После анализа проб, GTK-Куоріо были представлены содержания элементов в пробе 65-1В-АТК-97 измеренные различными методами: РФА, ААС, ИСП-АЭС, ИСП-МС. Так что эту пробу можно считать своеобразным стандартным образцом.

Результаты анализа [118], полученные в ходе определения 24 элементов в пробах 65-1В-АТК-97, GTK-REE 7-J1-1-2005, ТАН\$-2015-1.1, запрессованных в алюминиевую подложку, с помощью GD-MS, представлены в Таблице 10.

Результаты прямого анализа, полученные с помощью GD-MS, и известного «паспортного» значения геологической пробы 65-1В-АТК-97 в таблице 10 находятся в пределах погрешности определения. Используя предложенный метод, можно определить с хорошей точностью как низкие содержания широкого круга элементов, так и концентрации матричных компонентов. Это говорит о больших возможностях GD-MS для прямого анализа геологических проб с минимальной процедурой пробоподготовки и определения широкого круга элементов с различными диапазонами концентраций. Подчеркнём, что предложенный метод может заменить сразу нескольких методов анализа сложных геологических проб, что резко упрощает и ускоряет анализ.

Таблица 10. Результаты анализа проб, полученные с помощью GD-MS (n=5, P=0,95)

Элемент	Концентрация, масс. %				ПО 10 ⁻⁴ масс. %
	65-1В-АТК-97	Значение ГТК-Кюрио	ГТК-РЕЕ 7-Ј1-1-2005	ТАН§-2015-1.1	
As	0,0117±0,0011	0,0108±0,0007	0,0141±0,0007	0,0009±0,00003	0,02
B	0,00049±0,00006	<0,0005	0,00041±0,00002	0,00018±0,00002	0,04
Ce	0,0044±0,0004	0,0044±0,0002	2,8±0,4	0,11±0,01	0,02
Co	0,025±0,003	0,0234±0,0015	0,0088±0,0008	0,0098±0,0009	0,02
Dy	0,00077±0,00012	0,00057±0,00006	0,0056±0,0003	0,00050±0,00009	0,02
Fe	10,0±0,4	10,0±0,3	0,29±0,01	0,46±0,03	0,06
K	5,2±0,3	4,70±0,15	0,45±0,03	6,9±0,04	0,05
La	0,0029±0,0004	0,00281±0,00025	2,3±0,03	0,00137±0,00017	0,01
Lu	0,000045±0,000012	0,000048±0,000009	0,00034±0,00004	0,00068±0,00009	0,02
Mg	1,26±0,06	1,26±0,05	0,072±0,009	0,23±0,03	0,02
Mn	0,244±0,017	0,257±0,012	0,054±0,008	0,018±0,004	0,03
Na	2,65±0,11	2,57±0,13	0,32±0,03	0,43±0,02	0,02
Nb	0,00078±0,00011	0,00078±0,00007	0,00028±0,00004	0,00011±0,00002	0,015
Nd	0,0027±0,0003	0,00287±0,00025	0,73±0,04	0,061±0,006	0,01
P	0,176±0,013	0,17±0,02	0,84±0,05	0,97±0,06	0,04
Pr	0,00071±0,00009	0,00072±0,00007	0,15±0,01	0,057±0,009	0,02
Rb	0,0120±0,0012	0,0127±0,0008	0,0073±0,0006	0,0134±0,0016	0,02
S	7,7±0,4	8,0±0,4	12,4±0,4	11,7±0,4	0,04
Sb	0,00021±0,00003	0,000202±0,000023	0,00017±0,00002	0,00024±0,00004	0,01
Si	23,10±0,95	23,0±1,0	8,7±0,5	32,5±0,9	0,04
Sm	0,00046±0,00011	Не определено	0,38±0,04	0,0018±0,0004	0,01
Th	0,00029±0,00004	0,00050±0,00005	0,00149±0,00008	0,00033±0,00004	0,01
Ti	0,359±0,025	0,348±0,010	0,063±0,005	0,070±0,005	0,03
U	0,00144±0,00019	0,00141±0,00010	0,0035±0,0002	0,00136±0,00013	0,02

2.2.2 Проверка правильности разработанного подхода

Оценку правильности результатов анализа, проводили с помощью анализа стандартных образцов с аттестованным содержанием определяемых элементов, а также сравнением результатов определения элементов по разработанному подходу с результатами, полученными референтным методом анализа.

2.2.2.1 Анализ стандартных образцов

Для оценки правильности результатов анализа использовали стандартные образцы SRM 2709а и СТ-1А. Расчет концентраций осуществляли по методу RSF. Результаты анализа, полученные в ходе определения 24 элементов в стандартных образцах, запрессованных в алюминиевую подложку, с помощью GD-MS, представлены в Таблице 11.

Таблица 11. Результаты анализа стандартных образцов SRM 2709а и СТ-1А, полученные с помощью GD-MS (n=5, P=0,95)

Элемент	Концентрация, масс. %			
	SRM 2709а		СТ-1А	
	Измеренное GD-MS	Аттестованное содержание	Измеренное GD-MS	Аттестованное содержание
As	0,0011±0,0001	0,00105±0,00003	0,0018±0,0002	Не аттестовано
B	0,0074±0,0006	0,0074	0,0094±0,0009	Не аттестовано
Ce	0,0040±0,0003	0,0042±0,0001	0,0021±0,0002	0,0022
Co	0,0013±0,0001	0,00128±0,00002	0,0047±0,0008	0,0046±0,0005
Dy	0,0003±0,0001	0,0003	0,0004±0,0001	0,0004
Fe	3,35±0,13	3,36±0,07	7,85±0,25	7,96±0,09
K	2,13±0,09	2,11±0,06	0,580±0,016	0,577±0,012
La	0,0022±0,0004	0,00217±0,00004	0,0013±0,0003	0,0014±0,0002
Lu	0,00003±0,00001	0,00003	0,0003±0,0001	Не аттестовано
Mg	1,44±0,06	1,46±0,02	3,45±0,12	3,46±0,04
Mn	0,052±0,002	0,0529±0,0018	0,170±0,011	0,166±0,005
Na	1,24±0,05	1,22±0,03	1,82±0,06	1,85±0,02
Nb	0,00060±0,00010	Не аттестовано	0,0009±0,0002	0,0008±0,0001
Nd	0,0016±0,0002	0,0017	0,0009±0,0002	0,0009
P	0,068±0,005	0,0688±0,0013	0,086±0,009	0,090±0,003
Pr	0,00068±0,00010	Не аттестовано	0,0002±0,0001	0,0002
Rb	0,0097±0,0005	0,0099±0,0003	0,0015±0,0003	0,0016±0,0002
S	0,0017 ± 0,0002	Не аттестовано	0,071 ± 0,008	0,068±0,006

Sb	0,00015±0,00001	0,000155±0,000006	0,00009±0,00007	0,00010±0,00008
Si	30,09±0,52	30,3 ± 0,4	22,87±0,26	22,96±0,06
Sm	0,0004±0,0001	0,0004	0,00043±0,00011	0,00040±0,00002
Th	0,00110±0,00004	0,00109±0,00002	0,0003±0,0001	0,0003
Ti	0,330±0,010	0,336±0,007	1,12±0,08	1,09±0,05
U	0,0003±0,0001	0,000315±0,000005	0,0002±0,0001	0,0001

Как видно из Таблицы 11, результаты, полученные GD-MS, хорошо согласуются с аттестованными значениями практически по всем определяемым элементам.

2.2.2.2 Применение референтного метода анализа

В качестве референтного метода использовали атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой. Определение содержания элементов в геологических образцах проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой «Optima 7300 DV».

Пробоподготовка

Введение проб в ИСП традиционно осуществляют из раствора, полученного растворением твердых образцов в минеральных кислотах. Для уменьшения времени, затрачиваемого на процедуру пробоподготовки, а также максимального переведения трудновскрываемых минералов в раствор, использовали методику автоклавного разложения проб в сочетании с микроволновым нагревом, позволяющую значительно ускорить разложение проб сложного состава, а также избежать потерь легколетучих элементов.

Пробоподготовку геологических проб проводили с использованием лабораторной микроволновой системы «SpeedWave FOUR» с магнетроном на частоте 2450 МГц и максимальной мощностью до 1450 Вт, оснащенной автоклавами типа ДАК-100/4 (ПТФЭ-стаканы с внутренним объемом 100 мл и рабочим давлением до 100 атм) и ДАР-60+ (ПТФЭ-стаканы с внутренним объемом до 60 мл и рабочим давлением до 40 атм), контроль давления и температуры внутри автоклава осуществляли дистанционно. Операционные параметры режима нагрева

и термостатирования контролировали с помощью контроллера системы «Power PC 5200».

Чистоту используемых автоклавов контролировали путем предварительной кислотной обработки: тефлоновые сосуды промывали водопроводной и деионизованной водой; помещали в ультразвуковую ванну с деионизованной водой на 10 минут; нагревали в микроволновой системе со смесью кислот и воды в соотношении $3\text{HNO}_3:3\text{HCl}:4\text{H}_2\text{O}$ в течение 30 минут (от 0°C до 150°C в течение 10 минут, выдерживание при 150°C в течение 20 минут); трижды промывали деионизованной водой и высушивали при комнатной температуре.

Перед пробоподготовкой образцы предварительно просушивали в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 105°C и хранили в стерильных полипропиленовых флаконах с крышками.

Выбор методики микроволнового разложения

Для разложения труднорастворимых соединений, содержащихся в геологических пробах, необходимо тщательно подойти к выбору компонентов реакционной смеси для обеспечения полного перехода всех определяемых компонентов в раствор. Ввиду отсутствия информации о принадлежности образцов к той или иной группе минералов, а также отсутствия задачи выбора и оптимизации условий микроволнового разложения, оптимальную методику автоклавной минерализации подбирали, сравнивая нескольких методик разложения геологических проб, предложенных производителем микроволновой системы [119,120]. Для простоты ведения записей выбранным методикам, «Bauxite», «Sediments-1», «Zeolites», «Sediments-3» и «Silicium aluminium zirconium oxide» с различными используемыми смесями кислот $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{H}_3\text{PO}_4$, их объемными соотношениями, условиями и временем микроволнового нагрева, были присвоены шифры «I», «II», «III», «IV» и «V» соответственно. Используемые методики микроволнового разложения представлены в Таблице 3 приложения.

Для выбора рабочей методики, позволяющей полностью переводить геологические пробы в раствор, стандартные образцы СГД-1А, СТ-1А и

предоставленные образцы GTK-Kuorio GTK-REE 7-J1-1-2005, ТАН\$-2015-1.1, 65-1В-АТК-97 с различным минералогическим составом, были подвергнуты микроволновому разложению в соответствии с условиями проведения каждой методики. Исследования проводили на трех навесках. Для связывания образовавшихся фторидов, при использовании плавиковой кислоты, проводили дополнительный этап: после основного микроволнового разложения, автоклавы охлаждали до комнатной температуры, осторожно вскрывали, к полученному раствору добавляли 20 мл насыщенного раствора борной кислоты и подвергали дополнительному микроволновому нагреву. После микроволнового разложения, реакционные сосуды охлаждали до комнатной температуры в течение 20 минут, осторожно вскрывали автоклавы и контролировали визуально полноту разложения проб. Результаты визуального контроля представлены в Таблице 12.

Таблица 12. Результаты визуального контроля

Образец	Номера методик микроволнового разложения				
	«I»	«II»	«III»	«IV»	«V»
СГД-1А	–	–	+/-	–	+
СТ-1А	–	–	+/-	–	+
GTK-REE 7-J1-1-2005	–	–	–	–	+/-
ТАН\$-2015-1.1	–	–	–	–	+/-
65-1В-АТК-97	–	–	+/-	–	+/-
Условные обозначения: «+» – отсутствие нерастворенного остатка и прозрачный раствор «+/-» – отсутствие нерастворенного остатка, но мутный раствор со взвесью «-» – наличие нерастворенного остатка					

На основании визуального контроля, методики под номерами «I», «II», «III», «IV» были исключены из рассмотрения, так как после вскрытия автоклавов – обнаруживался нерастворенный остаток и/или белая взвесь. В качестве рабочей методики растворения, позволяющей максимально полно переводить пробы в раствор, была выбрана методика «V».

Прозрачные растворы после микроволнового разложения без наличия нерастворенных включений количественно переносили в колбу на 50 мл и доводили до метки 2% раствором HNO_3 для последующего определения атомно-эмиссионным спектральным методом с индуктивно-связанной плазмой.

Условия атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-
связанной плазмой

Для определения элементов на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой «Optima 7300 DV» были выбраны стандартные условия атомизации и измерения аналитических сигналов: мощность плазмы – 1300 Вт; частота плазменного генератора – 40,68 МГц; плазмообразующий поток аргона – 15 л/мин; вспомогательный поток аргона – 0,2 л/мин; распыляющий поток аргона – 0,8 л/мин; скорость расхода раствора пробы на перистальтическом насосе – 1,5 мл/мин; наблюдение плазмы – аксиальное; время распыления пробы для стабилизации плазменной системы – 15 с; время интеграции сигнала – авторежим (от 0,1 до 20 с); количество повторений считывания – 5; метод определения интенсивности спектральной линии – площадь пока по трем точкам; внутренний стандарт – Y (360,073 нм). Использовали распылительную камеру типа Скотта из полимерного материала, устойчивого к воздействию HF, в сочетании с поперечно-поточным распылителем типа GemTips™. Технические характеристики спектрометра представлены в Таблице 13.

Таблица 13. Технические характеристики спектрометра «Optima 7300 DV»

Блок	Технические характеристики
Атомизатор:	
Генератор ИСП:	Стабильность выходной мощности <0,1 % Катушка двухвитковая, медная, диаметр 3/16 дюйма
Горелка ИСП:	Кварцевая горелка конструкции PerkinElmer с инжектором, внутренним диаметром 2 мм, из плавленной окиси алюминия (алунда)
Система ввода проб в ИСП:	Распылительная камера Скотта, сделанная из полимерного материала устойчивого к воздействию кислот (в том числе HF) и поперечно-поточный пневматический распылитель с соплами из корунда (форсунки GemTip) конструкции PerkinElmer
Спектрометр:	
Полихроматор:	изготовлен на основе эшелле-решетки, со светосилой (f/6.7), разрешение системы 0,006 нм при 200 нм. Эшелле-решетка размером 80 на 160 мм имеет плотность 79 штрихов на мм, угол блеска 63,4°. Решетка кросс-дисперсор

	<p>для УФ спектра с коррекцией Шмидта по поверхности имеет плотность 374 штриха на мм.</p> <p>Кросс-дисперсором для видимого спектра служит флюоритовая призма с углом преломления 60°.</p> <p>Вся оптическая система помещена в продуваемую и термостатируемую оптическую камеру.</p> <p>Спектрометр термостатируется при 38°C.</p>
Детектор:	<p>Сегментированный матричный детектор со связью заряда (Segmented-array Charged-coupled device Detector (SCD)) одновременно регистрирует эмиссионные линии анализируемых элементов и окружающий их спектральный фон.</p> <p>Два детектора: УФ детектор покрывает расширенный УФ диапазон от 165 до 403 нм, детектор видимого спектра покрывает видимый диапазон от 404 до 782 нм.</p>

Управление спектрометром осуществляли с помощью компьютера и программного обеспечения WinLab32, которое позволяет задавать и контролировать условия проведения анализа, построение градуировочных зависимостей, учет фона, автоматическую обработку результатов анализа.

Аналитические линии определяемых элементов, выбранные на основе литературных данных [22] и базы данных программного обеспечения спектрометра с учетом спектральных наложений, представлены в Таблице 14.

Таблица 14. Условия анализа геологических проб методом ИСП-АЭС

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Коэффициент корреляции, r
As	188,979	0,999989
B	249,677	0,999997
Ce	418,660	0,999899
Co	228,616	0,999955
Dy	394,400	0,999858
Fe	259,939	0,999706
K	404,721	0,999865
La	408,672	0,999879
Lu	291,140	0,999935
Mg	279,077	0,999881
Mn	259,372	0,999889
Na	330,237	0,999937

Nb	309,418	0,999992
Nd	406,109	0,999830
P	214,914	0,999878
Pr	414,311	0,999841
Rb*	420,185/421,556	Нет пика
S	180,669	0,999897
Sb	206,836	0,999952
Si	251,611	0,998944
Sm	359,260	0,999945
Th	401,913	0,999973
Ti	334,940	0,999968
U	385,958	0,999895

*Предложенные программным обеспечением наиболее интенсивные линии рубидия 420,185 нм и 421,556 нм находятся на границе рабочего спектрального диапазона первого детектора, линия 780,027 нм – на границе рабочего спектрального диапазона второго детектора, а линия 794,760 нм – за пределами рабочего диапазона второго детектора.

Определение содержания элементов проводили по предварительно построенным градуировочным зависимостям. Для получения градуировочных характеристик измеряли интенсивности линий определяемых элементов в 4-5 стандартных растворах, которые готовили путем последовательного разбавления стандартных многоэлементных растворов ICP-MS 68-Element Standard с концентрациями элементов 100 мг/л (растворы А и В) и стандартного одноэлементного раствора ионов S в концентрации 1000 мг/л.

Результаты, полученные с помощью референтного метода

Результаты, полученные в ходе определения 24 элементов в пробе 65-1В-АТК-97, в стандартных образцах SRM 2709а и СТ-1А с помощью ИСП-АЭС с предварительной пробоподготовкой по методике «V» и GD-MS представлены в Таблицах 15, 16 и 17, соответственно.

Таблица 15. Результаты анализа пробы 65-1В-АТК-97, полученные с помощью ИСП-АЭС и GD-MS (n=5, P=0,95)

Элемент	Концентрация, масс. %		
	ИСП-АЭС	GD-MS	Значение GTK-Kuopio
As	<0,001	0,0117±0,0011	0,0108±0,0007

B	Не измерено	0,00049±0,00006	<0,0005
Ce	0,069±0,009	0,0044±0,0004	0,0044±0,0002
Co	<0,01	0,025±0,003	0,0234±0,0015
Dy	<0,01	0,00077±0,00012	0,00057±0,00006
Fe	9,5±0,5	10,0±0,4	10,0±0,3
K	3,3±0,9	5,2±0,3	4,70±0,15
La	<0,003	0,0029±0,0004	0,00281±0,00025
Lu	<0,01	0,000045±0,000012	0,000048±0,000009
Mg	1,93±0,33	1,26±0,06	1,26±0,05
Mn	0,33±0,06	0,244±0,017	0,257±0,012
Na	3,5±0,9	2,65±0,11	2,57±0,13
Nb	<0,001	0,00078±0,00011	0,00078±0,00007
Nd	<0,001	0,0027±0,0003	0,00287±0,00025
P	Не измерено	0,176±0,013	0,17±0,02
Pr	<0,01	0,00071±0,00009	0,00072±0,00007
Rb	Не измерено	0,0120±0,0012	0,0127±0,0008
S	6,2±1,5	7,7±0,4	8,0±0,4
Sb	<0,01	0,00021±0,00003	0,000202±0,000023
Si	27,1±1,3	23,10±0,95	23,0±1,0
Sm	<0,01	0,00046±0,00011	Не определено
Th	<0,01	0,00029±0,00004	0,00050±0,00005
Ti	0,52±0,12	0,359±0,025	0,348±0,010
U	<0,01	0,00144±0,00019	0,00141±0,00010

Таблица 16. Результаты анализа пробы SRM 2709а, полученные с помощью ИСП-АЭС и GD-MS (n=5, P=0,95)

Элемент	Концентрация, масс. %		
	ИСП-АЭС	GD-MS	Аттестованное значение
As	<0,001	0,0011±0,0001	0,00105±0,00003
B	Не измерено	0,0074±0,0006	0,0074
Ce	0,075±0,010	0,0040±0,0003	0,0042±0,0001
Co	<0,01	0,0013±0,0001	0,00128±0,00002
Dy	<0,01	0,0003±0,0001	0,0003
Fe	3,00±0,45	3,35±0,13	3,36±0,07
K	1,77±0,27	2,13±0,09	2,11±0,06
La	<0,003	0,0022±0,0004	0,00217±0,00004
Lu	<0,01	0,00003±0,00001	0,00003
Mg	0,87±0,11	1,44±0,06	1,46±0,02
Mn	<0,01	0,052±0,002	0,0529±0,0018
Na	1,88±0,20	1,24±0,05	1,22±0,03
Nb	<0,001	0,00060±0,00010	Не аттестовано
Nd	<0,001	0,0016±0,0002	0,0017

P	Не измерено	0,068±0,005	0,0688±0,0013
Pr	<0,01	0,00068±0,00010	Не аттестовано
Rb	Не измерено	0,0097±0,0005	0,0099±0,0003
S	<0,01	0,0017±0,0002	Не аттестовано
Sb	<0,01	0,00015±0,00001	0,000155±0,000006
Si	25,4±0,7	30,09±0,52	30,3 ± 0,4
Sm	<0,01	0,0004±0,0001	0,0004
Th	<0,01	0,00110±0,00004	0,00109±0,00002
Ti	0,39±0,08	0,330±0,010	0,336±0,007
U	<0,01	0,0003±0,0001	0,000315±0,000005

Таблица 17. Результаты анализа пробы СТ-1А, полученные с помощью ИСП-АЭС и GD-MS (n=5, P=0,95)

Элемент	Концентрация, масс. %		
	ИСП-АЭС	GD-MS	Аттестованное значение
As	<0,001	0,0018±0,0002	Не аттестовано
B	Не измерено	0,0094±0,0009	Не аттестовано
Ce	<0,001	0,0021±0,0002	0,002
Co	<0,01	0,0047±0,0008	0,0046 ± 0,0005
Dy	<0,01	0,0004±0,0001	0,0004
Fe	8,9 ± 0,9	7,85±0,25	7,96±0,09
K	1,92 ± 0,08	0,580±0,016	0,577 ± 0,012
La	<0,003	0,0013±0,0003	0,0014 ± 0,0002
Lu	<0,01	0,0003±0,0001	Не аттестовано
Mg	2,4±0,2	3,45±0,12	3,46 ± 0,004
Mn	0,120 ± 0,001	0,170±0,011	0,166 ± 0,005
Na	2,0 ± 1,2	1,82±0,06	1,85 ± 0,02
Nb	<0,001	0,0009±0,0002	0,0008 ± 0,0001
Nd	<0,001	0,0009±0,0002	0,0009
P	Не измерено	0,086±0,009	0,090 ± 0,003
Pr	<0,01	0,0002±0,0001	0,0002
Rb	Не измерено	0,0015±0,0003	0,0016 ± 0,0002
S	<0,01	0,071 ± 0,008	0,068 ± 0,006
Sb	<0,01	0,00009±0,00007	0,00010 ± 0,00008
Si	20,78 ± 0,83	22,87±0,26	22,96 ± 0,06
Sm	<0,01	0,00043±0,00011	0,00040 ± 0,00002
Th	<0,01	0,0003±0,0001	0,0003
Ti	1,13 ± 0,27	1,12±0,08	1,09 ± 0,05
U	<0,01	0,0002±0,0001	0,0001

Как видно из Таблиц 15, 16 и 17 сходимость значений основных матричных компонентов, определенных с помощью ИСП-АЭС удовлетворительна, однако полученные концентрации РЗЭ не являются правильными. Вероятно, причиной этому может быть потеря некоторых определяемых элементов во время процедуры пробоподготовки, взаимные интерференции, матричное влияние основных элементов и недостаточно низкий предел обнаружения. В то время как результаты GD-MS хорошо согласуются с аттестованными значениями практически по всем определяемым элементам.

Заключение к главе 2

Отсутствие спектральных помех и низкие пределы обнаружения времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом в сочетании с полым катодом позволили с достаточной точностью определить широкий круг элементов в геологических пробах, не обладающих вакуумной плотностью, с минимальной предварительной пробоподготовкой.

Глава 3. Разработка прямого подхода для определения U в водных растворах с помощью времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом

3.1 Экспериментальная часть

Как было показано в главе 2, масс-спектрометрия с импульсным тлеющим разрядом позволяет использовать токопроводящую основу в качестве подложки для прямого анализа горных пород. Для определения низких концентраций урана в водных растворах было предложено исследовать возможность его концентрирования на высокоэффективных проводящих сорбентах, с последующим распылением самого сорбента, в качестве эффективного и удобного способа консервации, хранения и транспортировки для определения урана, сорбированного из водных растворов.

3.1.1 Способы концентрирования урана на сорбенте

Для осуществления концентрирования урана на сорбенте было предложено три способа. Способ № 1 представляет собой использование таблетки на основе кремнезема и окисленных УНТ, и прокачки большого объема жидкости через нее, т.е. в динамическом режиме. Способ № 2 – использование только окисленных УНТ в статическом режиме. Способ №3 подразумевает собой использование таблетки на основе кремнезема и окисленных УНТ в статическом режиме. Способы №1, 2 и 3 представлены на Рисунке 17.

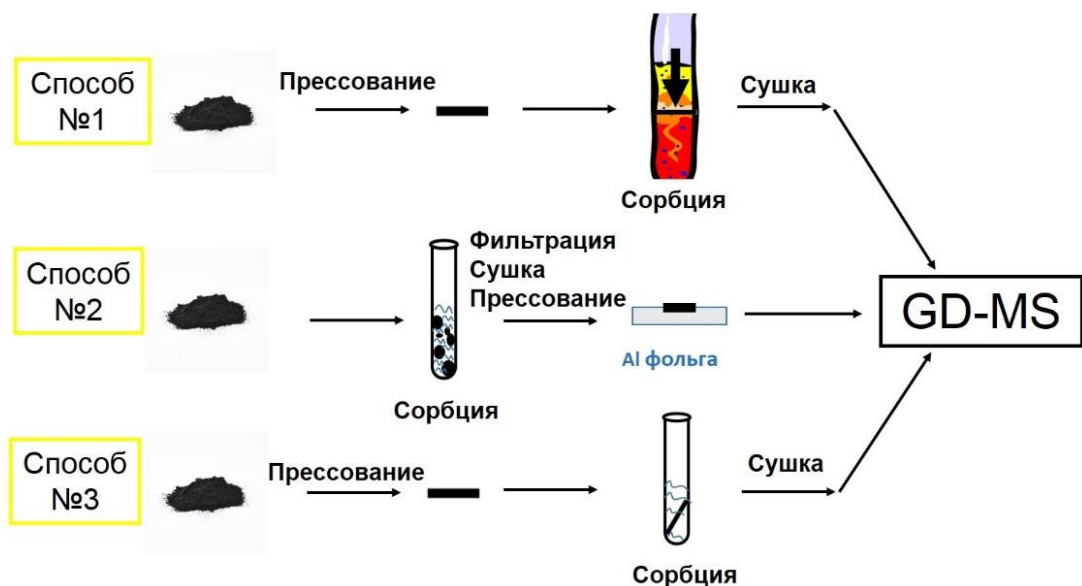


Рисунок 17. Способы сорбции урана на сорбенте

Осуществление способа №1 оказалось очень трудоемким, так как хорошая прочность таблетки препятствовала легкому проникновению жидкости вглубь таблетки. Более детальному рассмотрению подверглись способы №2 и №3, описанные ниже.

3.1.2 Используемые материалы, оборудование и реактивы

Используемое оборудование

Времяпролетный масс-спектрометр «Люмасс-30» (ООО Люмэкс, Санкт-Петербург, Россия) с импульсным тлеющим разрядом в сочетании с полым катодом использовали для прямого анализа сорбента для определения урана в водных растворах.

Для анализа площади поверхности и исследования пористой структуры дисперсных материалов использовали автоматизированную систему ASAP-2020 (Micromeritics, США). При исследовании сорбционных характеристик в качестве адсорбата использовался азот при температуре -195°C . Изотермы адсорбции и распределения пор по размерам были получены методом ВЖН.

Сканирующий электронный микроскоп Zeiss Supra 40VP (Carl Zeiss Group, Германия) использовали для определения состава, структуры и получения изображения поверхности углеродных нанотрубок. Метод основан на взаимодействии пучка электронов с поверхностью образца, который при взаимодействии генерирует отклик в виде вторичных, обратно отраженных и Оже электронов, который регистрируется и преобразуется в информационный сигнал, который при интерпретации дает информацию об исследуемом образце.

Для смешивания и гомогенизации смеси на основе кремнезема и углеродных нанотрубок использовали планетарную шаровую мельницу РМ 100 СМ (RETSCH, Германия), работающую в режиме центрифуги, что позволяет проводить гомогенизацию с меньшим износом гарнитуры. Размольный стакан размещен вне центра планетарного диска шаровой мельницы, направление вращения которого противоположно вращению размольного стакана с соотношением скоростей 1:1. Мелющие шары подвергаются действию сил

Кориолиса. Разница скоростей между шарами и размольным стаканом приводит к взаимодействию сил трения и удара, что приводит к высокой степени гомогенизации в планетарной шаровой мельнице. Варьируя время воздействия, скорость вращения, диаметр шаров, можно получать гомогенную смесь без разрушения структуры исходных материалов.

Таблеточный пресс PP-40 (RETSCHE, Германия) использовали для получения таблеток с гладкой поверхностью на основе кремнезема и углеродных нанотрубок. Давление в прессе можно регулировать таким образом, чтобы воздух внутри пустот исходного порошка выдавливался, что повышает стабильность таблетки. Максимальное давление должно выдерживаться определенный промежуток времени для обеспечения полного развития сил адгезии между частицами, что гарантирует максимальную стабильность таблетки. Для прессования таблеток применялось давление в 10 т., диаметр таблетки составил 11 мм.

Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Optima 7300 DV (PerkinElmer Inc., Shelton, CT, США) использовали для определения исходной и равновесной концентраций урана в промежуточных опытах.

Используемые материалы

Однослойные углеродные нанотрубки «TUBALL» диаметром 1,5 нм, содержанием 75%, длиной 5 мкм, предоставленные фирмой OCSiAl (Россия, Новосибирск) использовали в качестве сорбента для извлечения урана из водных растворов.

Пирогенный кремнезем Аэросил А-380 «ХЧ» от Silicone Engineering (Англия) использовался для укрепления поверхности таблеток для концентрирования урана из водных растворов.

Используемые реактивы

$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) использовали для приготовления головного раствора иона урана 1000 мг/л.

Азотную кислоту 65% (Merck) использовали для окисления и функционализации углеродных нанотрубок. Хлороводородную кислоту 37% (Merck) использовали для очистки УНТ от металлических примесей и аморфных углеродных включений.

Растворы 0,1 NaOH и 0,1 М HCl использовали для регулировки pH исследуемого раствора.

3.1.3 Функционализация поверхности углеродных нанотрубок

Функционализацию поверхности углеродных нанотрубок проводили с помощью обработки 65% азотной кислотой в течение 6 часов в круглодонной колбе на водяной бане с обратным холодильником при постоянной температуре 100⁰С в соотношении 0,1 г сорбента / 100 мл раствора кислоты [121].

Отмывку от металлических примесей и аморфных углеродных включений осуществляли с помощью раствора хлороводородной кислоты (1:1). Затем сорбент промывали деионизованной водой до нейтрального pH и высушивали в сушильном шкафу при 200⁰С в течение 2 часов.

3.1.4 Формирование таблетки с кремнеземом

Смешивание и гомогенизацию смеси на основе кремнезема и УНТ проводили на планетарной шаровой мельнице РМ 100 СМ. В результате предварительных экспериментов было выбрано соотношение кремнезем/УНТ как 70%/30%, которое позволило достичь необходимой прочности таблетки. Прессование сорбента в таблетки диаметром 11 мм осуществляли на таблеточном прессе РР-40. При смачивании таблетки водой, происходило взаимодействие аэросила А-380 с водой и образование гидрогеля. Затем высушивали таблетку при 200⁰С для удаления физически связанной воды. Прокаливали таблетку при 600⁰С в атмосфере азота в течение 2 часов для формирования механически прочной структуры минерально-углеродного сорбента в результате образования каркаса из соединенных между собой кремнеземных глобул. Дальнейшая функционализация поверхности таблетки осуществлялась по ранее описанному способу функционализации чистых

УНТ: окисление концентрированной HNO_3 в течение 6 часов на водяной бане с обратным холодильником при 100°C ; отмывка от металлических включений с помощью HCl (1:1); отмывка водой до нейтрального pH и сушка при 200°C в сушильном шкафу.

3.2 Обсуждение результатов

3.2.1 Исследование характеристик углеродных нанотрубок

Для наноструктурированных пористых материалов, в частности для сорбентов, а также других пористых и мелкодисперсных веществ, важно знать такие характеристики, как удельную площадь поверхности и размер пор. Эти параметры могут быть получены в эксперименте по сорбции газа, т.е. построением изотермы адсорбции. Наиболее распространённым методом для определения удельной площади поверхности является метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Для получения распределения мезопор по размерам используется метод Баррета – Джайнера - Халенды (БДХ), микропор – метод Хорвата-Кавазое (ДР) [122].

Однако в тех случаях, когда классические теории не позволяют полностью описать заполнение микропор и узких мезопор, что приводит к занижению истинных размеров и ошибкам в расчётах, используются методы молекулярного моделирования – метод Монте-Карло (МК) или теория функционала плотности (DFT) [122].

DFT метод – современный подход к описанию изотерм адсорбции и распределения пор по размерам для микропористых материалов, который базируется на квантово-механических расчётах. Суть подхода заключается в построении теоретических изотерм для различных пар микропористый адсорбент – адсорбат. Затем экспериментальные данные описывают набором теоретических изотерм, позволяя получить распределение пор по размерам.

Исследование сорбционных характеристик углеродных нанотрубок с помощью анализатора ASAP-2020 показало, что площадь удельной поверхности, рассчитанная методом DFT, составила $625 \text{ м}^2/\text{г}$ для исходных углеродных нанотрубок и $2418 \text{ м}^2/\text{г}$ для окисленных нанотрубок. Таким образом выбранный

способ окисления увеличил площадь поверхности УНТ почти в 4 раза, это объясняется тем, что исходные нанотрубки адсорбируют молекулы азота, в первую очередь, в полостях между упакованными в пучки нанотрубками, в то время как окисленные УНТ – во внутренние каналы самих нанотрубок. На Рисунках 18 и 19 представлены изотермы адсорбции азота для исходных и окисленных УНТ соответственно.

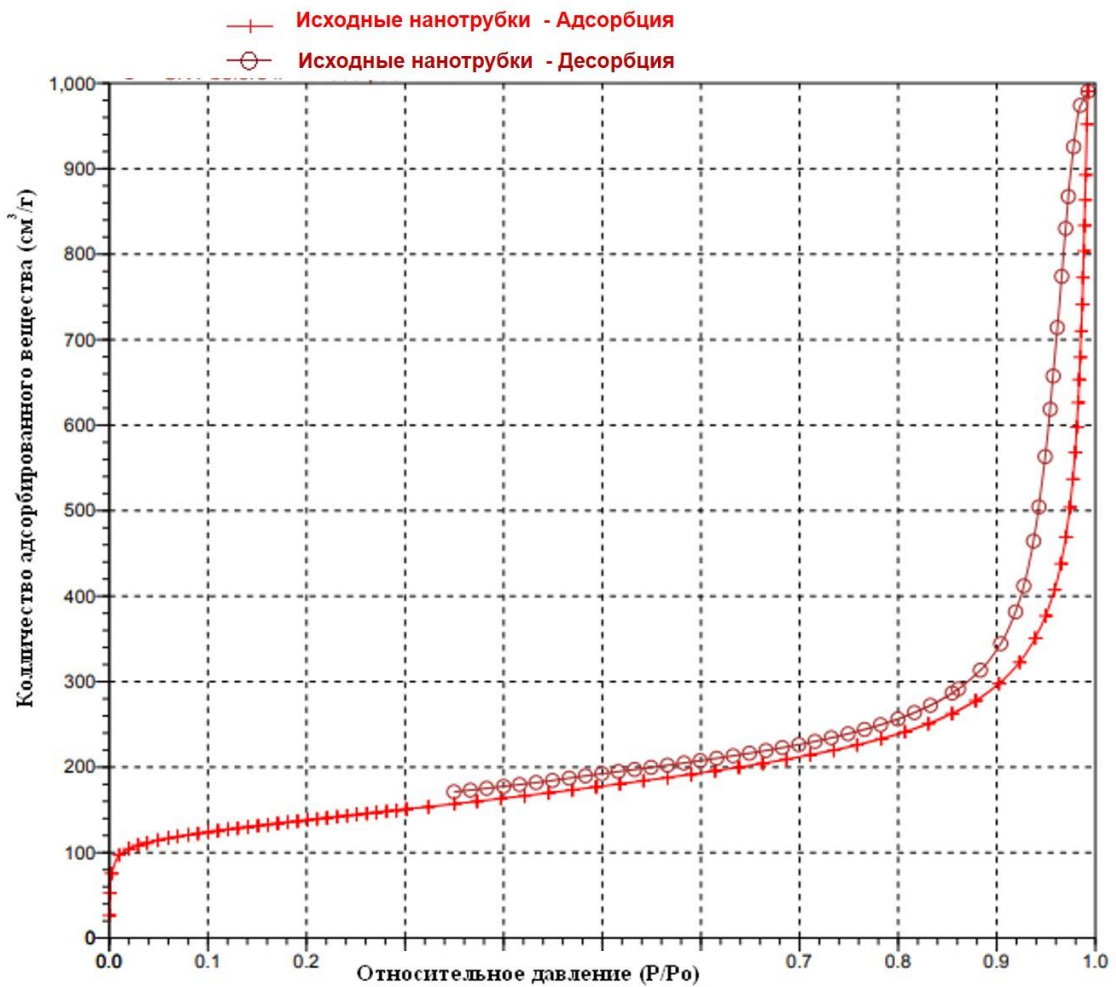


Рисунок 18. Изотерма адсорбции азота для исходных углеродных нанотрубок

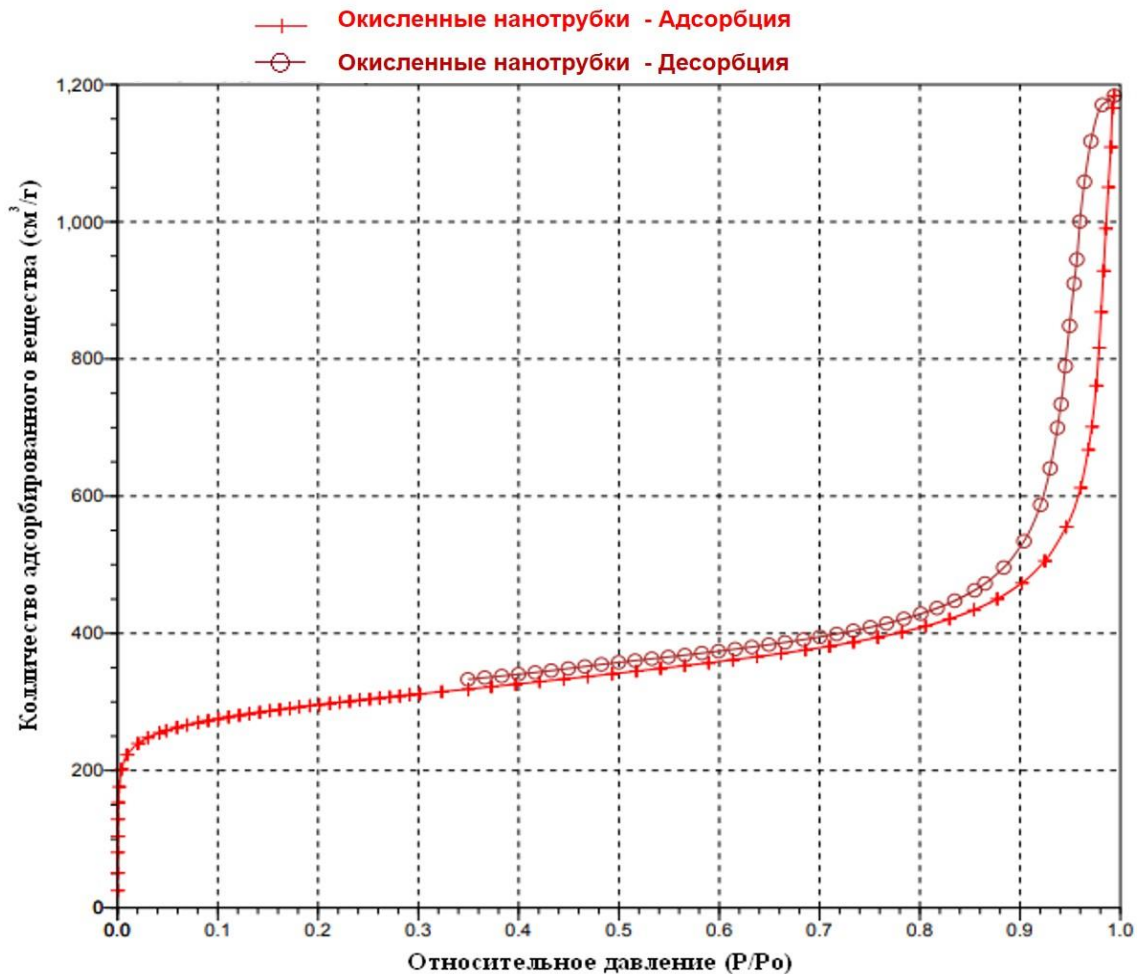


Рисунок 19. Изотерма адсорбции азота для окисленных углеродных нанотрубок

Представленные изотермы азота при $t = -195^{\circ}\text{C}$ соответствуют I и IV типам по классификации Брунауэра. В области низких относительных давлений наблюдается резкий подъем величины адсорбции, что свидетельствует о наличии микропор (размер пор < 2 нм) и является характерной особенностью изотерм I рода. В тоже время на изотерме присутствует петля гистерезиса, которая является характерным признаком изотермы IV типа, что свидетельствует о наличии мезопор (размер пор 2-50 нм) и адсорбции в межтрубном пространстве, т.е. на внешней поверхности соприкасающихся нанотрубок. Следует отметить, что окисление поверхности УНТ практически не изменяет вид изотермы адсорбции, при этом величина предельного сорбционного объема увеличилась с 0,46 см³/г до 0,77 см³/г.

Выводы о принадлежности пор сорбента к микропорам подтверждаются распределением пор по размерам, представленным на Рисунке 20.

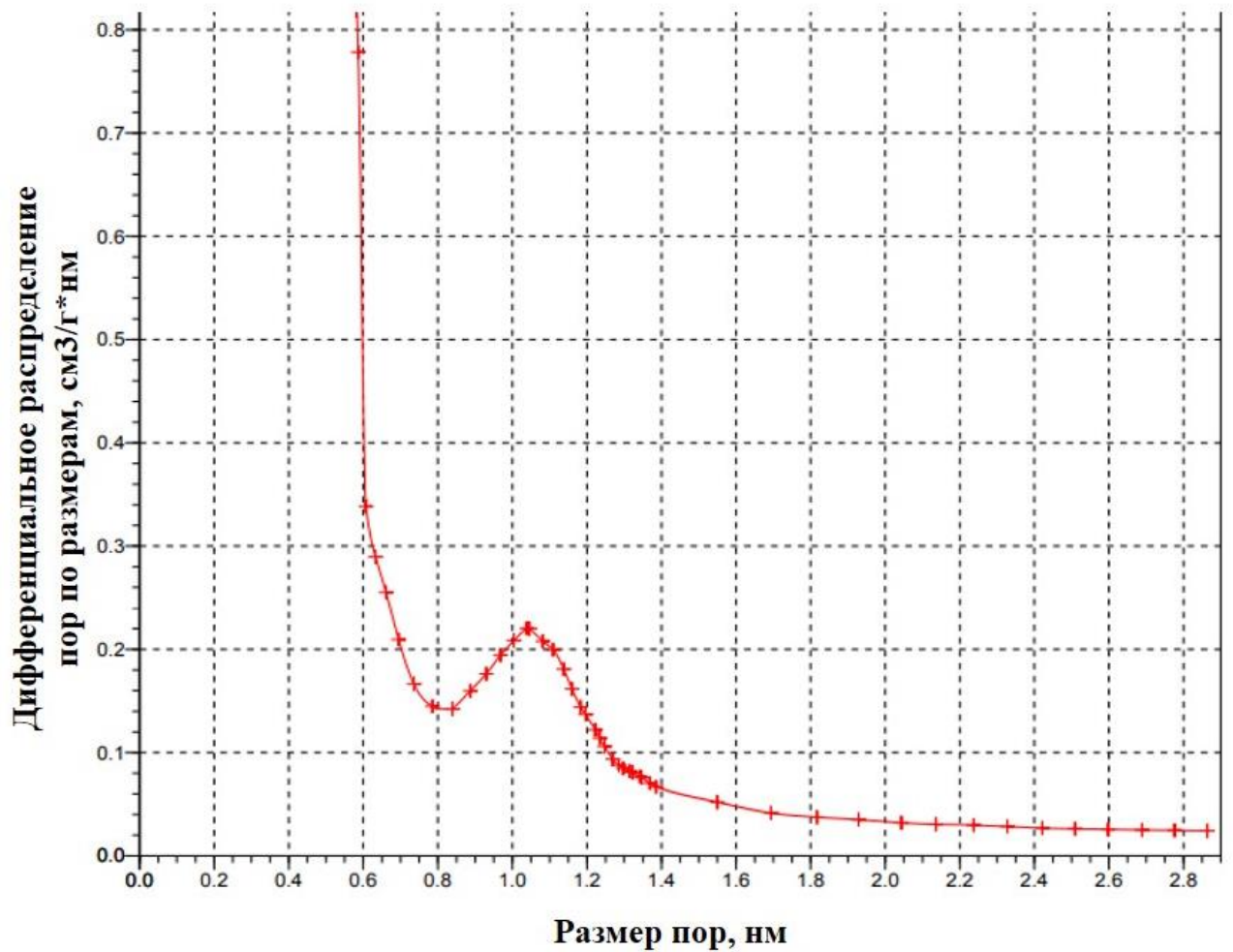


Рисунок 20. Распределение пор по размерам углеродных нанотрубок по методу Горвафт-Ковазое

Пик кривой в районе $1,05 \pm 0,05$ нм указывает на принадлежность УНТ к микропористым сорбентам.

3.2.2 Исследование морфологии углеродных нанотрубок

Исследование морфологии УНТ осуществлялось с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На Рисунках 21 и 22 приведены снимки СЭМ исходных и окисленных УНТ.

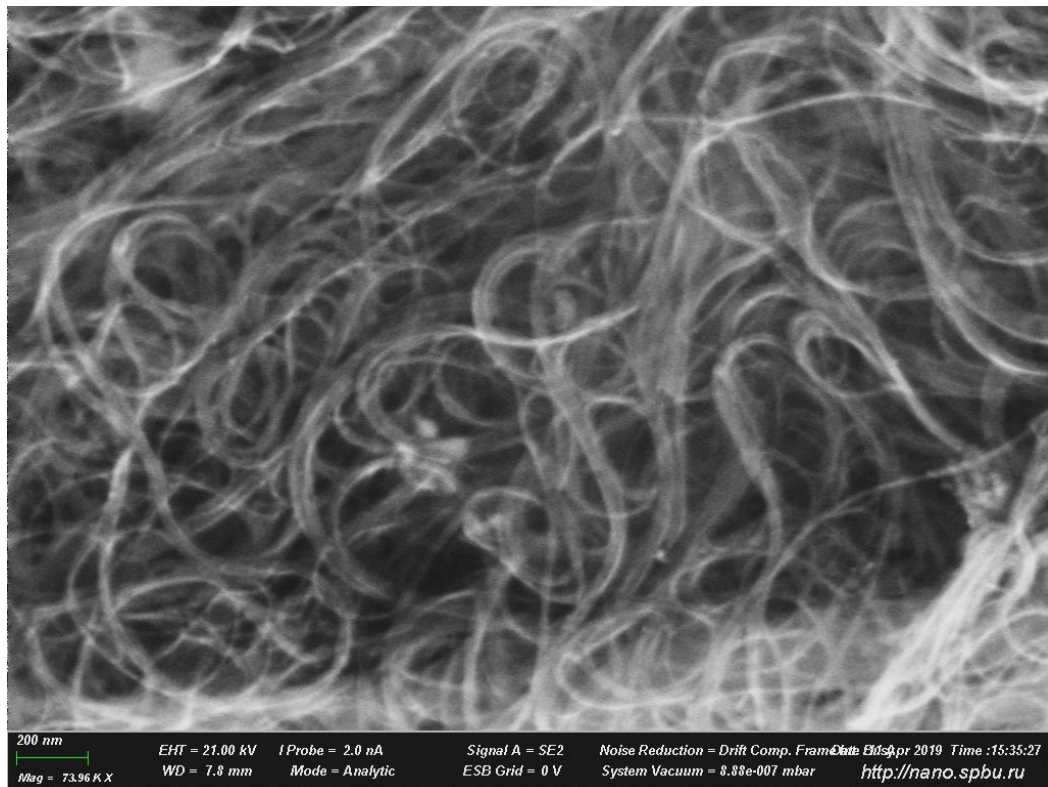


Рисунок 21. Снимок СЭМ исходных углеродных нанотрубок

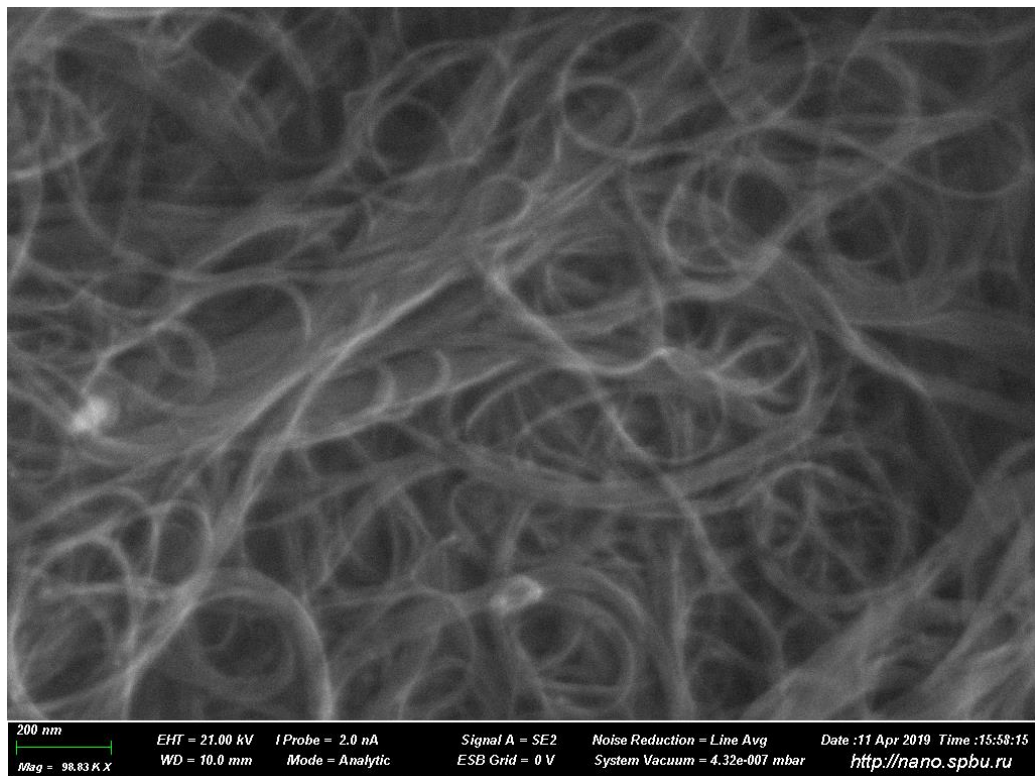


Рисунок 22. Снимок СЭМ окисленных углеродных нанотрубок

При сравнении снимков можно сделать вывод о том, что выбранный способ окисления не нарушил целостность структуры.

3.2.3 Исследование влияния рН

Известно, что значение рН раствора значительно влияет на адсорбционные процессы. В стандартных условиях окружающей среды уран обычно встречается в шестивалентной подвижной водной форме уранила UO_2^{2+} . Был исследован эффект влияния рН раствора на сорбцию урана (UO_2^{2+}) на исходных и окисленных УНТ с диапазоном рН от 1 до 11. На Рисунке 23 представлена зависимость эффективности сорбции от рН раствора.

Эффективность (E) рассчитывается по уравнению (5):

$$E = \frac{(c_0 - c_p)}{c_0} \cdot 100\% \quad (5)$$

где C_0 (мг/л) и C_p (мг/л) – начальная и равновесная концентрации урана в растворе.

Начальная и равновесная концентрации определялись на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 7300 DV по линии урана 385,958 нм.

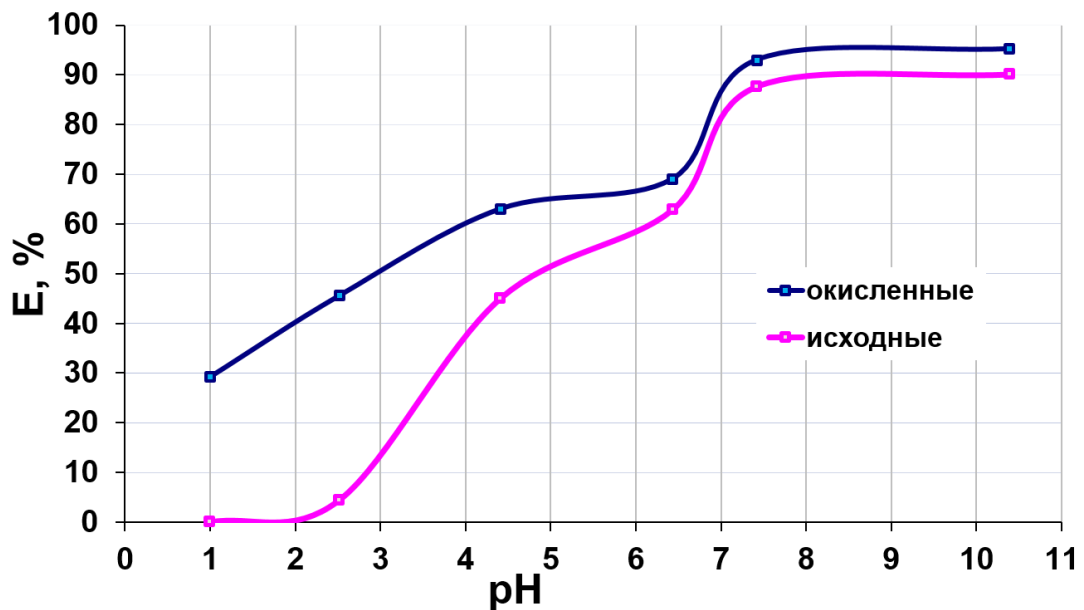


Рисунок 23. Зависимость эффективности сорбента от рН раствора.

$C_0 (U) = 1$ мг/л, $m = 0,050 \pm 0,002$ г, $V = 5$ мл, $T = 25^{\circ}C$, $t = 120$ мин

На Рисунке можно видеть, что минимальная эффективность наблюдается при рН меньше 3. При низких значениях рН уран в растворе присутствует в форме уранила UO_2^{2+} . Поверхность УНТ положительно заряжена за счет протонирования

поверхности ионами водорода и как следствие происходит конкуренции ионов уранила с ионами H^+ за сорбционные центры УНТ. Начиная с рН 4 до рН 7 происходит резкий скачок роста эффективности сорбента, связанный с поверхностным комплексообразованием и/или ионным обменом ионов уранила, присутствующих в растворе в форме гидроксокомплексов $(UO_2)_3(OH)_5^+$ и $(UO_2)_4(OH)_7^+$. А при рН больше 8 наблюдаются максимальные значения эффективности 95% и 90% для окисленных и исходных УНТ соответственно, что можно объяснить осаждением $UO_2(OH)_2$. Таким образом можно сделать вывод, что оптимальным диапазоном рН для сорбции урана из водных растворов являются значения от 4 до 7, а окисленные УНТ показывают большую эффективность относительно исходных. В дальнейших опытах качестве рабочего значения рН использовалось рН=5.

3.2.4 Результаты GD-MS анализа сорбента после концентрирования урана

В способе №2 использовали окисленные УНТ в соотношении 1 г сорбента к 100 мл раствора урана. Статическую сорбцию проводили на шейкере в течение 2 часов без подогрева. Затем сорбент отфильтровывали с помощью фильтра синяя лента, высушивали в сушильном шкафу в течение 2 часов при температуре $100^{\circ}C$ и запрессовывали часть сорбента в виде тонкого слоя в подложку из высокочистого алюминия. Дальнейшее определение концентрации урана осуществляли с помощью масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом [123]. Проба, запрессованная в алюминиевую подложку, представлена на Рисунке 24.



Рисунок 24. Проба, запрессованная в алюминиевую подложку. Способ №2

На Рисунке 25 представлена часть спектра пробы с начальной концентрацией урана $C_0(U) = 1$ мг/л и объемом раствора 5 мл.

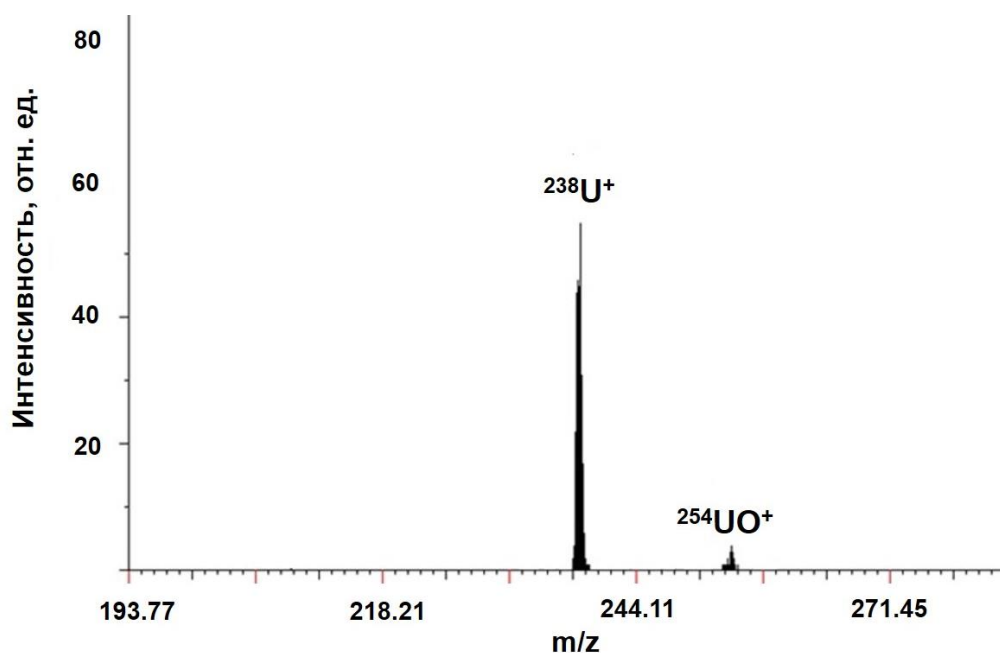


Рисунок 25. Часть спектра пробы.

$C_0(U) = 1$ мг/л, $V = 5$ мл, время накопления сигнала 2 минуты

Время накопления сигнала в 2 минуты позволяет зарегистрировать явные пики урана и его оксидной компоненты, что свидетельствует о сорбции урана сорбентом.

На Рисунке 26 представлена зависимость интенсивности матричных компонент от времени накопления сигнала. Такая зависимость указывает на стабильное распыление пробы.

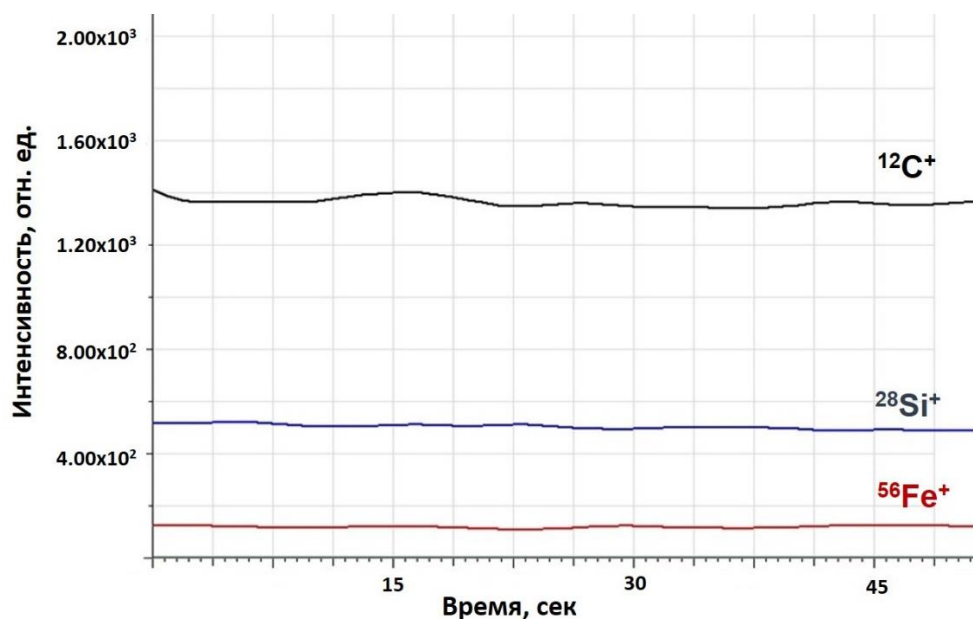


Рисунок 26. Зависимость интенсивности матричных компонент от времени распыления

Используя серию градуировочных растворов урана $C_0(U) = (0,01 \div 100)$ мг/л, была построена градуировочная зависимость со временем накопления сигнала – 2 минуты, представленная на Рисунке 27. ПО при этом составил – 8 ppb.

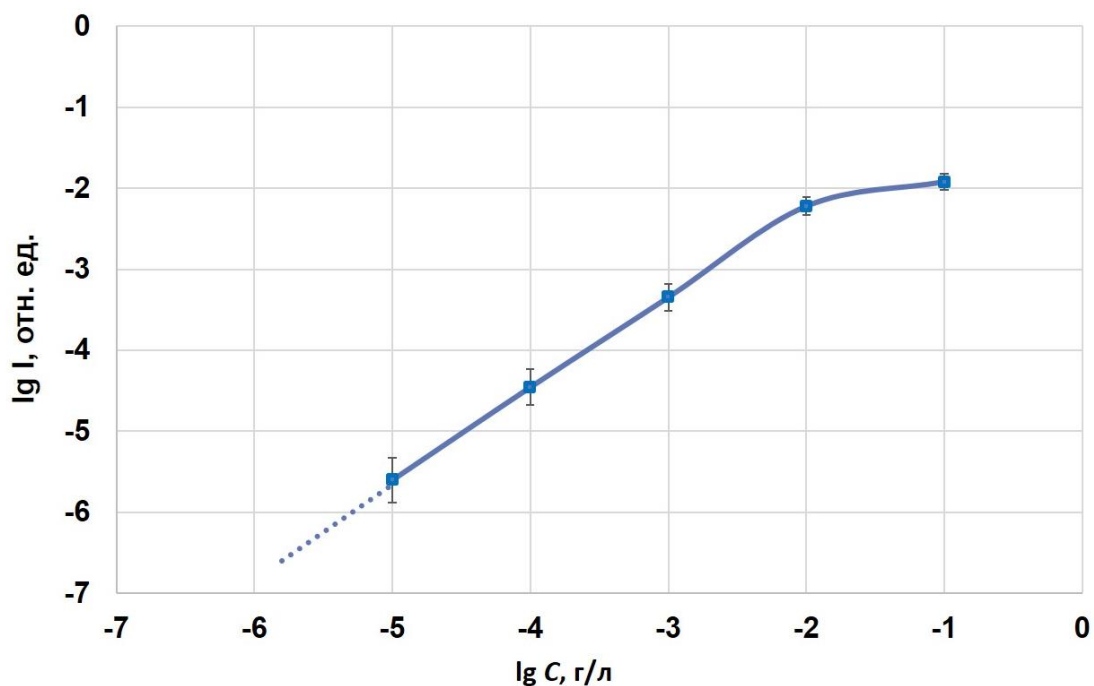


Рисунок 27. Градуировочная зависимость для определения содержания урана в сорбенте УНТ запрессованного в Al таблетку.
Время накопления сигнала 2 минуты

При осуществлении способа №3 использовали спрессованную таблетку на основе кремнезема и окисленных УНТ. Статическую сорбцию проводили на шейкере в течение 2 часов без подогрева. Затем таблетку высушивали в сушильном шкафу в течение 2 часов при температуре 100°C . Дальнейшее определение концентрации урана осуществляли с помощью прямого анализа таблетки в масс-спектрометре с импульсным тлеющим разрядом. Запрессованная таблетка на основе кремнезема и УНТ представлена на Рисунке 28.



Рисунок 28. Запрессованная таблетка на основе кремнезема и УНТ.
Способ №3

На Рисунке 29 представлен часть спектра пробы с начальной концентрацией урана $C_0(U) = 0,1$ мг/л и объемом раствора 5 мл. Время накопления сигнала в 2 минуты позволяет зарегистрировать явные пики урана и его оксидной компоненты, что свидетельствует о сорбции урана сорбентом.

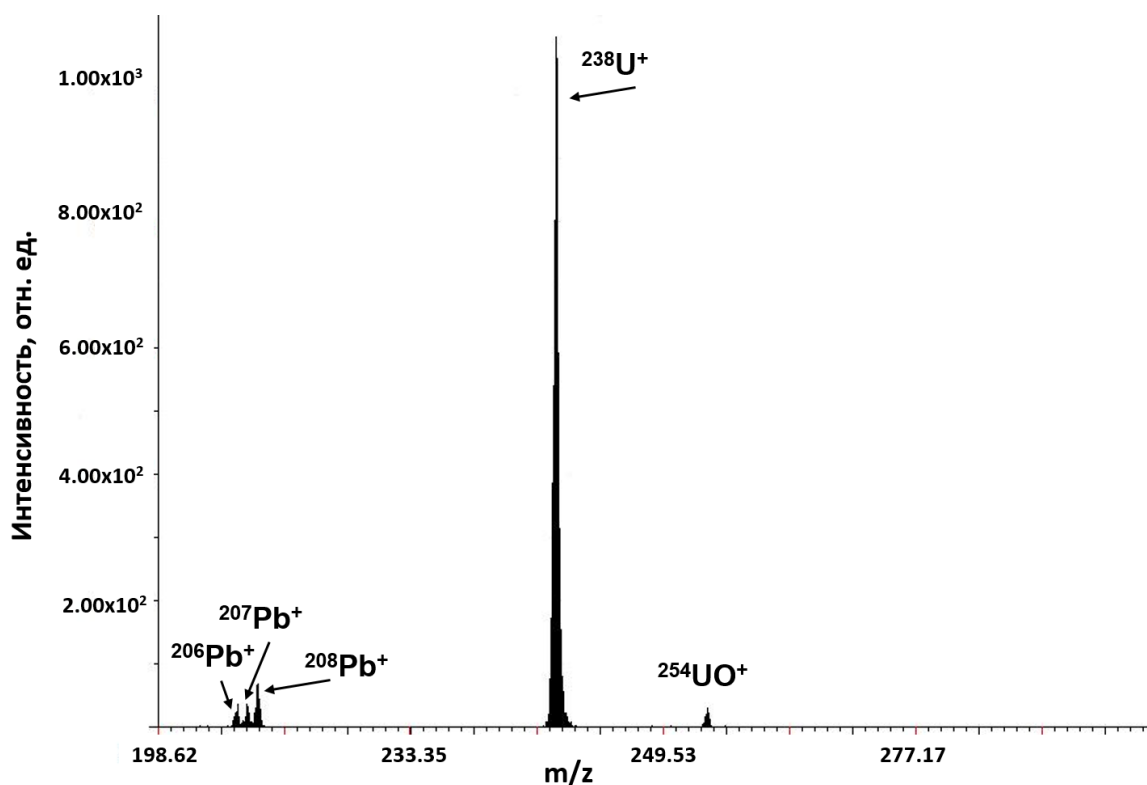


Рисунок 29. Часть спектра пробы ($m/z > 200$). $C_0(U) = 0,1$ мг/л.
Время накопления сигнала 2 минуты

На Рисунке 30 представлен обзорный вид спектра.

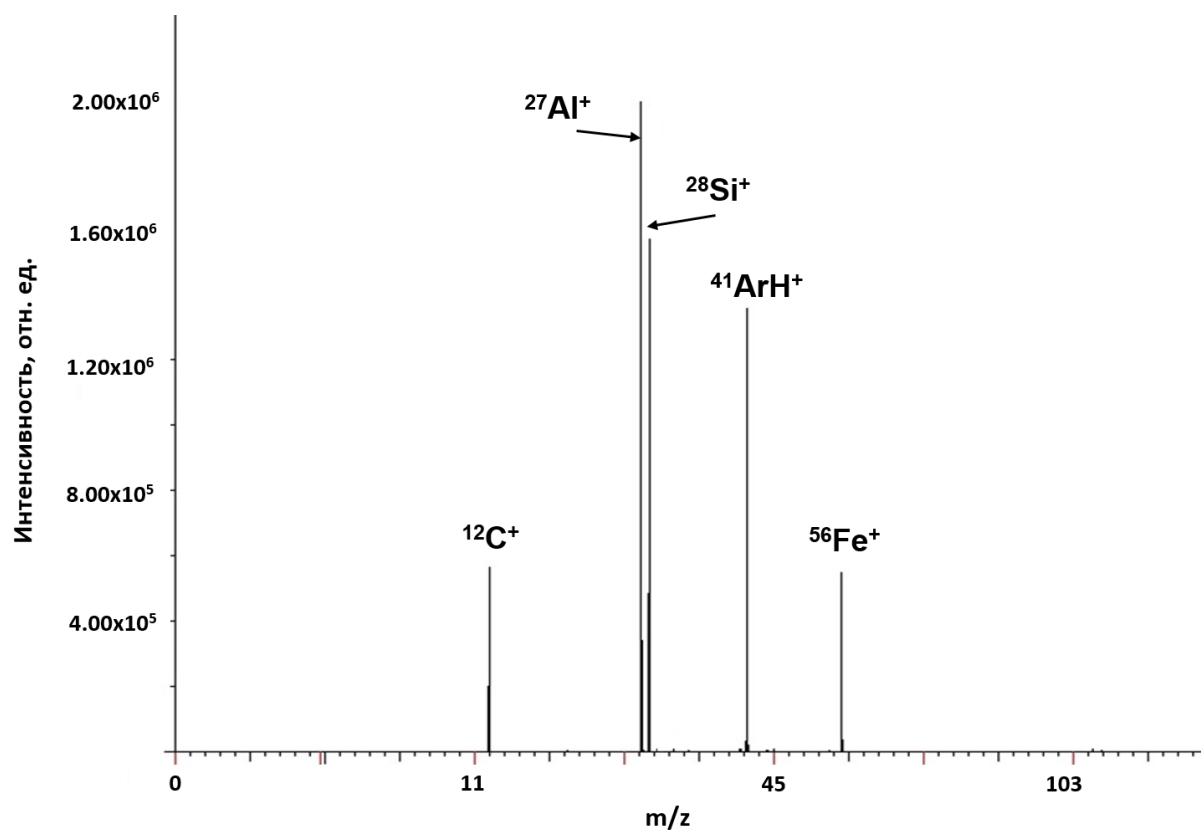


Рисунок 30. Часть спектра пробы. $C_0(U) = 0,1$ мг/л.
Время накопления сигнала 2 минуты

Железо присутствует в спектре, так как его используют в качестве катализатора для синтеза однослойных углеродных нанотрубок [81]. Как видно, спектр достаточно чистый, что позволяет использовать матричные компоненты, такие как C, Si, Fe в качестве внутреннего стандарта для улучшения воспроизводимости и правильности определения урана. Наилучшую воспроизводимость получили при нормировке на углерод.

На Рисунке 31 представлена зависимость интенсивности матричных компонент от времени накопления сигнала. Такая зависимость указывает на стабильное распыление пробы.

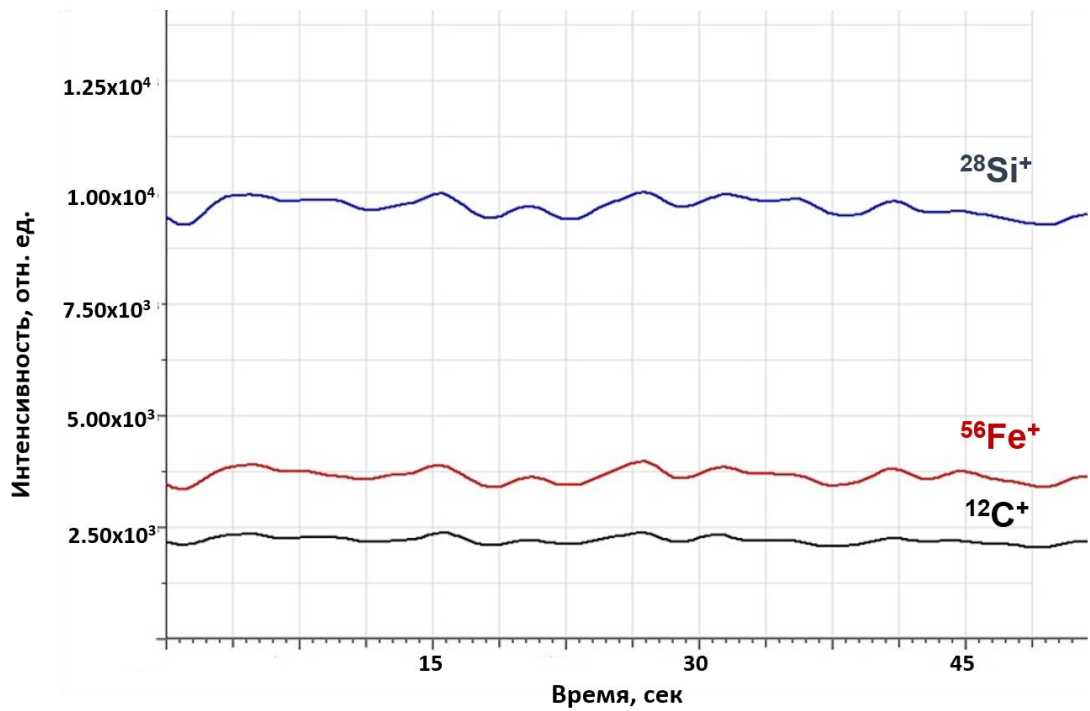


Рисунок 31. Зависимость интенсивности матричных компонент от времени распыления

Используя серию градуировочных растворов урана $C_0 (U) = (0,01 \div 100)$ мг/л была построена градуировочная зависимость со временем накопления сигнала – 2 минуты, представленная на Рисунке 32 в сравнении с градуировочной зависимостью, полученной по способу №2. ПО при этом составил – 2 ppb.

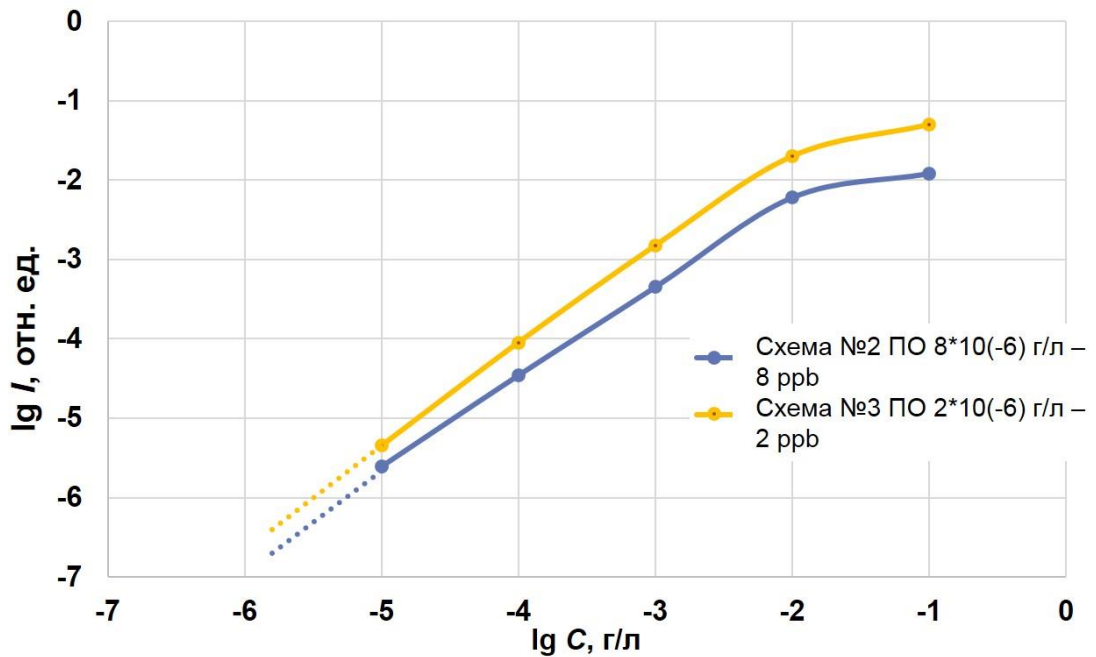


Рисунок 32. Градуировочная зависимость для определения содержания урана по способам № 2 и №3. Время накопления сигнала 2 минуты

Как видно из Рисунка 32, предел определения уже достаточно низкий, но дополнительно уменьшить его можно, увеличивая время накопления сигнала. Однако увеличивать его до бесконечности невозможно ввиду ограничения-полного распыления слоя сорбента, в котором сорбировался уран. Для определения максимального времени накопления сигнала исследовали толщину слоя проникновения урана в таблетку, распыляя таблетку с сорбированным ураном до тех пор, пока интенсивность сигнала не уменьшилась в 20 раз. При этом время распыления пробы составило примерно 20 минут. Зависимость интенсивности сигнала урана от времени распыления пробы представлена на рисунке 31.

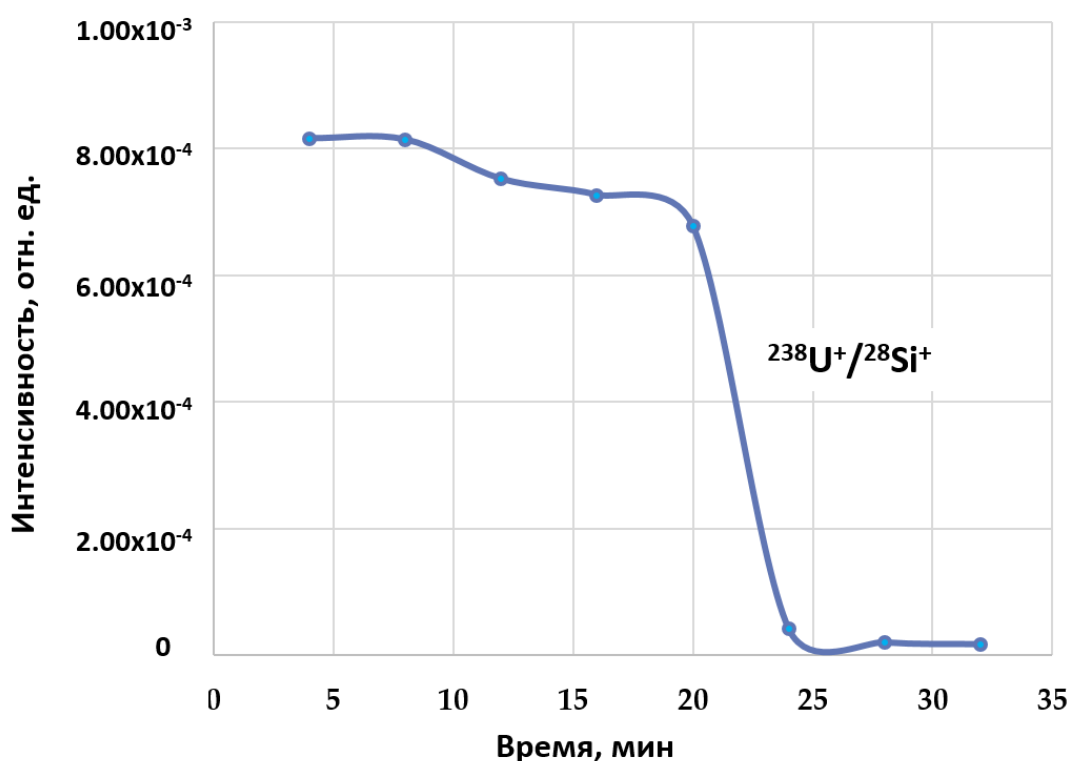


Рисунок 33. Зависимость интенсивности сигнала урана, отнормированная на кремний, от времени распыления пробы

С помощью профилометра модели 130 измерили кратер таблетки, он составил – 45 мкм. Рассчитанная скорость распыления пробы составила 6 нм в секунду, что соответствует обычным скоростям распыления проб в масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом. Кратер таблетки после анализа представлен на Рисунке 34.

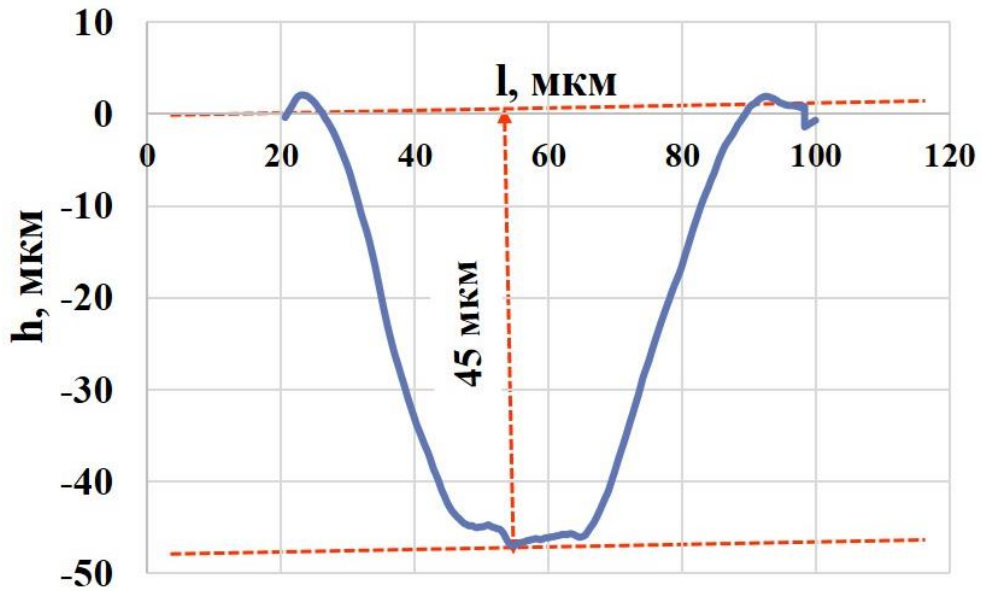


Рисунок 34. Кратер таблетки после анализа

При увеличении времени накопления сигнала с 2 минут до 20 удалось уменьшить предел обнаружения урана до 0,2 ррб. Градуировочная зависимость для определения содержания урана со временем накопления сигнала 20 минут представлена на Рисунке 35.

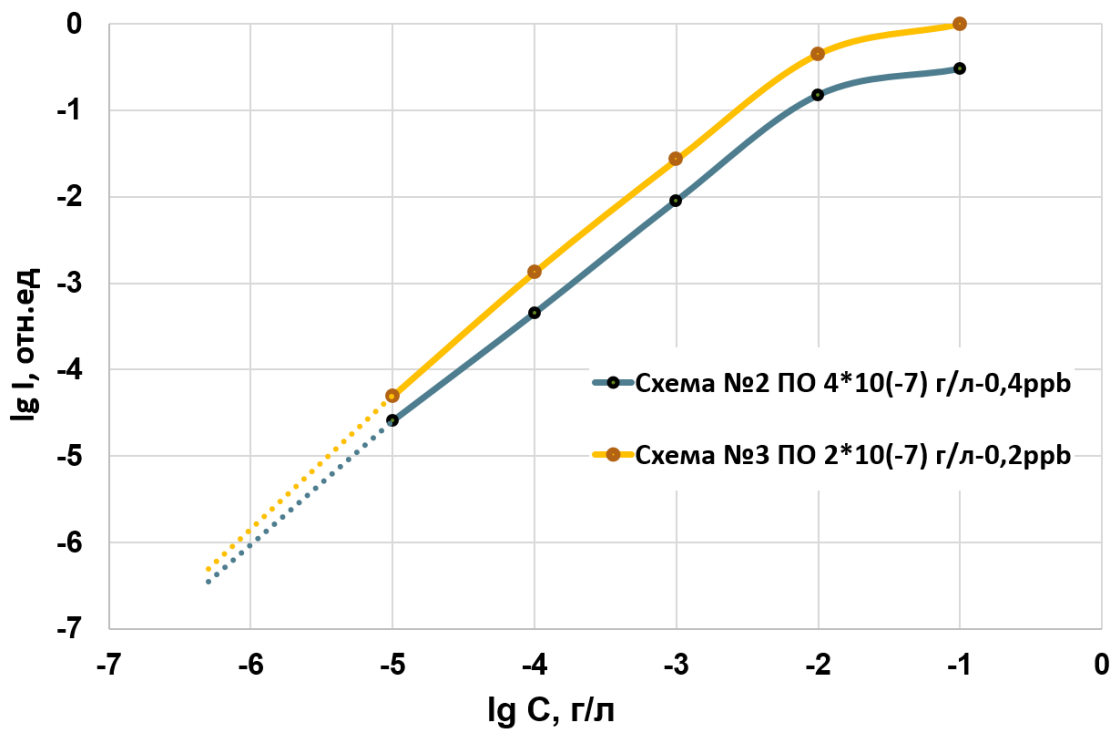


Рисунок 35. Градуировочная зависимость для определения содержания урана со временем накопления сигнала 20 минут

3.2.5 Оценка правильности разработанного подхода

Для оценки правильности результатов разработанного подхода определения низких концентраций урана в водных растворах использовали способ «введено-найденно» для времени накопления сигнала 20 минут. В Таблице 18 представлены результаты GD-MS определения урана на сорбентах со временем накопления сигнала 20 минут.

Таблица 18. Результаты GD-MS определения урана на сорбентах со временем накопления сигнала 20 минут ($pH = 5$, $n = 5$, $P = 0,95$, $t = 2,78$)

Способ	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	S_r , %	t	Относительная погрешность, %
1	0,0100	0,0093±0,0027	23	0,72	7,0
	0,100	0,106±0,008	6,1	2,09	6,0
	1,00	1,03±0,06	4,7	1,39	3,0
	10,00	10,25±0,27	2,1	2,57	2,5
2	0,0100	0,0108±0,0019	14	1,17	8,0
	0,100	0,092±0,010	8,7	2,22	8,0
	1,00	1,02±0,04	3,2	1,39	2,0
	10,00	9,78±0,25	2,1	2,45	2,2

Из Таблицы 18 видно, что предложенный подход позволил правильно определить содержание урана в модельных растворах, при этом относительная погрешность (разница между введенной и найденной концентрациями по отношению к введенной концентрации) не превышала 8,0 %.

Заключение к главе 3

Рассмотрена возможность применения однослойных углеродных нанотрубок «TUBALL» фирмы OCSiAl в качестве сорбента урана из водных растворов. Впервые реализован подход прямого определения урана с поверхности сорбента при использовании масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом: предварительно подготовленные таблетки с осажденным ураном вводили в разрядную ячейку масс-спектрометра, где происходили распыление и ионизация элементов, входящих в состав сорбента. Для концентрирования урана на сорбенте рассмотрено два способа: использование только окисленных УНТ и таблеток на

основе кремнезема и окисленных УНТ. Показано, что наиболее эффективным подходом определения урана в водных растворах является сорбция урана на таблетку, состоящую из окисленных углеродных нанотрубок, модифицированную кремнеземом. Получены низкие пределы обнаружения урана в водных растворах – 0,2 ppb.

Основные результаты и выводы

1. Разработан подход для прямого многоэлементного анализа сложных геологических проб с использованием времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом.

2. Показана возможность использования времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом для прямого определения широкого круга (24) элементов (в том числе редкоземельных), в геологических пробах в диапазоне концентраций от 10 ppb до 100%. Почти для всех определяемых элементов наблюдается хорошая сходимость (в пределах экспериментальной ошибки) с известными концентрациями.

3. Разработан способ определения урана в водных растворах с помощью концентрирования его на нанокремниевых сорбентах с последующим прямым определением при использовании масс-спектрометра с импульсным тлеющим разрядом.

4. Показано, что наиболее эффективным подходом для определения урана в водных растворах является концентрирование урана на таблетку, состоящую из окисленных однослойных углеродных нанотрубок, модифицированную кремнеземом.

5. Получены низкие пределы обнаружения редкоземельных элементов и урана в геологических пробах – 10 и 20 ppb.

6. Получены низкие пределы обнаружения урана в водных растворах – 0,2 ppb.

Список сокращений и условных обозначений

ИНАА – инструментальный нейтронно-активационные анализ

ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

КПК – комбинированный полый катод

ЛА-ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой с приставкой для лазерной абляции

МСУНТ – многослойные углеродные нанотрубки

НАА – нейтронно-активационные анализ

ОСУНТ – однослойные углеродные нанотрубки

ПТФЭ – политетрафторэтилен

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ

РНАА – радиохимический нейтронно-активационные анализ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

УНТ – углеродные нанотрубки

GD-MS – Glow Discharge Mass Spectrometry

RSF (Relative Sensitivity Factor) – метод относительных чувствительностей

Список использованной литературы

1. Ефремова С.В., Стафеев К.Г. Петрохимические методы исследования горных пород: Справочное пособие. М.: Недра, 1985. 511 с.
2. Лодочников В.Н. Главнейшие порообразующие минералы. Издание 5-е, испр. и доп. Под ред. В. С. Соболева. М.: Недра, 1974. 248 с.
3. Топор Н.Д. Спектральный анализ минералов, руд и горных пород. Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1963. 193 с.
4. Книпович Ю.Н., Морачевский Ю.В. Анализ минерального сырья. 3-е изд., стер., испр. Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1959. 1055 с.
5. Gschneider K.A., Eyring L. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, Vol. 1. 1978, Vol. 2. 1995.
6. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов: в 2 томах. Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. Т. 2. 670 с.
7. Djingova R., Ivanova Ju., Wagner G., Korhammer S., Markert B. Distribution of lanthanoids, Be, Bi, Ga, Te, Tl, Th and U on the territory of Bulgaria using *Populus nigra* 'Italica' as an indicator // Science of the total environment. 2001. Vol. 280 P. 85-91.
8. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Аналитический контроль состава материалов черной и цветной металлургии: Справ. / Мосичев В.И., Калинин И.П., Николаев Г.И. Спб.: НПО «Профессионал», 2007. 1092 с.
9. Слесарь Н.И. Методические основы анализа объектов. Методические указания к практикуму студентов-бакалавров IV-го курса Института химии СПбГУ. Спб.: Изд-во ВВМ, 2015. 40 с.
10. Djingova R., Ivanova J. Determination of rare earth elements in soils and sediments by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after cation-exchange separation. Original Research Article // Talanta. 2002. Vol. 57. P. 821-829.
11. Daskalova N., Bоеvski Iv. Spectral interferences in the determination of trace elements in environmental materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // Spectrochimica Acta part B. 1999. Vol. 54. P. 1099-1122.

12. Panteeva S.V., Gladkochoub D.P., Donskaya T.V., Markova V.V., Sandimirova G.P. Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry after lithium metaborate fusion // *Spectrochimica Acta part B*. 2003. Vol. 58. P. 341-350.

13. Башилов А. Микроволновая пробоподготовка проб к элементному анализу – вчера, сегодня, завтра // *Аналитика. Оборудование и материалы*. 1. 2011. С. 6-14.

14. Niedzielski P., Kozak L., Wachelka M., Jakubowski K., Wybieralska J. The microwave induced plasma with optical emission spectrometry (MIP-OES) in 23 elements determination in geological samples // *Talanta*. 2015. Vol. 132. P. 591-599.

15. Vimlesh Chand, Surendra Prasad. ICP-OES assessment of heavy metal contamination in tropical marine sediments: A comparative study of two digestions techniques // *Microchemical Journal*. 2013. Vol. 111. P. 53-61.

16. Ardini F., Soggia F., Rugi F., Udisti R., Grotti M. Comparison of inductively coupled plasma spectrometry techniques for the direct determination of rare earth elements in digest from geological samples // *Analytical Chimica Acta*. 2010. Vol. 678. P. 18-25.

17. Nna-Mvondo D., Martin-Redondo M-P., Martinez-Frias J. New application of microwave digestion-inductively coupled plasma-mass spectrometry for multi-element analysis in komatiites // *Analytica chimica acta*. 2008. Vol. 628. P. 133-142.

18. Balcerzak M. Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques // *Analytical Sciences*. 2002. Vol. 18. P. 737-750.

19. Борходоев В.Я., Пенъевский С.Д., Соцкая О.Т. Подготовка легированных стеклянных литий-боратных дисков для рентгенофлуоресцентного анализа горных пород на плавильной установке Vulcan 4 // *Аналитика и контроль*. 2013. Т. 17, №2. С. 141-147.

20. Tácio Dantas F. Leite, Rainério Escalfoni Jr., Teresa Cristina O. da Fonseca, Miekeley N. Determination of major, minor and trace elements in rock samples by laser

ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: Progress in the utilization of borate glasses as targets // *Spectrochimica Acta Part B*. 2011. Vol. 66. P. 314–320.

21. Minowa H., Ebihara M. Separation of rare earth elements from scandium by extraction chromatography. Application to radiochemical neutron activation analysis for trace rare earth elements in geological samples // *Analytica Chimica Acta*. 2003. Vol. 498. P. 25-37.

22. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий: справочник. М.: Наука, 1977. 800 с.

23. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный анализ: Справ. / Мосичев В.И., Николаев Г.И., Калинин Б.Д. Под ред. Мосичева В.И. СПб.: НПО «Профессионал», 2006. 716 с.

24. Аналитическая химия. Методы идентификации и определения веществ: учебник для вузов / М. И. Булатов, А. А. Ганеев, А. И. Дробышев [и др.]; под редакцией Л. Н. Москвина. 2-е изд., стер. Санкт-Петербург: Лань, 2020. 584 с.

25. Becker J.S. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in material science // *Spectrochimica Acta Part B*. 2002. Vol. 57. P. 1805-1820.

26. Becker J.S., Dietze H-J. Inorganic mass spectrometric methods for trace, ultratrace, isotope, and surface analysis // *International Journal of Mass Spectrometry*. 2000. Vol. 197. P. 1-35.

27. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды. Лебедев А.Т. Перевод с английского под общей редакцией А.Т. Лебедева. М.: Техносфера, 2013. 632 с.

28. Zhang Q., Fan S., Pan Y., Li G. Determination of 25 Major, Minor and Trace Elements in Geochemical Exploration Samples by X-Ray Fluorescence Spectrometry // *Rock and Mineral Analysis*. 2004. Vol. 23, № 1. P. 19-24.

29. Kubala-Kukus A., Banas D., Braziewicz J., Dziadowicz M. X-ray spectrometry and X-ray microtomography techniques for soil and heological samples analysis // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2015. Vol. 364. P. 85-92.

30. Amosova A., Panteeva S., Chubarov V., Finkelshtein A. Determination of major elements by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry and trace elements by inductively coupled plasma mass spectrometry in igneous rocks from the same fused sample (110mg) // *Spectrochimica Acta Part B*. 2016. Vol. 122. P. 62-68.

31. Perry S.J. The role of neutron activation with radiochemistry in geoanalysis // *Journal of Geochemical Exploration*. 1992. Vol. 44. P. 321-349.

32. El-TaHER A. Rare earth elements content in geological samples from eastern desert, Egypt, determined by instrumental neutron activation analysis // *Applied radiation and isotopes*. 2010. Vol. 68. P. 1859-1863.

33. Rajmund S., Dybczynski, Elz`bieta Czerska, Boz`ena Danko, Krzysztof Kulisa, Zbigniew Samczynski. Comparison of performance of INAA, RNAA and ion chromatography for the determination of individual lanthanides // *Applied Radiation and Isotopes*. 2010. Vol. 68. P. 23-27.

34. Ганеев А.А., Губаль А.Р., Потапов С.В., Агафонова Н.Н., Немец В.М. Масс-спектральные методы прямого элементного и изотопного анализа твердотельных материалов // *Успехи химии*. 2016. Т. 85, №4. С. 427-444.

35. Николаева И.В., Палесский С.В., Карпов А.В. Сравнение ИСП/МС анализа геологических образцов в варианте растворов и лазерной абляции стекол // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2019. Т. 330, № 5. С. 26-34.

36. Bauer G., Limbeck A. Quantitative analysis of trace elements in environmental powders with laser ablation inductively coupled mass spectrometry using non-sample-corresponding reference material for signal evaluation // *Spectrochimica Acta Part B*. 2015. Vol. 113. P. 63-69.

37. Voronov M., Ganeev A. Model of microsecond pulsed glow discharge in hollow cathode for mass spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B*. 2009. Vol. 64. P. 416-426.

38. Воронов М.В. Дис. канд. физ.-мат. наук, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 2004, 130 с.

39. Bogaerts A., Gijbels R. Role of sputtered Cu atoms and ions in a direct current glow discharge: Combined fluid and Monte Carlo model // *Journal of Applied Physics*. 1996. Vol. 79, № 3. P. 1279-1286.

40. Bogaerts A. Plasma diagnostics and numerical simulations: insight into the heart of analytical glow discharges // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2007. Vol. 22. P. 13-40.

41. Smith R.L., Serxner D., Hess K.R. Assessment of the relative role of penning ionization in low-pressure glow discharges // *Analytical Chemistry*. 1989. Vol. 61. P. 1103-1108.

42. Marcus R.K. *Glow discharge Spectroscopies*. NY, London. Plenum Press. 1993. P. 414.

43. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Масс-спектрометрия. Ядерно-физические и радиохимические методы. Газы в металлах: Справ./ Мосичев В.И., Немец В.М., Теплых В.Ф. СПб.: НПО «Профессионал», 2008. 608 с.

44. Becker J.S., Dietze H.-J. State-of-the-art in inorganic mass spectrometry for analysis of high-purity materials // *International Journal of Mass Spectrometry*. 2003. Vol. 228. P. 127-150.

45. Qian R., Zhuo S., Wang Z., Robinson P.K. Direct current glow discharge mass spectrometric analysis of non-conducting materials using a surface coating method // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2013. Vol. 28. P. 1061-1067.

46. Dong J., Qian R., Xiong W., Qu H., Siqin B., Zhuo S., Jin J., Wen Z., He P., Robinson P.K. Determination of doping elements of synthetic crystals by direct current glow discharge mass spectrometry // *International Journal of Mass Spectrometry*. 2014. Vol. 361. P. 1-8.

47. Ganeev A.A., Gubal A.R., Uskov K.N., Potapov S.V. Analytical glow discharge mass spectrometry // *Russian Chemical Bulletin*. 2012. Vol. 61. P. 752-767.

48. Vieth W., Huneke J.C. Relative sensitivity factors in glow discharge mass spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B*. 1991. V. 46, № 2. P. 137-153.

49. Ganeev A.A., Gubal A.R., Potapov S.V., Tyukal'tsev R.V. Time-of-flight mass spectrometry with pulsed gas-discharge ionization: Study of relative sensitivities of components // *Journal of Analytical Chemistry*. 2009. Vol. 64. P.696-704.
50. Ganeev A.A., Bogdanova O., Ivanov I., Burakov B., Agafonova N.N., Korotetski B., Gubal A.R., Solovyev N., Iakovleva E., Sillanpaa M. Direct determination of uranium and thorium in minerals by time-of-flight mass spectrometry with pulsed glow discharge // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. P. 80901-80910.
51. Foster G.L., Vance D. Negligible glacial–interglacial variation in continental chemical weathering rates // *Nature*. 2006. Vol. 444. P. 918-921.
52. Morten B. Andersen, Yigal Erel, Bernard Bourdon. Experimental evidence for ^{234}U – ^{238}U fractionation during granite weathering with implications for $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in natural waters // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2009. Vol. 73. P. 4124-4141.
53. Ana M.R. Neiva, Paula Cristina Simões de Carvalho, Isabel Margarida H.R. Antunes, António Carlos Tavares dos Santos, Marina M.S. Cabral Pinto. Spatial and temporal variability of surface water and groundwater before and after the remediation of a Portuguese uranium mine area // *Chemie der Erde - Geochemistry*. 2015. Vol. 75, № 3. P. 345-356.
54. International atomic energy agency, Geological Classification of Uranium Deposits and Description of Selected Examples, Tecdoc Series, 2018.
55. Хансен М.В. Ядерный топливный цикл. Бюллетень МАГАТЭ, том 23, №2.
56. Ivanovich M., Harmon, R.S. Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems // Clarendon Press, Oxford. 1982. P. 40.
57. World Health Organization, Guidelines for Drinking-water Quality, fourth ed. WHO Press. 2011.
58. Bernhard G., Geipel G., Brendler V., Nitsche H. Uranium speciation in waters of different uranium mining areas // *Journal of Alloys and Compounds*. 1998. Vol. 271-273. P. 201-205.
59. Gammons C.H., Wood S.A., Jonas J.P., Madison J.P. Geochemistry of the rare-earth elements and uranium in the acidic Berkeley Pit lake, Butte, Montana // *Chemical Geology*. 2003. Vol. 198. P. 269-288.

60. Walter M., Arnold T., Reich T., Bernhard G. Sorption of uranium(VI) onto ferric oxides in sulfate-rich acid waters // *Environmental Science & Technology*. 2003. Vol. 37. P. 2898-2904.

61. World Health Organization. Department of Protection of the Human Environment. Depleted uranium: sources, exposure and health effects. WHO/SDE/PHE/01.1. Geneva: WHO, April, 2001.

62. Boice J.D., Mumma M.T., WiBlot W.J. Cancer incidence and mortality in populations living near uranium milling and mining operations in Grants, New Mexico, 1950-2004 // *Radiation Research*. 2010. Vol. 174, № 5. P. 624-636.

63. Miller A.C., Brooks K., Stewart M., Anderson B., Shi L., McClain D., Page N. Genomic instability in human osteoblast cells after exposure to depleted uranium: delayed lethality and micronuclei formation // *Journal of Environmental Radioactivity*. 2003. Vol. 64, № 2-3. P. 247-259.

64. Arfsten D.P., Still K.R., Ritchie G.D. A review of the effects of uranium and depleted uranium exposure on reproduction and fetal development // *Toxicology and industrial health*. 2001. V. 17, № 5-10. P. 180-191.

65. Guo Z., Yan C., Xu J., Wu W. Sorption of U(VI) and phosphate on γ -alumina: Binary and ternary sorption systems // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009. Vol. 336. P. 123-129.

66. Sylwester E.R., Hudson E.A., Allen P.G. The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2000. Vol. 64. P. 2431-2438.

67. Niu Z., Fan Q., Wang W., Xu J., Chen L., Wu W. Effect of pH, ionic strength and humic acid on the sorption of uranium(VI) to attapulgite // *Applied Radiation and Isotopes*. 2009. Vol. 67. P. 1582-1590.

68. Кац Э.М., Никашина В.А., Серова И.Б. Изучение сорбции урана на цеолитах, модифицированных полиэтиленгликолем, из карбонатсодержащих растворов и расчет динамики сорбции // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т.14, №.3. С. 406-412.

69. Guo Z., Li Y., Wu W. Sorption of U(VI) on goethite: Effects of pH, ionic strength, phosphate, carbonate and fulvic acid // *Applied Radiation and Isotopes*. 2009. Vol. 67. P. 996-1000.

70. Lu S., Zhu K., Hayat T., Alharbi N.S., Chen C., Song G., Chen D., Sun Y. Influence of carbonate on sequestration of U(VI) on perovskite // *Journal of Hazardous Materials*. 2019. Vol. 364. P. 100-107.

71. Зеленин В.И., Садуакасова А.Т., Самойлов В.И., Куленова Н.А., Зяпаева Т.А., Дрючкова О.А. Способ извлечения урана из разбавленных растворов и природных вод // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2016. № 9. С. 252-258.

72. Niu Z., Wei X., Qiang S., Wu H., Pan D., Wu W., Fan Q. Spectroscopic studies on U(VI) incorporation into CaCO₃: Effects of aging time and U(VI) concentration // *Chemosphere*. 2019. Vol. 220. P. 1100-1107.

73. Li Y.H., Wang S., Luan Z., Ding J., Xu C., Wu D. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes // *Carbon*. 2003. Vol. 41. P. 1057-1062.

74. Lu C., Chiu H. Adsorption of zinc(II) from water with purified carbon nanotubes // *Chemical Engineering Science*. 2006. Vol. 61. P. 1134-1141.

75. Yang S., Li J., Shao D., Hu J., Wang X. Adsorption of Ni(II) on oxidized multi-walled carbon nanotubes: Effect of contact time, pH, foreign ions and PAA // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 166. P. 109-116.

76. Hu J., Chen C., Zhu X., Wang X. Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 162. P.1542-1550.

77. Постнов В.Н., Родинков О.В., Москвин Л.Н., Новиков А.Г. Бугайченко А.С. Крохина О.А. От углеродных наноструктур к высокоэффективным сорбентам для хроматографического разделения и концентрирования // *Успехи химии*. 2016. № 85. С. 115-138.

78. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. 1991. Vol. 354. P. 56-58.

79. Iijima S., Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter // *Nature*. 1993. Vol. 363. P. 603-605.

80. Bethune D.S., Kiang C.H., Vries M.S., German G., Savoy R., Vasques J., Beyers R. Cobalt-Catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic layer walls // *Nature*. 1993. Vol. 363. P. 605-607.

81. Патент 2478572. Российская Федерация, МПК C01B 31/02. Способ получения углеродных нанотрубок и реактор (варианты): № 2011115430/05: заявл. 19.04.2011; опубл.: 10.04.2013 / М.Р. Предтеченский, О.М. Тухто, И.Ю. Коваль. – 25 с.

82. Sun Y., Yang S., Sheng G., Guo Z., Wang X. The removal of U(VI) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes // *Journal of Environmental Radioactivity*. 2012. Vol. 105. P. 40-47.

83. Ihsanullah, Aamir Abbas, Adnan M. Al-Amer et al. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications // *Separation and Purification Technology*. 2016. Vol. 157. P. 141-161.

84. Sezer N., Koç M. Dispersion stability of CNT and CNT/metal-based nanofluids // *International Conference on Thermal Engineering: Theory and Applications*. 2018. P. 1-4.

85. Sezer N., Koc M. Stabilization of the aqueous dispersion of carbon nanotube using different approaches // *Thermal Science and Engineering Progress*. 2018. Vol. 8. P. 411-471.

86. Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г. Методы функционализации и модификации углеродных нанотрубок. М.: Издательский дом «Спектр». 2013. 152 с.

87. Yang S.-Y., Ma C.-C. M., Teng C.-C., Huang Y.-W., Liao S.-H., Huang Y.-L., Tien H.-W., Lee T.-M., Chiou K.-C. Effect of functionalized carbon nanotube on the thermal conductivity of epoxy composites // *Carbon* N.Y. 2010. Vol. 48. P. 592-603.

88. Chingombe P., Saha B., Wakeman R.J. Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon // *Carbon*. 2005. Vol. 43. P. 3132-3143.

89. Wilson H., et al., Electrical monitoring of sp³ defect formation in individual carbon nanotubes // *Journal of Physical Chemistry*. C. 2016. Vol. 120. P. 1971-1976.

90. Chen G.-X., Shimizu H. Multiwalled carbon nanotubes grafted with polyhedral oligomeric silsesquioxane and its dispersion in poly(L-lactide) matrix // *Polymer*. 2008. Vol. 49. P. 943-951.
91. Kumar N.A., Ganapathy H.S., Kim J.S., Jeong Y.S., Jeong Y.T. Preparation of poly 2-hydroxyethyl methacrylate functionalized carbon nanotubes as novel biomaterial nanocomposites // *European Polymer Journal*. 2008. Vol. 44. P. 579–586.
92. Kumar S., Kumar R., Jindal V.K., Bharadwaj L.M. Immobilization of single walled carbon nanotubes on glass surface // *Materials Letters*. 2008. Vol. 62. P. 731-734.
93. Datsyuk V., Kalyva M., Papagelis K., Parthenios J., Tasis D., Siokou A., Kallitsis I., Galiotis C. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes // *Carbon*. 2008. Vol. 46. P. 833-840.
94. Wang J.J., Yin G.P., Zhang J., Wang Z.B., Gao Y.Z. High utilization platinum deposition on single-walled carbon nanotubes as catalysts for direct methanol fuel cell // *Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 52. P. 7042–7050.
95. Chiang Y.C., Lin W., Chang Y. The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H₂SO₄/HNO₃ oxidation // *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257. P. 2401-2410.
96. Xie X.L., Mai Y.-W., Zhou X.-P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review // *Material Science and Engineering: R*. 2005. Vol. 49. P. 89-112.
97. Saleh T.A. The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO₃ or a mixture of HNO₃/H₂SO₄ // *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257. P. 7746-7751.
98. ZWang Z., Shirley M.D., Meikle S.T., Whitby R.L.D., Mikhalovsky S.V. The surface acidity of acid oxidised multi-walled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersions // *Carbon*. 2009. Vol. 47. P. 73-79.
99. Xia W., Wang Y., Bergstraßer R., Kundu S., Muhler M. Surface characterization of oxygen-functionalized multi-walled carbon nanotubes by high-

resolution X-ray photoelectron spectroscopy and temperature-programmed desorption // *Application of Surface Science*. 2007. Vol. 254. P. 247-250.

100. Smith B., Wepasnick K., Schrote K.E., Cho H-H., Ball W.P., Fairbrother D.H. Influence of surface oxides on the colloidal stability of multi-walled carbon nanotubes: a structure– property relationship // *Langmuir*. 2009. Vol. 25. P. 9767–9776.

101. Rosca I.D., Watari F., Uo M., Akasaka T. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid // *Carbon*. 2005. Vol. 43. P. 3124–3131.

102. Bergeret C., Cousseau J., Fernandez V., Mevellec J-Y., Lefrant S. Spectroscopic evidence of carbon nanotubes metallic character loss induced by covalent functionalization via nitric acid purification // *Journal of Physical Chemistry. C*. 2008. Vol. 112. P. 16411-16416.

103. Hou P.X., Bai S., Yang Q.H., Liu C., Cheng H.M. Multi-step purification of carbon nanotubes // *Carbon*. 2002. Vol. 40. P. 81-85.

104. Martinez M.T., Callejas M.A., Benito A.M., Cochet M., Seeger T., Anson A. Modifications of single-wall carbon nanotubes upon oxidative purification treatments // *Nanotechnology*. 2003. Vol. 14. P. 691-695.

105. Wepasnick K.A., Smith B.A., Schrote K.E., Wilson H.K., Diegelmann S.R., Fairbrother D.H. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments // *Carbon*. 2011. Vol. 49. P. 24-36.

106. Dementev N., Feng X., Borguet E. Fluorescence labeling and quantification of oxygen-containing functionalities on the surface of single-walled carbon nanotubes // *Langmuir*. 2009. Vol. 25. P. 7573-7577.

107. Hu H., B. Zhao, Itkis M.E., Haddon R.C. Nitric acid purification of single-walled carbon nanotubes // *Journal of Physical Chemistry B*. 2003. Vol. 107, № 50. P. 13838-13842.

108. Martinez M.T., Callejas M.A., Benito A.M., Cochet M., Seeger T., Anson A., Schreiber J., Gordon C., Marhic C., Chauvet O., Fierro J.L.G. and Maser W.K. Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to oxidative processing: structural modification, intercalation and functionalization // *Carbon*. 2003. Vol. 41. P.2247-2256.

109. Liu Y., Zhao Z., Yuan D., Wang Y., Dai Y., Zhu Y., Chew J.W. Introduction of amino groups into polyphosphazene frameworks supported on CNT and coated Fe₃O₄ nanoparticles for enhanced selective U(VI) adsorption // *Applied Surface Science*. 2019. Vol. 466. P. 893-902.

110. Ganeev A.A., Gubal A.R., Potapov S.V., Pogarev S.E., Sholupov S.E., Uskov K.N., Ivanov I.S. Elimination of water interference in pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometry // *Journal of Analytical Chemistry*. 2013. Vol. 68. P. 1205-1211.

111. King F.L., Teng J., Steiner R.E. Glow discharge mass spectrometry: Trace element determination in solid samples // *Journal of mass spectrometry*. 1995. Vol. 30. P. 1061-1075.

112. Ганеев А.А., Дробышев А.И., Губаль А.Р., Соловьев Н.Д., Чучина В.А., Иваненко Н.Б., Кононов А.С., Титова А.Д., Горбунов И.С. Полый катод и новые методы анализа на его основе // *Журнал аналитической химии*. 2019. Т. 74. С. 752-760.

113. Ганеев А.А., Губаль А.Р., Потапов С.В., Тюкальцев Р.В., Злоторович А. Дискриминация газовых компонентов и кластеров во время пролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом // *Масс-спектрометрия*. 2009. Т. 6. С. 67-72.

114. Ganeev A.A., Gubal A.R., Korotetski V., Bogdanova O., Burakov V., Titova A.D., Solovyev N.D., Ivanenko N.B., Drobyshev E., Iakovleva E., Silanpää M. Direct isotope analysis of Chernobyl microparticles using time-of-flight mass spectrometry with pulsed glow discharge // *Microchemical Journal*. 2017. Vol. 132. P. 286-292.

115. Родинков О.В., Бокач Н.А., Булатов А.В. Основы метрологии физико-химических измерений и химического анализа: Учебно-методическое пособие. СПб.: ВВМ. 2010. 136 с.

116. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л. Химия. 1984.

117. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества химического анализа. Издание второе, исправленное и дополненное. М.: Техносфера. 2019. 318 с.

118. Ganeev A.A., Titova A.D., Korotetski B., Gubal A.R., Solovyev N.D., Vyacheslavov A.V., Iakovleva E., Sillanpää M. Direct quantification of major and trace elements in geological samples by time-of-flight mass spectrometry with a pulsed glow discharge // *Analytical Letters*. 2019. Vol. 50. P. 671-684.

119. Berghof Products + Instruments GmbH, Laboratory Technology, Application report, Microwave pressure digestion, SpeedWave four, Technology, V.6.0.

120. Berghof Products + Instruments GmbH, Laboratory Technology, Application report, Microwave pressure digestion, SpeedWave four, Environment, V.6.0.

121. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Логос, 2006. 376 с.

122. Вячеславов А.С., Ефремова М. // Методическая разработка «Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов», Москва, МГУ, факультет наук о материалах. 2011. 65 с.

123. Титова А.Д., Постнов В.Н., Савинов С.С., Столярова Н.В., Иваненко Н.Б., Чучина В.А., Губаль А.Р., Ганеев А.А. Определение урана в водных растворах методом времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом после его концентрирования окисленными углеродными нанотрубками // *Аналитика и контроль*. 2020. Т. 24. С. 96-106.

Приложение

Таблица 1. Методы анализа, требующие переводение проб в раствор

Метод определения	Вид горной породы /материала	Вариант пробоподготовки	Состав реакционной смеси	Перечень определяемых элементов	Предел обнаружения	Ссылка
ИСП-АЭС	Стандартные образцы: Soil 7 Soil 5 SL-3 SD-N-1/2 NIES-2 SRM-1645	Кислотное разложение в открытых системах (на песчаной бане)	5 мл 70% HClO ₄ + 10 мл 48% HF	12 элементов	ppm	[10]
				Lu	0,2	
				La	0,4	
				Ce	0,05	
				Nd	1,7	
				Sm	0,03	
				Gd	0,4	
				Er	0,5	
				Tb	0,05	
				Eu	0,05	
				Dy	0,2	
				Y	0,1	
Yb	0,05					
ИСП-АЭС	Стандартный образец SD-N-1/2	Кислотное разложение по ISO 11466:1995 (E) Не менее 18 часов	0,5 мл H ₂ O, 9 мл 30% HCl, 3 мл 65% HNO ₃	17 элементов	ppb	[11]
				As	80	
				B	5,1	
				Ba	0,65	
				Be	0,18	
				Cd	5,7	
				Cr	5,7	
				Cu	4,8	
				Hg	38	
				Mn	1,2	
				P	98	

ИСП-АЭС	Образцы донных отложений с острова Фиджи;	1. Сплавление с тетраборатом лития	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Pb	37	[15]	
				Sb	65		
				Se	226		
				Sn	145		
				Tl	282		
				U	62		
				Zn	4,5		
				10 элементов	1 - ppm 2 - ppm		
				Al	20,0		2,0
				As	10,0		1,0
Co	3,0	0,3					
Cr	2,0	0,2					
Cu	0,9	0,1					
Fe	4,0	0,4					
Mn	1,0	0,1					
Ni	3,0	0,3					
Pb	3,0	0,3					
Zn	2,0	0,2					
ИСП-АЭС	Пробы морских отложений у ледника Росса; Стандартные образцы: BRC-667, ERM-CC690,	2. Микроволновое разложение 45 минут	6 мл 30% HCl, 2 мл 65% HNO ₃	10 элементов	USN ¹ ppb	PN ² ppb	
				Y	0,04	0,35	
				La	0,65	2,14	
				Ce	3,03	10,4	
				Nd	1,87	6,76	
				Sm	0,73	4,96	
				Eu	0,17	0,59	
				Gd	1,96	5,65	
				Dy	0,26	1,73	
				1 этап 3 мл HCl 1 мл HNO ₃ 0,15 мл HF 50 минут 175°C 1,0 Мпа	2 этап 1,05 мл H ₃ BO ₃		
Микроволновое разложение							
1 этап 3 мл HCl 1 мл HNO ₃ 0,15 мл HF 50 минут 175°C 1,0 Мпа	2 этап 1,05 мл H ₃ BO ₃						
Микроволновое разложение							

	MURST-ISS- A1, GBW 07313	20 минут 175°C 0,7 Мпа	Er	0,24	1,30	
				Yb	0,07	
МП-АЭС	Стандартные образцы: BCR667 NIST2709 IAEA405	Микроволновое разложение 1: HF 2: HNO ₃ :3HCl 3: HCl	23 элемента	ppm		[21]
			Ag	0,082		
			Al	0,002		
			B	0,026		
			Ba	0,015		
			Bi	0,092		
			Ca	0,090		
			Cd	0,090		
			Cr	0,001		
			Cu	0,005		
			Fe	0,075		
			Ga	0,016		
			In	0,037		
			K	0,008		
			Li	0,007		
			Mg	0,099		
			Mn	0,001		
			Mo	0,045		
			Na	0,121		
			Ni	0,002		
			Pb	0,113		
			Sr	0,001		
			Tl	0,005		
Zn	0,020					
ИСП-МС	Граниты и риолиты	1.0,05 г образца	24 элемента	ppm		[12]
			Rb	0,672		

				+1,05 мл H_3BO_3 20 минут 175°C 0,7 МПа	Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu	0,014 0,011 0,016 0,006 0,010 0,007 0,010 0,007 0,009 0,005	
ИСП- QMS	Пробы морских отложений у шельфового ледника Росса Стандартные образцы: BRC-667, ERM-CC690, MURST-ISS-A1, GBW 07313	Микроволновое разложение	1 этап 3 мл HCl + 1 мл HNO_3 + 0,15 мл HF 50 минут 175°C 1,0 МПа 2 этап +1,05 мл H_3BO_3 20 минут 175°C 0,7 МПа	15 элементов	ppb		
				Y	0,068		
				La	0,080		
				Ce	0,234		
				Pr	0,017		
				Nd	0,066		
				Sm	0,013		
				Eu	0,003		
				Gd	0,013		
				Tb	0,002		
				Dy	0,012		
				Ho	0,002		
				Er	0,008		
Tm	0,002						
Yb	0,022						
Lu	0,001						
				13 элементов	ppb		
ИСП-МС	Коматииты, базальты	Микроволновое разложение ~12 часов	1 этап $3\text{HNO}_3:3\text{HF}:2\text{H}_2\text{O}$ 240°C, 28 минут	Na	1,7		[17]
				P	2,9		

			0,5 г образца + 6,0 г тетрабората лития	Na Ti Mn P	0,1% 0,1% 0,1% 0,1%	
РФА	Природные образцы почвы, грунта и грязи	Измельчение образца Гранулирование с $C_{18}H_{36}O_2N_2$	0,5 г образца + 6,0 г тетрабората лития	9 элементов	ppm	[29]
				Na ₂ O	10	
				MgO	10	
				Al ₂ O ₃	10	
				SiO ₂	10	
				P ₂ O ₅	10	
				SO ₃	10	
				K ₂ O	10	
				CaO	10	
РФА	39 стандартных образцов	Сплавление при 1100 ⁰ С: 110 мг образца + 1,1 г метабората лития	0,5 г образца + 6,0 г тетрабората лития	10 элементов	масс. %	[30]
				Na ₂ O	0,04	
				MgO	0,03	
				Al ₂ O ₃	0,01	
				SiO ₂	0,06	
				P ₂ O ₅	0,01	
				K ₂ O	0,01	
				CaO	0,005	
				TiO ₂	0,01	
MnO	0,005					
Fe ₂ O ₃	0,005					
НАА	Образцы с Аравийской пустыни	Измельчение до размеров зерен (63-125) мкм	0,5 г образца + 6,0 г тетрабората лития	14 элементов	ppm	[32]
				La	0,2	
				Ce	0,3	
				Pr	6,2	
				Nd	0,09	

		Запаивание в кварцевую трубку. Облучение образцов	Eu Sm Gd Dy Ho Tm Yb Tb Lu Er	0,03 0,17 8 0,20 0,13 0,1 0,10 0,01 0,01 8	
РНАА	Стандартные образцы: JP-1 DTS-1 PCC-1	Запаивание в кварцевую трубку. Облучение образцов в течение 6 часов. Сплавление с NaOH и Na ₂ O ₂ . Радиохимическое разделение с помощью экстракционной хроматографии	8 элементов	ppb	[21]
			La	0,3	
			Ce	1	
			Nd	2	
			Sm	0,04	
			Eu	0,1	
			Tb	0,03	
			Yb	0,1	
			Lu	0,02	
			14 элементов	ppb	
			La	31,0	
			Ce	106,0	
			Pr	380,0	
			Nd	550,0	
Sm	3,5				
Eu	1,7				
Gd	16,0				
Tb	10,8				
Dy	35,0				
ИНАА	Стандартные образцы: СТА-OTL-1 СТА-FFA-1	Облучение нейтронами от 10 до 45 минут	14 элементов	ppb	[33]
			La	31,0	
			Ce	106,0	
			Pr	380,0	
			Nd	550,0	
			Sm	3,5	
			Eu	1,7	
			Gd	16,0	
			Tb	10,8	
			Dy	35,0	

РНАА	Стандартные образцы: СТА-ОТЛ-1 СТА-ФФА-1	<p>Растворение образцов с помощью микроволновой минерализации: $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HCl}$</p> <p>Облучение нейтронами от 10 до 45 минут</p> <p>Разделение РЗЭ с помощью анионообменной хроматографии</p>	Ho	68,1	[33]
			Er	73,1	
			Tm	1,3	
			Yb	8,9	
			Lu	3,4	
			14 элементов	ppb	
			La	1,5	
			Ce	1,4	
			Pr	50,0	
			Nd	4,0	
			Sm	0,2	
			Eu	0,1	
			Gd	8,0	
			Tb	0,4	
Dy	1,4				
Ho	1,8				
Er	22,0				
Tm	0,2				
Yb	0,1				
Lu	0,2				
ЛА-ИСП-МС	Стандартные образцы: ВНВО-1, ВНВО-2, ВСР-2, СГ-1а, СГ-3, СГД-1а, СТ-1а	<p>Прокаливание при $1000^\circ\text{C} - 2,5$ часа</p> <p>Сплавление с флюсом (66,67 % тетрабората лития; 32,83 % метабората лития; 0,5 % лития бромистого) в соотношении 1:9</p>	43 элемента	ppm	[34]
			Al	260	
			Ba	3	
			Ca	300	
			Ce	0,1	
			Co	0,1	
			Cr	4	
			Cs	0,5	
			Cu	25	

Dy	0,03	
Eu	0,02	
Er	0,15	
Fe	50	
Ga	1	
Gd	0,06	
Hf	0,02	
Ho	0,02	
K	100	
La	0,08	
Lu	0,01	
Mg	100	
Mn	1	
Na	200	
Nb	0,09	
Nd	0,09	
Ni	3	
P	400	
Pr	0,03	
Rb	1	
Sc	0,05	
Si	3800	
Sm	0,02	
Sr	2	
Ta	0,02	
Tb	0,03	
Th	0,03	
Ti	10	
Tm	0,01	

					U	0,02	
					V	1	
					Y	0,1	
					Yb	0,01	
					Zn	12	
					Zr	2	
				4 элемента		ppb	
			Гранулирование и прессование образцов с кофейной кислотой и оксидом серебра ~ 40 минут		Cd	0,3	[35]
					Cu	9,5	
					Ni	1,7	
					Zn	9,8	
			Измельчение образцов	2 элемента		ppm	
			Прессование в никелевый порошок	U	0,3		[45]
				Th	0,5		
ЛА-ИСП-МС	Стандартные образцы: NISTSRM1648a NIST SRM2709 BCR 144 BCR 723						
GD-MS	Природные минералы Стандартный образец: S12						

Таблица 3. Методики микроволнового разложения [119,120]

Методика	Масса навески, мг	Используемые реактивы	Условия микроволнового нагрева			Время*, мин	
			Шаг 1	Шаг 2	Шаг 3		
«I»	50	1 мл HNO ₃ 4 мл HCl 2 мл H ₃ PO ₄	Этап 1			52	
			Шаг 1	Шаг 2			
			Температура, °С	250	250		
			Давление, бар	50	50		
			Мощность, %	80	80		
«II»	500-1000	7 мл HNO ₃ 2 мл HF	Этап 1			60	
			Шаг 1	Шаг 2	Шаг 3		
			Время нагрева, мин	1	1		
			Термостатирование, мин	25	25		
			Этап 1	Этап 2			

«III»	20 мл H_3BO_3	140	160	175	190	Температура, °С	Этап 2				
						Давление, бар		Шаг 1	Шаг 2	Шаг 3	Шаг 1
						Мощность, %		170	190	240	190
						Время нагрева, мин		50	50	50	50
						Термостатирование, мин		80	90	100	90
«IV»	100	5	5	20	10	Температура, °С	Этап 1				
						Давление, бар		Шаг 1	Шаг 2	Шаг 3	Шаг 1
						Мощность, %		170	190	240	190
						Время нагрева, мин		50	50	50	50
						Термостатирование, мин		80	90	100	90
«V»	500	5	5	10	10	Температура, °С	Этап 1				
						Давление, бар		Шаг 1	Шаг 2	Шаг 3	Шаг 1
						Мощность, %		170	190	240	190
						Время нагрева, мин		50	50	50	50
						Термостатирование, мин		80	90	100	90
«V»	150	240	80	100	5	Температура, °С	Этап 1				
						Давление, бар		Шаг 1	Шаг 2	Шаг 3	Шаг 1
						Мощность, %		170	190	240	190
						Время нагрева, мин		50	50	50	50
						Термостатирование, мин		80	90	100	90

*- время указано без учета остывания автоклавов (около 20 минут)

SAINT PETERSBURG STATE UNIVERSITY

manuscript copyright

TITOVA Anna Denisovna

Development of methodological approaches for the determination of rare earth elements in geological samples and uranium in aqueous solutions using highly efficient conductive sorbents and time-of-flight mass spectrometry with a pulsed glow discharge

Scientific Specialty: 1.4.2. Analytical Chemistry

*Dissertation is submitted for the degree
of Candidate of Chemical Sciences*

Translation from Russian

Scientific supervisor:

*Doctor of Physical and Mathematical Sciences,
Professor A.A. Ganeev*

St. Petersburg

2022

Introduction.....	144
Chapter 1. Literature review	149
1.1 Elemental composition of geological samples	149
1.2 Main methods of analysis of geological samples	152
1.2.1 Destructive analysis methods	153
1.2.1.1 Atomic emission spectrometry	162
1.2.1.2 Inductively coupled plasma mass spectrometry	165
1.2.2 Non-destructive analysis methods.....	168
1.2.2.1 X-ray fluorescence analysis.....	168
1.2.2.2 Neutron-activation analysis	171
1.2.2.3 Laser ablation mass spectrometry.....	174
1.2.2.4 Glow Discharge Mass Spectrometry	177
1.3 Uranium in natural environments.....	182
1.3.1 Determination of uranium in aqueous solutions	183
1.3.1.1 Preconcentration of uranium	183
1.3.1.2 Concentration of uranium on carbon nanotubes	184
1.3.2 Carbon nanotubes surface functionalization techniques	186
Conclusions	188
Chapter 2. Development of a direct approach for determination of rare earth elements in geological samples by pulsed glow discharge time-of-flight mass	190
2.1 Experimental part	190
2.1.1 Design of the time-of-flight mass spectrometer with pulsed glow discharge "Lumas-30"	190
2.1.2 Preparation of sample and the discharge cell for analysis.....	193
2.1.3 Instrumentation	193
2.1.4 Research object, standard samples, materials and reagents	194
2.1.5 Sample preparation	198
2.1.6 Selection of optimum operating parameters	199
2.1.7 Selection of material for auxiliary cathode.....	201

2.1.8 Choice of the tablet material	204
2.1.9 Calculation of relative sensitivity coefficients	207
2.1.10 Processing of measurement results and estimation of errors therein	209
2.2 Discussion of results	210
2.2.1 Results of GD-MS analysis of geological samples	210
2.2.2 Checking the validity of the developed approach	217
2.2.2.1 Analysis of standard samples	217
2.2.2.2 Application of reference method of analysis.....	218
Conclusion	225
Chapter 3. Development of a direct approach to determining U in aqueous solutions using pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometry	226
3.1 Experimental part	226
3.1.1 Approaches to concentrating of uranium on a sorbent.....	226
3.1.2 Materials, instrumentation and reagents	227
3.1.3 Carbon nanotubes surface functionalization	228
3.1.4 Silica tablet formation.....	229
3.2 Results and discussions.....	229
3.2.1 Study of the carbon nanotubes characteristic.....	229
3.2.2 Study of the morphology of carbon nanotubes	233
3.2.3 Study of pH influence	235
3.2.4 Results of GD-MS analysis of the sorbent after uranium concentration	236
3.2.5 Evaluation of accuracy of the developed approach.....	245
Conclusions	245
Mine results and conclusions	246
List of abbreviation	247
References.....	248
Appendix.....	261

Introduction

In recent years, studies in the field of ecology, biology, geology have pulled together to create a unified research framework for assessing the role of chemical elements in biological processes, in functioning of living organisms and ecosystems under the anthropogenic impact on nature often leading to irreversible environmental changes and to human health effects.

According to the IAEA, among the toxic substances the most harmful to human health are: 1) natural toxins; 2) organic pollutants; 3) radionuclides; and 4) toxic inorganic chemical elements, of which, first and foremost, concern heavy metals and their compounds. Control over concentration of heavy metals and other toxic elements in the atmosphere, soil, vegetation and geological rocks, monitoring and forecasting the level of pollution is necessary to assess the environmental situation.

Information on the elemental and chemical composition of geological samples is used in many fields of science, for example, in biology, geography; it contains data on rock-forming geological processes, this data is used in geochemical studies to determine the chemical elements migration in nature, to predict the behavior of rocks (displacement and deformation thereof), as well as to assess the geotechnical conditions of the related territories for design and construction of significant facilities (for example, nuclear power plants and other facilities of national importance).

Geological rocks are characterized by complex chemical composition and uneven distribution of components in the sample. Therefore, complete information regarding a sample composition cannot be obtained without simultaneous determination of a wide range of elements in different concentration ranges, including ultra-low contents. Analysis of geological samples in modern laboratories is based on the use of a significant set of methods. However, most of these methods require a preliminary sample preparation: granulation, fusion, or dissolution in a mixture of acids. This fact significantly complicates the analysis, increases the time and error in determining the elements. Of particular interest are the methods permitting the analysis to be carried out directly in solid samples with minimal or no sample preparation. One of these methods is time-of-flight mass spectrometry with a pulsed glow discharge, which makes it possible

to determine a wide range of elements in a wide concentration range from 10 ppb to 100% with a minimal sample preparation procedure.

Rocks contain also uranium and transuranium elements that display toxic effects on human body and the environment. As a result of weathering and leaching, concentration of these elements in nearby water surfaces increases. The use of conventional methods of water samples conservation and their subsequent transportation and determination of uranium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry may result in significant errors associated with instability of these samples. Glow-discharge time-of-flight mass spectrometry is a convenient and highly sensitive method of analysis that makes it possible to determine the content of uranium in aqueous solutions in a wide range of concentrations, following a preliminary sorption on a highly efficient conductive sorbent by direct spraying the sorbent itself.

In view of the foregoing, **the relevance of the work** lays in the development of an express method permitting simultaneously and with minimal sample preparation to determine a wide range of elements in natural samples, including rocks, ores, soils, as well as uranium in aqueous solutions when its content is minimum.

The relevance of the work is confirmed by the fact that a part of the research was supported by the Russian Science Foundation grant № 17-73-20089.

The aim of the work was the development of methodological approaches that enable direct and rapid analysis of composition of geological samples and determination of uranium in aqueous solutions concentrated on a sorbent using a new highly sensitive technique for determination of elemental composition, namely, the time-of-flight mass spectrometry with a pulsed glow discharge.

To achieve this goal, it was necessary to solve **the following tasks**:

- select a cathode material that reduces the effect of water and oxygen on analytical characteristics;
- determine the relative sensitivities of analytes in order to use the relative sensitivity method (RSF) to calibrate a mass spectral system for the analysis of geological samples;

- evaluate the metrological characteristics of time-of-flight mass spectrometry with a pulsed glow discharge in the analysis of geological samples of complex composition (correctness, random error, detection limit, determination limit);

- develop effective carbon sorbents for creation of a convenient conservation and transportation system;

- study the processes of concentration on carbon sorbents;

- evaluate the metrological characteristics of time-of-flight mass spectrometry with a pulsed glow discharge in determination of uranium preliminarily sorbed from aqueous solutions on modified carbon nanotubes by direct spraying of the sorbent itself.

Scientific novelty of the work lies in the fact that:

1. Methodological approaches have been developed and tested for multi-element analysis of complex geological samples with minimal sample preparation and the use of time-of-flight mass spectrometry with a pulsed glow discharge.

2. A method for uranium preconcentration from aqueous solutions on modified pressed carbon nanotubes with subsequent sputtering of the sorbent in a pulsed glow discharge has been proposed and implemented.

Practical significance of the work lies in the fact that on the basis of time-of-flight mass spectrometry with a pulsed glow discharge, methodological approaches have been developed for simultaneous determination of a wide range of elements, including rare earths, in geological samples in a concentration range from 10 ppb to 100%; an effective and convenient method for conservation, storage, transportation and determination of uranium sorbed from aqueous solutions was proposed and implemented.

Statements submitted for the thesis defense

1. Methodical approaches to direct multielement analysis of complex geological samples using time-of-flight mass spectrometry with pulsed glow discharge.

2. Ability to simultaneously determine a wide range of elements, including rare earths, in geological samples in a concentration range from 10 ppb to 100%.

3. Methodical approaches to concentrating uranium from aqueous solutions on modified pressed carbon nanotubes with subsequent sputtering of the sorbent in pulsed glow discharge with detection limits of 0.2 ppb.

Methodology and research methods

The validity of the developed approach was assessed by analyzing standard samples with a certified content of the elements to be determined, as well as by comparing the results of elements determination performed by the developed technique with the results obtained by independent methods. Time-of-flight mass spectrometry with a pulsed glow discharge was used as a research method.

The research reliability and approbation

The research was performed on modern analytical equipment included in the state register of measuring instruments - a time-of-flight mass spectrometer with a pulsed glow discharge Lumas-30. The reliability of the obtained results for determining a wide range of elements in geological samples is the reliability of the results confirmed by the analysis of certified standard samples of the same composition; the reliability of the results obtained for the determination of uranium sorbed on the sorbent was confirmed by the "introduced-found" method.

The main research results were reported and discussed at the following conferences: X International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2017" (St. Petersburg, 2017), XI International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2019" (St. Petersburg, 2019).

Publications. Based on the dissertation studies, 4 articles were published in peer-reviewed international journals indexed by Scopus and Web Of Science:

1. Ganeev A.A., Gubal A.R., Korotetski B., Bogdanova O., Burakov B., Titova A.D., Solovyev N.D., Ivanenko N.B., Drobyshev E., Iakovleva E., Silanpää M. Direct isotope analysis of Chernobyl microparticles using time-of-flight mass spectrometry with pulsed glow discharge (2017) *Microchemical Journal*, 132, pp. 286-292. DOI: 10.1016/j.microc.2017.02.015.

2. Ganeev A.A., Titova A.D., Korotetski B., Gubal A.R., Solovyev N.D., Vyacheslavov A.V., Iakovleva E., Sillanpää M. Direct quantification of major and trace elements in geological samples by time-of-flight mass spectrometry with a pulsed glow discharge (2019) *Analytical Letters*, 50 (4), pp. 671-684. DOI: 10.1080/00032719.2018.1485025.

3. Ganeev A.A., Drobyshev A.I., Gubal A.R., Solovyev N.D., Chuchina V.A., Ivanenko N.B., Kononov A.S., Titova A.D., Gorbunov I.S. Hollow cathode and new related analytical methods (2019) *Journal of Analytical Chemistry*, 74 (10), pp. 975-981. DOI: 10.1134/S1061934819100046.

4. A.D. Titova, V.N. Postnov, S.S. Savinov, N.V. Stolyarova, N.B. Ivanenko, V.A. Chuchina, A.R. Gubal, A.A. Ganeev. Determination of uranium in aqueous solutions by the time-of-flight mass spectrometry with a pulsed glow discharge after its accumulation on the oxidized carbon nanotubes (2020) *Analytics and Control*, 24 (2), 96-106 p. DOI: 10.15826/analitika.2020.24.2.001 [in Russian].

The author's **personal contribution** consisted in active participation in formulating the research objectives, systematizing literature data, planning, preparing and conducting experimental studies, processing and interpreting the results, as well as in preparing reports and publications.

The research was carried out at the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Saint Petersburg State University" (Institute of Chemistry, Department of Analytical Chemistry) in accordance with the plan of the research work on the topic: "Development of an integrated method for determining REE in geological samples and uranium in natural waters using highly efficient conductive sorbents and time-of-flight mass spectrometry with pulsed glow discharge".

Acknowledgments. The author expresses his deepest gratitude to the supervisor, Professor Alexander Akhatovich Ganeev for support, assistance and discussion of the scientific work, as well as to Viktor Nikolaevich Postnov and Sergey Sergeevich Savinov for the materials and equipment provided for the experiments.

And, of course, a special thanks to the family, friends for the support and attention they have provided all this time.

The study of the physical and chemical properties of the objects of study was carried out using the equipment of resource centers "Centre for Innovative Technologies of Composite Nanomaterial", "Centre for Physical Methods of Surface Investigation" of the Scientific Park of St. Petersburg State University.

Chapter 1. Literature review

1.1 Elemental composition of geological samples

Elemental composition of geological samples plays a significant role in fundamental research conducted in Earth sciences. This role is based on growing interest in comprehending basic laws, principles, Earth formation factors and its geochemical evolution, as well as in understanding mineral deposits formation and distribution patterns [1,2].

The most common rock-forming minerals are feldspars (plagioclase, potassium feldspar), quartz, amphiboles, pyroxenes, biotite, magnetite/ilmenite, olivine, and apatite [2]. Concentration of the most common rock-forming minerals in the earth's crust is presented in Table 1.

Table 1. Concentration of the most common rock-forming minerals in the Earth's crust

Group	Concentration, %	Class	General formula
Plagioclase	42	Framework aluminosilicates	$(\text{Ca,Na})(\text{Al,Si}) \text{AlSi}_2\text{O}_8$
Potassium feldspar	22	Silicates	KAlSi_3O_8
Quartz	18	Silicates	SiO_2
Amphiboles	5	Metasilicates	$\text{A}_{0-1}\text{X}_2\text{Y}_5\text{Z}_8\text{O}_{22}(\text{OH, F, Cl})_2$ A=Na,K; X=Ca, Na, Fe^{2+} , Mg, Mn, Li; Y=Al, Cr, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg, Mn, Ti; Z=Si, Al, Cr, Fe^{3+} , Ti
Pyroxenes	4	Alcaline silicates	$\text{AX}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ A=Mg, Fe^{2+} , Na, Ca, Li; X=Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al, Mn^{2+} , Ni^{2+} , Ti, Cr^{3+} , V^{3+}
Biotite	4	Ferromagnesian micas	$\text{K}(\text{Mg,Fe})_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}][\text{OH,F}]_2$
Magnetite, Ilmenite	2	Oxides	Fe_3O_4 FeTiO_3
Olivine	1.5	Ferromagnesian silicates	$(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$
Apatite	0.5	Phosphates	$\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F,Cl,OH})$

Main mass of plagioclases is formed during magma crystallization process, and makes part of igneous rocks; under the influence of weathering and hydrothermal impacts plagioclases easily transform into hydromicas and clay minerals – kaolinite and montmorillonite. Micas often contain various rare elements (Be, B, Sn, Nb, Ta, Ti, Mo, W, U, Th, Y) occurring as submicroscopic trace minerals. Pyroxene is one of the major minerals present in the lunar regolith which is a residual soil formed as a space weathering product. Ilmenite is a valuable ore used for obtaining Ti and its derivatives (titanium oxide, ferrotitanium, etc.); ilmenite is used to produce high-quality paint applied to military equipment, in particular warships; it also has strong presence in lunar soil. Olivine is present in many types of meteorites, as well as in the mantle and igneous rocks. Nepheline, obtained as a waste produced by apatite extraction, is used as a raw material in aluminium, potassium and cement production; it is also used in glass and leather industries. The processes occurring within the Earth's crust at medium and shallow depths with participation of hot aqueous solutions at high pressures can contribute to the minerals transformation and to formation of mixed-type deposits. These hydrothermal deposits are the most important sources of such metals as Cu, Pb, Ag, Au, Hg, Ge, Ti, Mo, W, Zn, Cd, Co, etc. [1,2].

Chemical composition of rocks and materials is highly diverse both in terms of combination of oxides and of relative content thereof. As can be seen from Table 1, silicates make up to 75% of the earth's crust total mass, therefore the rock analysis is usually divided into "silicate analysis", "trace impurities (microelements)" analysis, and "target elements" analysis. Silicate analysis in terms of labor intensity accounts for 40% of the total labor effort spent in the analyses performed in geology and geochemistry. The currently used scheme of silicate analysis is a combination of classical chemical and physicochemical analysis methods, e.g., these of atomic absorption spectrometry and spectrophotometry, and is sometimes limited only by X-ray fluorescence spectrometry. Therefore, in the silicate analysis techniques, concentrations of oxides are usually determined only for rock-forming elements: Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn and Fe with a lower limit of quantitation of 0.02 wt.%. And in trace microelements impurity

determination the lower LOD makes 5 ppm for Nb, Mo, Rb, Sr, Th, Y, Zr, Se, U; and 10 ppm for As, Co, Cu, Pb, Ni, Zn [1,3].

The analysis usually requires from 4 to 8 g of the analyte. In case of a lack of material (for example, in mineral analysis), the amount can be reduced by combining determinations made for individual samples. In this case, the analysis accuracy is usually somewhat reduced due to the errors made at measuring and decreasing the samples intended for individual determinations. The silicate rock composition is defined as the sum of oxides of its constituent elements, it usually contains the following components: SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, Cr₂O₃, V₂O₃, FeO, MnO, CaO, NiO, CoO, MgO, SrO, BaO, ZnO, CuO, K₂O, Na₂O, Li₂O, H₂O, P₂O₅, S, SO₃, C, F, Cl, N, B₂O₃, BeO, SnO₂, (Ta, Nb)₂O₅, Pb, Mo, W, and a group of rare earth elements [4].

The designation "rare earth" was originally applied to describe almost all natural oxides until 1920. Then this term began to be used to name the elements themselves, and not their oxides, it was used also to designate a group of elements that could not be easily identified as differing from one another [5].

The rare earth elements include lanthanides (atomic numbers 57 to 71) and Y which has chemical affinity for heavier lanthanides. REEs are generally divided into two groups: "cerium" or "light earths" (from La to Sm), and "yttrium" or "heavy earths" (from Eu to Lu). At present, 14 elements from Ce to Lu are commonly referred to as rare earth elements, usually they also include La, and sometimes even Sc and Y. They have similar chemical and physical properties, including low solubility and low mobility in the earth's crust [6]. It is to be noted that with the exception of Pm, rare earth elements are not actually rare. In particular, Ce is the 26th most abundant element, and Tm is more abundant than I in the Earth's crust.

Rare earth elements are rarely determined in soils and deposits due to the presumed absence of toxicological effects, while in rocks and ores these are rarely determined due to the difficulty of determination thereof. However, in the last 40 years, industrial and technological application of REEs has grown significantly, hence the interest in determining the REEs concentration in geological samples when searching for new deposits [7]. More than 100 minerals containing REEs are known, some of them being of

industrial importance. The most important raw material for Ce and La, as well as for their compounds, is the monazite sand $(\text{Ce,La})\text{PO}_4$, for Y salts production – bastnaesite (REE fluorocarbonate) and euxenite, as well as monazite (mixed REE phosphate) and euxenite-type minerals: polycrase, aeschinite, allanite silicate, and cerite; these minerals ensure the world production of REEs, La, and Th [6,8]. High-purity rare-earth oxides serve as raw materials for the production of high-purity fluorides used for preparation of optical single crystals and optical fibers. At the same time, rare earth fluorides serve as raw materials for the production of rare earth elements themselves [8].

Thus, determination of REEs with minimum concentrations in geological materials for the purpose of mineralogical and petrographic research should be carried out with increased accuracy, which makes the task of analyzing geological samples one of the most complicated problems of analytical chemistry.

When analyzing geological samples of complex chemical composition, it is advisable to use a direct highly sensitive method that allows to simultaneously determine all the elements of the researcher's interest in various concentration ranges. However, almost all methods are optimized only for determination of a limited range of elements, and their number varies greatly depending on the sample type, and on the sample preparation procedures. Each method has a number of peculiarities regarding sample preparation, sensitivity and rapidity of determination of the complex and diverse composition of most geological objects.

1.2 Main methods of analysis of geological samples

Elemental composition of geological samples can be determined not only by classical analytical chemistry methods, but also by such techniques as inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), X-ray fluorescence analysis (XRF), neutron activation analysis (NAA), laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS), and glow discharge mass spectrometry (Glow Discharge Mass Spectrometry – GD-MS)

All currently known instrumental methods of analysis are divided into destructive and non-destructive techniques.

1.2.1 Destructive analysis methods

In such common methods of analysis as ICP-AES, MP-AES, ICP-MS, the sample is introduced in the form of a solution, it is therefore essential to apply a procedure of preliminary decomposition of solid samples. The fundamental possibility of simultaneous determination of different groups of elements from one sample largely depends on the choice of the sample preparation method and on taking into consideration the analyte composition diversity. Main sample preparation methods are described below.

Main methods of geological samples preparation

The choice of sample digestion method depends on the purpose of the analysis, on the nature of elements to be determined, on the form of presence thereof in the sample, on matrix composition, and on the method chosen for the final determination. The most common methods used for geological samples digestion are fusion, sintering, and decomposition in a mixture of acids [4,9].

Acid digestion. Decomposition in a mixture of mineral acids is widely used for preparation of samples of various origins for their subsequent analysis performed by instrumental methods that require the dissolved form of the analyte. The acids used for decomposition can be either individual: hydrochloric HCl, hydrofluoric HF, nitric HNO₃, sulfuric H₂SO₄, chlorine HClO₄, phosphoric H₃PO₄, etc., or be a mixture of acids. If necessary, some additives can be used, and namely. Various reagents of oxidation and reduction nature, reagents suppressing volatility of reaction products, complexing agents [9].

Acid digestion is used both for direct decomposition of geological samples themselves, and for dissolution of co-products after fire assay and sintering. There are several types of digestion in acid mixture: acid digestion in open systems and autoclave digestion in combination with microwave heating.

Acid digestion in open systems is rarely used as an independent method for digestion of complex samples, since complete dissolution cannot be always reached. Most silicate minerals and rocks do not decompose in acids or decompose incompletely. In practice, decomposition of silicates in hydrochloric or nitric acid is rarely used, it is performed only for analysis of some minerals (for example, nepheline, the sodalite group), i.e. those that can be completely decomposed by these acids, as well as in cases where it is necessary to separate minerals decomposed by acids from non-decomposable ones. Sulfuric acid is used even less often in view of low solubility of some sulfates. A mixture of hydrofluoric and sulfuric acids decomposes almost all silicates and removes silicon in the form of SiF_4 , with the exception of topaz, spodumene, silimanite group (Al_2SiO_5) minerals and some tourmalines [4].

In [10], standard samples of soils and bottom sediments were placed in PTFE vessels, then a mixture of acids (5 ml of 70% HClO_4 and 10 ml of 48% HF) was added, and the mixture was evaporated to dryness on a sand bath. The acid treatment procedure was carried out three times until the silicate matrix was completely decomposed. Then the solutions were transferred into 50 ml flasks and filled with 0.2% HCl up to the mark.

In [11], sample preparation was carried out according to ISO 11466:1995 (E) (Soil quality: Extraction of trace elements soluble in aqua regia): 1 g of a standard sample of marine sediments (SD-N-1/2) was placed in a reaction vessel, then a mixture of acids (0.5 ml H_2O , 9 ml 30% HCl, 3 ml 65% HNO_3) was added, after that a reflux condenser was connected to the vessel, and the substance was kept for 16 hours to reduce the post-heating time. Further heating of the reaction flask was carried out until the mixture began to boil, the heating continued for 2 hours, then the flask and its contents were cooled to room temperature, and the solution was filled with dilute nitric acid up to the mark. The only analyzed substance was that of supernatant liquid.

In [12], 0.05 g samples of granites and rhyolites of Southern Siberia were placed in PTFE vessels, then a mixture of acids (5 ml HF + 2 ml HNO_3 + 1 ml HClO_4) was added, the vessels were gently shaken and left for 24 hours to ensure thorough mixing of the samples and reagents. The mixture was then heated stepwise for 9 hours: 3 hours at 110°C , 3 hours at 140°C and 3 hours at 180°C . After evaporation of the solutions, the

procedure was repeated. The decomposed samples were treated with 2 ml HNO_3 (1:1), and boiled out again. Next, 10 ml of HNO_3 was added, and the substance was heated for several minutes until the solutions became transparent. The resulting solutions were transferred into a 50 ml flask, a solution of indium and bismuth was added as an internal standard, and the mixture was filled with distilled water up to the mark.

Acid digestion in open systems implies long reaction times (from many hours to several days), and the use of a large number of acid reagents, which entails a strict reagents purity control. In such a case, and where possible, autoclave digestion is used in combination with microwave heating, which accelerates the wet ashing process, requires fewer reagent acids, and also minimizes eventual loss of volatile analytes.

Autoclave digestion combined with microwave heating. Until recently, dry ashing and sample fusion in traditional muffle furnaces was considered the most effective approach in preparing samples for elemental analysis. Today, the sample preparation stage is subject to such requirements as rapidity of the testing technique, no loss and no contamination of samples, minimal influence of human factor, methods reproducibility, process automation and safety, as well as reduced reagent consumption.

The use of modern microwave decomposition systems can significantly reduce sample digestion time due to the process intensification in the reaction volume. This can be managed by increasing the pressure in hermetically sealed vessels (autoclaves), as well as by ensuring the ability of setting and to controlling the temperature-time mode of mixture heating. Also, microwave decomposition systems make it possible to minimize the chance of losing some elements during formation of volatile compounds or during splashing of a boiling reaction mixture [13].

The techniques involving microwave digestion are used to analyze various materials applied in metallurgic engineering, glass production, ceramics industry and geology. The use of autoclaves allows safe decomposition when using many volatile and aggressive reagents such as HNO_3 , HCl , HF , HClO_4 . In this case, the procedure usually takes no more than one hour, since an increase in temperature in autoclaves by 10°C accelerates acid decomposition by two to three times.

When preparing samples in autoclaves with microwave heating, not only the decomposition temperature and holdup time at a given temperature are important, the right choice of temperature-time mode is equally critical. Thus, monotone slow heating often affects rapidity of the process increasing the time needed for the entire sample preparation procedure, while continuous rapid heating can lead to the development of uncontrolled reactions that result in emergency depressurization of the vessel and in the loss of volatile components, as well as of a part of the sample.

Modern microwave sample preparation systems are supplied together with digestion techniques (for example, ASTM or those developed by the manufacturer). The techniques specify the sample weight, composition of the reaction mixture, as well as an optimal temperature-time program. According to equipment vendors, these techniques guarantee complete mineralization of most samples for subsequent instrumental determination.

The authors of [14] also compared various sample preparation options in combination with microwave heating and the use of different mineral acids (HF and 3HCl/ HNO₃), as well as the method of leaching the sample by hydrochloric acid in a conical flask with a reflux condenser at 80°C for 30 minutes. Standard test portions of various estuary sediments and soils were used as samples. In all samples the highest number of decomposed elements was shown by sample preparation with the use of hydrofluoric acid, the smallest number was shown by leaching with hydrochloric acid (with the result between 10% and 60% for most elements). The microwave system used in this research was not equipped with temperature and pressure sensors, and also had a fixed power specified by the equipment manufacturer.

In [15], samples of bottom sediments from Fiji Islands were dissolved in a mixture of aqua regia and subjected to microwave heating. A sample weighing 0.25 g was placed in a polytetrafluoroethylene-tetrafluoromethane vessel, then 6 ml of conc. HCl + 2 ml conc. HNO₃ were added to the mixture, and the substance was heated in a microwave oven for 30 minutes. The samples were then filtered, quantitatively transferred to 25 ml flasks and subjected to further ICP-AES analysis. The total sample preparation time was 45 minutes including the 15 minutes vessel cooling time.

In [16], in order to evaluate two different dissolution methods based on microwave heating, the researchers took a standard sample of marine sediment GBW 07313. In the first case, a 0.15 g sample was placed in a teflon vessel, a mixture of mineral acids (3 ml HCl, 1 ml HNO₃, 0.15 ml HF) was added to this sample, and the resulting substance was subjected to microwave heating for 50 minutes at a temperature of 175⁰C. At the second stage, 1,05 ml of H₃BO₃ was added, and the mixture was heated in a microwave oven for 20 minutes at 175⁰C with the aim to neutralize hydrofluoric acid. The resulting solution was transferred to a 15 ml flask and subjected to further analysis. In the second case, a 0.1 g sample was placed in a perfluoroalkoxide vessel, 2 ml of HNO₃, 3 ml of HF, and 3 ml of HClO₄ were added, and the resulting substance was subjected to microwave heating for 24 hours at a temperature of 140⁰C. Then, in order to remove hydrofluoric acid residues, 1–3 ml of HNO₃ were added, and evaporated to the initial dry content; the evaporation procedure was carried out three times. The resulting residue was filled up to 100 ml, and sonicated thus facilitating the dissolution process. The results obtained were compared, and it was found that both procedures gave comparable results, and furthermore, the obtained values were in good agreement with the reference ones.

However, in the same way as in the case of acid digestion in open systems, the microwave heating does not always result in a complete transfer of the sample into solution [17]. The undissolved precipitate may contain elements of interest, so it is usually filtered off and subjected to further decomposition by alkaline fusion followed by leaching with hydrochloric acid. Thus, in [17], the sample preparation procedure proposed for decomposition of komatiite samples, is acid mineralization in combination with microwave heating; in doing so, the ratio of mineral acids, temperature, and heating time were experimentally selected. The optimized technique consisted of processing samples in two stages, and the total sample preparation time was about 12 hours.

Fusion. The samples insoluble in acids as well as the residue remained after acid digestion, are processed with dry method, i.e. by fusion. Fusion is an effective sample preparation procedure for dissolving refractory minerals; it ensures maximum recovery of precious metals (including the platinum group where it is performed with nickel sulfide fire assay analysis) from a large number of complex matrices (rocks, minerals,

concentrates, soils and ores). The result of fusion with fluxes when heated (from 300⁰C to 1000⁰C) in a muffle furnace in porcelain, platinum, glassy carbon and other crucibles, is formation of melts which are further leached in water or acids. The fluxes are divided into the alkaline group (for example, carbonates, borates, alkali metal hydroxides, etc.) and the acidic group (for example, bisulfates, pyrosulfates, alkali metal bifluorides), which exhibit oxidizing and reducing properties. The choice of fluxes depends on the purpose of the analysis, on nature of the sample, and on fluxes properties.

At the same time, this type of decomposition requires the use of a large number of reagents, which increases the amount of impurities introduced into the sample, as well as further interference when analyzing the resulting solution by instrumental methods [18].

Fusion with sodium tetraborate. Sodium tetraborate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, borax) is one of the most effective fluxes, and is usually used in a mixture with soda. Borax decomposes such resistant minerals as cassiterite, chromite, corundum, zircon, spinels. Along with sodium tetraborate, also lithium tetraborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) and lithium metaborate (LiBO_4) found their application. The fusion procedure shortcomings are higher limits for the determination of analytes due to the greater dilution of initial samples, as well as lithium and boron contamination of the spectrometer input system and optical elements, therefore, fusion is rarely used to determine trace amounts of analytes.

In [12], samples of granites and rhyolites from Southern Siberia were fused with lithium metaborate to obtain solid glass solutions; dissolution thereof in nitric acid formed a white precipitate consisting of polysilicic acid. Therefore, in order to remove SiO_2 , it was decided to add hydrofluoric acid: 0.1 g of the sample was thoroughly mixed with 0.4 g of lithium metaborate in glassy carbon crucibles; then the crucibles were placed in a muffle furnace for 7 minutes at 1100⁰C. Prior to dissolving the resulting melt, several milliliters of concentrated HF were added to the crucibles, and the solutions were evaporated until the silica was removed. Next, 40 ml of 3.5% HNO_3 were added to the substance, the solutions were filtered into 100 ml flasks to remove carbon particles, then an internal standard (indium and bismuth) was added, and the solutions were filled with 3.5% HNO_3 up to the mark. In this sample preparation procedure glassy carbon crucibles

were used only 3 times, as the melting mixture at high temperatures affected the walls of the crucibles.

In [15], samples of bottom sediments of the Fiji island were fused with lithium tetraborate. A sample weighing 0.1 g was thoroughly mixed with 0.5 g of lithium tetraborate in a graphite crucible, and located in a muffle furnace to fuse at 1100°C for 15 minutes. Then the melt was cooled and transferred to Teflon vessels containing a mixture of 4 ml of concentrated hydrochloric acid and 46 ml of water, and stirred with a magnetic stirrer for 30 minutes in order to accelerate the melt dissolution process. Prior to analysis, the solution was filtered.

In [17], fusion with lithium tetraborate was carried out to transform komatiite samples into homogeneous glass disks suitable for subsequent XRD analysis. The sample was preliminarily calcined in a muffle furnace at 975°C for one hour, then a 0.5 g sample was mixed with 6 g of lithium tetraborate, and melted for 5 minutes at a temperature of 1100-1150°C using an automatic melting system.

In [19], in order to obtain flat homogeneous glass disks, the sample-to-flux mass ratio, g: 1:8, 2:7, 3:6, was experimentally selected from samples of various types of igneous and sedimentary rocks, since the required mass of the melt ensuring the best spreading over the mould was equal to 9 g. Prior to fusion, the rock samples were calcined for two hours at 1000°C. The SiO₂ content ranged from 39.6 to 78.5% while that of Fe₂O₃ (total) was between 1.9 to 20.9%. It was found that at a high sample dilution (1:8), for most of the main elements the intensities decreased by a factor of three as compared to the minimum sample dilution (3:6); therefore, in order to achieve a lower detection limit, the sample-to-flux mass ratios were chosen as g 2:7 and 3:6. And to make it easier to pour the melt out from the crucible, to separate the disk from the mould and obtain a flat upper surface of the disk, doping additives NH₄Br, NH₄F and LiF were used. The total preparation time for one glass disc was 22 minutes.

This sample preparation method including the two stages: sample fusion and sample molding, has worked well for XPA and LA-ICP-MS analysis [20], since this sample preparation method results in ideally homogeneous fused glasses, and averts mineralogical and granulometric effects, as well as the particle orientation effect.

However, it is necessary to strictly control the melting temperature to minimize sample and flux evaporation, since with melting performed above 1050⁰C, volatile elements (sulfur, lead, sodium, potassium, arsenic) can evaporate in an uncontrolled manner. In addition, in order to obtain a flat disk surface and to avoid the finished glass cracking it is necessary to select the required sample-to-flux mass ratios, as well as the doping element in each individual case.

Sodium peroxide alkali fusion is rarely used in silicate analysis. The required mass of the test sample for fusion is several grams, while the mass of the flux is taken in a 10-40-fold excess relative to the sample; this will require strict control over the purity of the reagents in order to avoid sample contamination. At the same time, high chemical activity of the fluxes, and prolonged fusion at high temperatures promote interactions with the crucible material thus leading to sample contamination; therefore, the commonly used crucibles are only those made from silver, nickel, zirconium, or iron.

The paper [21] presents the procedure of silicate samples fusion with a mixture of NaOH and Na₂O₂ in zirconium crucibles: 1 g of NaOH and (1-1.5 g) of Na₂O₂ were added to 80 mg of the sample and fused for 20 minutes. The resulting melt was dissolved in water, and the undissolved precipitate containing REE hydroxides was dissolved in HCl for subsequent REE separation in ion exchange column and for the NAA analysis. Colloidal particles of SiO₂ formed during the melt dissolution, clog the column by ion exchange resin, which results in the increase in the eluate washout time, therefore SiO₂ is removed as a precipitate by evaporating the acidified solution. The powerful melting agent Na₂O₂, necessary for decomposition of oxides and metals, leaches zirconium out from the zirconium crucible, which in turn significantly affects the REE determination, therefore preference is given to nickel crucibles; however, nickel crucibles are not strong enough to be used with Na₂O₂.

Thus, the choice of crucible material must be approached with the utmost care, taking into account chemical composition of samples, flux properties and melting temperature. In order to address yet another drawback of fusion i.e. high salinity remaining after leaching, a combined method is proposed which decreases the salinity,

and namely, acid digestion and additional melting of the undissolved residue, or else sintering.

Mineralization. If the analyzed sample contains organic substances, then in order to eliminate interfering effect thereof on the further analysis, and to convert the analytes into stable inorganic compounds, a mineralization procedure is preliminarily carried out: dry ashing or digestion in a mixture of mineral acids.

Dry ashing is carried out in porcelain, quartz or platinum crucibles gradually increasing the temperature up to 450-550°C. The ashing duration depends on many factors, such as heating temperature, the sample nature, particle size, layer thickness, and can last several hours and sometimes even days. This mineralization method also has a number of disadvantages, chief among them are volatilization of some metals or their compounds during heating, as well as interaction of some metals with the crucible material.

The stage of sample preparation and decomposition is long and most challenging, since many trace elements are concentrated in sparingly soluble minerals, and in order to be digested, these minerals must be heated. At the same time, in the presence of hydrofluoric acid, the dissolved rare earth elements quickly bind to insoluble fluorides, and can also coprecipitate with mixed fluorides of matrix elements, which requires additional procedures to be carried out, for example, chemical binding of fluorides with boric acid. Also, in determination of microcomponents, preference is given to acid decomposition rather than fusion, since high salinity and microimpurities concentration in the melt itself create significant difficulties in the subsequent instrumental determination. The use of microwave heating can significantly speed up the time-consuming sample preparation procedure, reduce the amount of the reagents, and avoid the loss of many volatile elements, which greatly affects the metrological characteristics of the analysis techniques; however, just like in acid decomposition in open systems, it is not always possible to achieve complete sample conversion into solution. Advantages and limitations of each of the destructive analysis methods are described below.

1.2.1.1 Atomic emission spectrometry

Atomic emission spectrometry is a well-established analytical technique that has been used by geoanalysts for well over 80 years. The atomic emission spectral analysis physical background is based on recording the emission spectra of excited atoms and ions of analytes treated as analytical signals, in a gas-discharge plasma of the light source.

Methods of atomic emission spectrometry with inductively coupled and microwave plasma as a spectrum excitation source are widely used to analyze many objects, including those to be subjected to geological analysis. These methods allow to determine the elements present in trace amounts [10,11,14-16].

In *inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, the plasma is generated by an external discharge, and maintained by RF magnetic field. The sample is usually introduced in the form of a solution, which is first atomized by pneumatic or ultrasonic atomizer to form a fine aerosol; then the aerosol is transferred by an argon flow to the center of the plasma, where it quickly undergoes desolvation, dissociation to atoms; some of the atoms become ionized, and then both atoms and ions are excited.

Stable operation of the argon plasma is maintained by a burner consisting of three concentric quartz tubes: the outer tube is the argon "cooling flow", the gas is supplied at a speed of 10-18 l/min tangentially to create vortex stabilization of plasma in the center of the torch, and cools its edges thus preventing melting; the middle tube - "plasma-forming flow" of argon - gas supply rate 0.5-1 l/min; the inner tube - "spraying flow" of argon - due to which the sample is introduced into the plasma by the argon flow at a speed of 0.5-2 l/min.

ICP-AES is a fast (1-2 minutes) multi-element method with fairly low detection limits (0.2-25 ppb), enabling, in principle, to determine the contents of light (B, Be, Li, P, S), alkaline (Ba, Ca, Mg, Sr), transitional (Al, Ti, Zr) and rare earth (REE) elements, as well as Sc and Y in samples of geological origin. However, the detection limits for many rare earth elements increase significantly due to interference from the main elements: Ca, Na, K begin to affect the analytical lines of Ce, Er, Eu, Gd, La, Nd, Sm, Tb from a concentration of 1000 ppm; and those of Ba, Fe, Ti – from 100 ppm [10].

Thus, in [10], it was found that Ca, K, Fe, and Ti introduce a minimum error of 23% in determining Tb; Fe also introduces an error of up to 35% in the Gd determination, and in some cases the error can reach 100%; Ca introduces an error of 17% in Ce, Er determination. The influence of major elements on the La determination is less than 10%, except for Ba introducing an error of 25% when using the La 333.75 nm line, so the line used was that of La 408.67. The Nd 430.358 nm line is less affected by major elements than the 406.67 nm line, and the analytical Ti 337.28 nm line completely overlaps the Er 337.3 nm line; The Fe 413.387 nm analytical line overlaps the frequently used Ce 413.38 nm analytical line, so Ce was determined from the 418.66 nm line with the background correction. Gd detection was interfered with by Ca and K with lines at 336.22 nm and 310.05 nm respectively, so the 342.247 nm line with background correction was used for Gd detection. Thus, in order to reduce the matrix elements effect, the following procedures are often used: background correction, careful selection of the determined elements lines, and/or matrix separation using cation exchange [10,11,15,16].

In [10], after acid decomposition of a 1g sample with a mixture of mineral acids (5 ml of HClO₄ 70% and 10 ml of HF 48%) in a PTFE vessel on a sand bath, an additional procedure was used, and namely, the cation exchange process: matrix elements Al, Ca, Fe, K, Na, Mg, etc. were removed by the first portion of an eluent (60 ml of 1.7 M HCl), the second portion of eluent (45 ml of 6 M HCl) was used to extract REE from the column. The eluate containing REE was evaporated on a plate to a volume of 1 ml, then transferred to a 10 ml flask, and the solution was filled up to the mark with 0.2% HCl. The resulting solution was used for the subsequent determination of 12 rare earth elements in standard soil and sediment samples. The LOD ranged from 0.05 ppm for Eu, Tb, Yb, up to 0.5 ppm for Er.

In [11] the authors carefully selected analytical lines free from spectral overlaps when determining trace amounts of As, B, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, P, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, U and Zn in a marine sediment standard sample (SD-N-1/2). Sample preparation was carried out according to ISO 11466:1995 (E) (Soil quality: Extraction of trace elements soluble in aqua regia), the only analyzed substance was that of supernatant liquid. In this case, the LOD ranged from 0.18 ppb for Be, and to 282 ppb for Tl.

In [15], two sample preparation techniques were compared (digestion with aqua regia in a microwave field, and lithium tetraborate fusion) using bottom sediment samples from the Fiji Island. The content of elements was determined basing on two analytical lines of the element, choosing an interference-free line in each individual case. Decomposition techniques were tested on a standard sample of the Buffalo River sediment (RM 8704). The acid digestion technique enabled to achieve a more accurate measurement of volatile elements, including As, than fusion. The use of closed-type autoclaves reduced the LOD by one order of magnitude, up to tenths of ppm.

In [16], samples of Antarctic deposits were preliminarily dried, sieved, and crushed in an agate mill. Sample preparation was carried out by microwave digestion in two stages with a mixture of mineral acids, including hydrofluoric acid. The resulting solutions were sonicated and nebulated. The use of an ultrasonic nebulizer made it possible to reduce the LOD by 1-2 orders of magnitude, however, regardless of the use of nebulizer and a careful choice of analytical lines, determination of Pr, Tb, Ho, Tm and Lu contents (in the concentration range from 0.147 ppm to 19.5 ppm in standard samples) failed due to severe spectral interference and/or lack of sensitivity even when using an ultrasonic nebulizer.

The ICP-AES is designed to analyze liquid samples, which means the use of complex sample preparation procedures that ensure the fullest possible transfer of geological samples into solution using the acids such as HF, HClO₄. The method is accompanied by additional procedures of fusion, leaching and/or cationic exchange, thus significantly complicating the analysis, increasing the time and reducing correct determination of elements. Spectral interference, i.e. superposition of some background spectrum components on the analytical lines, e.g. the analytical line Dy 396.839 nm is located near the broad hydrogen line H 397.007 nm, which is always present in the spectrum when aqueous solutions are sprayed into the discharge plasma, or location of the analytical line inside the complex system of molecular bands, for example, -NO and -OH bands in the range of 200-260 and 280-340 nm, require careful selection of analytical lines for determination of trace metal concentrations near the detection limit [22,23]. Another specific feature of the ICP source is the fact that its stable operation requires a

very large consumption of argon, which significantly increases the cost of a single analysis [24].

Microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES). Since the moment when microwave plasma method was proposed, various gases such as argon and helium have been used as plasma-forming gases. But the use of nitrogen generated from atmospheric air has significantly reduced operating costs.

The paper [14] deals with determining the content of 23 elements (Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn) in several unknown samples and in three standard geological samples. Sample preparation was performed using microwave decomposition. The detection limit in this case ranged from 0.001 ppm for Sr – up to 0.121 ppm for Na.

1.2.1.2 Inductively coupled plasma mass spectrometry

Modern mass spectrometry is the most sensitive and reliable method for the identification and quantification of elements in samples of any complexity [25,26], and is usually used for elemental and isotopic analysis of liquid samples. Solid samples can also be analyzed using a laser ablation or glow discharge system to vaporize the sample. The gaseous phase and fine aerosol obtained through exposure of the sample, are ionized. As a result of an electric or magnetic field action, the obtained ions are separated according to their mass number m/z . The advantage of mass spectrometry is the possibility of getting information about a large number of determined elements in the process of a single analysis of various samples with most complex matrices without preliminary separation [27].

Inductively coupled plasma mass spectrometry as a spectrum excitation source (ICP-MS), in terms of speed, sensitivity and accuracy is a more efficient method for determining ultra-trace microelements in geological samples than the ICP-AES. However, like the ICP-AES, the ICP-MS is designed for the analysis of liquid samples.

Formation of oxide and hydroxide ions in an ICP source is a common feature of ICP mass spectra, and can lead to spectral interferences such as polyatomic ions and isobaric overlaps [25], for example, the superposition of $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ on $^{151}\text{Eu}^+$, $^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$

on $^{160}\text{Gd}^+$, $^{144}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$ on $^{160}\text{Gd}^+$, $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$ on $^{159}\text{Tb}^+$, $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}^+$ on $^{157}\text{Gd}^+$; and ^{174}Hf on $^{174}\text{Yb}^+$. A way to prevent these interferences is the measurement of doubly charged ions, algebraic corrections, and modification of instrumental parameters [16,25].

In [12], to determine 24 elements (Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U) using the ICP-MS method in 40 samples of granites and rhyolites of Southern Siberia, 2 different methods of sample preparation were considered: acid digestion in an open system for more than 33 hours, and lithium metaborate fusion. The lithium metaborate fusion technique followed by dissolution and removal of silica with hydrofluoric acid showed a more complete rock decomposition and the results comparable with standard certified values, while the Zr, Hf, Lu, Yb concentrations were significantly lower when the samples were prepared in open-type PTFE vessels. The detection limit ranged from 0.021 to 0.24 ppm for Y, Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ta, U, and from 0.44 ppm to 2.07 ppm for Rb, Sr, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Hf and Th at sample preparation by fusion.

In [16] the researches used quadrupole ICP-MS (ICP-QMS) to determine REEs in marine sediment samples near the Ross Ice Shelf. Sample preparation was also carried out by microwave decomposition in two stages with a mixture of mineral acids, including hydrofluoric acid. Most gadolinium isotopes were considerably affected by Ba, La, and Ce oxide ions with an error of 37%. Other important spectral overlaps were related to the $^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}^+ / ^{160}\text{Gd}^+$, $^{148}\text{Nd}^{16}\text{O}^+ / ^{164}\text{Er}^+$, $^{160}\text{Gd}^{16}\text{O}^+ / ^{176}\text{Lu}^+$ overlap. Optimization of the cooled spray chamber led to a decrease in the amount of oxide ions by about a factor of two for most analytes, and as a result, to a decrease in the interfering effect. To reduce the effect of polyatomic interferences of metal oxide and hydroxide ions, additional experiments were carried out to compile correction equations; and the percentage contribution of each ion to the determined isotopes was taken into account. In this case, the LOD ranged from 0.001 ppb for Lu, and to 0.234 ppb for Ce. In [16], also a magnetic sector mass spectrometer (ICP-SFMS) with a resolution of 10 000 was used to ensure the separation of interfering lanthanide oxide ions when determining REEs in geological samples without applying algebraic correction. In this case, the LOD ranged from 0.005 ppb for Lu, and to 0.016 ppb for Gd.

The paper [17] focuses on determination of the content of 17 elements (Na, P, K, Ti, V, Cr, Mn, Co, Cu, Ni, Zn, Zr, Pb, Al, Fe, Ca, Mg) in 8 komatiite samples contained in various concentration ranges (from 0.056 ppm to 24300 ppm). Sample preparation was carried out using microwave decomposition with a mixture of mineral acids. The detection limit in this case ranged from 0.3-0.4 ppm for Ti, Mn, Co, Zr, Pb up to 4.6-5.7 ppm for K and Zn.

A comparative description of the methods often used in the analysis of geological samples that require the transfer thereof into solution, is presented in Table 1 of the Appendix.

Currently, the analysis of complex multicomponent geological samples is usually performed by a complex of single-element analysis methods: atomic absorption analysis in combination with spectrophotometry or several multi-element analysis methods including the most common AES-ICP, ICP-MS. The sample preparation procedures required for these methods are time-consuming and painstaking processes, as the composition of the introduced test sample must adequately reflect the composition of the original sample. Geological samples are prepared for analysis by open and/or autoclave mineralization with a mixture of acids or by fusion. Microwave digestion of samples significantly reduces the sample preparation time decreasing it from days to several hours, replacing the "wet" chemical dissolution in an open vessel with a closed vessel equipped with high pressure-high temperature software package. Fusion is also a universal technique ensuring decomposition of rock-forming minerals including highly resistant rocks. Summarizing all sample preparation methods, it may be concluded that there is not and cannot be a universal sample digestion method. In every single case, the choice of the digestion method will depend on the analytical task, on the analyzed material properties, on further course of the analysis, and may include additional procedures, such as: evaporation, extraction, preconcentration after dissolution, separation.

Thereby, preference is given to more rapid sample preparation techniques recognized for minimal contamination and no loss of the elements relevant for the analyst, while maintaining the sample representativeness to the greatest extent possible, as well

as to non-destructive methods of analysis that allow to determine elements in a wide dynamic range – from 10^{-8} до 100% with sufficient accuracy and low detection limit.

1.2.2 Non-destructive analysis methods

Non-destructive methods for analyzing geological samples most often include X-ray fluorescence analysis, neutron activation, laser ablation mass spectrometry, and glow discharge mass spectrometry. These techniques virtually do not require any sample preparation, i.e. those that can result in losses and contamination; the sample preparation often consists of sealing the sample in glass ampoules or pressing it on various molds.

Rapid development of mass spectrometry occurred in the beginning of the XXIst century led to creation of new sample ionization methods. With the advent of the laser ablation and glow discharge, it became possible to reduce sample preparation process to a minimum or even to avoid it completely.

1.2.2.1 X-ray fluorescence analysis

The X-ray fluorescence (XRF) analysis is based on registration of the characteristic X-rays emitted by excited atoms with their inner electron shell affected by primary X-ray radiation (photons, electrons or ions). Irradiation of the sample atoms with high-energy photons ejects an electron from one of the inner electron shell thus producing a vacancy. The latter is filled with an electron from the outer shell with the release of energy in the form of an emitted characteristic X-ray quantum, i.e. a secondary photon; this phenomenon is called "fluorescence". The energy of the secondary photon provides information for qualitative analysis, and the number of registered particles provides data to be used in quantitative analysis [24].

The XRF method is traditionally used in the analysis of solid samples (powders, glassy and metal samples) with a wide range of concentrations, various and inhomogeneous matrices, and various grain sizes; this method has proven itself well in the analysis of geological materials [28].

Even though XRF relates to non-destructive methods of analysis (when analyzing monolithic metal samples), researchers still resort to various sample preparation

procedures aimed at sample homogenization for quantification of major and trace elements in soils and geological samples. Since the analysis results are affected by granulometric and mineral composition and by the sample heterogeneity, prior to analysis the analyzed material is ground, screened, pressed or alloyed. Sample preparation by fusion with sodium or lithium borates eliminates structural heterogeneity of the analyzed material, the influence of mineralogical and matrix effects on accuracy and reproducibility of the results.

The XRF method is distinguished for rapidity and a wide range of concentrations of the elements to be determined: from 0.01 wt.% to 100 wt.%, but its practical application in quantitative analysis requires standard samples that would correspond to the analyte in terms of chemical and granulometric composition. The technique currently used for correcting the matrix effects in quantitative analysis is the method of fundamental parameters, but in terms of accuracy it is inferior to the traditional method of absolute calibration based on the use of standard samples.

In [14], the XRF method was applied as a method to be compared with that of the MP-AES in the task of determining the mass fractions of only some of the analyzed elements (Al, K, Ca, Mn, Fe) in five geological samples without sample preparation. The results obtained on a portable spectrometer diverged from the values obtained using MP-AES by 10-12% for manganese content with a concentration range of 70-158 mg/kg; as regards other elements, these also showed discrepancies from 4% to 10% in all analyzed samples.

Thus, in [17], the XRF technique was used only to compare the contents of major elements (Mg, Fe, Al, Ca) in 8 samples of komatiite. The tested samples were prepared by a sample fusion with lithium tetraborate in order to obtain homogeneous glass disks. When the mass fractions of nine major elements (Si, Fe, Al, Ca, Mg, Na, Ti, Mn, P) of two basalt standard samples obtained by XRF analysis were compared with certified (reference) values, the manganese content results appeared 30% higher because of its low concentration (about 0.13-0.15 wt.%) in both samples, which corresponds to XRF limit of detection with the above sample preparation method (~0.1 wt.%).

In [29], a standard procedure was used: the analyzed material was ground, sieved, and pressed into a tablet adding a waxy substance $C_{18}H_{36}O_2N_2$ with the mass making from 1% to 7% of that of the sample. Matrix effects were corrected using software that allows to take into account the sample preparation method, the sample thickness, and the Compton scattering. For major elements (in a concentration exceeding 1%), the measurement uncertainty was 2-5%, for minor elements (in a concentration 0.1%) it was 10-15%, for elements in a concentration 0.01% it was equal to 10-20%, and for elements in a concentration 0.001% it was about 50%.

In [30], in order to determine the 10 elements (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe) by XRF technique, standard samples were fused with lithium metaborate. Samples weighing 110 mg, preliminary calcined in a muffle furnace for 4 hours at a temperature of $950^{\circ}C$, were mixed with 1.1 g of lithium metaborate in a platinum crucible, and melted in an automatic furnace at $1100^{\circ}C$ for 19 minutes. The melt was poured into a platinum mold to form glass disks of diameter 10-12 mm. The fundamental parameters method was used to correct matrix effects. Detection limit for oxides of the elements ranged from 0.005 wt.% for MnO and Fe_2O_3 up to 0.6 wt.% for SiO_2 . As noted by the authors of the article, element concentrations of less than 0.01 wt.% are not quantifiable by the XRF technique.

A relatively simple sample preparation procedure which includes pressing powder samples with the addition of binders, results in sample dilution and in decreased signal intensity. The fusion procedure also leads to sample dilution and to reduced matrix effects for macrocomponents, while increasing the lower limits of determination of trace elements, therefore this sample preparation method is widely used in silicate analysis, when it is necessary to determine the content of major rock-forming elements: Mg, Al, Si, K, Ca with high accuracy. In fact, using the XRF method, it is possible to determine no more than 10 major elements (in a concentration $>1\%$) with sufficient reliability, therefore, in order to obtain complete information about geological samples, it is necessary to resort to other methods.

1.2.2.2 Neutron-activation analysis

Neutron activation analysis (NAA) is classed as one of the main nuclear-physical methods applied for detection of elements and for determination of contents thereof in various natural and man-made materials and environmental objects. In order to perform the NAA, the sample is irradiated with a stream of bombarding particles (neutrons in a nuclear reactor according to the (n, γ) reaction) followed by registration of individual gamma radiation spectrum of excited nuclei or formed isotopes.

The NAA gamma ray spectrum is much simpler and less prone to interference than the spectra in ICP-AES or X-ray spectra. NAA measurements are based on physical phenomena occurring in the nuclei of elements, so the results do not depend on the form in which the element exists in the sample. Instrumental and radiochemical neutron activation analysis became widespread in the 70s of the last century as a technique used for analyzing samples of geological origin.

Instrumental neutron activation analysis (INAA) is a highly sensitive method that allows to determine the content of heavy metals and rare earth elements in natural samples [31], although only a limited amount of REE can be determined simultaneously (usually from 5 to 10 elements in basalt rocks and similar samples) due to the difficulty of their separation and determination, especially at trace levels [21].

The authors of [32] selected 20 samples of granitic rocks in the Arabian Desert near Qatar. Before testing, the samples were ground to grain sizes (63-125) μm . For REE determination various cycles of sample irradiation/sample cooling/signal measurement were used; average cycle duration was 6 hours for Dy, Pr, Gd, Er; 2 days for La, Ho, Tm, Yb, Lu, Tb, and more than 14 days for Ce, Nd, Sm, Eu. The LOD ranged from 0.01 ppm for Tb and Lu, up to 8 ppm for Gd and Er.

In [33], two standard samples (oriental tobacco leaves CTA-OTL-1, and fine fly ash CTA-FFA-1) were irradiated by thermal neutrons for 10 minutes. To determine the contents of the elements La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, and Lu, the samples were analyzed at different time intervals after cooling: 9-11, 33-35, 110-111, and 154-157 days. The result obtained for cerium, which has only one isotope, i.e. ^{141}Ce (145 keV), was consistent with the certified content when measured only on the 157th day after the

sample was cooled. This might be explained by a possible interference with the ^{59}Fe peak (142 keV). The limits of detection in INAA for these lanthanides exceed the RNAA LOD by more than one order of magnitude; therefore, determination of many elements with low concentrations using INAA is possible only after radiochemical separation thereof.

Radiochemical neutron activation analysis (RNAA) is used as a complementary to INAA with the aim to increase the sensitivity. Radiochemical separation technique is used to determine concentrations of the elements that are at the limit of detection in INAA, such as: Sn, Rb, Sr, Nb and REE. Since some elements, such as bismuth and thallium, do not emit gamma rays, they are determined by beta-ray count. Thereby, it is not possible to identify a single radionuclide in a mixed rock containing many beta emitters, therefore it is necessary to use preliminary radiochemical separation: solvent extraction, ion exchange, extraction chromatography, precipitation [21,31]. Post-irradiation separation is not easy to achieve if the radionuclide of interest has a short half-life, e.g. ^{52}V with a half-life of 3.8 minutes.

In [21], rare earths radiochemical separation procedure was practiced using extraction chromatography on three standard samples. The technique consisted of several stages: samples were sealed in quartz ampoules and irradiated for 6 hours; after irradiation, the samples were cooled for 1 week; then the ampoules were opened and transferred to zirconium crucibles for fusion with a mixture of NaOH (1 g) and Na_2O_2 (1-1.5 g) for 20 minutes; the melt was dissolved in water, the undissolved precipitate in the form of REE hydroxides was centrifuged and dissolved in hydrochloric acid; hydrofluoric acid was added to convert REE to fluorides; then the fluorides were dissolved in a mixture of HBO_3 and HNO_3 and the REE were reprecipitated as hydroxides adding an excess of NaOH; the precipitate was centrifuged and dissolved in HCl for further loading onto an anion exchange resin; REE were eluted with three HCL volumes. After separation of the REE elements, radionuclides were measured at different time intervals after cooling: after 1 week for ^{140}La and ^{153}Sm ; after 10 days for ^{147}Nd , ^{175}Yb , and ^{177}Lu , and after 1 month for ^{141}Ce , ^{152}Eu , ^{160}Tb and ^{169}Yb . The Pr, Dy, Ho, and Er isotopes were not determined because the half-lives of neutron-captured nuclides of these four elements are too short to be virtually detectable. When rock samples are irradiated with neutrons, the main

contribution to radioactivity is made by the isotopes ^{51}Cr , ^{46}Sc , ^{59}Fe and ^{60}Co . The ^{46}Sc having a half-life period of 83 days is the most interfering nuclide in the RNAA of silicate rock samples in determination of REE, U, and Th trace amounts. Radionuclides ^{51}Cr , ^{59}Fe и ^{60}Co were separated from REE and divided from each other using ion exchange resin, where the ^{46}Sc was completely retained [21]. The limit of detection was at the ppb level for almost all the elements being determined.

In [33], prior to irradiation of two standard samples (oriental tobacco leaves, CTA-OTL-1 and fine fly ash, CTA-FFA-1), yttrium and lanthanides were separated from other elements by multistage elution in an ion-exchange column from solutions prepared using the microwave mineralization with a mixture of acids $\text{HNO}_3+\text{HF}+\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{HNO}_3+\text{HF}+\text{HCl}$. The resulting eluate containing yttrium and lanthanides was evaporated to dryness and irradiated. After irradiation, anion exchange chromatography was used to separate the rare earth elements into two groups, while the dry residue was dissolved in ethylenediaminetetraacetic acid. The measurements were carried out three times: after 3-5 hours, 2-7 days and 4 weeks after cooling, adjusting the counting time accordingly. The additional stage of REE isolation made it possible to reduce the LOD by several times relative to the classical INAA.

In NAA, there are various nuclear reactions that interfere with the REEs determination, such as: nuclides formed as a result of the (n,p) and (n, α) reactions of heavier elements often coincide with the nuclide produced in the reaction (n, γ); uranium fission products are also radionuclides for determination of some rare earth elements, zirconium, ruthenium and molybdenum; daughter nuclides produced in the reaction (n, γ), may occur as interference radionuclides for the elements being determined. To account for these effects, correction factors are used that are determined experimentally by analyzing standard samples of natural uranium under similar analysis conditions [21]. Re-irradiation of standard samples in the near future is not possible due to the induced activity of long-lived radionuclides formed from the elements contained in GRM, such as ^{56}Mn , ^{24}Na , ^{76}As . After irradiation, the samples become radiation-safe on average within two months. Rare earth elements determination accuracy and detection limit strongly depend on the type of the analyzed material, on the content of interfering elements that provide a

high background and overall activity, on irradiation intensity, and on the samples cooling time [32,33].

Detection limits as obtained by NAA for many elements in rocks are at the ppm level, but with the use of radiochemical separation, it is possible to achieve ppb levels; however, the separation procedures followed are very complex, time consuming and require additional equipment. At present, there are more accessible and more radiation-safe sources than nuclear reactors, these sources can significantly reduce the time needed for a single analysis.

1.2.2.3 Laser ablation mass spectrometry

Laser ablation is the process of removing a substance by the influence of laser radiation: focusing high-power laser radiation on the surface of a solid target results in rapid absorption of radiation energy by the substance and in heating and burst evaporation of the substance from the target surface. The ablated sample material is transported by a gas flow (argon or helium) to the ICP, where it is ionized. The resulting ions are detected using mass spectrometry. The use of a special laser installation for laser ablation in combination with an ICP mass spectrometer (LA-ICP-MS) allows to perform direct analysis of solid samples with a detection locality of up to 10-20 μm , therefore, the LA-ICP-MS is usually used for local analysis (mapping) of monomineral fractions, however, reproducibility of this method is low [26].

Signal reproducibility can be affected by a large number of factors (plasma temperature, laser beam parameters, laser energy, inhomogeneity and the sample material), therefore, to improve reproducibility and accuracy, laser radiation characteristics (wavelength, laser pulse duration and energy) are to be varied. Thus, the method has been recently improved by using short-wavelength UV lasers (266, 213 and 193 nm) instead of infrared lasers, as well as by shifting from nanosecond lasers to more expensive femtosecond lasers in order to obtain smaller particles generated by sputtering, decrease fractionation of various elements in the ablation process, and improve the analysis accuracy [34].

In addition, to improve the reproducibility of the analysis results, sample preparation procedures are used; for example, the sample can be transferred to a suitable form, e.g. borate glass prepared for X-ray fluorescence analysis by fusion [20,35] or granulation [36].

In [20], an Nd:YAG laser (wavelength 266 nm, pulse frequency 20 Hz) was used to analyze borate glasses prepared by fusion of schists and basalts standard samples with flux (75% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ /25% LiBO_2) at a low temperature; this allowed to reduce the loss of volatile elements. Prior to fusion procedure, indium solution was added as an internal standard. Calibration dependence was constructed with the use of an external calibration made on standard samples prepared according to a similar procedure. Optimal analysis conditions were selected by comparison of intensities of the 23 elements (Cr, Mn, Co, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, In, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Lu, Ta, Th, U) with the use of various discharge gases (pure argon, pure helium, argon/nitrogen mixture). The use of pure helium as a discharge gas increased the intensities of all 23 elements by a factor of 2.4 compared to pure argon; this is explained by the improvement of transport properties (reduction in particle size) of the resulting aerosol. The limit of quantification ranged from 0.28% for Si to 0.02 ppm for REE, Th and U.

The authors of [35] used the LA-ICP-MS method to analyze the surface of borate glasses of seven standard samples prepared by fusing a sample with a flux (66.67% lithium tetraborate; 32.83% lithium metaborate; 0.5% lithium bromide) in a ratio of 1:9. In the laser ablation installation, an Nd:YAG ultraviolet laser was used (wavelength 213 nm, pulse duration 5 ns, pulse frequency 20 Hz, beam diameter 80 μm , laser radiation power density) $2 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$) and a discharge gas mixture of helium:argon in ratio 1:4. The determination was carried out for 2-3 isotopes in order to fix possible overlaps consisting mainly of plasma macrocomponents, i.e. argon, oxygen, hydrogen, nitrogen and major components of the sample, as well as in various resolutions: low, medium, high. The concentrations were calculated using averaged values obtained for different isotopes and at different resolution settings. The calibration dependence was built according to the BHVO-2 standard sample with the iron concentration certified value as an internal standard. In this case, the LOD ranged from 0.01 ppm to 1 ppm for heavy

elements, and increased due to the “memory effect” for the elements whose concentrations in geological samples are high (Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe). However, the relative standard deviation of the results averages about 20% for all elements. The deviation is especially large for the elements whose content is close to detection limits, e.g., Cs, Mg, V, Ni, Ba, P, Cu, which limits the use of LA-ICP-MS for determination of these elements.

In [36] standard powdery samples were granulated and pressed with sodium tetraborate used as a bonding agent, caffeic acid as an optical absorber, and silver oxide as the internal standard. Nanosecond laser ablation was performed with a Nd:YAG laser (wavelength 213 nm, pulse frequency 10 Hz, beam diameter varied from 100 μm to 200 μm). The relative standard deviation was $\sim 10\%$ for major elements and $\sim 20\%$ for low concentration elements. The use of silver oxide made it possible to reduce the analysis error to $\sim 8\%$. The use of caffeic acid aimed to improve the signal stability did not significantly improve the analysis results: the differences between certified and measured contents remained within the range 39%-177% for three standard samples, and for one standard sample it reached 267%. The obtained divergencies were explained by spectral interferences well known from the ICP-MS analysis of solutions: non separation of polyatomic ions (obtained by plasma-forming gas interaction with sodium tetraborate and silver oxide) with the m/z values of the target analytes. To eliminate such interferences, a combined approach was applied: the use of a collision cell with a gas mixture (helium/hydrogen) and simultaneous application of kinetic energy discrimination approach. LOD was 1.7 ppb for Ni, 9.5 ppb for Cu, 9.8 ppb for Zn, 0.3 ppb for Cd.

Matrix composition strongly affects the interaction between laser irradiation and the sample, the number/size of generated particles/aerosol, as well as differences in transfer efficiency thereof (precipitation and/or recombination). To level the elements fractionation effect occurring at aerosol generation, at its atomization and ionization in plasma, in addition to the use of femtosecond lasers, it is necessary to apply calibration standards with an identical matrix, and an internal standard, i.e. an element contained in the analyzed sample; there is also the need for sample preparation procedures that allow to decompose sparingly soluble minerals, and homogenize the sample. All this

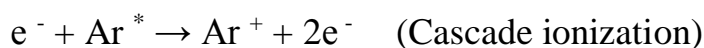
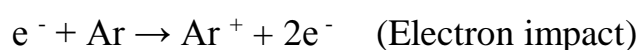
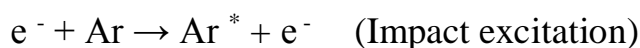
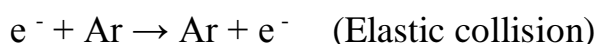
significantly affects the analysis duration, complexity and cost. An equally serious problem is selection of standard samples with different matrix and microelement composition close to natural geological objects. The method detection limits are at the level of tens of ppb for heavy elements and of several ppm for light elements.

1.2.2.4 Glow Discharge Mass Spectrometry

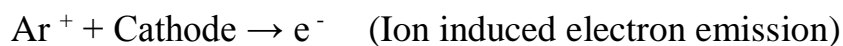
Glow Discharge Mass Spectrometry (GD-MS) is presented in a fairly large number of modifications, and has proven itself well for the analysis of conductive samples. Recently, this method has been increasingly applied in the analysis of semiconductor and dielectric samples.

Glow discharge is an electrical discharge occurring between two electrodes in a cell filled with an inert gas (for example, argon) being a plasma-forming one, at a reduced (10-1500 Pa) pressure. The role of one of the electrodes (the cathode) is played by the analyzed sample itself. Electron voltage (from 100 V to several kV) causes a gas breakdown and formation of a glow discharge plasma.

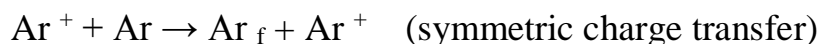
There are many processes occurring in a glow discharge, and many studies are focused to exploration thereof [37-41]. It was found that the glow discharge is maintained by a combination of ion-electron emission from the cathode surface and ionization occurring in the plasma. Electrons emitted and accelerated in the discharge electric field cause elastic and inelastic collisions with atoms of the working gas, i.e. argon, as well as produce ionization of the sample by electron impact:



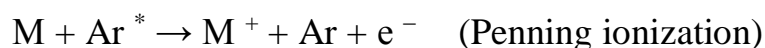
Positively charged argon ions under the action of a potential difference again accelerate towards the cathode and bombard it, not only causing ion-electron emission, but also knocking atoms out of the cathode material: M; cathode sputtering and the sample atomization take place:



In [37-39], it was found that sample sputtering is caused not only by bombardment with fast argon atoms, i.e. Ar_f , created by elastic collisions (the process of symmetrical charge transfer of positive ions and gas atoms), but also by fast ions of the cathode material (the self-sputtering process):



In addition, in the research [38, 40] it was found that the main processes of ionization of sample atoms are Penning ionization (the process of collision with metastable argon atoms), and the process of asymmetric charge transfer in a collision between a sample atom and an argon ion.



Asymmetric charge transfer occurs if the energy difference between the ground state of the argon ion or the metastable level and energy levels of the resulting ion is small enough. Probability of this process decreases significantly with the increase of energy difference [40]. Thus, asymmetric charge transfer is a fairly selective process.

Penning ionization, in turn, is a non-selective process, since argon metastable states energies are 11.55 and 11.72 eV, that is between first and second ionization potentials of almost all elements. It is believed that Penning ionization is the predominant glow discharge process (according to calculations [40] and experimental data [41], relative contribution of Penning ionization in the case of continuous discharges is ~ 40-85%, and in the afterglow of a pulsed discharge the relative contribution of Penning ionization actually reaches 100% [38,40]), as a result of which the mass spectra consist mainly of singly charged atomic ions [43].

Thus, the glow discharge in mass spectrometry is used as an ion source for analysis of solid samples due to its relative simplicity and efficient atomization, a fairly high stability of ion beams, high sensitivity, and low detection limits – ppb [26]. At the same time, GD-MS is one of the most efficient and highly sensitive methods applied for direct

determination of elements in various solid samples (metals and semiconductors) without the need to dissolve and dilute the sample, thus making it possible to avoid possible contamination during sample preparation [42].

Most GD-MS systems use 4 discharge power options: DC glow discharge, RF glow discharge, pulsed discharge with bias current, and pulsed RF discharge [34,44]. Unlike direct current sources, RF and pulsed RF sources have a wider range of applications, and can be used both for analysis of metals and of non-conductive and mixed samples [34,44].

The most common version of the discharge cell is the Grimm type cell with a flat sample pressed against o-ring hermetic seal; in the center of the seal, at a small distance from the sample, there is a hollow anode. In this case, significant requirements are imposed on the surface of the sample: it must ensure a vacuum tightness and be smooth. Without the use of additional techniques, it is impossible to obtain a direct current discharge for dielectric materials in the Grimm cell; therefore, a cell with a secondary cathode is used to analyze non-conductive solid samples (glasses and ceramics), and in the analysis of powders various methods of sample preparation are used: mixing a sample with a high-purity metal powder, applying a conductive layer on the sample surface, as well as pressing the powder sample on the surface of a clean electrically conductive base (indium or gallium) [45,46,47]. When using a secondary cathode, metal atoms sputtered from the surface of the secondary cathode are re-deposited on the surface of a non-conductive sample, forming an electrically conductive thin film, thus allowing to analyze dielectric materials; however, due to the insufficient purity of the secondary cathode material, the sample can be contaminated. Mixing and pressing the sample with a clean conductive material can result in excessive absorption of water and air, which leads to the sample destruction in the course of analysis, as well as to the increase of LOD due to the presence of impurities in the binder powder. The use of indium as an electrically conductive base leads to the appearance of cluster ions between matrix elements of the analyzed samples and indium (for example, $^{115}\text{In}^{24}\text{Mg}$ and ^{139}La , $^{115}\text{In}^{25}\text{Mg}$ and ^{140}Ce), which will not allow to determine the concentrations of rare earth elements [44,46,47].

The use of a cell with a combined hollow cathode (HCC) makes it possible to analyze samples with poor surface quality, and the samples not having vacuum density.

HCC cell consists of a flat sample pressed against an auxiliary hollow cathode made of a high-purity monoisotope metal (aluminum or niobium), while the discharge in the HCC cell exists regardless of the type of the sample itself [34,47].

Quantitative evaluation of the GD-MS results turns out to be a difficult task when there are no suitable standard materials for constructing calibration dependences; therefore, the Relative Sensitivity Factor (RSF) method is used to calculate analyte concentrations [45,48]. The RSF coefficients obtained on different mass spectrometers with DC and RF glow discharges are in sufficient agreement with each other when the average spread of RSF values in a pulsed glow discharge appears to be twice smaller, which makes this type of discharge more convenient in terms of calibration [49]. It is possible to use the RSF defined for a matrix to analyze another one, as well as to average the RSF coefficients values over several matrices. Processing the analysis results and calculation of the analytes content using the RSF coefficients is a fairly common procedure [34,45].

The paper [46] presents the procedure used for analysis of eight synthetic crystals carried out by the Shanghai Institute of Ceramics of the Chinese Academy of Sciences. The procedure was aimed at estimating the possibility to determine the REE dopants. The studies were carried out on a mass spectrometer with a DC glow discharge and a discharge needle cell designed for rod samples. The use of a secondary cathode in the analysis of crystals did not allow to obtain stable signals, therefore, in order to obtain a stable discharge, the researchers compared the method of coating the sample surface with melted metallic indium with the technique where a tantalum cathode was used as a sample holder. When argon is used as a discharge gas, and the sample is coated with indium, it is possible to obtain cluster ions, which interfere with determination of some rare earth elements, such as $^{115}\text{In}^{36}\text{Ar}$ на ^{151}Eu , $^{115}\text{In}^{40}\text{Ar}$ на ^{155}Gd , $^{115}\text{In}^{27}\text{Al}$ на ^{142}Nd , while in the case of using a tantalum cathode, the ^{180}Ta and ^{181}Ta isotopes do not interfere with determination of rare earth elements. For some crystals, a stable discharge could be observed after continuous spraying for 40 minutes, while for hard-to-sputter crystals it happened only after 1.5 hours. Relative concentrations of elements were determined basing on Relative Sensitivity Factor (RSF) calculated at two YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) crystals. However, the

detection limits reached by the technique were not reported. The DC GD-MS method using tantalum as a sample holder showed more stable sample sputtering even for hard-to-sputter crystals than the method of coating the sample with metallic indium, but its efficiency was lower than that showed by pulsed glow discharge mass spectrometry.

A pulsed glow discharge mass spectrometer with a combined hollow cathode was used in [50] to determine thorium-to uranium isotope ratios in various natural minerals. Samples of minerals were ground into powder and pressed onto a tablet of powdered nickel. High purity aluminum was used as the auxiliary cathode. To calculate the relative sensitivity coefficients a model sample was used: zirconium oxide with various ratios of uranium, thorium, gadolinium, and lead additions. The calculated relative sensitivities of gadolinium and lead made it possible to use them as an internal standard; therefore, prior to analysis, solutions of these elements were added to powdered samples to determine uranium and thorium concentrations. In addition, the obtained spectra of the lovchorrite mineral showed the possibility of detecting some rare earth elements: La, Ce, Nd, Sm. The limit of detection was 0.3 ppm for uranium and 0.5 ppm for thorium.

Summing up, it can be concluded that when solving geological problems, rocks are the most frequently analyzed materials, and at the same time the most difficult samples to analyze; this is true even for the methods with minimal sample preparation requirements: in order to achieve the required analysis accuracy, the elements must be preliminary separated, or the sample must be homogenized. Methods of analysis requiring minimal sample preparation are presented in Table 2 of the Appendix.

It should be noted that a new and relatively compact GD-MS version, i.e. pulsed glow-discharge time-of-flight mass spectrometry [47], can be effectively used to solve the problem under consideration and to avoid dissolution, dilution, and contamination challenges that may arise when using the techniques requiring the samples transfer to solution. However, methodological approaches for rapid determination of rare earth elements in rocks using GD-MS have not yet been implemented.

1.3 Uranium in natural environments

Rocks contain many elements in their composition, including uranium and transuranium elements which display the most toxic effect on human body and on the environment. Uranium is found in various rocks and natural environments. As a result of weathering and leaching of uranium mobile forms from rocks by surface and ground waters during a substantial period of time, the decay of uranyl complexes, changes in the redox potential of ore-forming systems, uranium can be transported with water over a considerable distance from its source area, and reprecipitate in a new terrain [51-53]. Concentration of uranium in various natural environments is shown in Table 2.

Table 2. Concentration of uranium in various natural environments

Natural environments	Concentration, ppm	References
Rich ores (Canada)	200000	[54]
Medium-grade ore	20000	[54]
Poor rock	1000	[54]
Phosphorite sediments in marine waters	10-700	[55]
Marine black shales (Southern Sweden)	200	[55]
Very poor ores (Namibia)	100	[54]
Marine black shales	10-80	[55]
Granitoids	0.1-30	[54]
Granites (rapakivi)	4-5	[54]
Continental divides	2.8	[54]
Rock	2	[54]
Average amount in the earth's crust	1.4	[54]
Waters in Southern Finland	7.8	[54]
Groundwater	0.1-500 ppb	[56]
Surface waters	0.01-5 ppb	[56]
WHO MAC (Drinking water)	0.003	[57]

Apart from its natural origin, uranium penetrates the environment as a result of nuclear fuel cycle industry; with emissions of industrial phosphate fertilizers, of enterprises producing or testing nuclear weapons, of coal-fired thermal and electrical power plants. All this leads to local technogenic transformations of territories, to accumulation of uranium in the industrial wastewater discharge of these enterprises, and to an increase in the uranium concentration in nearby water surfaces [58–60], which

causes significant damage to human health [61,62]. All these circumstances call for the need of reducing the uranium concentration in natural waters down to acceptable limits necessary for the ecosystems stability and public health.

Uranium intake into human body is usually extremely low, but if uranium is found in drinking water, it can become the main source of its intake. When it enters the body, uranium, being a general cellular poison, affects all organs and tissues causing health problems, such as damaged kidneys and gastrointestinal tract, as well as cancerous diseases. When uranium enters the bloodstream, it bioaccumulates, and for many years remains in bones (due to its tendency to form phosphates), spleen, liver, brain, and hair, it also has genotoxic, mutagenic, and carcinogenic effects [63,64]

Because of uranium high toxicity and radioactivity in water, the World Health Organization in 2011 set an acceptable limit for its concentration in drinking water - 30 $\mu\text{g/l}$ [57]. As a rule, there is much less uranium in water: in the USA, the average value is 6.7 $\mu\text{g/l}$, in China and France – 2.2 $\mu\text{g/l}$. But there are also strong deviations, so in some areas of California it is a hundred times more than the standard, i.e. 2.5 mg/l, and in Southern Finland it reaches 7.8 mg/l, therefore constant monitoring of the uranium content and treating aqueous solutions are key concerns for environmental safety and public health.

1.3.1 Determination of uranium in aqueous solutions

Although in natural waters uranium is found at a fairly high level, i.e. sufficient enough to induce toxic effects in human bodies and in the environment, these concentrations as a rule are below the detection limits of most instrumental analytical techniques, therefore, such contents can only be quantified after completion of the preconcentration procedures.

1.3.1.1 Preconcentration of uranium

A cost effective and efficient method for the uranium concentration from aqueous solutions is sorption. It is widely used, as it makes it possible to solve the problems of conservation, transportation, and storage. Uranium extraction from aqueous solutions is

based on the use of various sorbents of mineral, organic, or biological origin: alumina [65, 66], amorphous silica [66], attapulgite [67], zeolite [68], montmorillonite [66], goethite [69], perovskite [70], shungite [71], and calcite [72]. However, these natural sorbents often show either low sorption capacity or low affinity for sorbate under environmental conditions, therefore researchers are making great efforts in studying new efficient sorbents with high adsorption capacity. An example of most popular adsorbents that allow sorption of many heavy elements such as cadmium [73], zinc [74], nickel [75], chromium [76] from aqueous solutions, is a variety of carbon materials [77], more specifically, carbon nanotubes that have been becoming increasingly popular over recent years; nanotubes were first described by Iijima in 1991 [78].

1.3.1.2 Concentration of uranium on carbon nanotubes

Carbon nanotubes (CNTs) are long cylindrical carbon structures consisting of graphene sheets rolled up into long tubes and usually ending with a hemisphere, which can be considered as half a fullerene molecule, with a diameter of between 1 and several tens of nanometers, and with a length of up to hundreds of micrometers. First open tubes were multilayer (MWCNT), i.e. these were concentric cylinders of similar graphite structure held together by weak intermolecular forces. In 1993, Iijima and IBM Corporation researches independently discovered single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) with a diameter of about 1 nm [79, 80]. In 2014, Russian scientists at OCSiAl (Novosibirsk, Russia) developed an original industrial technology for production of graphene (single-walled) nanotubes "TUBALL" with the possibility to scale up the synthesis about 4 tons per year at a reduced price of the synthesized material; this makes it possible to use these single-walled carbon nanotubes as an excellent import-substituting material [81]. Single-walled and multi-walled carbon nanotubes have the appearance shown in Figure 1. The CNT specific surface area can vary from 150 to 1500 m²/g.

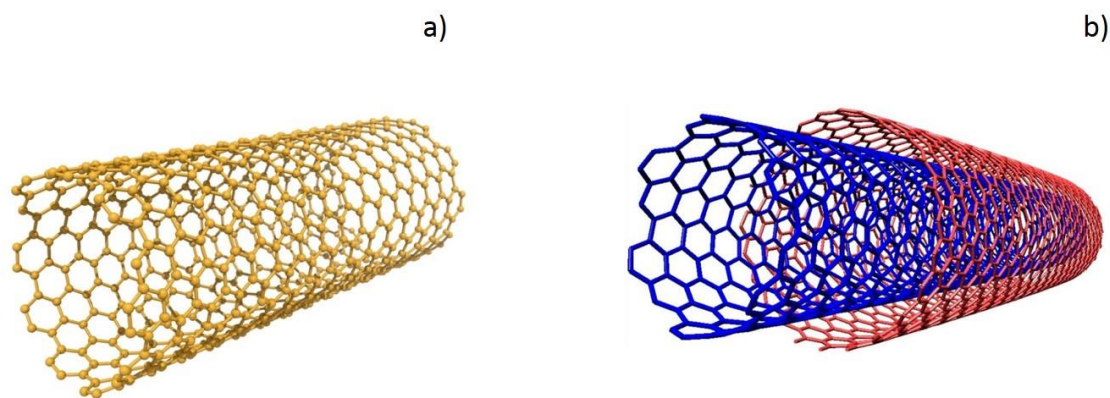


Figure 1. Carbon nanotubes: a) single-walled; b) multi-walled

The main objective of most studies focused on the use of CNTs as a sorbent removing metals from aqueous solutions is to increase the sorption capacity and the analyte extraction level. These parameters are determined basing on sufficiently concentrated solutions of uranium, i.e. the solutions of tens, and sometimes hundreds mg/l. After sorption, uranium is eluted from sorbents with nitric/hydrochloric acid dilute solutions, followed by its detection using a variety of instrumental methods [82,83].

However, one of the most convenient methods for determining the uranium content in aqueous solutions is direct analysis of the sorbent after uranium sorption on it. This approach makes it possible to concentrate the sample and does not require further transfer of the sorbed uranium into a solution.

To implement such an approach, the sorbent must satisfy a number of important requirements, namely: to have high efficiency, be electrically conductive and stable. Carbon nanotubes fully meet these requirements. But at the same time, the CNTs hydrophobic and chemically inert nature impedes their application. A solution to this problem is chemical oxidation of the CNT surface; it will promote dispersion and activation of the surface thereof [84-87]. Strong interaction between acid molecules and the carbon nanotubes surface during processing results in creation of defective areas in the graphite network. Generation of these oxidative defects involves the replacement of one carbon atom from the CNT lattice by one or more oxygen atoms with formation of functional groups on the CNT surface, such as: carboxyl (-COOH), carbonyl (-C=O) and

hydroxyl (-OH) groups, the ratio of which is close to 4:2:1 [88,89]. These functional groups promote CNTs chemical activity, which in turn increases the CNTs dispersibility in aqueous solutions and organic solvents. And the presence of active sites suggests their use as good adsorbents of metal ions, since strong surface complexation occurring between metal ions and functional groups is considered to be primary adsorption mechanism on carbon nanotubes. Thus, the potentially large sorption capacity of carbon nanotubes is caused by the structure of pores thereof, surface area, and the presence of a wide range of surface functional groups, which makes it possible to consider CNTs as a promising sorbent for metals including uranium from aqueous solutions.

1.3.2 Carbon nanotubes surface functionalization techniques

The CNT's surface is modified by various oxygen-containing acids and acid-based mixtures: HCl [90,92], H₂SO₄ + H₂O₂ [93,94], HNO₃/H₂SO₄ (3:1) [93-97], HNO₃ [93,94,97-101]. The same oxidative treatments are also used to remove amorphous carbon and metallic impurities from CNTs [102–104].

However, there is no single approach to the CNTs modification, since different tasks require different functional groups on the CNTs surface, and therefore it is necessary to resort to different oxidation conditions. Temperature, time, and mixing parameters can vary, and this fact significantly affects concentration of oxygen atoms, distribution of oxygen-containing functional centers, as well as the resulting CNTs properties. Mild conditions may not result in the CNTs surface sufficient functionality even after long treatment periods, while CNTs may suffer severe structural degradation at the earliest stages of aggressive acid treatment. The optimal processing method should ensure maximum functionality of the CNT surface with insignificant structural degradation and the loss of weight [87]. In addition, the process should not be labor intensive, energy consuming and expensive.

A review of the literature indicates that HNO₃ and the H₂SO₄/HNO₃ mixture are widely used for the CNTs oxidation. However, the use of the aggressive H₂SO₄/HNO₃ mixture often leads to the loss of CNT structure integrity and to possible complete

decomposition thereof [85]. Thus, the use of HNO_3 as a mild oxidizing agent is the best way to impart hydrophilic properties to CNTs.

However, the simplest and most reliable way to influence the MWCNT oxidation state is to vary the acid concentration. Atomic oxygen concentration and the number of COOH functional groups increase linearly as HNO_3 concentration increases, but the C–OH and C=O groups remain relatively small in number and constant [105]. However, it was pointed out in [106] that during SWCNTs oxidation, the concentrations of all three functional groups increased uniformly in proportion with the increase in acid concentration.

Independent research [107,108] found that treatment of single-walled CNTs with hot nitric acid results in a more efficient removal of metal impurities and amorphous carbon inclusions as compared to treatment with cold HNO_3 . The papers [93,97] also focused on the comparison of various CNTs chemical oxidation methods; it was proved that treatment with a hot solution of nitric acid leads to the formation of a larger number of oxygen centers and additional defects on the CNTs surface for grafting functional groups.

Acid exposure time also affects the degree of CNTs oxidation. The papers [97,101] present the study of the acid treatment duration. Under a rather long treatment (from 24 to 48 hours), CNTs decompose and lose up to 90% in weight. However, minimal processing (~1 hour) may not produce any results.

Thus, basing on literary sources, treatment with hot concentrated (65%) nitric acid for 6 hours is a suitable mild method to oxidize carbon nanotubes in order to increase their surface area, graft oxygen-containing functional groups onto the surface while maintaining the initial structure and further use of CNT as an excellent sorbent for sorption of uranium from aqueous solutions.

In addition to individual carbon nanotubes, of great interest are surface modified nanotubes and composites based on nanotubes, on a solid support, or a modifier [109]. In CNT formation, many substances can be used as a modifier, for example, metal oxides and materials, including silica.

Silica i.e. silicon dioxide existing in crystalline, amorphous or hydrated forms is also a natural sorbent. The sorbents based on amorphous silicas are superior to other oxide-based sorbents due to their excellent sorption properties, availability, and relative cheapness. A particular type of amorphous silica, i.e. aerosil or pyrogenic silica is characterized by high chemical activity. When reacting with water, aerosil forms a hydrogel; the latter, when calcined, can form a mechanically strong framework of silica globules. Silica-modified CNTs can be pressed to form the most suitable shape for sorption of elements from aqueous solutions, for example, a tablet.

All researchers calculate the sorbent effectiveness basing on the difference between initial and equilibrium concentrations. This is good for theoretical calculations. However, for practical application of sorbents, i.e., for determination of low concentrations of uranium in aqueous solutions, implementation of such an approach may cause problems, namely, an insufficiently low LOD to determine the equilibrium concentration.

The most convenient and fast way to determine the uranium content in aqueous solutions is the direct analysis of the sorbent. The option offered by the GD-MS technique, i.e. by pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometry, allows to apply the direct analysis of the sorbent to determine the uranium concentration in low concentration aqueous solutions. It should be noted that this approach, i.e. direct spraying of a sorbent with uranium adsorbed on it, is used for the very first time.

Conclusions

Rocks are a complex subject matter of analysis. In order to determine a wide range of elements, a significant set of analyzes is required, including additional sample preparation procedures, such as granulation, fusion, or dissolving with a mixture of acids, which significantly complicates the analysis, increases the time and risk of error in determining the elements. It should be noted that one of the above considered methods, i.e. pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometry, can be effectively used to achieve the target under consideration, and makes it possible to avoid problems caused by dissolution, dilution, and contamination. However, methodological approaches for the

rapid determination of rare earth elements in rocks using GD-MS have not yet been implemented.

Since rocks contain many elements in their composition, including uranium whose content increases in nearby water surfaces as a result of both various natural processes and anthropogenic factors leading to toxic effects on the human body and the environment, this calls for the need to determine the uranium concentration in waters in order to control the ecosystems stability and monitor the public health. Pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometry that allows to analyze various types of materials, can be considered as a suitable method for developing a methodological approach aimed at determining the content of uranium previously adsorbed on a sorbent, in aqueous solutions by direct spraying the sorbent itself.

Thus, the development of an express methodology that would allow simultaneously and with minimal sample preparation to determine a wide range of elements in natural samples including rocks, ores, soils, as well as uranium in aqueous solutions with its minimum content, is an urgent task.

Chapter 2. Development of a direct approach for determination of rare earth elements in geological samples by pulsed glow discharge time-of-flight mass

2.1 Experimental part

Pulsed glow discharge mass spectrometry allows for direct analysis of various solid samples including rocks. This method either eliminates or minimizes complex and often time-consuming sample preparation procedures, as well as abates the related issues such as loss of analytes or sample contamination occurring during sample pretreatment processes.

The Lumas-30 time-of-flight mass spectrometer with pulsed glow discharge makes it possible to use a conductive base as a tablet for the analysis of geological samples: to do this, the sample is pressed onto the tablet and placed in the discharge cell of the mass spectrometer as a cathode. The sequence of actions is shown in Figure 2.

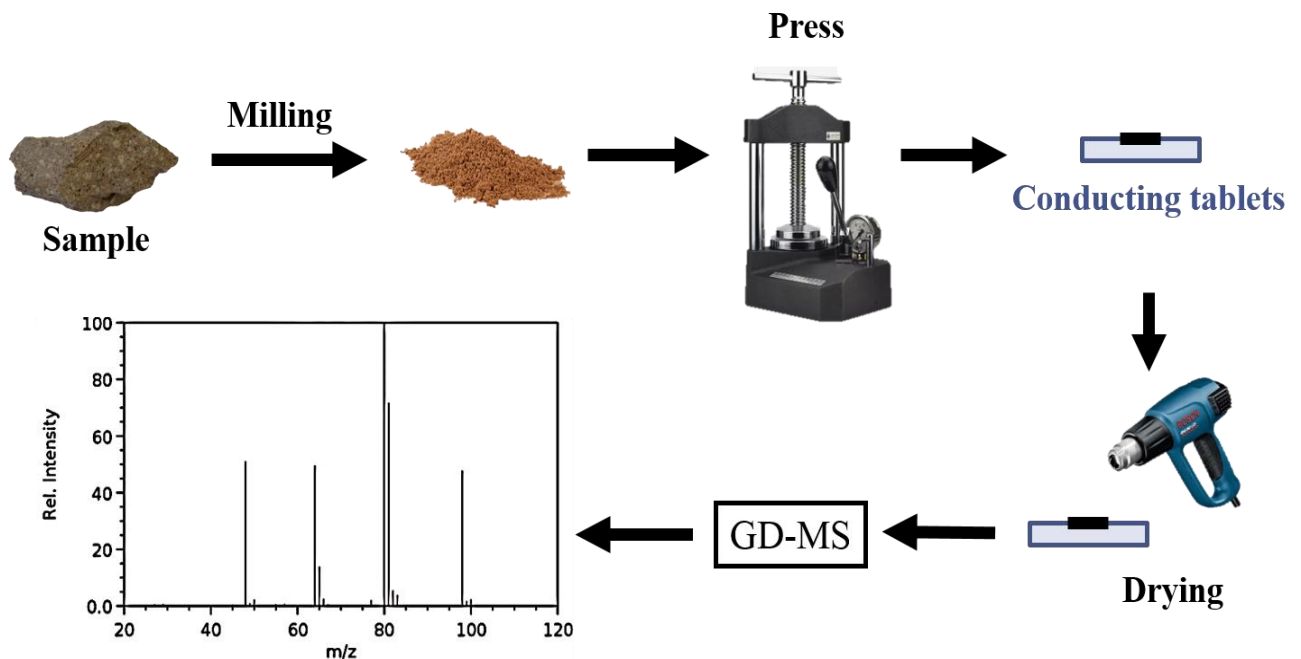


Figure 2. Scheme of the analysis performed using "Lumas-30" time-of-flight mass spectrometer with a pulsed glow discharge

2.1.1 Design of the time-of-flight mass spectrometer with pulsed glow discharge "Lumas-30"

The mass spectrometer consists of a discharge cell for ionization of solid samples in a pulsed glow discharge (PGD), a time-of-flight mass analyzer with orthogonal

geometry equipped with a mass reflectron, and of a microchannel detector [37,110,111]. The general scheme of a time-of-flight mass spectrometer with a pulsed glow discharge is shown in Figure 3.

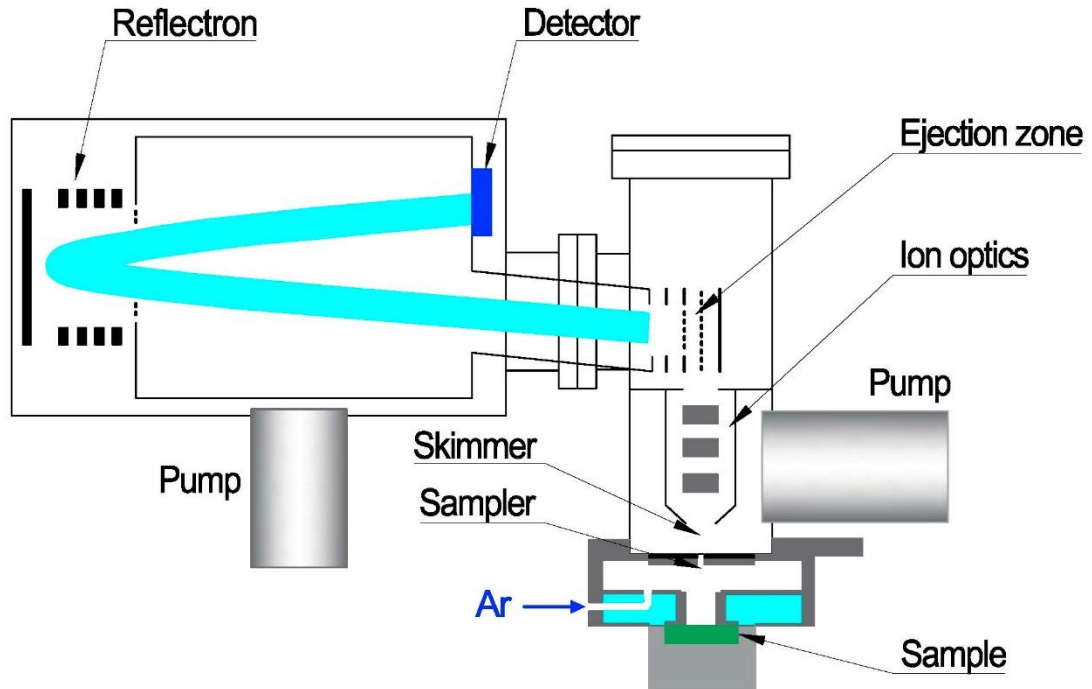


Figure 3. General scheme of "Lumas-30" time-of-flight mass spectrometer with pulsed ionization of solid samples in a hollow cathode

The discharge cell is a cell of a combined hollow cathode (CHC) consisting of an analyzed sample in the form of a flat disk 10 mm diameter, and an auxiliary metal cathode in the form of a hollow cylinder with an inner diameter of 6 mm, made of high-purity tantalum, niobium, or aluminum. This cell design is suitable for the analysis of semiconductor and dielectric samples [46,47,112], it combines the advantages of hollow cathode and secondary cathode cells, and outperforms the currently most common Grimm cell with RF discharge in terms of signal intensity. This is achieved due to the fact that the cylindrical shape of the cell at a certain size provides overlapping of negative glow areas, thereby creating a trap for fast electrons, while generation of surface conductivity allows to avoid a signal intensity drop caused by the increased sample thickness (for dielectric samples when using a radio frequency discharge). The design scheme of the discharge cell of the combined hollow cathode is shown in Figure 4.

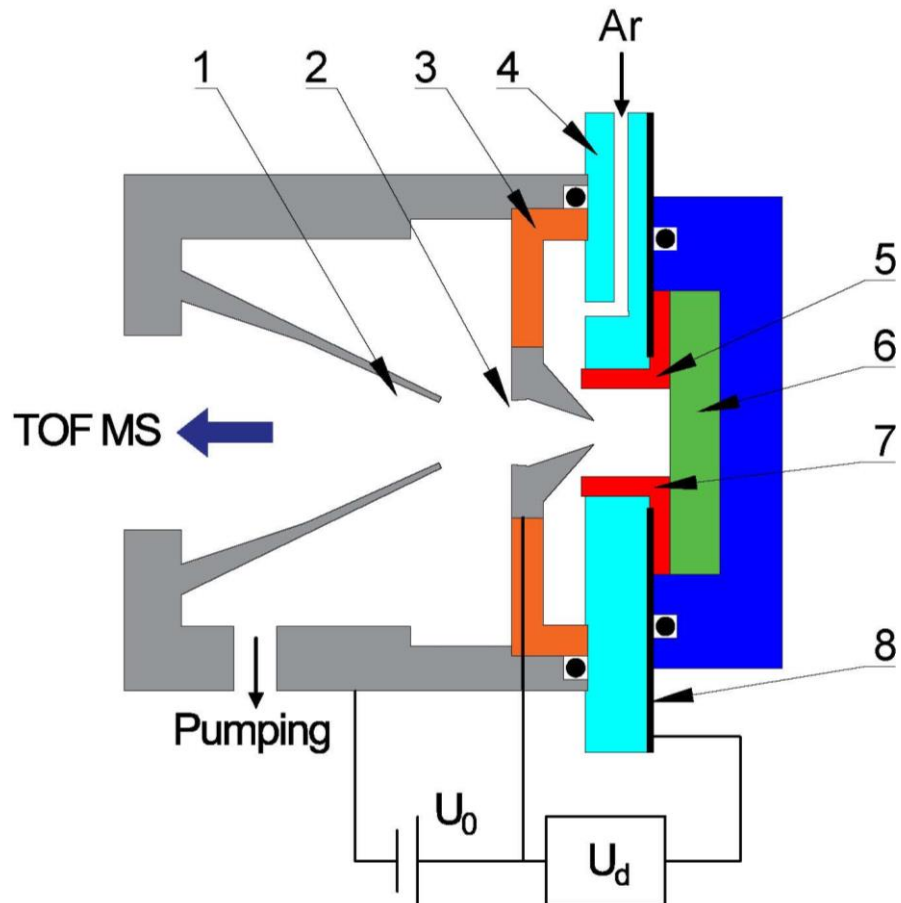


Figure 4. Scheme of a discharge cell with combined hollow cathode ("Lumas-30"). 1 – Skimmer. The skimmer serves for "cutting" a narrow directed beam from a diverging gas jet formed by a sampler. 2 – Sampler. The sampler is designed to form a directed flow of ions and neutral atoms formed in the discharge plasma sent into the mass spectrometer. 3 – Ceramics. 4 – Quartz. 5 – Auxiliary cathode. 6 – Sample. 7 – Cathode. 8 – Conductive film.

Under the action of a small extraction potential and pressure difference, the ions formed in the source, together with neutral atoms, are transported to the differential zone (the zone between the sampler and the skimmer with a pressure of $\sim 0,133$ Pa or $\sim 10^{-3}$ Torr). In this zone, most of neutral particles are removed by vacuum pumps, while the ions that have passed through the skimmer opening, enter the focusing region and, with the use of cylindrical lenses, are collected on the slit diaphragm of the ejecting zone. A narrow ribbon ion beam, parallel to the repelling electrode, enters the ejection zone. Further, under the action of the ejection pulse, the ions are introduced into the flight chamber, where the pressure is $\sim 10^{-6}$ Torr, which makes it possible to practically eliminate collision processes. In the chamber the spatio-temporal separation of electrons takes place

basing on the time of flight and depending on the m/z ratio. After that, the ions enter the mass reflectron that performs the space-time focusing. The energy filter retains low-energy ions, i.e. the "tails" of the mass spectral peaks are cut off. After passing through the filter, the ions are detected by a chevron assembly of two microchannel plates with a total multiplication factor of $\sim 10^6$. The obtained mass spectra are preliminarily summarized in batches of 4000 mass spectra. Then, to obtain the final spectrum, these batches are additionally summed. Usually 2×10^6 spectra are used (500 batches of 4000 spectra), the total accumulation time is 10.5 min. at a 3.2 kHz discharge pulses repetition rate.

2.1.2 Preparation of sample and the discharge cell for analysis

Upon the sample change, atmospheric gases and water are sorbed on the analyzed sample itself and on the discharge cell surface. These substances significantly affect the discharge processes and degrade such method parameters as sensitivity, selectivity and detection limit.

To level the effect of water and oxygen sorbed on the sample surface and in pores, thus entering the discharge cell when the sample is changed, the analyzed sample was preheated with a jet of hot air for 2–3 minutes. After that, the sample was placed in the gas-discharge cell of the mass spectrometer, then the cell was purged with discharge gas in the following mode: gas (argon) was admitted for 20-30 sec, then it was pumped out for 1 minute. The purge cycle was repeated 40-60 times. The addition of a small amount of hydrogen (0.3%) to the discharge gas made it possible to reduce the intensity of the gas components through the occurrence of a number of reactions that transfer the charge from some gas components mainly to H_3^+ , while the intensities of the sample components increased by a factor of 1.5 to 2 [113,114].

2.1.3 Instrumentation

A "Lumas-30" time-of-flight mass spectrometer (Lumex, St. Petersburg, Russia) with pulsed glow discharge in combination with a hollow cathode was used to determine elements in geological samples.

Atomic emission analysis was performed on an Optima 7300 DV inductively coupled plasma spectrometer (Perkin Elmer Instruments, USA), and used as a reference method.

The microwave system SpeedWave® Four (Berghof Products + Instruments, Eningen, Germany) equipped with four DAK-100 100 ml PTFE vessels, a pressure sensor, an IR temperature sensor, and a Power PC 5200 remote control panel was used for sample preparation.

Analytical balance HR-60 (AnD, Japan) was used to measure the mass of analyzed samples weighed portions.

A LF-25/350-GG1 drying oven (LOIP, Russia) was used for pre-drying the samples to constant mass at a temperature of 105⁰C.

Hydraulic manual press PGR-10 (LabTools, Russia) was used for sample pressing.

2.1.4 Research object, standard samples, materials and reagents

Research objects

Specimens of geological samples GTK-REE 7-J1-1-2005, 65-1B-ATK-97, TAH\$-2015-1.1 were provided by GTK Kuopio (Finland), a large research organization engaged in the study of geological samples and the search for mineral deposits.

Standard samples

To calculate relative sensitivity coefficients (RSF), the following standard samples were used: standard sample (SGD-1A) of the “essexite gabbro” rock (IGCh SB RAS, Irkutsk, Russia); standard sample (SRM 2782) of industrial sludge (NIST, Gaithersburg, MD, USA). The content of elements of the standard samples SGD-1A and SRM 2782 are presented in Tables 3 and 4, respectively.

Table 3. Elements contents of SGD-1A

Elements	Concentration, mass. %	Elements	Concentration, mass. %
Al	7.87±0.04	Be	0.00020±0.00004
Ca	7.84±0.06	C	0.063±0.011

Fe	8.03±0.05	Ce	0.015±0.001
K	2.46±0.04	Cl	0.022 ^a
Mg	4.22±0.06	Co	0.0040±0.0005
Mn	0.13±0.01	Cr	0.0052±0.0006
Na	2.09±0.04	Cs	0.00040±0.00006
P	0.44±0.01	Cu	0.0068±0.0007
Si	21.69±0.05	Dy	0.0004 ^a
Ti	1.03±0.02	Er	0.00028 ^a
B	0.0016±0.0002	Eu	0.0006±0.0001
Ba	0.13±0.02	F	0.12±0.01
Ge	0.00015±0.00002	Ga	0.0019±0.0002
Ho	0.00005 ^a	Sc	0.0027±0.0003
La	0.0078±0.0018	Sm	0.0017±0.0001
Li	0.0014±0.0003	Sn	0.00037±0.00006
Mo	0.00015±0.00005	Sr	0.23±0.02
Nb	0.0008±0.0001	Ta	0.00011±0.00004
Nd	0.0066 ^a	Th	0.0009±0.0001
Ni	0.0050±0.0005	U	0.0004 ^a
Pb	0.0018±0.0003	V	0.024±0.002
Pr	0.001 ^a	Y	0.0030±0.0008
Rb	0.0073±0.0004	Yb	0.00029±0.00005
S	0.020±0.003	Zn	0.012±0.001
Sb	0.0001 ^a	Zr	0.024±0.002

^aInformation value

Table 4. Elements contents of SRM 2782

Elements	Concentration, mass. %	Elements	Concentration, mass. %
Al	1.37±0.09 ^b	Mn	0.0300 ^c
Ag	0.00306±0.00047 ^a	Mo	0.001007±0.000020 ^a
Au	0.00022 ^c	Na	1.30±0.05 ^b
As	0.0166±0.0020 ^a	Ni	0.01541±0.00031 ^a
Ba	0.0254±0.0024 ^b	P	0.50±0.06 ^b
C	2.1 ^c	Pb	0.0574±0.0011 ^a
Ca	0.67±0.06 ^b	Rb	0.0023 ^c
Cd	0.000417±0.000009 ^a	S	0.2 ^c
Ce	0.1240±0.0110 ^b	Sb	0.0002 ^c
Co	0.00663±0.00048 ^b	Sc	0.00034 ^c
Cr	0.0109±0.0006 ^a	Se	0.000044±0.000011 ^a
Cu	0.2594±0.0052 ^a	Si	20.3 ^c
Eu	0.000034 ^c	Sm	0.00013 ^c
Fe	26.9±0.7 ^b	Ta	0.000073 ^c
Gd	0.0035±0.0010 ^b	Tb	0.000048 ^c
Hf	0.000077 ^c	Th	0.00024 ^c

Hg	0.000110±0.000019 ^a	Ti	0.0880±0.0090 ^b
In	0.0238±0.0070 ^b	U	0.00083 ^c
K	0.32±0.01 ^b	V	0.0080±0.0010 ^b
La	0.00581±0.00024 ^b	Y	0.0010 ^c
Li	0.0005 ^c	Yb	0.000074 ^c
Mg	0.26±0.02 ^b	Zn	0.1254±0.0196 ^a

^aCertified value

^bReference value

^cInformation value

To assess the correctness of determination of mass fractions of elements in the studied objects 2709a, the following standard samples were used: a standard sample (SRM 2709a) from the soil of San Joaquin County, California (NIST, Gaithersburg, MD, USA); standard sample (ST-1A) of the “trapp” rock (IGCh SB RAS, Irkutsk, Russia). The content of the elements of reference materials SRM 2709a and ST-1A are presented in Tables 5 and 6.

Table 5. Elements contents of SRM 2709a

Elements	Concentration, mass. %	Elements	Concentration, mass. %
Al	7.37±0.16 ^a	Na	1.22±0.03 ^a
As	0.00105±0.00003 ^b	Nd	0.0017 ^c
B	0.0074 ^c	Ni	0.0085±0.0002 ^b
Ba	0.0979±0.0028 ^a	P	0.0688±0.0013 ^a
Ca	1.91±0.09 ^a	Pb	0.00173±0.0001 ^a
Cd	0.0000371±0.0000002 ^a	Rb	0.0099±0.0003 ^b
Ce	0.0042±0.0001 ^b	Sb	0.000155±0.000006 ^a
Co	0.00128±0.0002 ^a	Sc	0.00111±0.00001 ^b
Cr	0.0130±0.0009 ^a	Se	0.00015 ^c
Cs	0.00050±0.00001 ^b	Si	30.3±0.4 ^a
Cu	0.00339±0.00005 ^b	Sm	0.0004 ^c
Dy	0.0003 ^c	Sr	0.0239±0.0006 ^a
Eu	0.000083±0.000002 ^b	Ta	0.00007 ^c
Fe	3.36±0.07 ^a	Tb	0.00005 ^c
Gd	0.00030±0.00001 ^b	Th	0.00109±0.00002 ^b
Hf	0.0004 ^c	Ti	0.336±0.007 ^a
Hg	0.00009±0.00002 ^b	Tl	0.000058±0.000001 ^b
K	2.11±0.06 ^a	U	0.000315±0.000005 ^b
La	0.00217±0.00004 ^b	V	0.0110±0.0011 ^a
Lu	0.00003 ^c	Yb	0.0002 ^c

Mg	1.46±0.02 ^a	Zn	0.0103±0.0004 ^b
Mn	0.0529±0.0018 ^a	Zr	0.0195±0.0046 ^a

^aCertified value

^bReference value

^cInformation value

Table 6. Elements contents of ST-1A

Elements	Concentration, mass. %	Elements	Concentration, mass. %
Al	7.53±0.05	Be	0.00010±0.00002
Ca	7.29±0.08	C	0.063±0.008
Fe	10.7±0.1	Ce	0.0022 ^a
K	0.577±0.012	Cl	0.043 ^a
Mg	3.46±0.04	Co	0.0046±0.0005
Mn	0.166±0.005	Cr	0.014±0.001
Na	1.85±0.02	Cs	0.00009±0.00001
P	0.090±0.003	Cu	0.022±0.002
Si	22.96±0.06	Dy	0.0004 ^a
Ti	1.09±0.05	Er	0.0002 ^a
B	0.0015±0.0002	Eu	0.0003±0.0001
Ba	0.029±0.006	F	0.032 ^a
Ge	0.00016±0.00004	Ga	0.0016±0.0002
Ho	0.00008 ^a	Sc	0.0043±0.0005
La	0.0014±0.0002	Sm	0.00040±0.00002
Li	0.0014±0.0002	Sn	0.00035±0.00009
Mo	0.00018±0.00005	Sr	0.027±0.003
Nb	0.0008±0.0001	Ta	0.00012±0.00004
Nd	0.0009 ^a	Th	0.0003 ^a
Ni	0.0090±0.0006	U	0.0001 ^a
Pb	0.0006±0.00002	V	0.032±0.002
Pr	0.0002 ^a	Y	0.003 ^a
Rb	0.0016±0.0002	Yb	0.00040±0.00004
S	0.068±0.006	Zn	0.015±0.001
Sb	0.00010±0.00008	Zr	0.013±0.001

^aInformation value

Materials

Characteristics of the materials used: these of cathode, tablet and gas discharge are presented in Table 7.

Table 7. Parameters of the materials used

Materials	Parameter		
	Compound	Purity, %	Manufactured
Cathode	Tantalum	99.9	Sigma-Aldrich, St. Louis, CIIA
	Aluminium	99.999	Sigma-Aldrich, St. Louis, CIIA
Tablets	Al-tablets	99.999	Girmet, Russia
	Ni-powder	99.99	Sigma-Aldrich, St. Louis, CIIA
Gas-gischarge	Ar	99.7% Ar + 0.3% H ₂	Linde Gas Rus, Russia

Reagents

Samples digestion and a blank sample preparation for ICP-AES analysis, were carried out with the use of the following acids: nitric acid ($\rho=1.41$ g/ml) (special purity, “Reakhim”, Russia) as per GOST 11125, hydrochloric acid ($\rho=1.19$ g/ml) (special purity, OOO “Sigma Tech”, Russia) as per GOST 14261, hydrofluoric acid ($\rho = 1.15$ g/ml) (special purity, Sigma-Aldrich, St. Louis, Germany), as well as mixtures thereof; boric acid (99.9%) (high purity grade, “Reakhim”, Russia) as per GOST 9656.

The calibration curve of the elements to be determined was constructed with the use of a series of synthetic standard solutions. The solutions were prepared by sequential dilution of the following reagents: a set of standard multi-element solutions ICP-MS 68-Element Standard (High-Purity Standards, Charleston, USA) with element concentrations of 100 mg/l (the solutions A and B); the standard single element solution of S ions at a concentration of 1000 mg/l (Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri, USA).

An internal standard solution was prepared by diluting a 1000 mg/L Y ion standard single element solution (Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri, USA). Milli-Q® water was obtained using the Milli-Q® Advantage A10 system (Merck Millipore, Molsheim, France).

2.1.5 Sample preparation

For analysis, standard samples and the analyzed samples were pressed to create aluminum foil pellets 10 mm in diameter using a PGR-10 hydraulic manual press. The samples pressed into aluminum foil are shown in Figure 5.

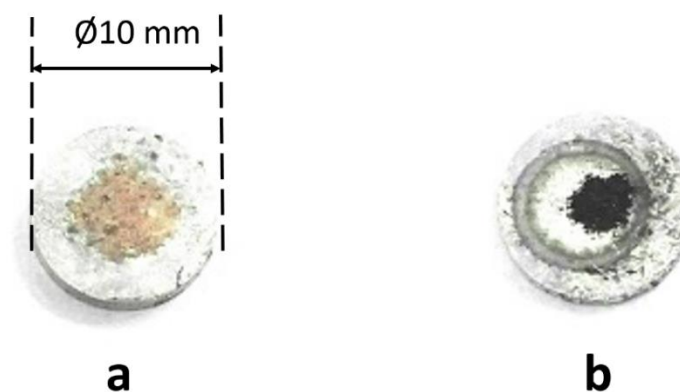


Figure 5. Samples pressed into aluminum foil:
a) prior to analysis, b) after analysis

The pressed layer thickness was approximately 0.05-0.10 mm. The small layer thickness significantly increased the intensity of the components being determined as compared with thicker layers (of more than 0.2-0.3 mm thick). This is due to more efficient charge flow from the particles of a thinly pressed sample layer onto a conductive aluminum base, as compared with the discharge flow from thicker pressed layers, in which the sample particles are already in contact with each other, that is, they form a dielectric layer.

2.1.6 Selection of optimum operating parameters

To improve the analytical performance, several parameters can be varied: the delay between the pushing pulse and the pulsed discharge, and the operating pressure.

The delay between the pushing pulse and the pulsed discharge (τ_1) was varied in the range of 1-300 μs . Figure 6 shows the dependence of the elements intensities on the delay between the pushing pulse and the pulsed discharge.

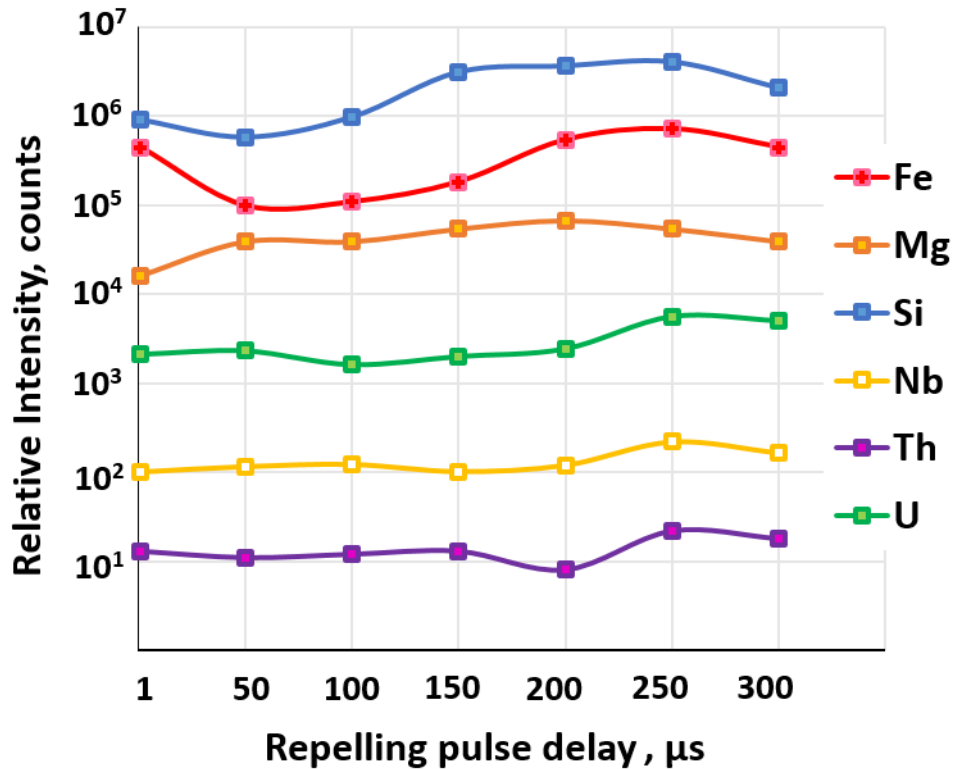


Figure 6. Dependence of the logarithm of the absolute intensities of the peaks of the elements on the value of the delay of the pushing pulse τ_i for the standard sample ST1-A

As can be seen from Figure 6, the maximum intensities of the determined components were recorded at a delay of $\tau_i = 250 \mu\text{s}$. This delay was used in the experiment.

The operating pressure was varied in the range of 36-43 Pa. At a pressure greater than 36 Pa, the charge is unstable, and at a pressure below 36 Pa, the charge might not have ignited. Figure 7 shows the dependence of the intensities of the analytes on the operating pressure.

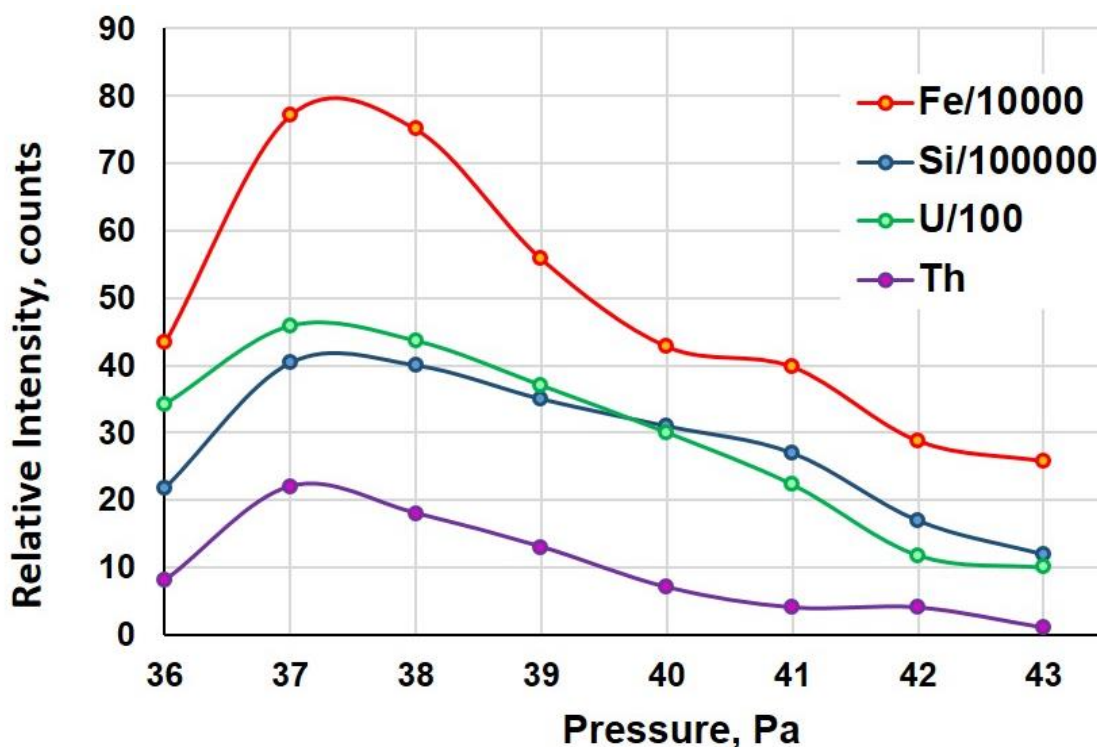


Figure 7. Dependence of the logarithm of absolute intensities of the peaks of the elements on the operating pressure value at $\tau_i = 250 \mu\text{s}$ for the standard sample ST1-A

As can be seen from Figure 7, the maximum intensity of the sample components was recorded at a pressure of 37 Pa, which was chosen as being optimal. The main conditions for operating parameters are shown in Table 8.

Table 8. GD-MS optimal operating parameters

Parameter	Value
Repelling pulse delay	250 μs
Pressure	37 Pa
Repelling pulse duration	5 μs
Frequency	3.2 kHz
Discharge voltage	1200 V

2.1.7 Selection of material for auxiliary cathode

When using a combined hollow cathode for the analysis of non-conductive samples, it is necessary to take into account the memory effect, i.e., the effect of overspray of the sample atoms on the surface of the auxiliary cathode; therefore, the auxiliary cathode must be produced from high-purity metals. The material used for auxiliary

cathode were high-purity monoisotope metals with a low sputtering yield: Al, Ta. The cathodes were fabricated at “Lumex” LLC from high-purity metal rods. The cathodes and dimensions thereof are shown in Figure 8.

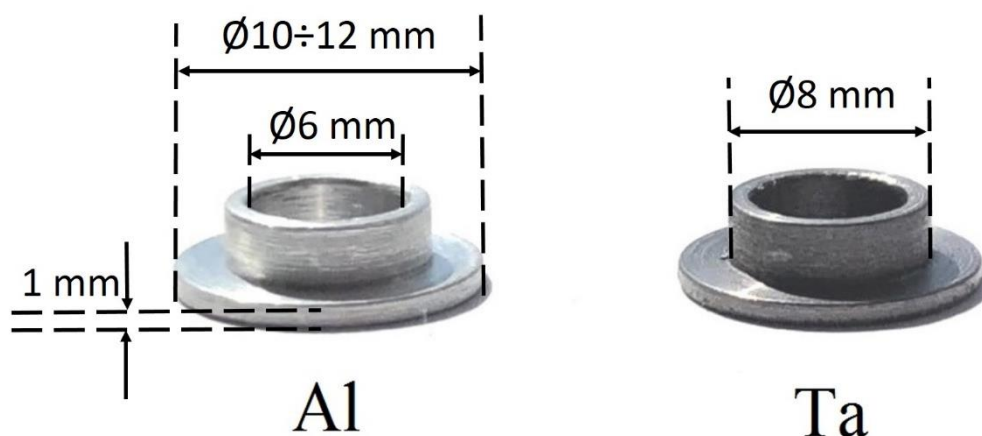


Figure 8. Cathodes produced from Al, Ta

Each of the cathode material elements creates its own background spectrum, which must be taken into account when choosing a cathode.

The use of a secondary cathode made of tantalum, allows the formation of cluster components such as $^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}^+$, $^{181}\text{Ta}^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ and a number of others, which may impede determination of the content of a number of heavy elements. Figure 9 shows the mass spectrum obtained using a tantalum cathode and an aluminum tablet.

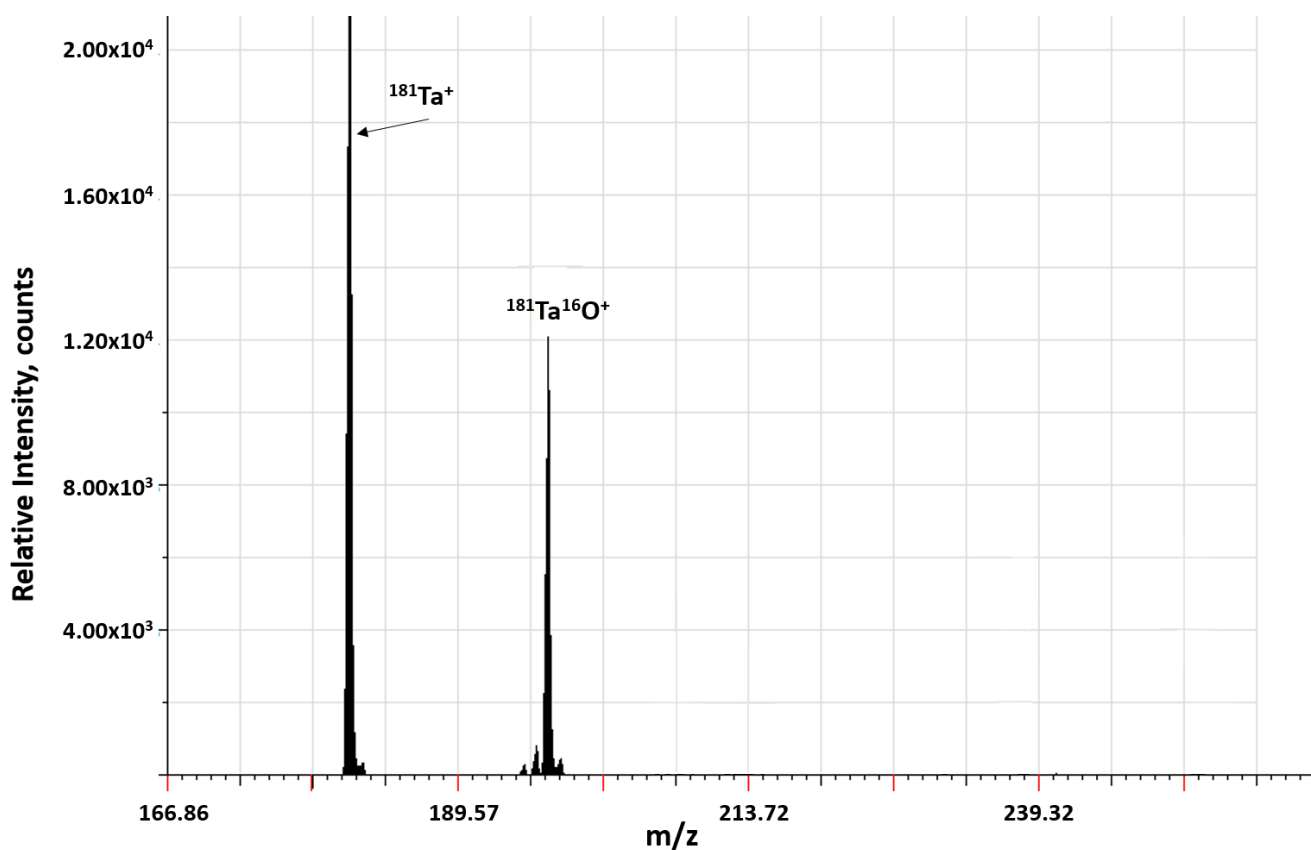


Figure 9. Intensities of elements and their oxide components in a sample with a tantalum cathode and an aluminum tablet

The simplest spectrum was observed for a cathode consisting of high-purity (99.999%) aluminum, since the aluminum sputtering rate is much lower than that of other metals. This fact reduces the effect of impurities present in the auxiliary cathode, on the analysis results. Figure 10 shows the mass spectrum obtained using an aluminum cathode and an aluminum tablet. It contains only one component related to the material of the cathode walls – ^{27}Al .

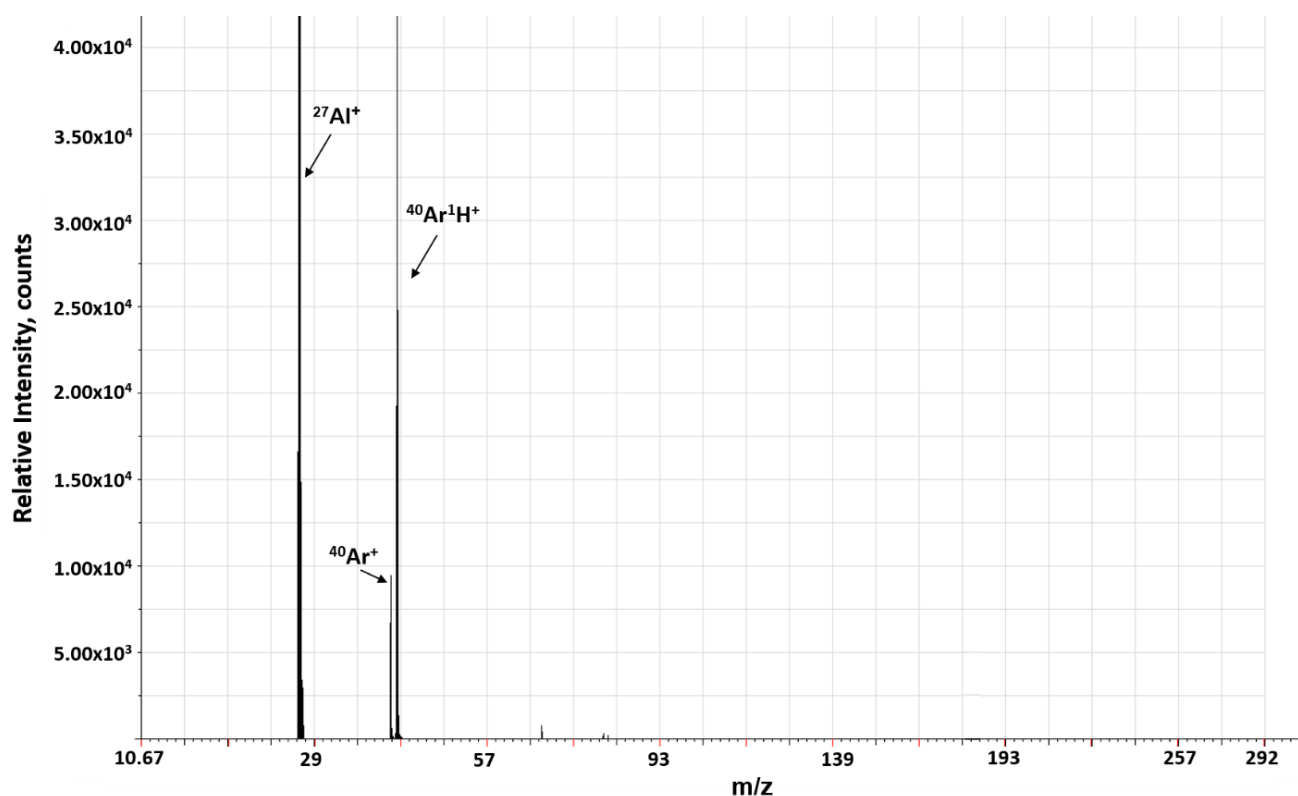


Figure 10. Intensities of elements in a background sample of aluminum cathode and aluminum tablet

2.1.8 Choice of the tablet material

To choose a suitable tablet material, various materials have been considered. But from the point of view of interference and sensitivity, the most successful solution was the use of nickel powder and high-purity aluminum. However, when nickel powder was used as a tablet, the spectrum contained cluster components (H_3O^+ , H_2O^+ , OH^+ , MO^+ (for rare earth elements present in the sample)). The presence thereof is due to the sorption of water and atmospheric gases in the nickel pellet pores. Intensities of the elements and their oxide components in a sample with a nickel tablet are shown in Figure 11.

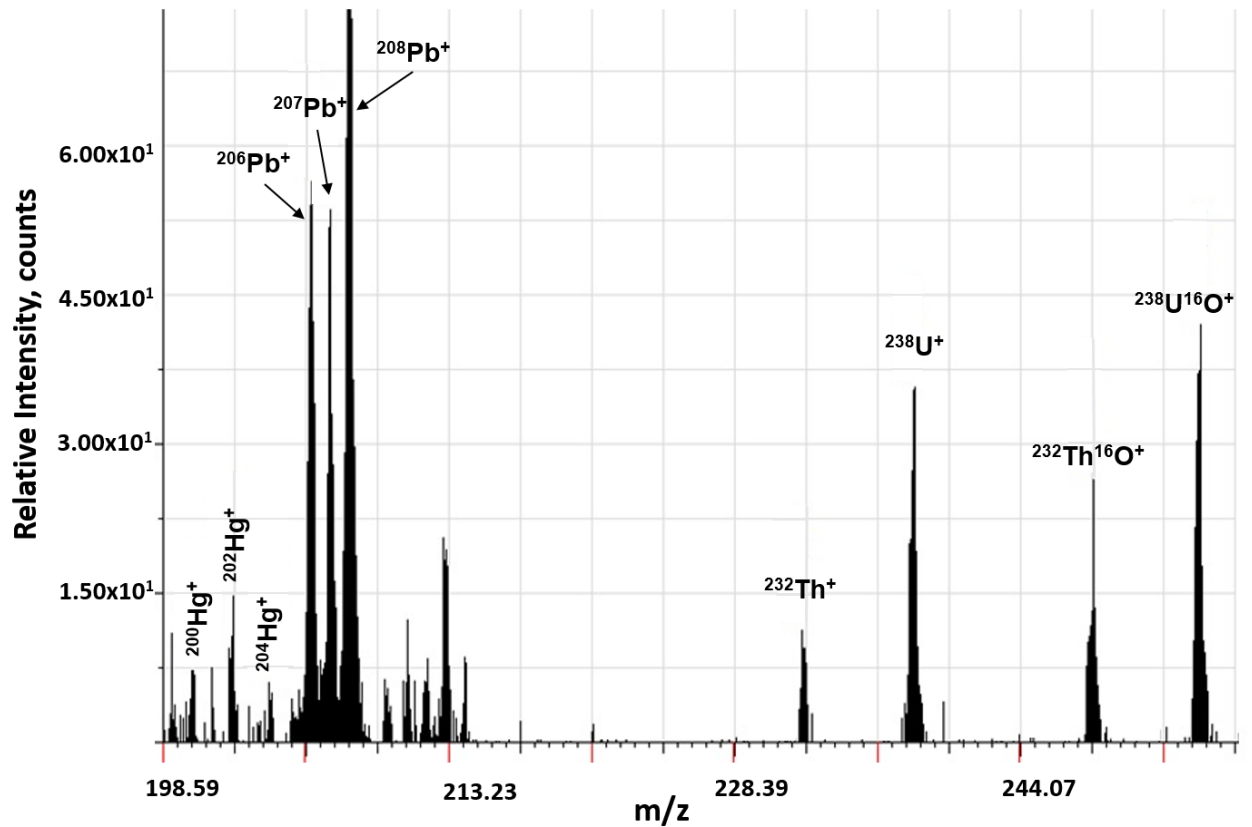


Figure 11. Intensities of elements and of oxide components thereof in the sample GTK-REE 7-J1-1-2005 with nickel tablet

The transfer to the aluminum tablet reduced the intensity of the oxide components, in particular, that of uranium and thorium, by orders of magnitude. This made it possible to effectively determine these elements, as well as rare earth elements, whose oxide ions overlap each other in the spectrum preventing their determination. The intensities of elements and of oxide components thereof in a sample with an aluminum tablet are shown in Figure 12.

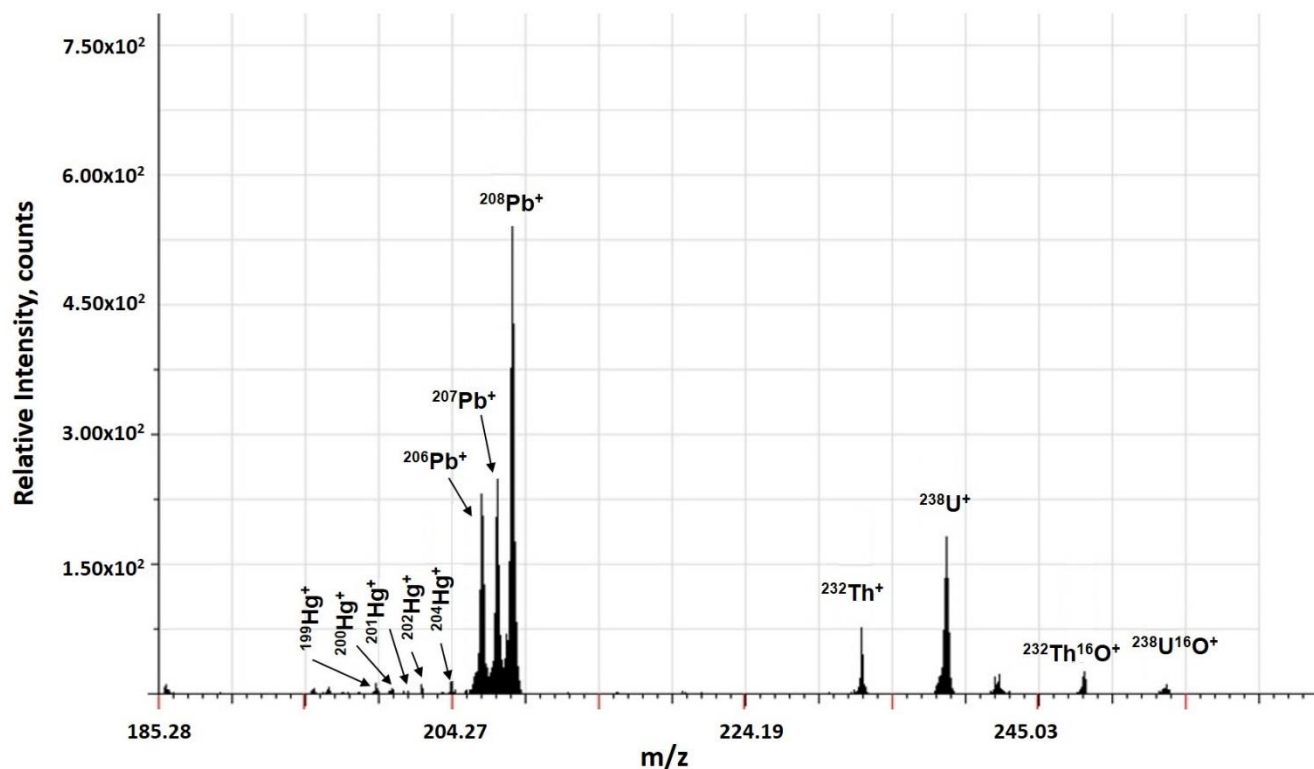


Figure 12. Intensities of elements and of oxide components thereof in the GTK-REE 7-J1-1-2005 sample with aluminum tablet

The use of an aluminum tablet ensures good run-off of the discharge from the sample microparticles onto the aluminum metal surface, no problem arises with the appearance of a surface charge, i.e. the sample is sprayed in much the same way as the metal does.

The background spectrum of a standard sample was obtained using a 10 mm diameter pellet made of high purity aluminum. The background spectrum contained the following components: Ar⁺, ArH⁺, Al⁺, Ar₂⁺, Ar₂H⁺, AlAr⁺, and the intensities of the determined components in the background spectrum were significantly lower than the intensities of these components in standard samples. A section of the mass spectrum of a background sample made of high-purity aluminum is shown in Figure 13.

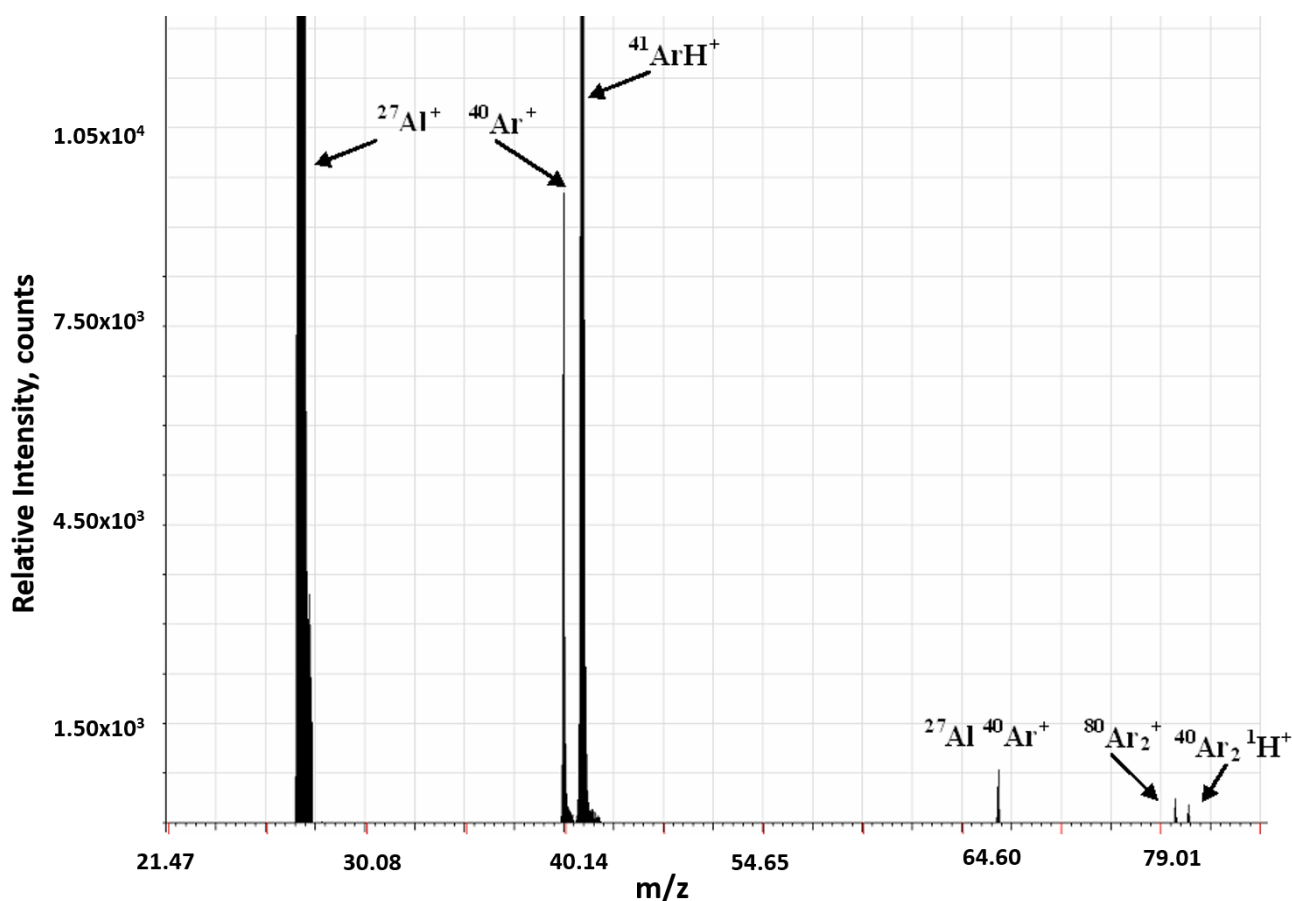


Figure 13. Background mass spectrum for the blank composed of high purity Al

All this made it possible to ignore the background spectrum when determining the relative sensitivities of the determined elements.

2.1.9 Calculation of relative sensitivity coefficients

The GD-MS method is a relative one; to quantitatively measure the concentration of elements in a sample, it is necessary to make a calibration graph, which represents the dependence of the analytical signal on the concentration of the analyte.

Although the use of a pulsed discharge with a combined hollow cathode makes it possible to sputter dielectric materials, the atomization efficiency largely depends on the formation of the surface conductive layer, and can vary significantly for different types of the samples [46]. In this case, the calibration graph construction is of paramount importance.

Since a wide range of geological matrices results in the fact that it is not always possible to select standard samples with a composition adequate to that of the analyzed samples in order to construct a calibration graph over the entire range of studied concentrations, and the corresponding reference materials with a matrix identical to the composition of the analyzed geological samples, as a rule are not available, another approach was used to assess the sensitivity, and namely, the method of relative sensitivities (Relative Sensitivity Factor, RSF).

The essence of the RSF approach is as follows. If the content of a matrix component in the analyzed sample is a priori known or measured by an independent method, then, by determining the ratio of the intensities of the measured impurities to the intensity of this component, provided that the information regarding relative sensitivities for all these elements is available, and the matrix effects affecting their relative sensitivity are weak or do not exist, it is possible to determine or at least estimate concentrations of these elements [49,111].

Relative sensitivity coefficients are calculated by the formula (1):

$$RSF = \frac{C_{is} \cdot I_x}{C_x \cdot I_{is}} \quad (1)$$

где I_x , C_x , I_{is} , C_{is} – are the respective measured intensities and concentrations of the analyte and of the internal standard, which is most often the main or one of the main matrix components.

For lack of a standard sample allowing to cover the entire list of elements that are of the analyst interest over a wide range of concentrations, calculation of relative sensitivities was based on several standard samples: SGD-1A and SRM 2782.

Table 9 shows the calculated RSF for each element, as well as the selected reference materials against which the calculation was made. Mean RSF and standard deviation (S_x) were calculated basing on 6 parallel measurements.

Table 9. RSF, S_x and reference materials against which RSF was calculated

Elements	RSF $\pm S_x$	Reference material	Elements	RSF $\pm S_x$	Reference material
As	0.40 \pm 0.02	SRM 2782	Nb	0.40 \pm 0.02	SGD-1A
B	0.40 \pm 0.02	SGD-1A	Nd	0.41 \pm 0.02	SGD-1A

Ce	0.41 ± 0.02	SGD-1A	P	0.70 ± 0.05	SGD-1A
Co	1.00 ± 0.10	SRM 2782	Pr	1.00 ± 0.10	SGD-1A
Dy ¹	1.00 ± 0.10	SGD-1A	Rb	1.20 ± 0.12	SGD-1A
Fe*	1.00 ± 0.00	SGD-1A	S	0.25 ± 0.01	SGD-1A
K	1.50 ± 0.15	SGD-1A	Sb	0.50 ± 0.03	SRM 2782
La	0.90 ± 0.09	SGD-1A	Si	0.58 ± 0.04	SGD-1A
Lu ¹	1.00 ± 0.10	-	Sm	0.41 ± 0.02	SGD-1A
Mg	0.70 ± 0.05	SGD-1A	Th	0.67 ± 0.05	SGD-1A
Mn	1.10 ± 0.11	SGD-1A	Ti	0.62 ± 0.04	SGD-1A
Na	1.10 ± 0.11	SGD-1A	U	0.88 ± 0.07	SGD-1A

¹since Lu is not present in the standard, the lutetium RSF was defined as the Dy RSF due to their similar properties and ionization energies, 5.32 eV and 5.88 eV, respectively

2.1.10 Processing of measurement results and estimation of errors therein

Metrological processing of the analysis results was carried out in accordance with the rules of mathematical statistics [115,116,117] in line with the following indicators:

Random analysis error (ϵ_x) was estimated by formula (2)

$$\epsilon_x = \pm \frac{t(p,n)S_x}{\sqrt{n}} \quad (2)$$

where $t(p, n)$ is the tabular value of the Student's coefficient for the confidence probability $P = 0.95$, and the number of measurements n ; S_x is the standard deviation of the measured value in a series of measurements.

Standard deviation was calculated by the formula (3):

$$S_x = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3)$$

where x_i are the measurement results, \bar{x} is the arithmetic mean of the measurement results, n is the number of measurements.

Limit of detection (LOD) was calculated using the three sigma criterium for 10 parallel measurements.

The detection limit is determined by the level of ions scattered in the mass spectrometer; this level primarily depends on the most intense components which include Ar^+ and ArH^+ . The use of a tablet made of high-purity aluminum, and the addition of hydrogen to the discharge gas (argon) made it possible to significantly reduce the intensity

of these components, which, in turn, significantly reduced the intensity of background ions.

If in the background signal measurement, the number of registered ions was less than 10, then the detection limit was estimated by formula (4):

$$C_{min} = 3 \times \frac{s_0}{\sqrt{n}}, \quad (4)$$

where s_0 is the estimated standard deviation of 10 single results at or near zero concentration.

2.2 Discussion of results

2.2.1 Results of GD-MS analysis of geological samples

As is known, one of the main problems in mass spectrometry is various interferences and spectra superposition. The use of an aluminum tablet with an aluminum cathode significantly reduced the intensity of the interfering components, which made it possible to obtain a high purity spectrum and correctly determine the REE contents. Figures 14, 15, 16 show the obtained mass spectra of the samples 65-1B-ATK-97, GTK-REE 7-J1-1-2005, TAH\$-2015-1.1, respectively.

The obtained spectra show the absence of oxide components, which significantly reduces the interference of elements and makes it possible to determine relatively low contents.

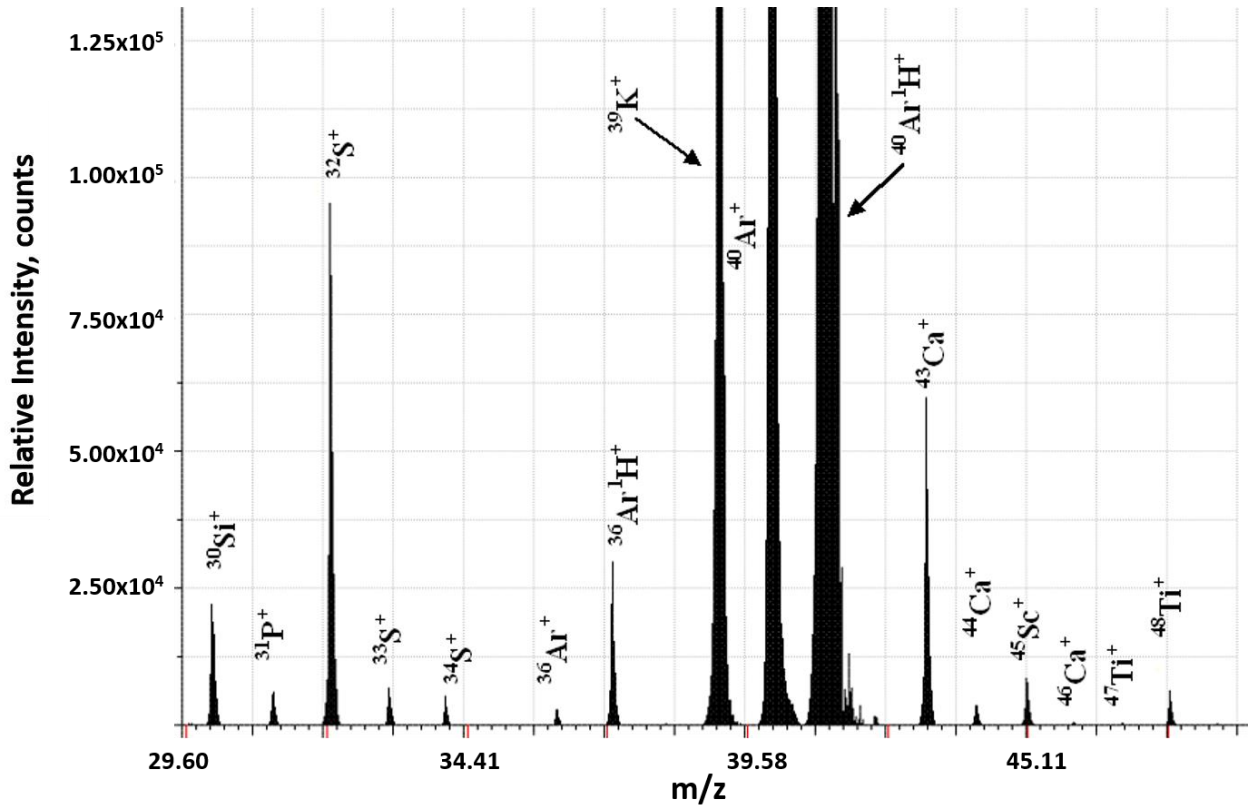


Figure 14a. Mass spectral range of the geological specimen 65-1B-ATK-97: Si, P, Ca, Sc

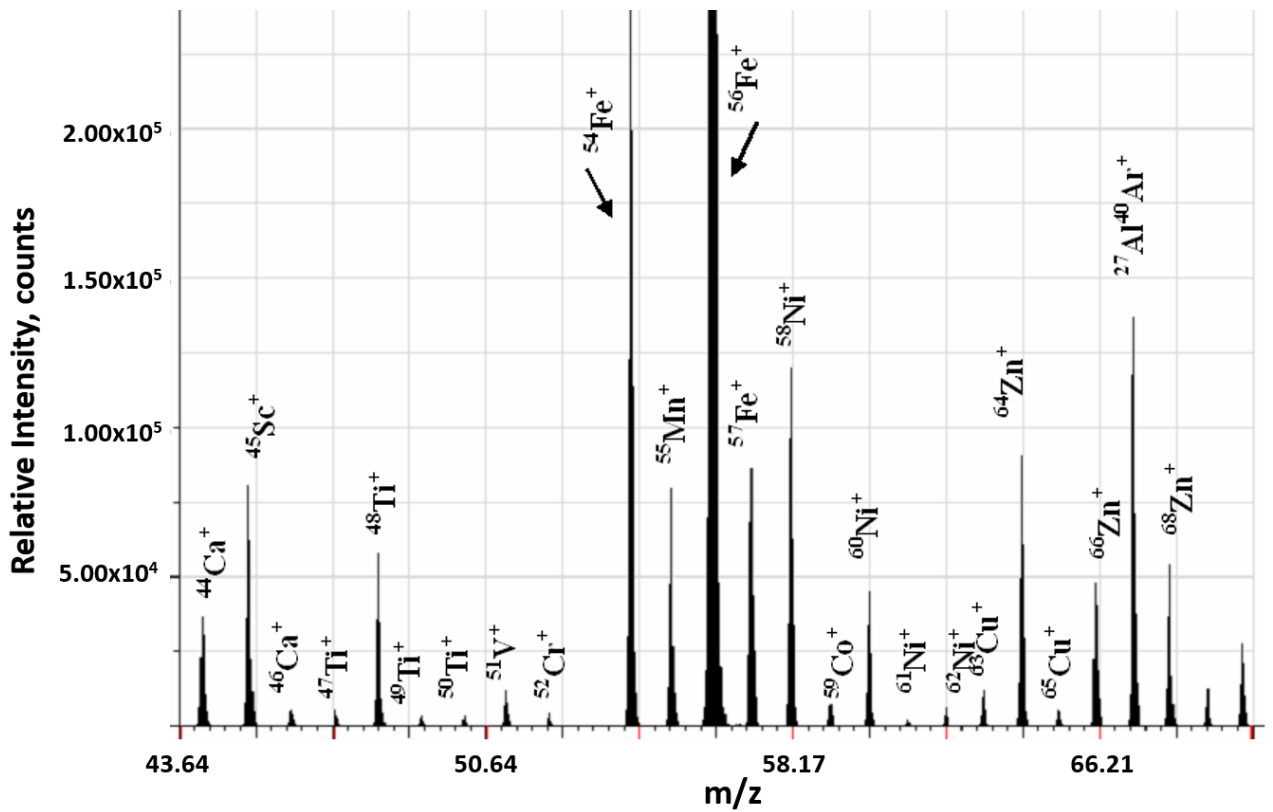


Figure 14b. Mass spectral range of the geological specimen 65-1B-ATK-97: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn

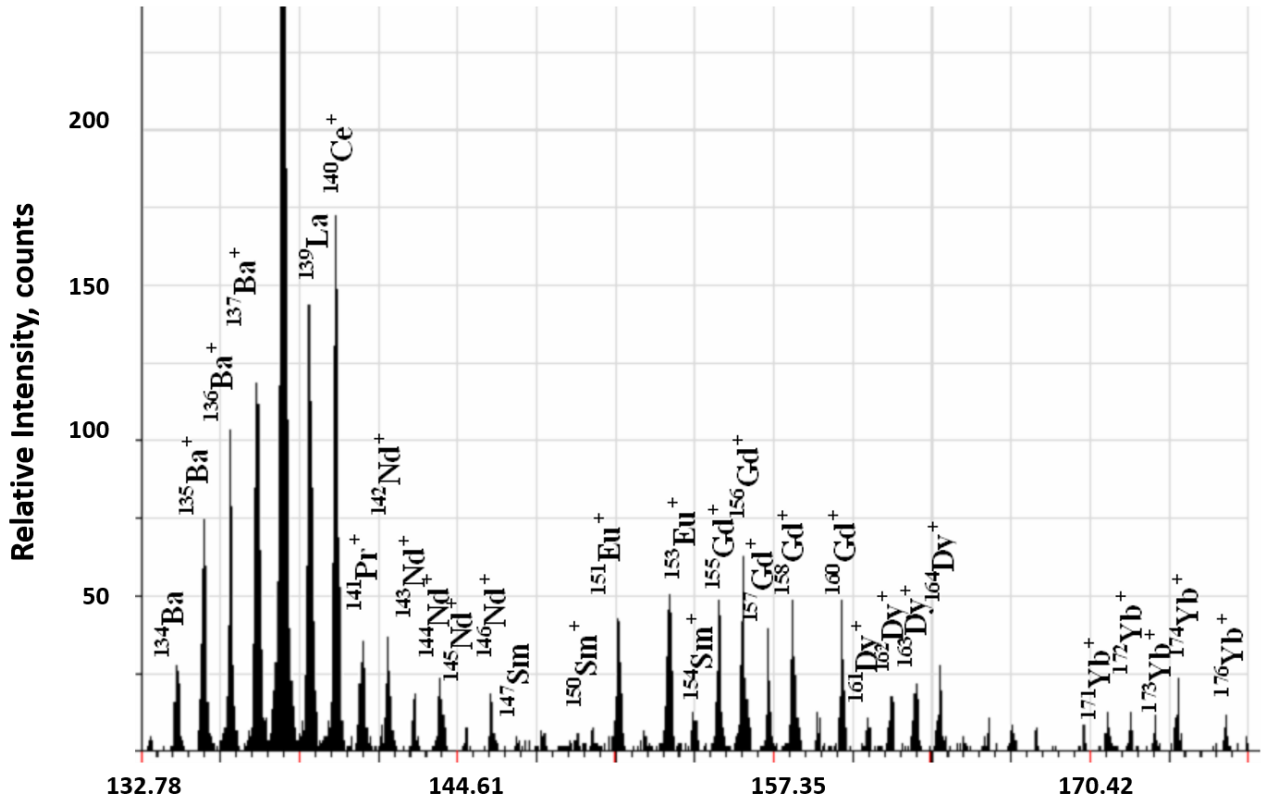


Figure 14c. Mass spectral range of the geological specimen 65-1B-ATK-97:
Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb

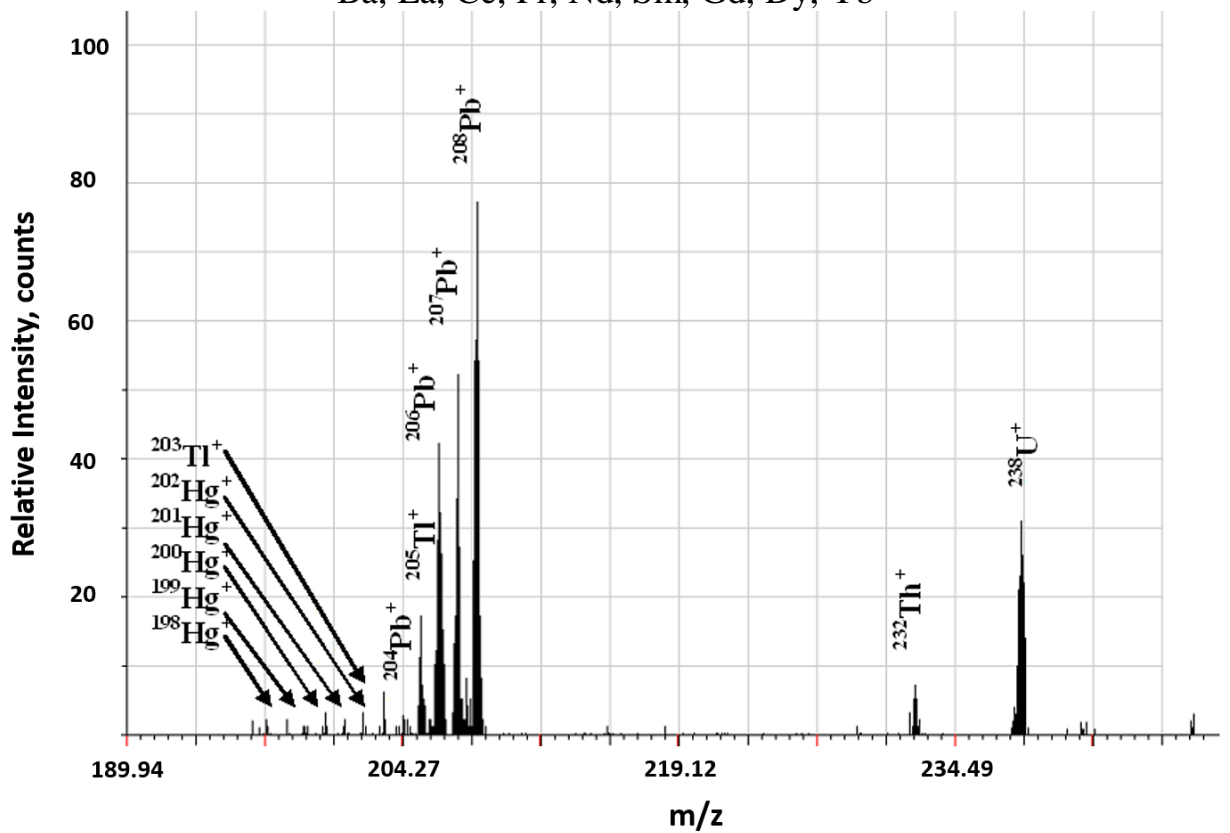


Figure 14d. Mass spectral range of the geological specimen 65-1B-ATK-97:
Hg, Pb, Tl, Th, U

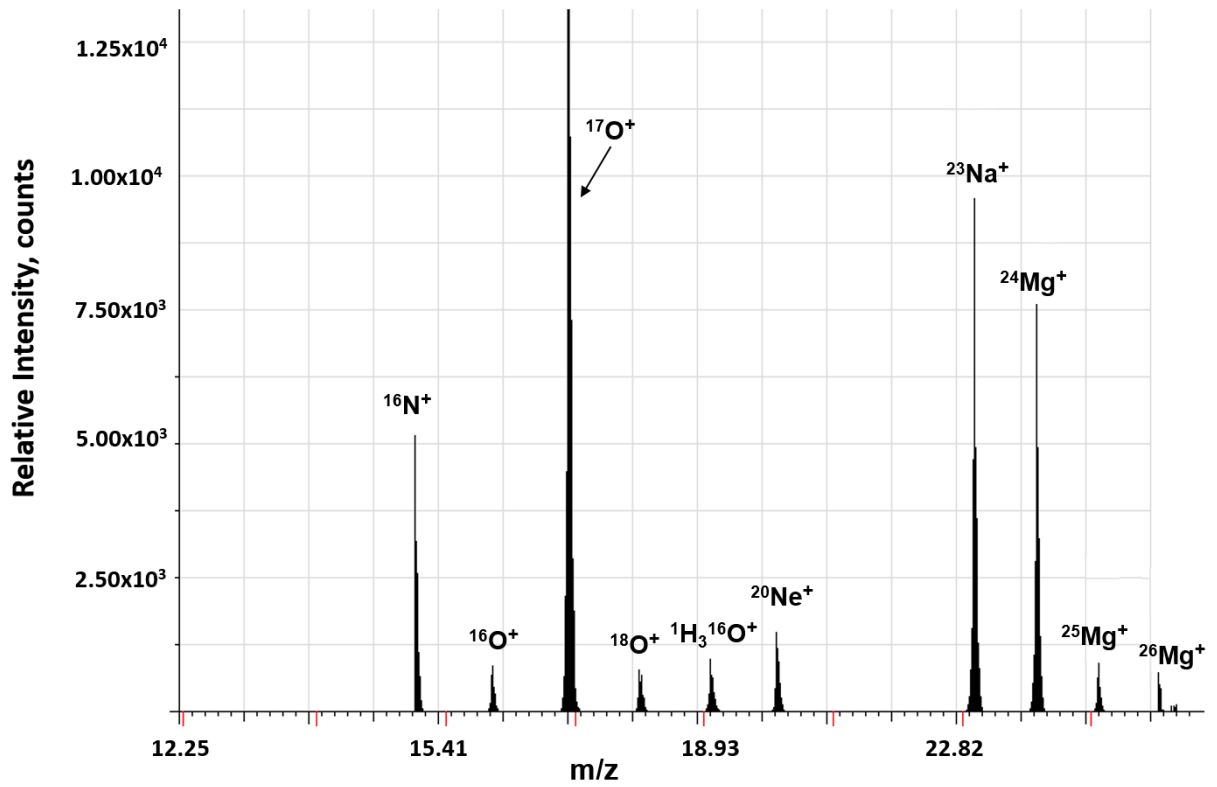


Figure 15a. Mass spectral range of the geological specimen GTK-REE 7-J1-1-2005: Na, Mg

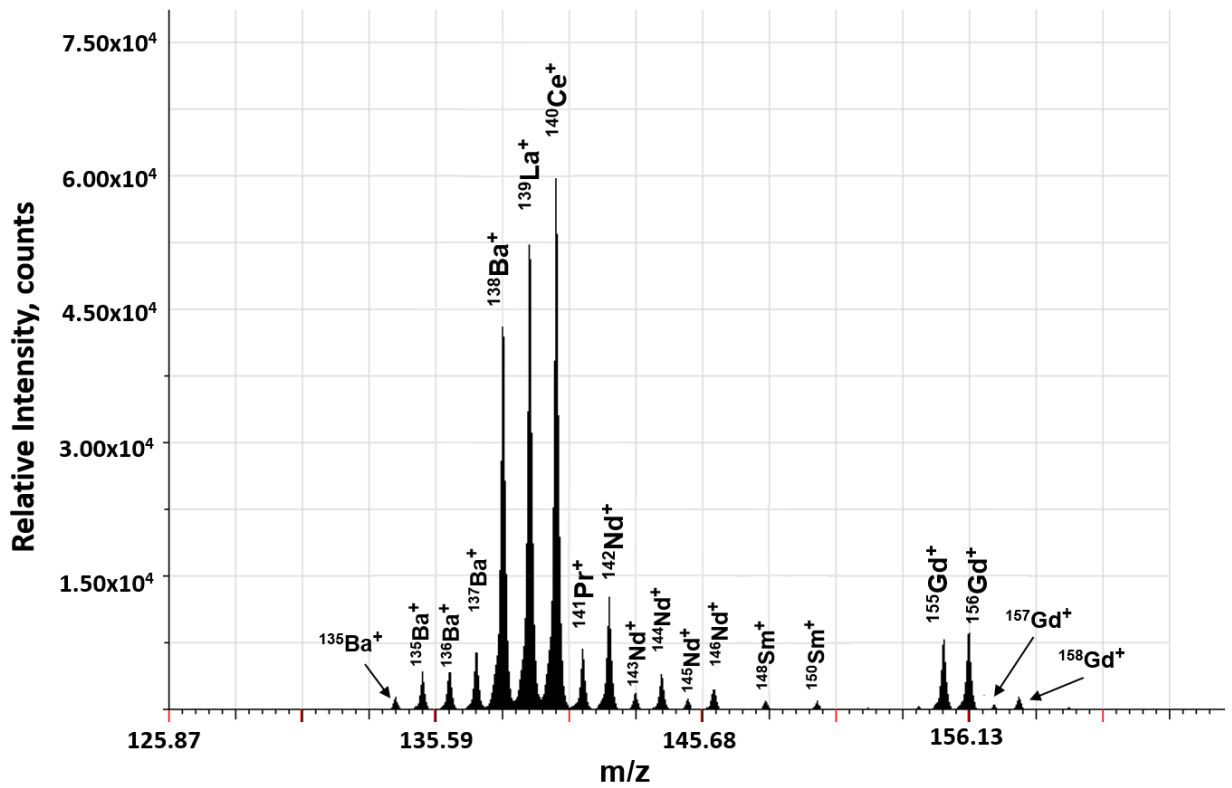


Figure 15b. Mass spectral range of the geological specimen GTK-REE 7-J1-1-2005: Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd

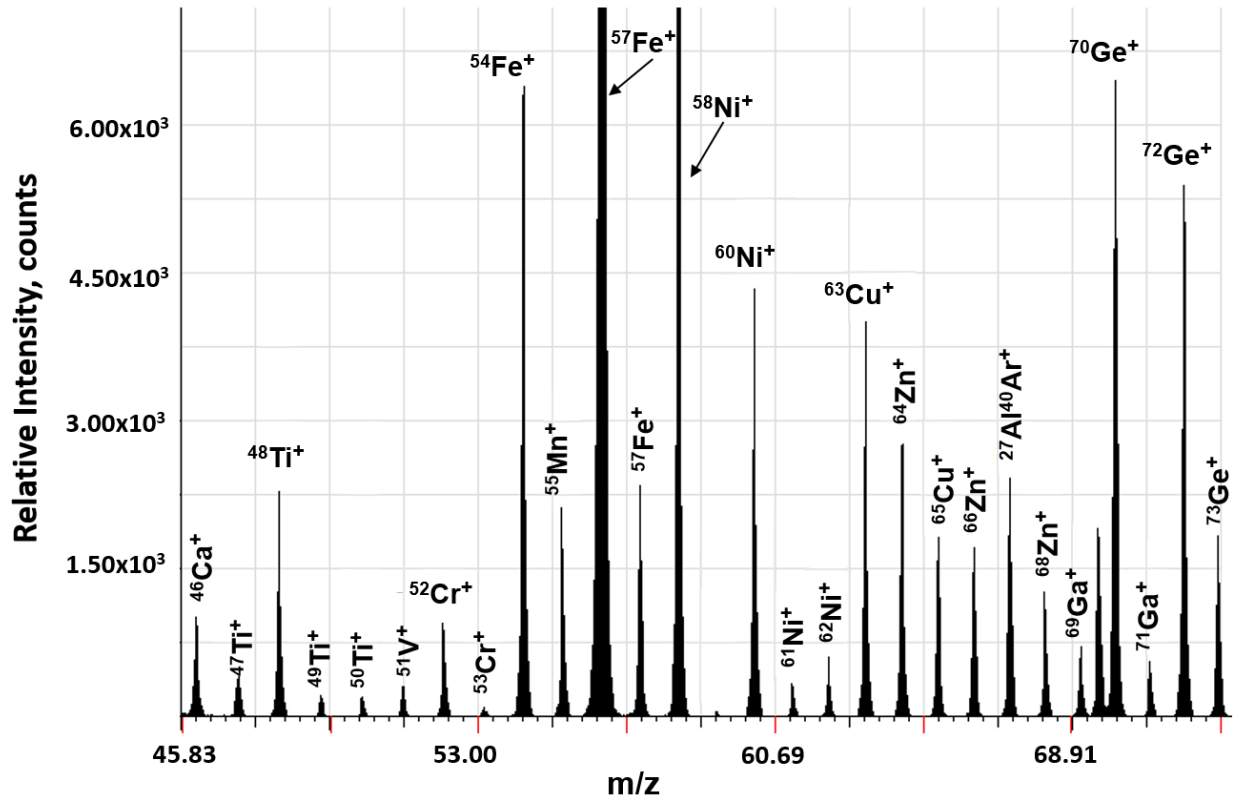


Figure 16a. Mass spectral range of the geological specimen TAH\$-2015-1.1:
Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge

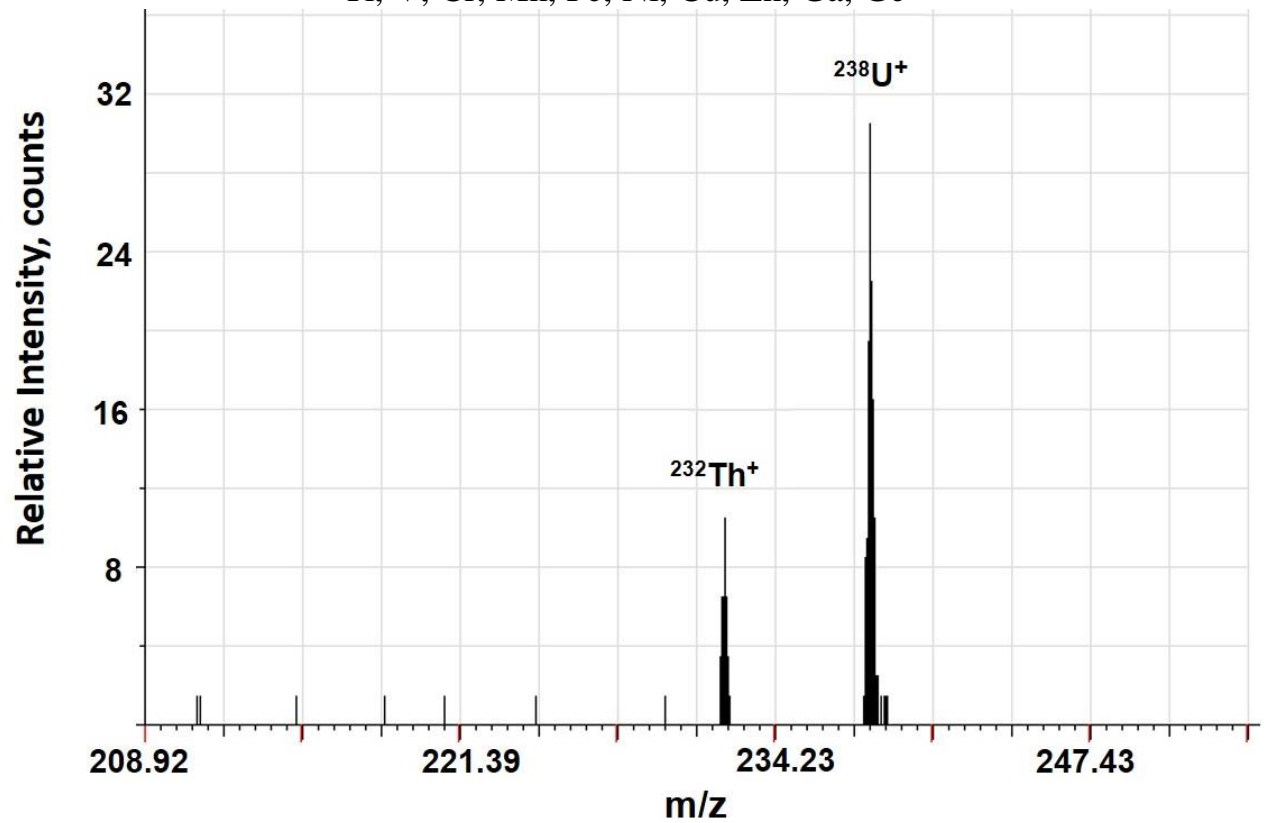


Figure 16b. Mass spectral range of the geological specimen TAH\$-2015-1.1:
Th, U

After analyzing the samples, GTK-Kuopio presented the content of elements in the sample 65-1B-ATK-97 measured by various methods: XRF, AAS, ICP-AES, ICP-MS. Therefore, this sample can be considered a kind of a standard sample.

The results of the GD-MS analysis obtained during the determination of 24 elements in the samples 65-1B-ATK-97, GTK-REE 7-J1-1-2005, TAH\$-2015-1.1 pressed into an aluminum tablet are presented in Table 10.

The results of direct analysis obtained with GD-MS [118], and the known "passport" value of the geological sample 65-1B-ATK-97 in Table 10 are within the margin of determination error. The proposed method allows to determine with good accuracy both the low contents of a wide range of elements, and the concentrations of matrix components. This indicates the great potential of GD-MS for the direct analysis of geological samples with a minimum sample preparation procedure, and for determination of a wide range of elements with different concentration ranges. We emphasize that the proposed method can replace several methods for analyzing complex geological samples in one go, which greatly simplifies and speeds up the analysis.

Table 10. Quantification of 24 elements in the geological samples by GD-MS (n=5, P=0.95)

Element	Concentration, mass. %				LOD 10 ⁻⁴ mass. %
	65-1B-ATK-97	Manufacturer's data	GTK-REE 7-J1-1-2005	TAH\$-2015-1.1	
As	0.0117 ± 0.0011	0.0108 ± 0.0007	0.0141 ± 0.0007	0.0009 ± 0.00003	0.02
B	0.00049 ± 0.00006	<0.0005	0.00041 ± 0.00002	0.00018 ± 0.00002	0.04
Ce	0.0044 ± 0.0004	0.0044 ± 0.0002	2.8 ± 0.4	0.11 ± 0.01	0.02
Co	0.025 ± 0.003	0.0234 ± 0.0015	0.0088 ± 0.0008	0.0098 ± 0.0009	0.02
Dy	0.00077 ± 0.00012	0.00057 ± 0.00006	0.0056 ± 0.0003	0.00050 ± 0.00009	0.02
Fe	10.0 ± 0.4	10.0 ± 0.3	0.29 ± 0.01	0.46 ± 0.03	0.06
K	5.2 ± 0.3	4.70 ± 0.15	0.45 ± 0.03	6.9 ± 0.04	0.05
La	0.0029 ± 0.0004	0.00281 ± 0.00025	2.3 ± 0.03	0.00137 ± 0.00017	0.01
Lu	0.000045 ± 0.000012	0.000048 ± 0.000009	0.00034 ± 0.00004	0.00068 ± 0.00009	0.02
Mg	1.26 ± 0.06	1.26 ± 0.05	0.072 ± 0.009	0.23 ± 0.03	0.02
Mn	0.244 ± 0.017	0.257 ± 0.012	0.054 ± 0.008	0.018 ± 0.004	0.03
Na	2.65 ± 0.11	2.57 ± 0.13	0.32 ± 0.03	0.43 ± 0.02	0.02
Nb	0.00078 ± 0.00011	0.00078 ± 0.00007	0.00028 ± 0.00004	0.00011 ± 0.00002	0.015
Nd	0.0027 ± 0.0003	0.00287 ± 0.00025	0.73 ± 0.04	0.061 ± 0.006	0.01
P	0.176 ± 0.013	0.17 ± 0.02	0.84 ± 0.05	0.97 ± 0.06	0.04
Pr	0.00071 ± 0.00009	0.00072 ± 0.00007	0.15 ± 0.01	0.057 ± 0.009	0.02
Rb	0.0120 ± 0.0012	0.0127 ± 0.0008	0.0073 ± 0.0006	0.0134 ± 0.0016	0.02
S	7.7 ± 0.4	8.0 ± 0.4	12.4 ± 0.4	11.7 ± 0.4	0.04
Sb	0.00021 ± 0.00003	0.000202 ± 0.000023	0.00017 ± 0.00002	0.00024 ± 0.00004	0.01
Si	23.10 ± 0.95	23.0 ± 1.0	8.7 ± 0.5	32.5 ± 0.9	0.04
Sm	0.00046 ± 0.00011	Not measured	0.38 ± 0.04	0.0018 ± 0.0004	0.01
Th	0.00029 ± 0.00004	0.00050 ± 0.00005	0.00149 ± 0.00008	0.00033 ± 0.00004	0.01
Ti	0.359 ± 0.025	0.348 ± 0.010	0.063 ± 0.005	0.070 ± 0.005	0.03
U	0.00144 ± 0.00019	0.00141 ± 0.00010	0.0035 ± 0.0002	0.00136 ± 0.00013	0.02

2.2.2 Checking the validity of the developed approach

Correctness of the analysis results was assessed using the analysis of standard samples with a certified content of the determined elements, as well as by comparing the results of the elements determination following the developed approach with the results obtained by the reference method of analysis.

2.2.2.1 Analysis of standard samples

The correctness of the analysis results was assessed using standard samples SRM 2709a and ST-1A. The concentrations were calculated by the RSF method. The results of the analysis obtained during the determination of 24 elements in standard samples pressed into an aluminum tablet using GD-MS are presented in Table 11.

Table 11. Results of the standard samples SRM 2709a and ST-1A analysis obtained by GD-MS (n=5, P=0.95)

Element	Concentration, mass. %			
	SRM 2709a		ST-1A	
	GD-MS	Certified/ Reference value	GD-MS	Certified/ Reference value
As	0.0011±0.0001	0.00105±0.00003	0.0018±0.0002	Not measured
B	0.0074±0.0006	0.0074	0.0094±0.0009	Not measured
Ce	0.0040±0.0003	0.0042±0.0001	0.0021±0.0002	0.0022
Co	0.0013±0.0001	0.00128±0.00002	0.0047±0.0008	0.0046±0.0005
Dy	0.0003±0.0001	0.0003	0.0004±0.0001	0.0004
Fe	3.35±0.13	3.36±0.07	7.85±0.25	7.96±0.09
K	2.13±0.09	2.11±0.06	0.580±0.016	0.577±0.012
La	0.0022±0.0004	0.00217±0.00004	0.0013±0.0003	0.0014±0.0002
Lu	0.00003±0.00001	0.00003	0.0003±0.0001	Not measured
Mg	1.44±0.06	1.46±0.02	3.45±0.12	3.46±0.04
Mn	0.052±0.002	0.0529±0.0018	0.170±0.011	0.166±0.005
Na	1.24±0.05	1.22±0.03	1.82±0.06	1.85±0.02
Nb	0.00060±0.00010	Not measured	0.0009±0.0002	0.0008±0.0001
Nd	0.0016±0.0002	0.0017	0.0009±0.0002	0.0009
P	0.068±0.005	0.0688±0.0013	0.086±0.009	0.090±0.003
Pr	0.00068±0.00010	Not measured	0.0002±0.0001	0.0002
Rb	0.0097±0.0005	0.0099±0.0003	0.0015±0.0003	0.0016±0.0002
S	0.0017 ± 0.0002	Not measured	0.071 ± 0.008	0.068±0.006
Sb	0.00015±0.00001	0.000155±0.000006	0.00009±0.00007	0.00010±0.00008

Si	30.09±0.52	30.3 ± 0.4	22.87±0.26	22.96±0.06
Sm	0.0004±0.0001	0.0004	0.00043±0.00011	0.00040±0.00002
Th	0.00110±0.00004	0.00109±0.00002	0.0003±0.0001	0.0003
Ti	0.330±0.010	0.336±0.007	1.12±0.08	1.09±0.05
U	0.0003±0.0001	0.000315±0.000005	0.0002±0.0001	0.0001

As can be seen from Table 11, the results obtained by using the GD-MS are in good agreement with the certified values for almost all analytes.

2.2.2.2 Application of reference method of analysis

Inductively coupled plasma atomic emission spectral analysis was used as a reference method. Determination of the content of elements in geological samples was carried out on an atomic emission spectrometer with inductively coupled plasma "Optima 7300 DV".

Sample preparation

The samples are traditionally introduced into ICP from a solution obtained by dissolving solid samples in mineral acids. To reduce the time spent on the sample preparation procedure, and to maximize the transfer into solution the minerals that could be barely digested, the applied technique was the autoclave decomposition of samples in combination with microwave heating, which makes it possible to significantly accelerate decomposition of samples of complex composition, as well as to avoid losses of volatile elements.

Preparation of geological samples was carried out using the SpeedWave FOUR laboratory microwave system with a magnetron at a frequency of 2450 MHz and maximum power of up to 1450 W. The system was equipped with DAK-100/4 type autoclaves (PTFE-cups with an internal volume of 100 ml, and an operating pressure of up to 100 atm) and with those of DAP-60+ type (PTFE cups with an internal volume of up to 60 ml and an operating pressure of up to 40 atm); the applied pressure and temperature in autoclave were remote-controlled. Heating and thermostatic mode operating parameters were controlled by the Power PC 5200 controller.

The autoclaves cleanliness was controlled by preliminary acid treatment: teflon vessels were washed with tap and deionized water; placed in an ultrasonic bath with deionized water for 10 minutes; heated in a microwave system with a mixture of acids and water in the ratio $3\text{HNO}_3:3\text{HCl}:4\text{H}_2\text{O}$ for 30 minutes (from 0°C to 150°C for 10 minutes, keeping at 150°C for 20 minutes); washed three times with deionized water and dried at room temperature.

Prior to sample preparation, the samples were dried in an oven to constant weight at a temperature of 105°C , and stored in sterile polypropylene vials with caps.

Choice of Microwave Decomposition Method

Decomposition of sparingly soluble compounds contained in geological samples requires careful selection of the reaction mixture components in order to ensure complete transition of all analytes into the solution. Owing to lack of information regarding a group of minerals to which the sample belongs, as well as to lack of the task of choosing and optimization the microwave digestion conditions, the optimal technique of autoclave mineralization was selected by comparing several geological samples decomposition methods proposed by the microwave system manufacturer [119,120]. To facilitate the record keeping, the selected techniques "Bauxite", "Sediments-1", "Zeolites", "Sediments-3" and "Silicium aluminum zirconium oxide" with various mixtures of acids used $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{H}_3\text{PO}_4$, their volume ratios, conditions and microwave heating time, were coded "I", "II", "III", "IV" and "V", respectively. The applied microwave digestion techniques are shown in the annex Table 3.

In order to select a working technique that would enable complete transfer of geological samples into solution, the standard samples SGD-1A, ST-1A and samples from GTK-Kuopio GTK-REE 7-J1-1-2005, TAH\$-2015-1.1, 65-1B-ATK-97, with different mineralogical composition, were subjected to microwave decomposition following the conditions specified for each of the chosen technique. The research was carried out on three samples. To bind the resulting fluorides using hydrofluoric acid, an additional step was performed: upon completion of main microwave decomposition, the autoclaves were cooled to room temperature, then carefully opened, 20 ml of a saturated

solution of boric acid was added to the resulting solution, and subjected to additional microwave heating. After microwave decomposition, the reaction vessels were cooled to room temperature for 20 minutes, the autoclaves were carefully opened, and the completeness of sample decomposition was monitored visually. The results of visual inspection are presented in Table 12.

Table 12. Results of visual control

Sample	Numbers of microwave decomposition techniques				
	“I”	“II”	“III”	“IV”	“V”
SGD-1A	–	–	+/-	–	+
ST-1A	–	–	+/-	–	+
GTK-REE 7-J1-1-2005	–	–	–	–	+/-
TAH\$-2015-1.1	–	–	–	–	+/-
65-1B-ATK-97	–	–	+/-	–	+/-
Legend: “+” –no undissolved residue and clear solution “+/-” –no undissolved residue, but cloudy solution with suspension “–” –undissolved residue is found					

On the basis of visual inspection, the techniques under the numbers "I", "II", "III", "IV" were excluded from consideration, since when the autoclaves were opened, an undissolved residue and/or white suspension was found. The technique “V” was chosen as the operating dissolution technique, as it enables the most complete samples transfer into solution.

After microwave decomposition the transparent solutions without undissolved inclusions were quantitatively transferred into a 50 ml flask, and brought to the mark with 2% HNO₃ solution for subsequent determination by the atomic emission spectral method with inductively coupled plasma.

Conditions for atomic emission spectral analysis with inductively coupled plasma

For elements determination in an atomic emission spectrometer with inductively coupled plasma "Optima 7300 DV", the following standard conditions for atomization and measurement of analytical signals were chosen: plasma power – 1300 W; plasma generator frequency – 40.68 MHz; plasma-forming argon flow – 15 l/min; auxiliary flow

of argon – 0.2 l/min; spraying flow of argon – 0.8 l/min; sample solution flow rate in peristaltic pump – 1.5 ml/min; axial plasma observation; sample sputtering time to stabilize the plasma system – 15s; signal integration time – automatic performance (from 0.1 to 20 s); the number of reading repetitions – 5; spectral line intensity determination method – the area thus far by three points; internal standard – Y (360.073 nm). The spray chamber used: a Scott-type HF resistant polymer spray chamber was used in combination with a GemTips™ cross-flow nebulizer. The spectrometer specifications are shown in Table 13.

Table 13. Technical characteristics of the spectrometer "Optima 7300 DV"

Unit	Specifications
Atomizer:	
ISP generator:	Output power stability <0,1 % Two turns coil, copper, diameter 3/16 inch
ISP burner:	PerkinElmer Quartz Burner with 2mm ID Fused Alumina (Alunda) Injector
ICP sample introduction system:	PerkinElmer Scott spray chamber made of polymeric material resistant to acids (including HF) and cross-flow pneumatic atomizer with corundum nozzles (GemTip nozzles)
Spectrometer:	
Polychromator:	produced on the echelle grating basis, with (f/ .7) brightness, system resolution of 0.006 nm at 200 nm. An echelle grating 80x60 mm has a density of 79 lines per mm, a glare angle of 63,4°. UV cross-dispersor grating with Schmidt surface correction has a density of 374 lines per mm. The cross-dispersor for the visible spectrum is a fluorite prism with 60° refraction angle. The entire optical system is placed in a ventilated and temperature-controlled optical chamber. The spectrometer is thermostated at 38°C.
Detector:	Segmented-array Charged-coupled device Detector (SCD)) simultaneously registers the analytes emission lines and the spectral background around them Two detectors: UV detector covers the extended UV range from 165 to 403 nm, visible spectrum detector covers the visible range from 404 to 782 nm.

The spectrometer was controlled by computer and the WinLab32 software, thus enabling to set and monitor the analysis conditions, construct calibration dependences, take into account the background, and automatically process the analysis results.

Analytical lines of the analytes selected on the basis of literature [22], and the spectrometer software database with account of spectral overlaps, are presented in Table 14.

Table 14. Conditions for the analysis of geological samples by the ICP-AES method

Element	Wavelength of the analytical line, nm	Correlation coefficient, r
As	188.979	0.999989
B	249.677	0.999997
Ce	418.660	0.999899
Co	228.616	0.999955
Dy	394.400	0.999858
Fe	259.939	0.999706
K	404.721	0.999865
La	408.672	0.999879
Lu	291.140	0.999935
Mg	279.077	0.999881
Mn	259.372	0.999889
Na	330.237	0.999937
Nb	309.418	0.999992
Nd	406.109	0.999830
P	214.914	0.999878
Pr	414.311	0.999841
Rb*	420.185/421.556	no line peak
S	180.669	0.999897
Sb	206.836	0.999952
Si	251.611	0.998944
Sm	359.260	0.999945
Th	401.913	0.999973
Ti	334.940	0.999968
U	385.958	0.999895

*The most intense rubidium lines 420.185 nm and 421.556 nm proposed by the software are at the border of the working spectral range of the first detector, the line 80.027 nm is at the border of the working spectral range of the second detector, and the 794.760 nm line is outside of the second detector working range.

Determination of the content of elements was carried out according to pre-built calibration dependences. To obtain calibration characteristics, the intensities of the analytes' lines were measured in 4–5 standard solutions prepared by successive dilution of the ICP-MS 68-Element Standard multi-element solutions with element concentrations of 100 mg/l (solutions A and B), and a standard single-element solution of S ions at a concentration of 1000 mg/l.

Results obtained with the reference method

The results obtained during the determination of 24 elements in the sample 65-1B-ATK-97, in standard samples SRM 2709a and ST-1A by ICP-AES with preliminary sample preparation performed according to the "V" and GD-MS techniques, are presented in Tables 15, 16 and 17, respectively.

Table 15. ICP-AES and GD-MS analysis results for the sample 65-1B-ATK-97 (n=5, P=0.95)

Element	Concentration, mass. %		
	ICP-AES	GD-MS	Manufacturer's data ^a
As	<0.001	0.0117±0.0011	0.0108±0.0007
B	Not measured	0.00049±0.00006	<0.0005
Ce	0.069±0.009	0.0044±0.0004	0.0044±0.0002
Co	<0.01	0.025±0.003	0.0234±0.0015
Dy	<0.01	0.00077±0.00012	0.00057±0.00006
Fe	9.5±0.5	10.0±0.4	10.0±0.3
K	3.3±0.9	5.2±0.3	4.70±0.15
La	<0.003	0.0029±0.0004	0.00281±0.00025
Lu	<0.01	0.000045±0.000012	0.000048±0.000009
Mg	1.93±0.33	1.26±0.06	1.26±0.05
Mn	0.33±0.06	0.244±0.017	0.257±0.012
Na	3.5±0.9	2.65±0.11	2.57±0.13
Nb	<0.001	0.00078±0.00011	0.00078±0.00007
Nd	<0.001	0.0027±0.0003	0.00287±0.00025
P	Not measured	0.176±0.013	0.17±0.02
Pr	<0.01	0.00071±0.00009	0.00072±0.00007
Rb	Not measured	0.0120±0.0012	0.0127±0.0008
S	6.2±1.5	7.7±0.4	8.0±0.4
Sb	<0.01	0.00021±0.00003	0.000202±0.000023
Si	27.1±1.3	23.10±0.95	23.0±1.0
Sm	<0.01	0.00046±0.00011	Not measured

Th	<0.01	0.00029±0.00004	0.00050±0.00005
Ti	0.52±0.12	0.359±0.025	0.348±0.010
U	<0.01	0.00144±0.00019	0.00141±0.00010

^aMeasured by a combination of AAS, XRF, ICP-MS, and ICP-AES (GTK Kuopio, Finland)

Table 16. ICP-AES and GD-MS analysis results for SRM 2709a (n=5, P=0.95)

Element	Concentration, mass. %		
	ICP-AES	GD-MS	Certified/Reference value
As	<0.001	0.0011±0.0001	0.00105±0.00003
B	Not measured	0.0074±0.0006	0.0074
Ce	0.075±0.010	0.0040±0.0003	0.0042±0.0001
Co	<0.01	0.0013±0.0001	0.00128±0.00002
Dy	<0.01	0.0003±0.0001	0.0003
Fe	3.00±0.45	3.35±0.13	3.36±0.07
K	1.77±0.27	2.13±0.09	2.11±0.06
La	<0.003	0.0022±0.0004	0.00217±0.00004
Lu	<0.01	0.00003±0.00001	0.00003
Mg	0.87±0.11	1.44±0.06	1.46±0.02
Mn	<0.01	0.052±0.002	0.0529±0.0018
Na	1.88±0.20	1.24±0.05	1.22±0.03
Nb	<0.001	0.00060±0.00010	Not measured
Nd	<0.001	0.0016±0.0002	0.0017
P	Not measured	0.068±0.005	0.0688±0.0013
Pr	<0.01	0.00068±0.00010	Not measured
Rb	Not measured	0.0097±0.0005	0.0099±0.0003
S	<0.01	0.0017±0.0002	Not measured
Sb	<0.01	0.00015±0.00001	0.000155±0.000006
Si	25.4±0.7	30.09±0.52	30.3±0.4
Sm	<0.01	0.0004±0.0001	0.0004
Th	<0.01	0.00110±0.00004	0.00109±0.00002
Ti	0.39±0.08	0.330±0.010	0.336±0.007
U	<0.01	0.0003±0.0001	0.000315±0.000005

Table 17. ICP-AES and GD-MS analysis results for the sample ST-1A (n=5, P=0.95)

Element	Concentration, mass. %		
	ICP-AES	GD-MS	Certified/Reference value
As	<0.001	0.0018±0.0002	Not measured
B	Not measured	0.0094±0.0009	Not measured
Ce	<0.001	0.0021±0.0002	0.002
Co	<0.01	0.0047±0.0008	0.0046±0.0005
Dy	<0.01	0.0004±0.0001	0.0004
Fe	8.9 ± 0.9	7.85±0.25	7.96±0.09

K	1.92±0.08	0.580±0.016	0.577±0.012
La	<0.003	0.0013±0.0003	0.0014±0.0002
Lu	<0.01	0.0003±0.0001	Not measured
Mg	2.4±0.2	3.45±0.12	3.46±0.004
Mn	0.120±0.001	0.170±0.011	0.166±0.005
Na	2.0±1.2	1.82±0.06	1.85±0.02
Nb	<0.001	0.0009±0.0002	0.0008±0.0001
Nd	<0.001	0.0009±0.0002	0.0009
P	Not measured	0.086±0.009	0.090±0.003
Pr	<0.01	0.0002±0.0001	0.0002
Rb	Not measured	0.0015±0.0003	0.0016±0.0002
S	<0.01	0.071 ± 0.008	0.068±0.006
Sb	<0.01	0.00009±0.00007	0.00010±0.00008
Si	20.78±0.83	22.87±0.26	22.96±0.06
Sm	<0.01	0.00043±0.00011	0.00040±0.00002
Th	<0.01	0.0003±0.0001	0.0003
Ti	1.13±0.27	1.12±0.08	1.09±0.05
U	<0.01	0.0002±0.0001	0.0001

As can be seen from Tables 15, 16 and 17, the convergence of the values of main matrix components determined by ICP-AES is satisfactory; however, the obtained REE concentrations are not correct. The probable reason for this may be the loss of some determined elements during the sample preparation procedure, mutual interference, the matrix influence of main elements, and an insufficiently low detection limit. At the same time, the GD-MS results are in good agreement with the certified values for almost all determined elements.

Conclusion

The absence of spectral interference and low detection limits of time-of-flight mass spectrometry with a pulsed glow discharge in combination with a hollow cathode, made it possible to determine with sufficient accuracy a wide range of elements in geological samples that do not have the vacuum density, with minimal preliminary sample preparation.

Chapter 3. Development of a direct approach to determining U in aqueous solutions using pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometry

3.1 Experimental part

As shown in Chapter 2, pulsed glow discharge mass spectrometry allows the use of a conductive material as a substrate for direct rock analysis. To determine low concentrations of uranium in aqueous solutions, it was proposed to investigate the possibility of concentrating it on highly efficient conductive sorbents, followed by spraying the sorbent itself, as an effective and convenient method of conservation, storage, and transportation for determining uranium sorbed from aqueous solutions.

3.1.1 Approaches to concentrating of uranium on a sorbent

Three approaches have been proposed for carrying out the concentrating of uranium on a sorbent. Approach No. 1 is using a pellet of silica and oxidized CNTs and pumping a large volume of liquid through it, i.e. in dynamic mode. Approach No. 2 – using only oxidized CNTs in a static mode. Approach No. 3 involves the use of a tablet based on silica and oxidized CNTs in a static mode. Approaches No. 1, 2 and 3 are shown in Figure 17.

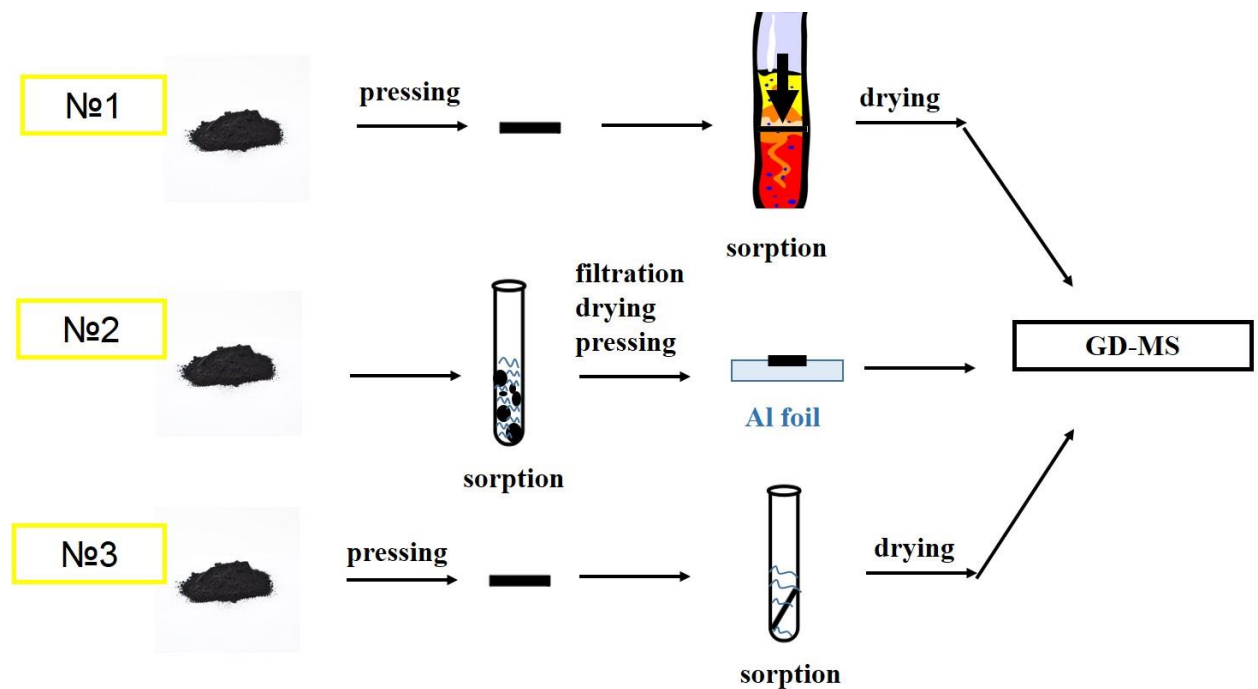


Figure 17. Different approaches of uranium sorption by CNT's

The implementation of approach No.1 turned out to be very laborious, since the good strength of the tablet prevented the liquid from easily penetrating deep into the tablet. Approaches No.2 and No.3, were subjected to a more detailed consideration and described below.

3.1.2 Materials, instrumentation and reagents

Instrumentation

A time-of-flight mass spectrometer Lumass-30 (Lumex, St. Petersburg, Russia) with a pulsed glow discharge in combination with a hollow cathode was used for direct analysis of the sorbent for the determination of uranium in aqueous solutions.

An automatic device ASAP-2020 (Micromeritics, USA) was used to determine the specific surface area and study the porous structure. In this work, in the study of sorption characteristics, nitrogen was used as an adsorbate at a temperature -195°C . Adsorption isotherms and pore size distributions were obtained by the BJH method.

A scanning electron microscopy Zeiss Supra 40VP (Carl Zeiss Group, Germany) was used to determine the composition, structure and imaging of the carbon nanotubes surface. The method is based on the interaction of an electron beam with the sample surface, which, upon interaction, generates a response in the form of secondary, back-reflected and Auger electrons, which is recorded and converted into an information signal. Interpreting the received signal gives information about the sample under test.

A PM 100 CM planetary ball mill (RETSCH, Germany), was used to mix and homogenize the mixture based on silica and carbon nanotubes. A PM 100 CM planetary ball mill can operate in centrifuge mode, which leads to less wear of the headset. The grinding bowl is located outside the center of the planetary disc of the ball mill, the direction of rotation of which is opposite to the rotation of the grinding bowl with a speed ratio of 1: 1. The grinding balls are subjected to Coriolis forces. The difference in speed between the balls and the grinding jar results in the interaction of frictional and impact forces, which results in a high degree of grinding in the planetary ball mill. By varying the grinding time, rotation speed, ball diameter, particles with certain sizes can be obtained.

A tablet press PP-40 (RETSCH, Germany) was used to produce tablets with a smooth surface based on silica and carbon nanotubes. The pressure in the press can be adjusted so that the air inside the voids of the original powder is squeezed out, which increases the stability of the tablet. The maximum pressure must be maintained for a certain period of the time to ensure the full development of the adhesion forces between the particles, which guarantees maximum stability of the tablet. For pressing the tablets, a pressure of 10 tons was used, the tablet diameter was 11 mm.

An inductively coupled plasma atomic emission spectrometer Optima 7300 DV (PerkinElmer Inc., Shelton, CT, USA) was used to determine the initial and equilibrium concentrations of uranium in intermediate runs.

Materials

Single-layer carbon nanotubes “TUBALL” with a diameter of 1.5 nm, a content of 75%, a length of 5 μm (OCSiAl, Russia, Novosibirsk) were used as a sorbent for extracting uranium from aqueous solutions.

Pyrogenic silica Aerosil A-380 (Silicone Engineering, England) was used to strengthen the surface of pellets for preconcentrating uranium from aqueous solutions.

Reagents

$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) used to prepare the head solution of the uranium 1000 mg/l.

Nitric acid 65% (Merck) was used to oxidize and functionalize carbon nanotubes. Hydrochloric acid 37% (Merck) was used to purify CNTs from metal impurities and amorphous carbon inclusions.

Solutions of 0.1 NaOH and 0.1 M HCl were used to adjust the pH of the test solution.

3.1.3 Carbon nanotubes surface functionalization

Carbon nanotubes surface functionalization was carried out by treatment with 65% nitric acid for 6 hours in a round-bottom flask on a water bath with a reflux condenser at

a constant temperature of 100⁰C in a ratio of 0.1 g of sorbent / 100 ml of acid solution [121].

Washing from metal impurities and amorphous carbon inclusions was carried out using a solution of hydrochloric acid (1:1). Then the sorbent was washed with deionized water to neutral pH and dried in an oven at 200⁰C for 2 hours.

3.1.4 Silica tablet formation

Mixing and homogenization of the mixture based on silica and CNTs was carried out on a planetary ball mill PM 100 CM. As a results of preliminary experiments, the silica/CNTs ratio was chosen as 70%/30%, which made it possible to achieve the required tablet strength. The sorbent was pressed into tablets 11 mm in diameter using a PP-40 tablet press. When the tablet was wetted with water, Aerosil A-380 interacted with water and a hydrogel formed. The tablet was then dried at 200⁰C to remove physically bound water. The tablet was calcined at 600⁰C in a nitrogen atmosphere for 2 hours to form a mechanically strong structure of the mineral-carbon sorbent as a results of the formation of a framework of interconnected silica globules. Further functionalization of the tablet surface was carried out according to the previously described method of functionalization of the pure CNTs: oxidation of concentrated HNO₃ for 6 hours in a water bath with a reflux condenser at 100⁰C; washing from metal inclusions with HCl (1:1); washing with water to neutral pH and drying at 200⁰C in an oven.

3.2 Results and discussions

3.2.1 Study of the carbon nanotubes characteristic

For nanostructured porous materials, in particular for sorbents, as well as other porous and finely dispersed substance, it is important to know such characteristics as specific surface area and pore size. These parameters can be obtained in a gas sorption experiment, i.e. construction of the adsorption isotherm. The most common method for determining the specific surface area is the method Brunauer-Emmett-Taylor (BET). To obtain the distribution of the mesopores by size, the Barret-Joyner-Halenda (BJH) method is used, micropores – the Horvath-Kawazoe (HK) method [122].

However, in cases where classical theories do not allow to fully describe the filling of micropores and narrow mesopores, which leads to an underestimation of the true sizes and errors in calculations, molecular modeling methods are used – the Monte Carlo (MC) method or the density functional theory (DFT) [122].

The DFT method is a modern approach to describing adsorption isotherms and pore size distribution for microporous materials, which is based on quantum mechanical calculations. The essence of the approach lies in the construction of theoretical isotherms for various pairs of microporous adsorbent - adsorbate. The experimental data are then described by a set of theoretical isotherms, making it possible to obtain the pore size distribution.

The study of the sorption characteristics of carbon nanotubes using the ASAP-2020 analyzer showed that the specific surface area calculated by the DFT method was 625 m²/g for pristine carbon nanotubes and 2418 m²/g for the oxidized nanotubes. Thus, the chosen method of oxidation increased the surface area of CNTs by almost 4 times, which is explained by the fact that the pristine nanotubes adsorb nitrogen molecules, first of all, in the cavities between the bundled nanotubes, while the oxidized CNTs adsorb into the internal channels of the nanotubes themselves. Figures 18 and 19 show nitrogen adsorption isotherms for pristine and oxidized CNTs, respectively.

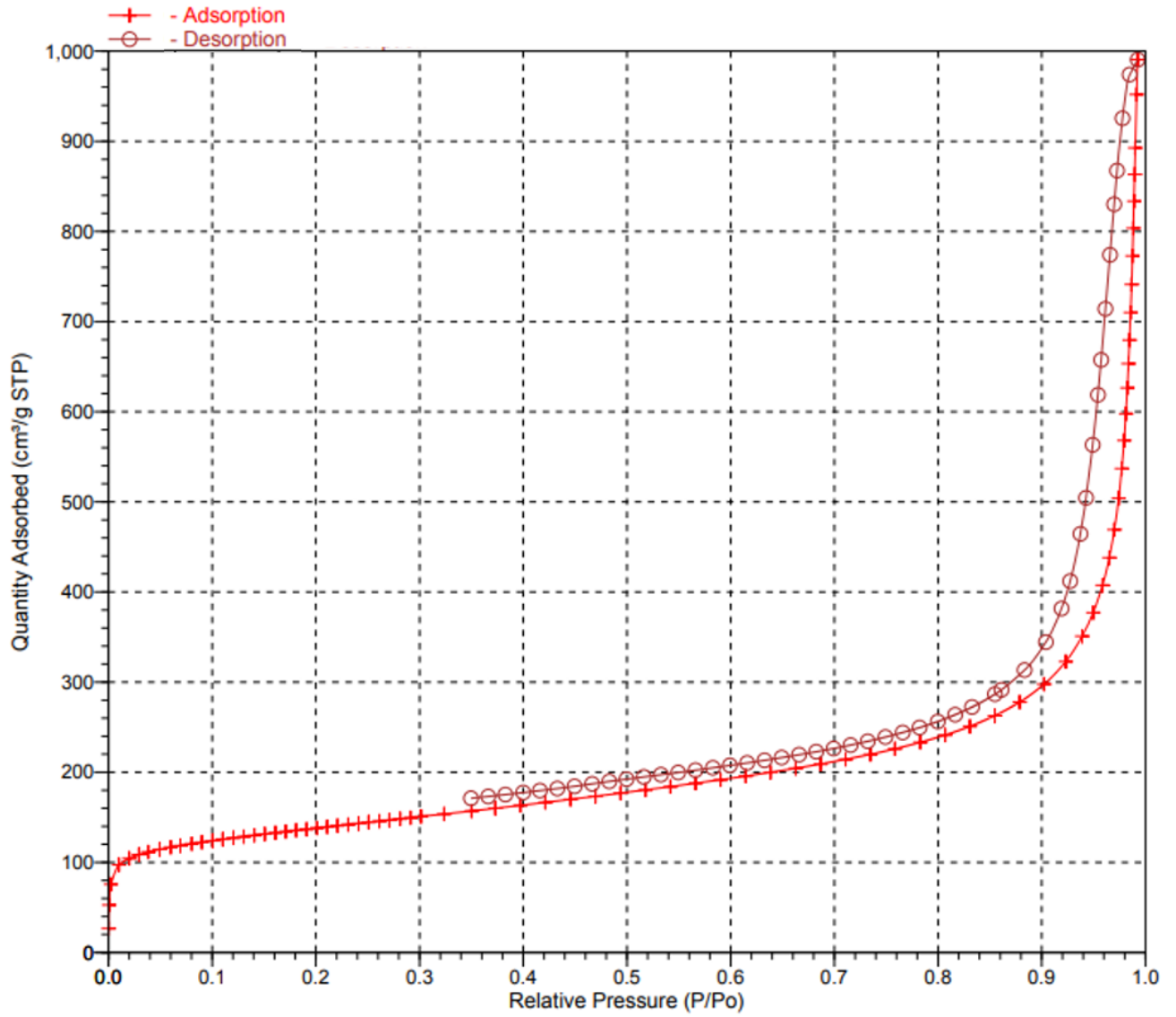


Figure 18. Adsorptions isotherm for pristine CNTs

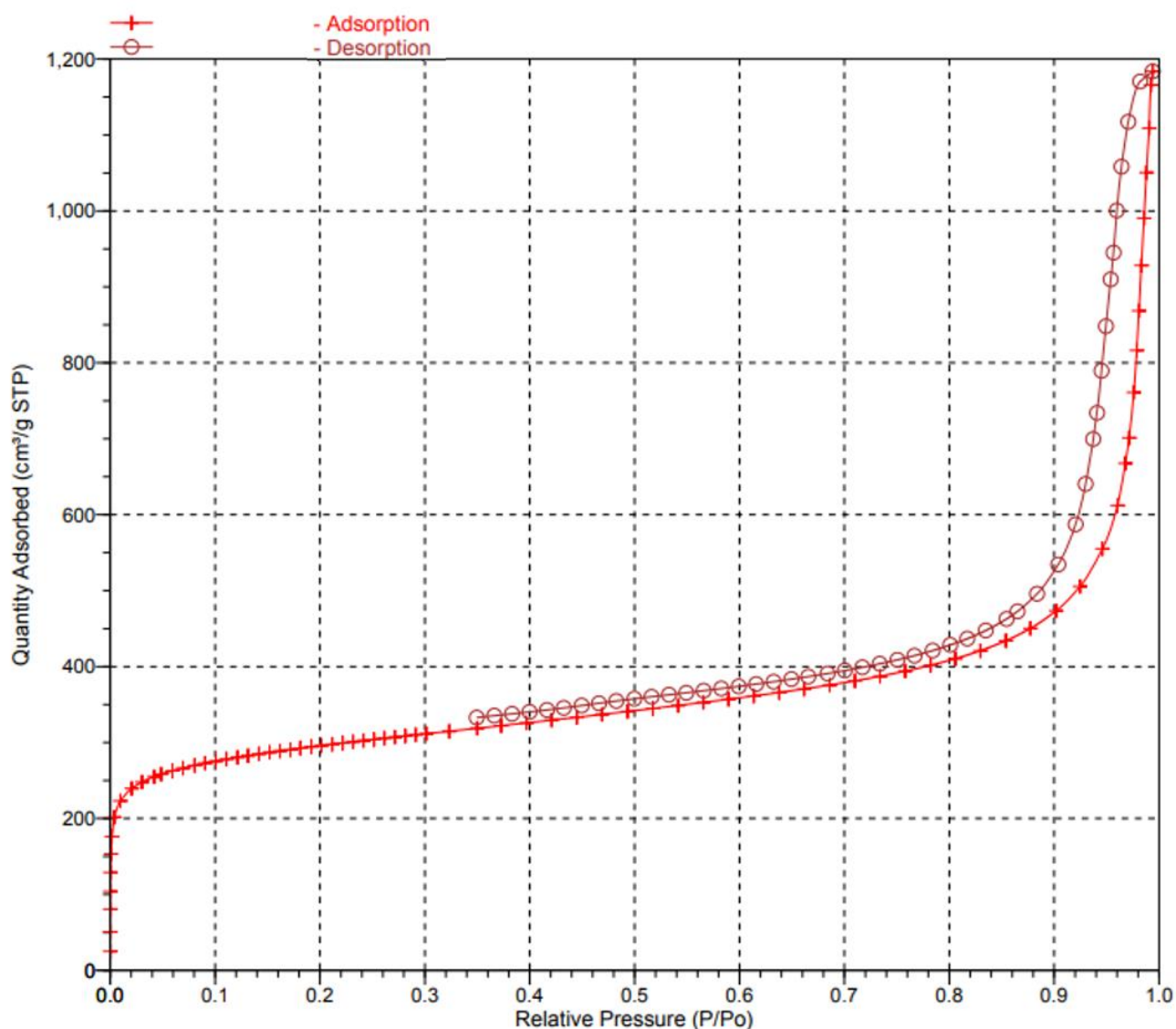


Figure 19. Adsorptions isotherm for oxidized CNTs

The presented isotherms of nitrogen at $t = -195^{\circ}\text{C}$ correspond to I and IV types according to Brunauer classification. In the area of low relative pressures, a sharp increase in the adsorption value is observed, which indicates the presence of micropores (pore size $<2\text{nm}$) and is a characteristic feature of type I isotherms. At the same time, there is a hysteresis loop on the isotherm, which is a characteristics feature of type IV isotherm, which indicates the presence of mesopores (pore size $2\text{-}50\text{ nm}$) and adsorption in the annular space, i.e. on the outer surface of the nanotubes in contact. It should be noted the oxidation of the CNTs surface practically does not change the form of the adsorption isotherm, while the value of the limiting adsorption volume increased from $0.46\text{ cm}^3/\text{g}$ to $0.77\text{ cm}^3/\text{g}$.

The conclusions about the belonging of the sorbent pores to micropores are confirmed by the pore size distribution shown in Figure 20.

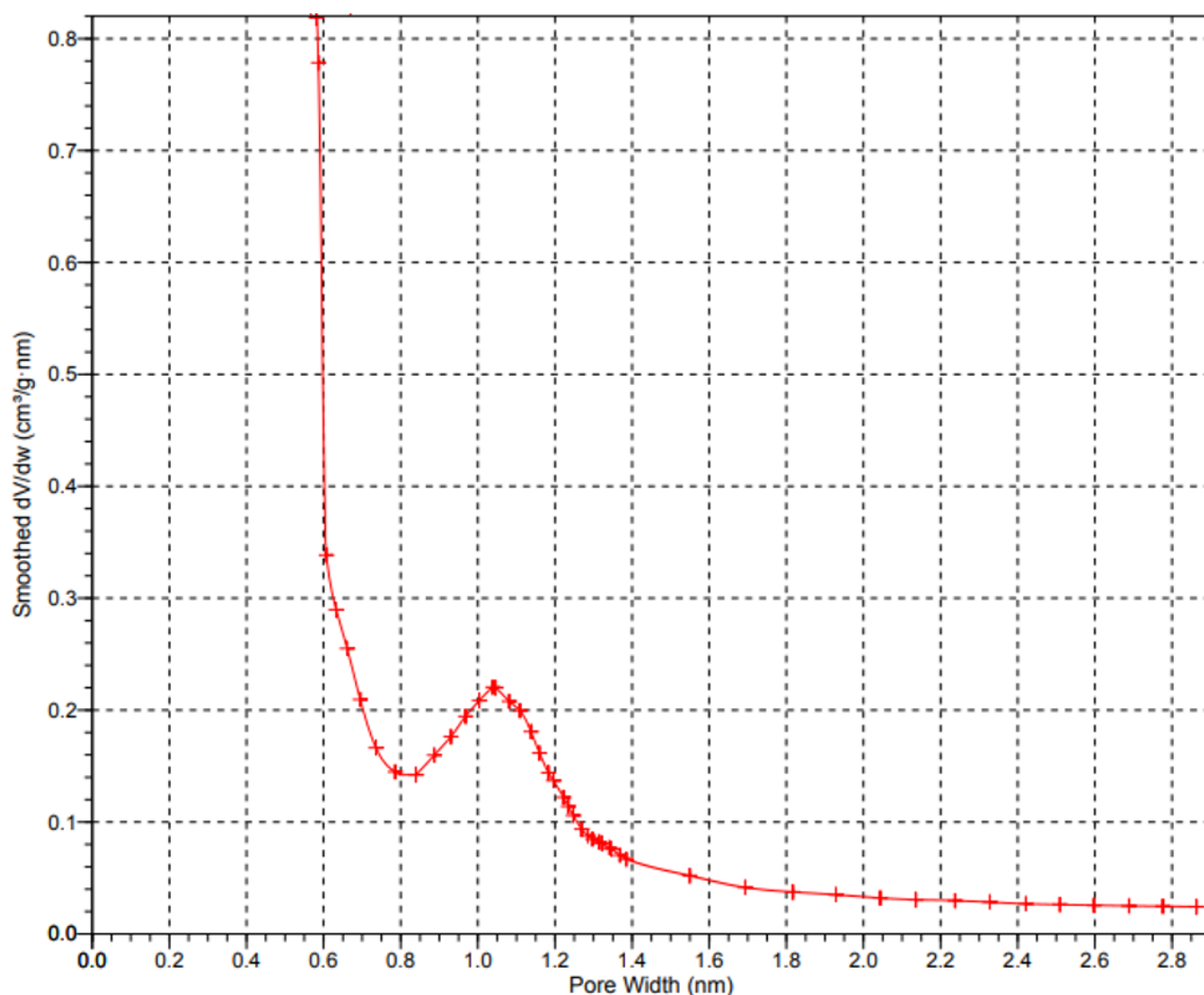


Figure 20. CNT's Horvath-Kawazoe Differential Pore Volume Plot

The peak of the curve in the area of 1.05 ± 0.05 nm indicated that CNTs belong to microporous sorbents.

3.2.2 Study of the morphology of carbon nanotubes

The study of CNTs morphology was carried out using scanning electron microscopy (SEM). Figure 21 and 22 show SEM images of the pristine and oxidized CNTs.

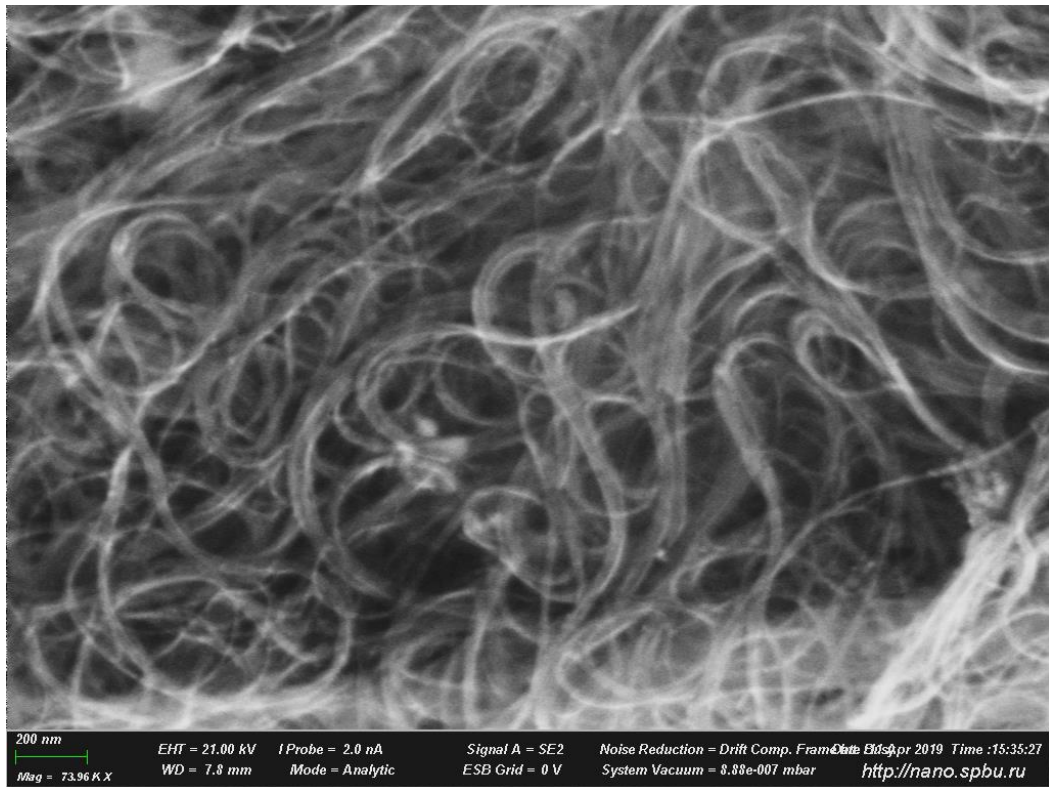


Figure 21. SEM image pristine CNT's

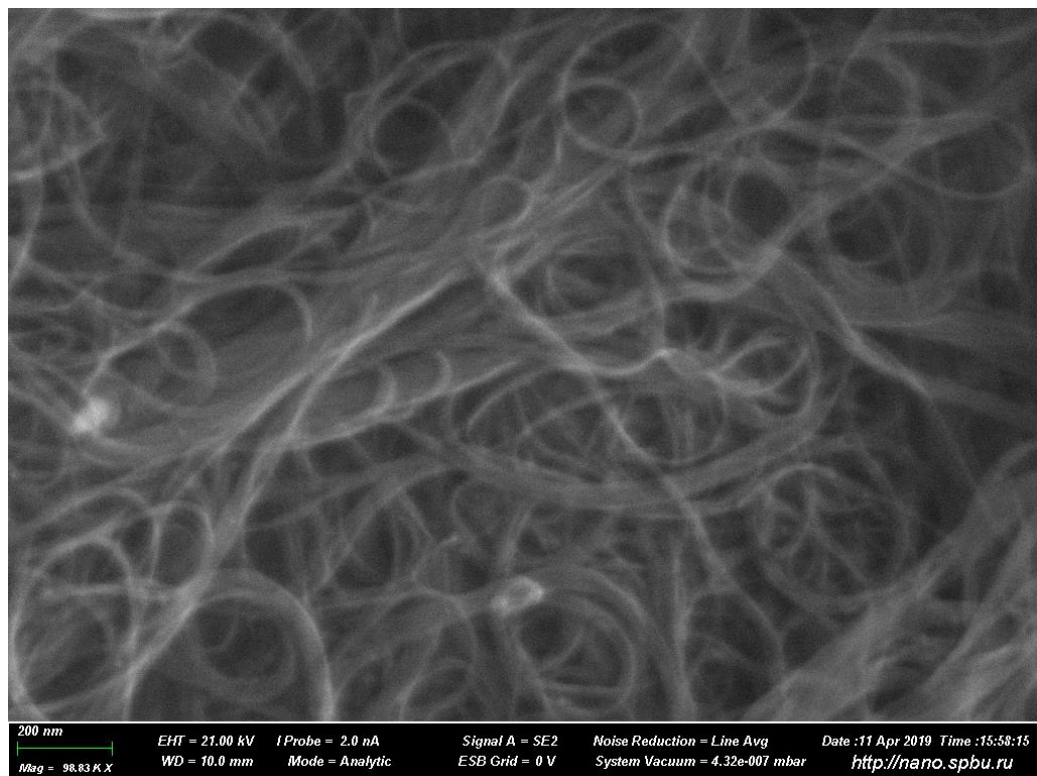


Figure 22. SEM image oxidized CNT's

When comparing the images, it can be concluded that the chosen oxidation method did not violate the integrity of the structure.

3.2.3 Study of pH influence

It is known that the pH value of the solution significantly affects the adsorption processes. In environment, uranium usually occurs in the hexavalent, mobile, aqueous form of uranyl UO_2^{2+} . The effect of solution pH on sorption of uranium (UO_2^{2+}) on pristine and oxidized CNTs with pH range from 1 to 11 was studied. Figure 23 shows the dependence of sorption efficiency on solution pH.

Efficiency (E) is calculated by the equation (5):

$$E = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_0} \cdot 100\% \quad (5)$$

where C_0 (mg/l) and C_{eq} (mg/l) – initial and equilibrium concentrations of uranium in solution.

The initial and equilibrium concentrations were determined on an inductively coupled plasma atomic emission spectrometry Optima 7300 DV using the 385.958 nm uranium line.

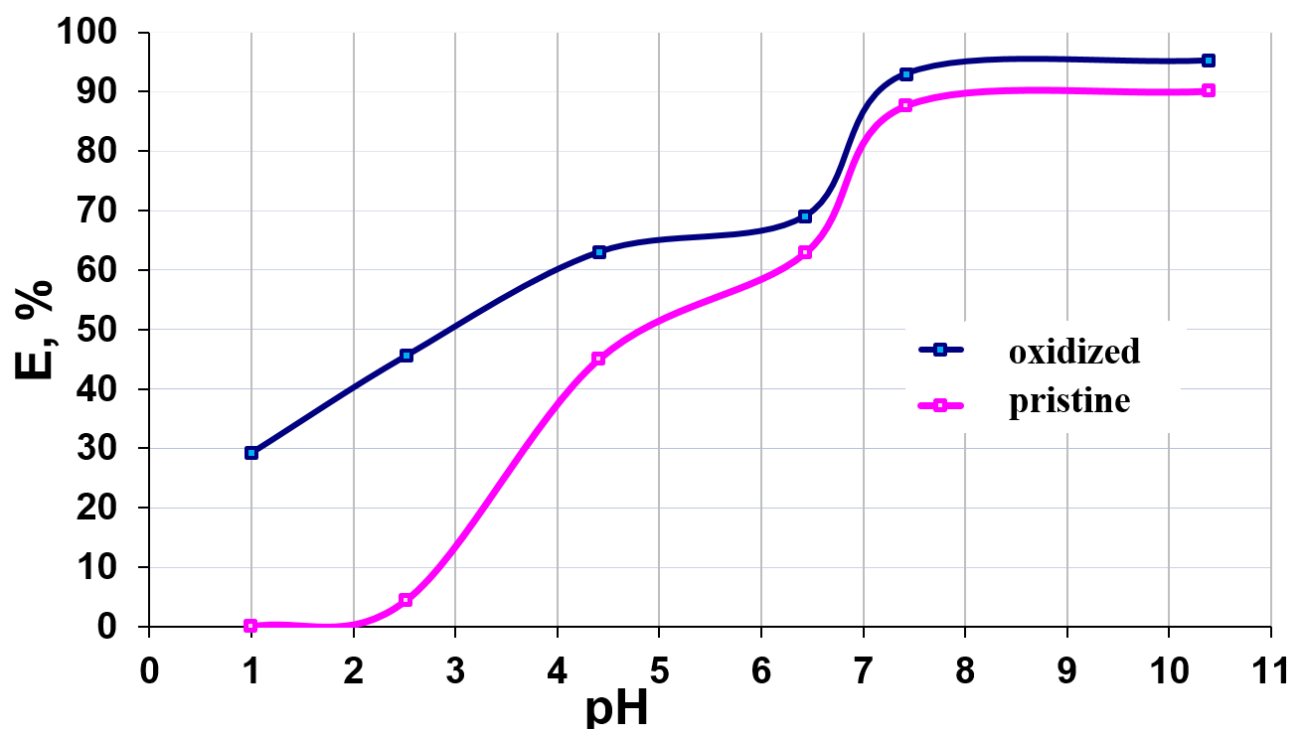


Figure 23. Effect of pH value on the U adsorption by CNT's (pristine and oxidized).
 C_0 (U) = 1 mg/l, $m = 0,050 \pm 0,002$ g, $V = 5$ ml, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 120$ min

In Figure 23, it can be seen that the minimum efficiency is observed at pH less than 3. At low pH values, uranium in solution is present in the form of uranyl UO_2^{2+} . The

CNTs surface is positively charged due to surface protonation by hydrogen ion, and as a result, uranyl ions compete with H^+ ions for CNTs sorption centers. Starting from pH 4 to pH 7, there is a sharp increase in the efficiency of the sorbent associated with surface complexation and/or ion exchange of uranyl ions present in the solution in the form of hydroxo complexes. And at pH greater than 8, the maximum efficiency values of 95% and 90% are observed for oxidized and pristine CNTs, respectively, which can be explained by the deposition of $UO_2(OH)_2$. Thus, we can conclude that the optimal pH range for the sorption of uranium from aqueous solutions is from 4 to 7, and oxidized CNTs show greater efficiency relative to the initial ones. In further experiments, pH=5 was used as the working pH value.

3.2.4 Results of GD-MS analysis of the sorbent after uranium concentration

In approach No.2 oxidized CNTs were used in the ration of 1 g of sorbent to 100 ml of uranium solution. Static sorption was carried out on a shaker for 2 hours without heating. Then the sorbent was filtered out using a blue tape filter, dried in an oven for 2 hours at a temperature of $100^{\circ}C$, and part of the sorbent was pressed in the form of a thin layer into a high-purity aluminum tablet. Further determination of the uranium concentration was carried out using pulsed glow discharge mass spectrometry [123]. A sample pressed into an aluminum tablet is shown in Figure 24.



Figure 24. Sample pressed into an aluminum tablets. Approach No.2

Figure 25 shows a part of the spectrum of the sample with an initial concentration of uranium $C_0(U) = 1 \text{ mg/l}$ and a solution volume of 5 ml.

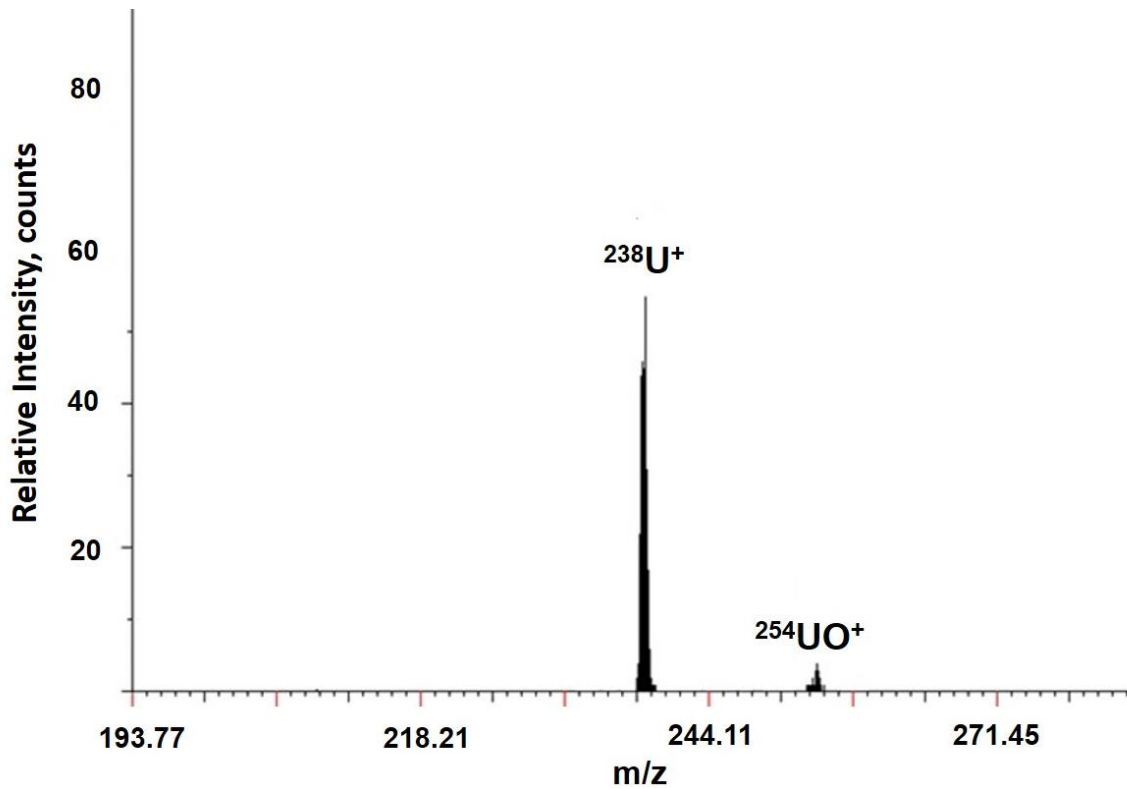


Figure 25. Part of the spectrum.

$C_0(\text{U}) = 1 \text{ mg/l}$, $V = 5 \text{ ml}$, signal accumulation time – 2 minutes

The signal accumulation time of 2 minutes makes it possible to register clear peaks of uranium and its oxide component, which indicates the sorption of uranium by the sorbent.

Figure 26 shows the dependence of the intensity of the matrix components on the signal accumulation time. This dependence indicates stable spraying of the sample.

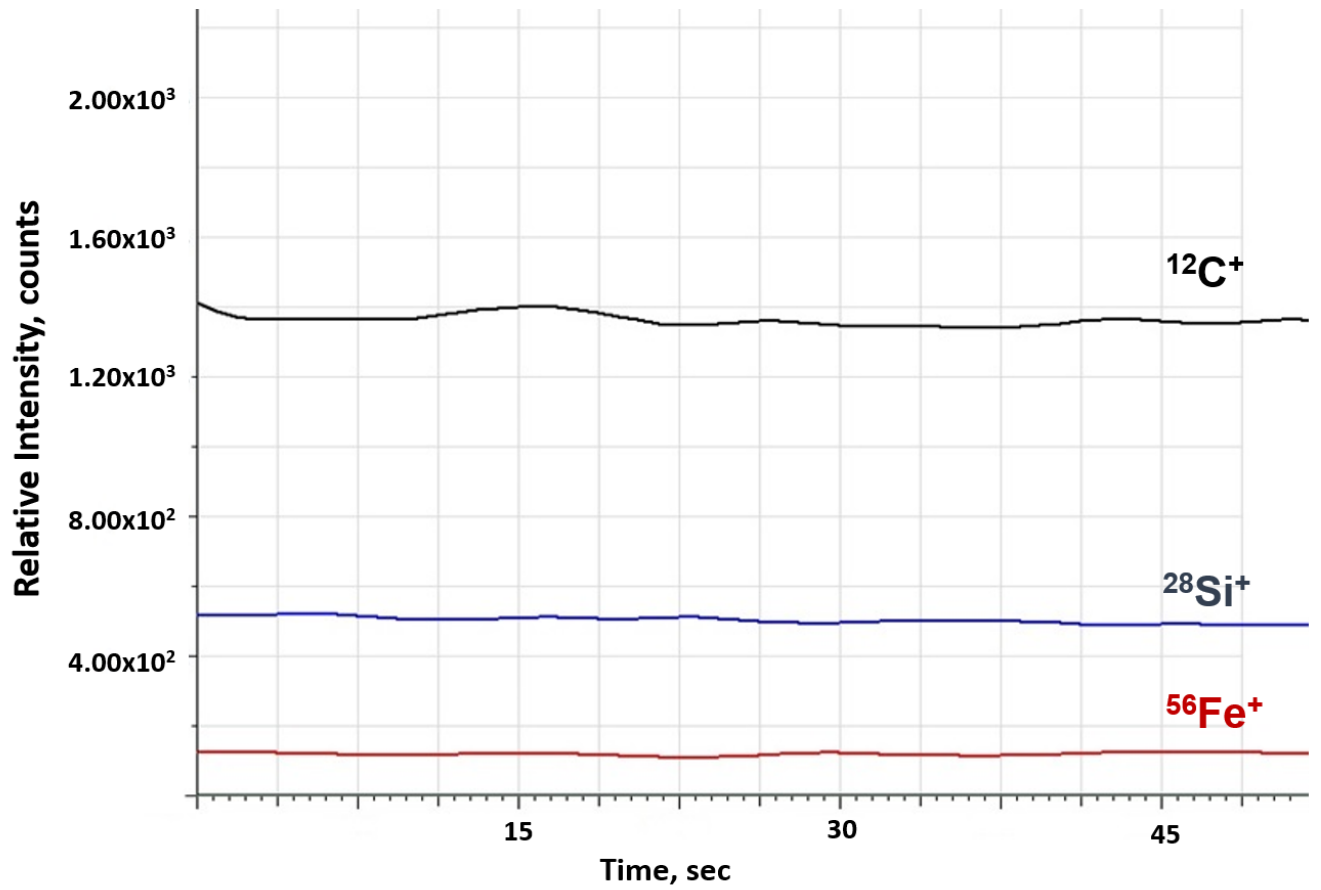


Figure 26. Dependence of the matrix components intensity on the time of the sample atomization

Using a series of calibration solutions of uranium (U) = (0.01 ÷ 100) mg/l, a calibration curve was built with a signal accumulation time of 2 minutes, show in Figure 27. The detection limit was – 8 ppb.

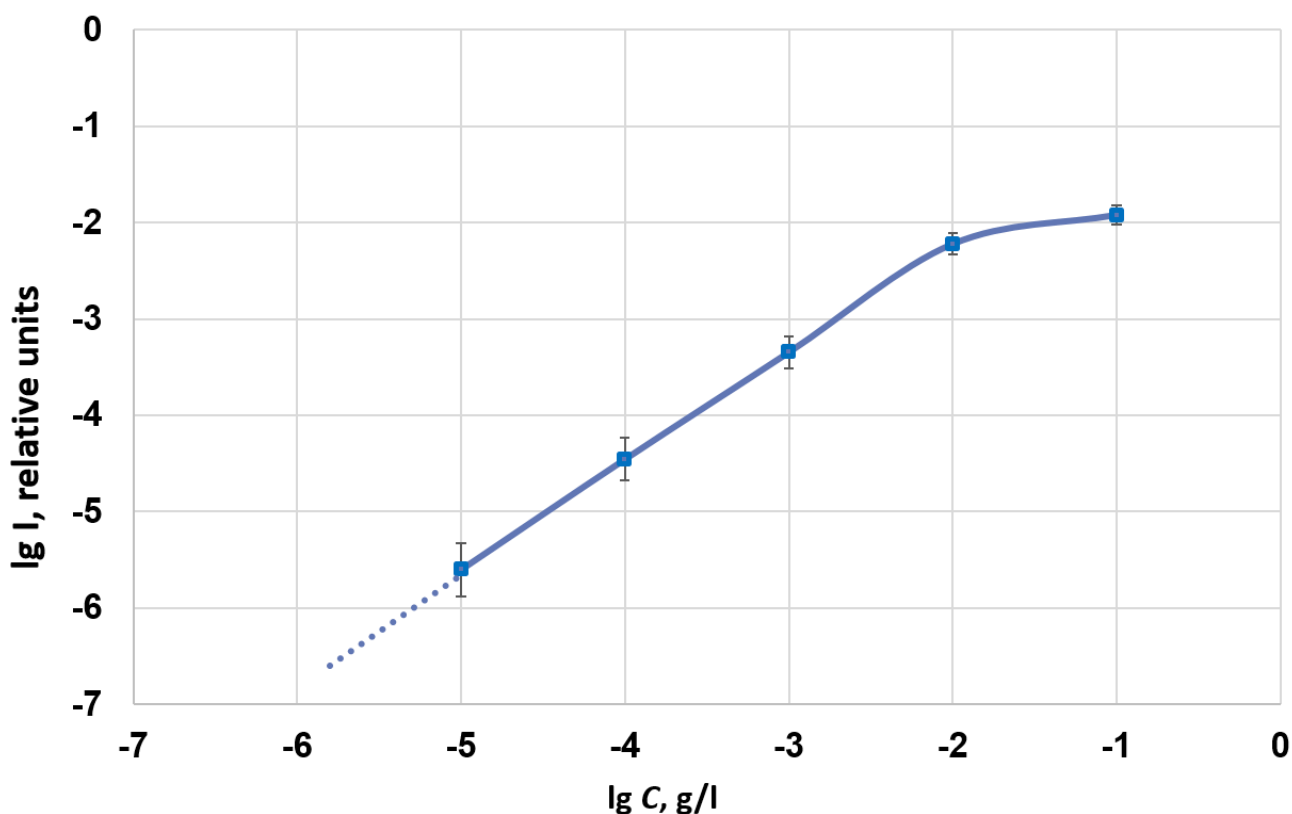


Figure 27. Calibration curve for determining the content of uranium in a CNTs sorbent pressed into an Al tablet. Signal accumulation time – 2 minutes

When implementing approach No.3, a compressed tablet based on silica and oxidized CNTs was used. Static sorption was carried out on a shaker for 2 hours without heating. Then the tablet was dried in an oven for 2 hours at a temperature of 100°C. Further determination of the uranium concentration was carried out by direct analysis of the tablet in a mass spectrometer with a pulsed glow discharge. The pressed tablet based on silica and CNTs is shown in Figure 28.



Figure 28. The pressed tablet based on silica and CNTs.
Approach No. 3

Figure 29 shows part of the spectrum of a sample with an initial concentration of uranium $C_0(\text{U}) = 0.1 \text{ mg/l}$ and a solution volume. The signal accumulation time of 2 minutes makes it possible to register clear peaks of uranium and its oxide component, which indicates the sorption of uranium by the sorbent.

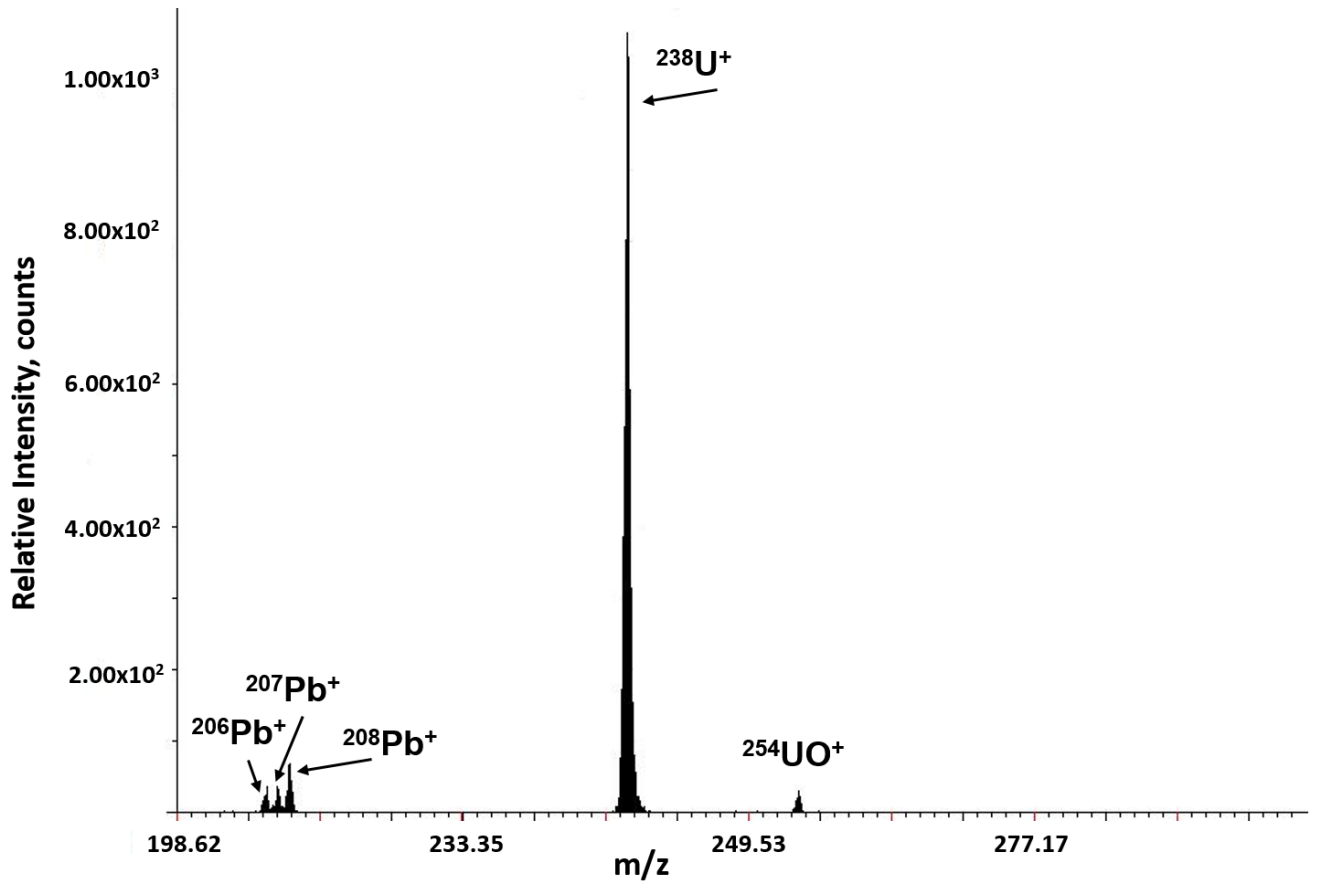


Figure 29. Part of the spectrum of the sample ($m/z > 200$). $C_0(\text{U}) = 0.1 \text{ mg/l}$. Signal accumulation time – 2 minutes

Figure 30 is an overview of the spectrum.

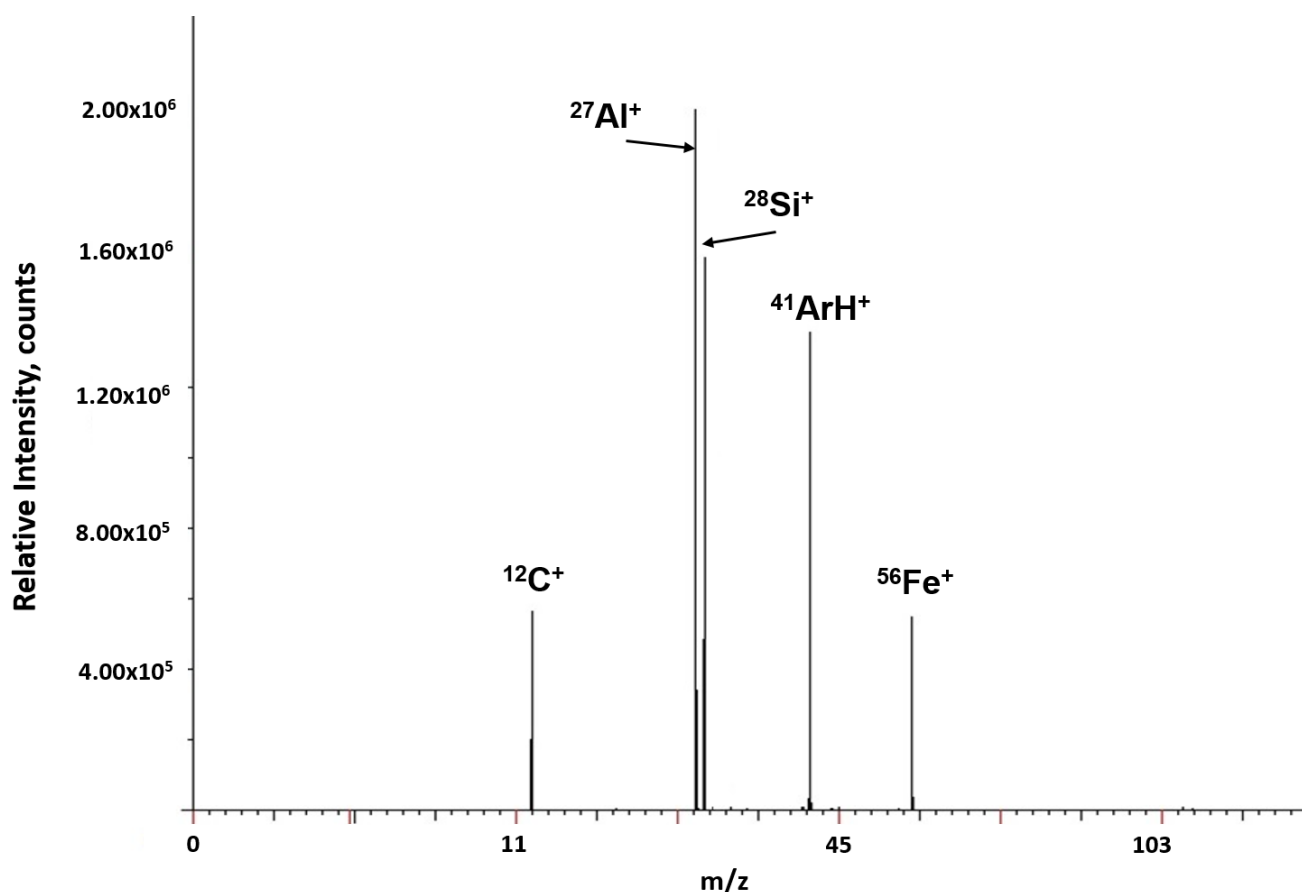


Figure 30. Part of the spectrum of the sample. C_0 (U) = 0.1 mg/l.
Signal accumulation time – 2 minutes

Iron is present in the spectrum, since it is used as a catalyst for the synthesis of single-walled carbon nanotubes [81]. As can be seen, the spectrum is sufficiently pure, which allows the use of matrix components such as C, Si, Fe as an internal standard to improve the reproducibility and accuracy of uranium determination. The best reproducibility was obtained when normalized to carbon.

Figure 31 shows the dependence of the intensity of the matrix components on the signal accumulation time. This dependence indicates stable spraying of the sample.

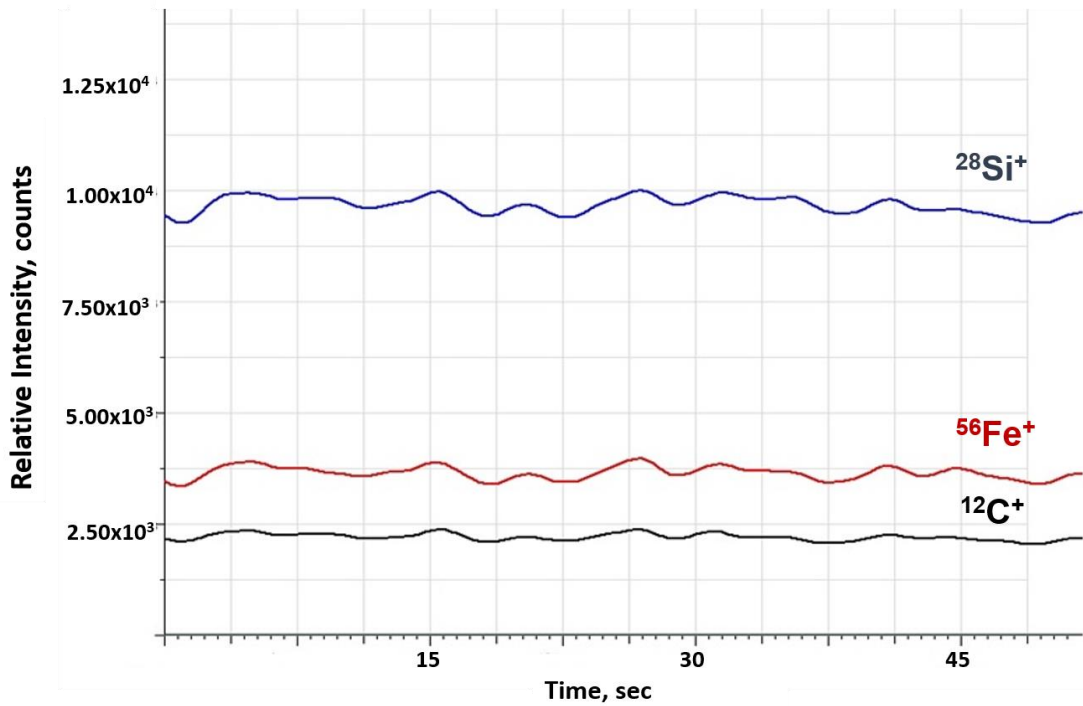


Figure 31. Dependence of the matrix components intensity on the time of the sample spraying

Using a series of uranium calibration solutions C_0 (U) = (0.01 ÷ 100) mg/l, a calibration dependence was built with a signal accumulation time of 2 minutes, shown in Figure 32 with the calibration dependence obtained by approach No.2. In this case, the detection limit of uranium – 2 ppb.

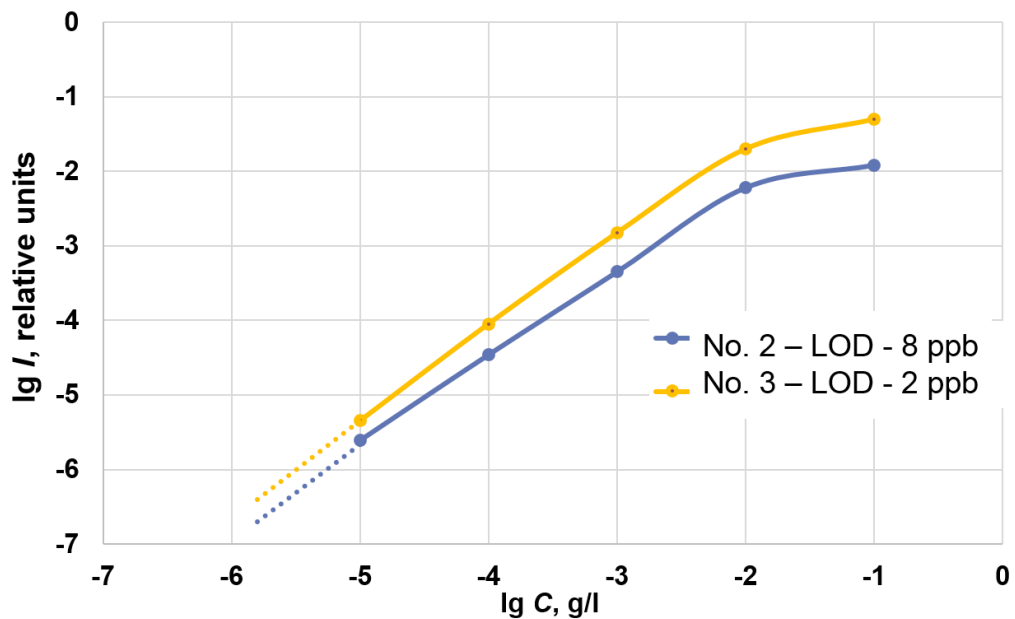


Figure 32. Calibration curve to determine the uranium content by approaches No. 2 and No.3. Signal accumulation time – 2 minutes

As can be seen from Figure 32, the detection limit is already quite low, but it can be further reduced by increasing the signal accumulation time. However, it is impossible to increase it to infinity – complete spraying of the sorbent layer in which uranium was sorbed. To determine the maximum signal accumulation time, the thickness of the uranium penetration layer into the tablet with sorbed uranium until the signal intensity decreased by a factor of 20. In this case, the spraying time of the sample was approximately 20 minutes. The dependence of the uranium signal intensity on the sample sputtering time is shown in Figure 31.

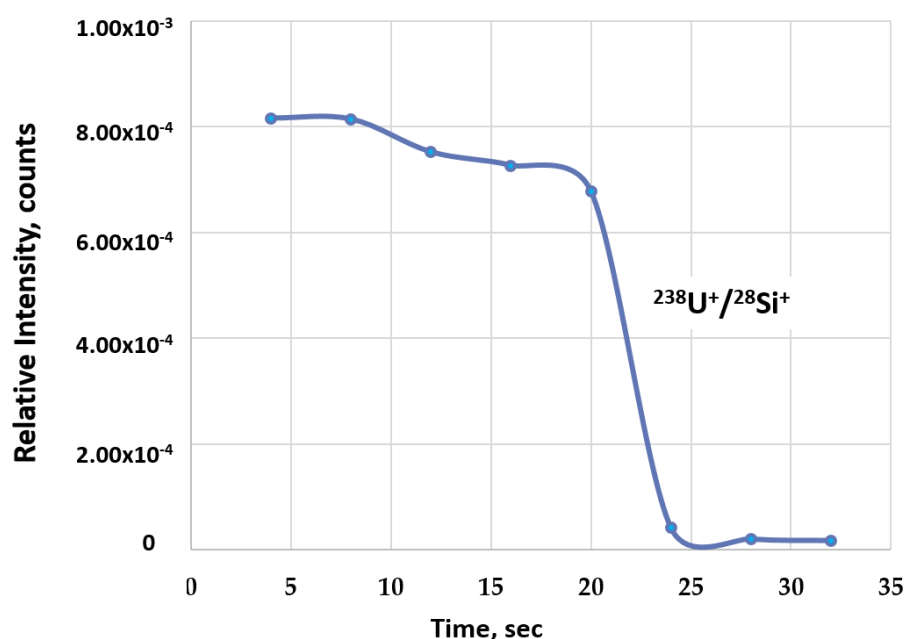


Figure 33. Dependence of the uranium intensity on the time of the sample atomization

Using a model 130 profilometer, the tablet crater was measured; it was 45 μm . The sample sputtering rate was calculated to be 6 nm per second, which corresponds to typical sample sputtering rates in pulsed glow discharge mass spectrometry. The tablet crater after analysis is shown in Figure 34.

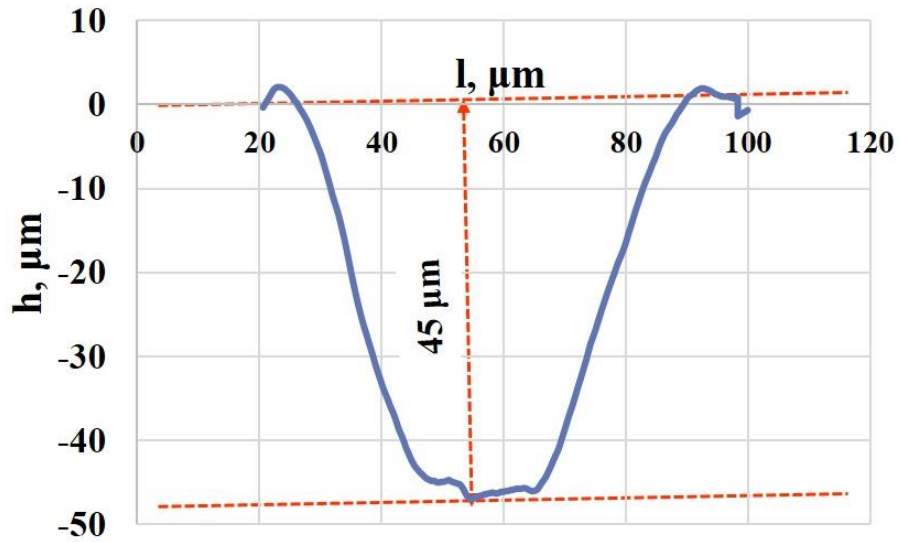


Figure 34. Crater profile after sputtering for 32 minutes

By increasing the signal accumulation time from 2 minutes to 20 minutes, it was possible to reduce the detection limit of uranium to 0.2 ppb. The calibration curve for determining the uranium content with a signal accumulation time of 20 minutes is shown in Figure 35.

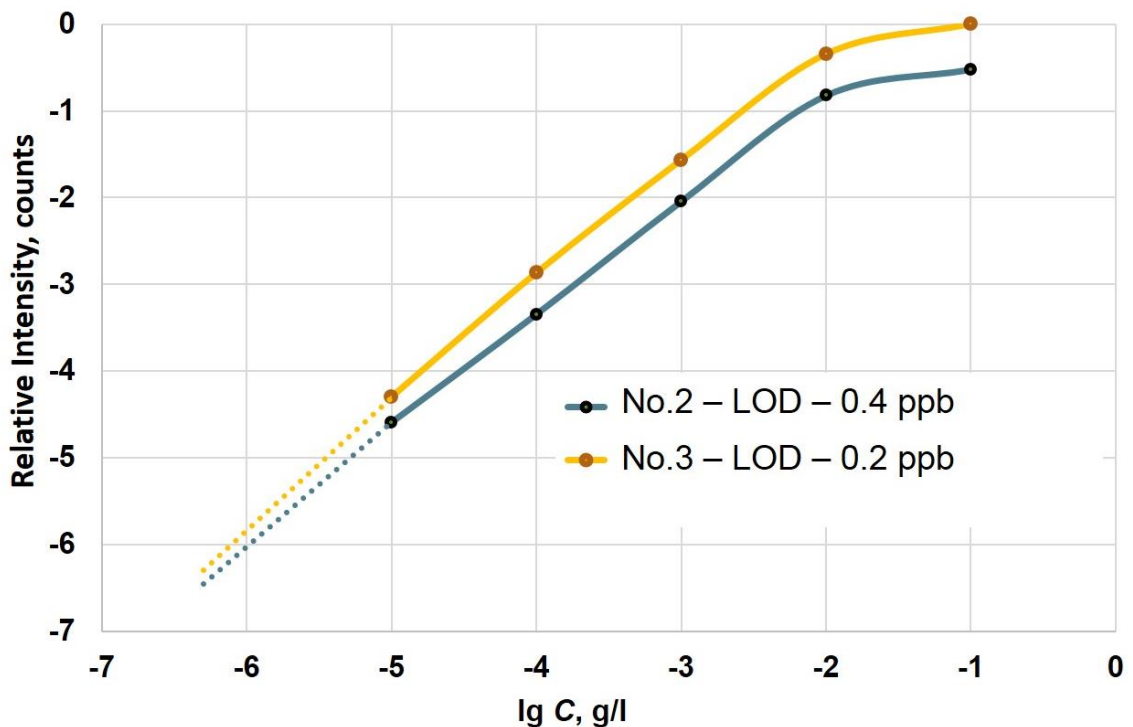


Figure 35. Calibration curve to determine the uranium content by approaches No. 2 and No.3. Signal accumulation time – 20 minutes

3.2.5 Evaluation of accuracy of the developed approach

The method “introduced-found” was used to assess the accuracy of the obtained results for determining low concentrations of the uranium in aqueous solutions with a signal accumulation time of 20 minutes. Table 18 shows the results of GD-MS determination of uranium on sorbents with a signal accumulation time of 20 minutes.

Table 18. The results of GD-MS determination of uranium on sorbents with a signal accumulation time of 20 minutes (pH = 5, n = 5, P = 0.95, $t = 2.78$)

Approach	“Introduced”, mg/l	“Found”, mg/l	S _r	t	Relative error,
1	0.0100	0.0093±0.0027	23	0.72	7.0
	0.100	0.106±0.008	6.1	2.09	6.0
	1.00	1.03±0.06	4.7	1.39	3.0
	10.00	10.25±0.27	2.1	2.57	2.5
2	0.0100	0.0108±0.0019	14	1.17	8.0
	0.100	0.092±0.010	8.7	2.22	8.0
	1.00	1.02±0.04	3.2	1.39	2.0
	10.00	9.78±0.25	2.1	2.45	2.2

Table 18 shows that the proposed approach made it possible to correctly determine the uranium content in model solutions, while the error (the difference between the “introduced” and “found” concentrations with respect to the “introduced” concentration) did not exceed 8.0 %.

Conclusions

The possibility of using single-walled carbon nanotubes “TUBALL” (OCSiAl) as a sorbent of uranium from aqueous solutions is considered. For the first time, an approach was implemented for the direct determination of uranium from the surface of the sorbent using mass spectrometry with a pulsed glow discharge: preliminarily prepared tablets with deposited uranium were introduced into the discharge cell of the mass spectrometer, where the elements included in the sorbent were sputtered and ionized. Two approaches are considered for preconcentrating uranium on a sorbent: using only oxidized CNTs and tablets based on silica and oxidized CNTs. It has been shown that the most effective approach the determination of uranium in aqueous solutions is the sorption of uranium on a tablet consisting of oxidized carbon nanotubes modified with silica. Low detection limits for uranium in aqueous solutions were obtained – 0.2 ppb.

Mine results and conclusions

1. An approach has been developed for direct multi-element analysis of complex geological samples using time-of-flight mass spectrometry with a pulsed glow discharge.

2. The possibility of using time-of-flight mass spectrometry with a pulsed glow discharge for the direct determination of a wide range (24) elements (including rare earths) in geological samples in the concentration range from 100 ppb to 100% is shown. Almost all analyzed elements show good convergence (within experimental error) with known concentrations.

3. A method has been developed for determining uranium in aqueous solutions by concentrating it on nanocarbon sorbents with subsequent direct determination using a mass spectrometer with a pulsed glow discharge.

4. It has been shown that the most effective approach for the determination of uranium in aqueous solutions is the concentration of uranium on a tablet consisting of oxidized single-walled carbon nanotubes modified with silica.

5. Low limits of detection of rare earth elements and uranium in geological samples were obtained – 10 and 20 ppb.

6. Low limits of detection of uranium in aqueous solutions were obtained – 0.2 ppb.

List of abbreviation

INAA – instrumental neutron activation analysis

CHC – combined hollow cathode

CNT – carbon nanotubes

GD-MS – Glow Discharge Mass Spectrometry

ICP-AES – inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

ICP-MS – inductively coupled plasma mass spectrometry

LA-ICP-MS – laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry

MP-AES – microwave plasma atomic emission spectrometry

MWCNT – multi-walled carbon nanotubes

NAA – neutron activation analysis

PTFE – polytetrafluoroethylene

RNAA – radiochemical neutron activation analysis

RSF – Relative Sensitivity Factor

SEM – scanning electron microscopy

SWCNT – single-walled carbon nanotubes

XRF – X-ray fluorescence analysis

References

1. Efremova S.V., Stafeev K.G. Petrochemical methods for studying rocks: a reference guide. Moscow: Publishing house: Nedra. 1985. 511 p. [in Russian].
2. Lodochnikov V.N. Major rock-forming minerals. Ed. Sobolev V.S. Moscow: Publishing house: Nedra. 1974. 248 p. [in Russian].
3. Topor N.D. Spectral analysis of minerals, ores and rocks. Moscow: Publishing house: MSU. 1963. 193 p. [in Russian].
4. Knipovich Yu.N., Morachevsky Yu.N. Analysis of raw minerals. Leningrad.: State scientific and technical publishing house of chemical literature. 1959. 1055 p. [in Russian].
5. Gschneider K.A., Eyring L. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, Vol. 1. 1978, Vol. 2. 1995.
6. Greenwood N. Earnshaw A. Chemistry of elements: in 2 volumes. M.: Publishing house: BINOM. 2011. Vol. 2. 670 p. [in Russian].
7. Djingova R., Ivanova Ju., Wagner G., Korhammer S., Markert B. Distribution of lanthanoids, Be, Bi, Ga, Te, Tl, Th and U on the territory of Bulgaria using *Populus nigra* 'Italica' as an indicator // Science of the total environment. 2001. Vol. 280 P. 85-91.
8. Metals and alloys. Analysis and research. Analytical control of the composition of materials for ferrous and non-ferrous metallurgy: Handbook. [Mosichev V.I. and others]; ed. Mosichev V.I. SPb: Publishing house: Professional. 2007. 1092 p. [in Russian].
9. Slesar' N.I. Methodical bases of the analysis of objects. Guidelines for the practical work of 4th year bachelor students of the Institute of Chemistry, St. Petersburg State University. St. Petersburg: Publishing House: VVM. 2015. 40 p. [in Russian].
10. Djingova R., Ivanova J. Determination of rare earth elements in soils and sediments by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after cation-exchange separation. Original Research Article // Talanta. 2002. Vol. 57. P. 821-829.
11. Daskalova N., Boevski Iv. Spectral interferences in the determination of trace elements in environmental materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // Spectrochimica Acta part B. 1999. Vol. 54. P. 1099-1122.

12. Panteeva S.V., Gladkochoub D.P., Donskaya T.V., Markova V.V., Sandimirova G.P. Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry after lithium metaborate fusion // *Spectrochimica Acta part B*. 2003. Vol. 58. P. 341-350.

13. Bashilov A. Mikrovolnovaya probopodgotovka prob k elementnomu analizu – vchera, segodnya, zavtra [Microwave sample preparation for elemental analysis – yesterday, today, tomorrow] // *Analitika. Oborudovaniye i materialy* [Analytics. Equipment and materials]. 1. 2011. 6-14 p. [in Russian].

14. Niedzielski P., Kozak L., Wachelka M., Jakubowski K., Wybieralska J. The microwave induced plasma with optical emission spectrometry (MIP–OES) in 23 elements determination in geological samples // *Talanta*. 2015. Vol. 132. P. 591-599.

15. Vimlesh Chand, Surendra Prasad. ICP-OES assessment of heavy metal contamination in tropical marine sediments: A comparative study of two digestions techniques // *Microchemical Journal*. 2013. Vol. 111. P. 53-61.

16. Ardini F., Soggia F., Rugi F., Udisti R., Grotti M. Comparison of inductively coupled plasma spectrometry techniques for the direct determination of rare earth elements in digest from geological samples // *Analytical Chimica Acta*. 2010. Vol. 678. P. 18-25.

17. Nna-Mvondo D., Martin-Redondo M-P., Martinez-Frias J. New application of microwave digestion–inductively coupled plasma-mass spectrometry for multi-element analysis in komatiites // *Analytica chimica acta*. 2008. Vol. 628. P. 133-142.

18. Balcerzak M. Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques // *Analytical Sciences*. 2002. Vol. 18. P. 737-750.

19. Borkhodoev V.Ya., Penievsky S.D., Sotskaya O.T. Vulcan 4 fused lithium-borax glass beads in XRF of rocks // *Analitika i kontrrol'* [Analytics and Control]. 2013. Vol. 17. P. 141-147 [in Russian].

20. Tácio Dantas F. Leite, Rainério Escalfoni Jr., Teresa Cristina O. da Fonseca, Miekeley N. Determination of major, minor and trace elements in rock samples by laser

ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: Progress in the utilization of borate glasses as targets // *Spectrochimica Acta Part B*. 2011. Vol. 66. P. 314-320.

21. Minowa H., Ebihara M. Separation of rare earth elements from scandium by extraction chromatography. Application to radiochemical neutron activation analysis for trace rare earth elements in geological samples // *Analytica Chimica Acta*. 2003. Vol. 498. P. 25-37.

22. Zaidel' A.N., Prokof'ev V.K., Raiskii S.M. Tables of spectral lines. Moscow: Nauka, 1977. 800 p. [in Russian].

23. Metals and alloys. Analysis and research. Methods of atomic spectroscopy. Atomic emission, atomic absorption and X-ray fluorescence analysis: Handbook. [Mosichev V.I. and others]; ed. Mosichev V.I. SPb: Publishing house: Professional, 2006. 716 p.

24. Analytical chemistry. Methods for the identification and determination of substances: a textbook for universities [Bulatov M.I. and others]; ed. Moskvina L.N. SPb: Publishing house: Lan', 2020. 584 p. [in Russian].

25. Becker J.S. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in material science // *Spectrochimica Acta Part B*. 2002. Vol. 57. P. 1805-1820.

26. Becker J.S., Dietze H-J. Inorganic mass spectrometric methods for trace, ultratrace, isotope, and surface analysis // *International Journal of Mass Spectrometry*. 2000. Vol. 197. P. 1-35.

27. Lebedev A. T. Mass spectrometry for analyzing environmental objects. 2013. 632 p. [in Russian].

28. Zhang Q., Fan S., Pan Y., Li G. Determination of 25 Major, Minor and Trace Elements in Geochemical Exploration Samples by X-Ray Fluorescence Spectrometry // *Rock and Mineral Analysis*. 2004. Vol. 23, № 1. P. 19-24.

29. Kubala-Kukus A., Banas D., Braziewicz J., Dziadowicz M. X-ray spectrometry and X-ray microtomography techniques for soil and geological samples analysis // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2015. Vol. 364. P. 85-92.

30. Amosova A., Panteeva S., Chubarov V., Finkelshtein A. Determination of major elements by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry and trace elements by inductively coupled plasma mass spectrometry in igneous rocks from the same fused sample (110mg) // *Spectrochimica Acta Part B*. 2016. Vol. 122. P. 62-68.
31. Perry S.J. The role of neutron activation with radiochemistry in geoanalysis // *Journal of Geochemical Exploration*. 1992. Vol. 44. P. 321-349.
32. El-Taher A. Rare earth elements content in geological samples from eastern desert, Egypt, determined by instrumental neutron activation analysis // *Applied radiation and isotopes*. 2010. Vol. 68. P. 1859-1863.
33. Rajmund S. Dybczynski, Elz`bieta Czerska, Boz`ena Danko, Krzysztof Kulisa, Zbigniew Samczynski. Comparison of performance of INAA, RNAA and ion chromatography for the determination of individual lanthanides // *Applied Radiation and Isotopes*. 2010. Vol. 68. P. 23-27.
34. Ganeev A.A., Gubal A.R., Potapov S.V., Agafonova N.N., Nemets V.M. Mass spectrometric methods for the direct elemental and isotopic analysis of solid material // *RUSS CHEM REV*. 2016. Vol. 85. P. 427-444 [in Russian].
35. Nikolaeva I.V. et al. / Analysis of geological samples: Comparison of solution ICP-MS and fused glasses LA-ICP-MS techniques. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University // Geo Assets Engineering*. 2019. Vol. 330, №. 5. P. 26-34.
36. Bauer G., Limbeck A. Quantitative analysis of trace elements in environmental powders with laser ablation inductively coupled mass spectrometry using non-sample-corresponding reference material for signal evaluation // *Spectrochimica Acta Part B*. 2015. Vol. 113. P. 63-69.
37. Voronov M., Ganeev A. Model of microsecond pulsed glow discharge in hollow cathode for mass spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B*. 2009. Vol. 64. P. 416-426.
38. Voronov M. V. Dis. Cand. Phys.-Math. Sciences. SPbU, Saint Petersburg, 2004, 130 p. [in Russian].

39. Bogaerts A., Gijbels R. Role of sputtered Cu atoms and ions in a direct current glow discharge: Combined fluid and Monte Carlo model // *Journal of Applied Physics*. 1996. Vol. 79, № 3. P. 1279-1286.
40. Bogaerts A. Plasma diagnostics and numerical simulations: insight into the heart of analytical glow discharges // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2007. Vol. 22. P. 13-40.
41. Smith R.L., Serxner D., Hess K.R. Assessment of the relative role of penning ionization in low-pressure glow discharges // *Analytical Chemistry*. 1989. Vol. 61. P. 1103-1108.
42. Marcus R.K. *Glow discharge Spectroscopies*. NY, London. Plenum Press. 1993. P. 414.
43. Metals and alloys. Analysis and research. Mass spectrometry. Nuclear-physical and radiochemical methods. Gases in metals: Handbook. [Mosichev V.I. and others]; ed. Mosichev V.I. SPb: Publishing house: Professional, 2008. 608 p. [in Russian].
44. Becker J.S., Dietze H.-J. State-of-the-art in inorganic mass spectrometry for analysis of high-purity materials // *International Journal of Mass Spectrometry*. 2003. Vol. 228. P. 127-150.
45. Qian R., Zhuo S., Wang Z., Robinson P.K. Direct current glow discharge mass spectrometric analysis of non-conducting materials using a surface coating method // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2013. Vol. 28. P. 1061-1067.
46. Dong J., Qian R., Xiong W., Qu H., Siqin B., Zhuo S., Jin J., Wen Z., He P., Robinson P.K. Determination of doping elements of synthetic crystals by direct current glow discharge mass spectrometry // *International Journal of Mass Spectrometry*. 2014. Vol. 361. P. 1-8.
47. Ganeev A.A., Gubal A.R., Uskov K.N., Potapov S.V. Analytical glow discharge mass spectrometry // *Russian Chemical Bulletin*. 2012. Vol. 61. P. 752-767.
48. Vieth W., Huneke J.C. Relative sensitivity factors in glow discharge mass spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B*. 1991. V. 46, № 2. P. 137-153.

49. Ganeev A.A., Gubal A.R., Potapov S.V., Tyukal'tsev R.V. Time-of-flight mass spectrometry with pulsed gas-discharge ionization: Study of relative sensitivities of components // *Journal of Analytical Chemistry*. 2009. Vol. 64. P.696-704.
50. Ganeev A.A., Bogdanova O., Ivanov I., Burakov B., Agafonova N.N., Korotetski B., Gubal A.R., Solovyev N., Iakovleva E., Sillanpaa M. Direct determination of uranium and thorium in minerals by time-of-flight mass spectrometry with pulsed glow discharge // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. P. 80901-80910.
51. Foster G.L., Vance D. Negligible glacial–interglacial variation in continental chemical weathering rates // *Nature*. 2006. Vol. 444. P. 918-921.
52. Morten B. Andersen, Yigal Erel, Bernard Bourdon. Experimental evidence for ^{234}U – ^{238}U fractionation during granite weathering with implications for $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in natural waters // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2009. Vol. 73. P. 4124-4141.
53. Ana M.R. Neiva, Paula Cristina Simões de Carvalho, Isabel Margarida H.R. Antunes, António Carlos Tavares dos Santos, Marina M.S. Cabral Pinto. Spatial and temporal variability of surface water and groundwater before and after the remediation of a Portuguese uranium mine area // *Chemie der Erde - Geochemistry*. 2015. Vol. 75, № 3. P. 345-356.
54. International atomic energy agency, Geological Classification of Uranium Deposits and Description of Selected Examples, Tecdoc Series, 2018.
55. Hansen M.V. Yadernyy toplivnyy tsikl [Nuclear fuel cycle]. *Byulleten' MAGATE [IAEA Bulletin]*. Vol 23. [in Russian].
56. Ivanovich M., Harmon, R.S. Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems // Clarendon Press, Oxford. 1982. P. 40.
57. World Health Organization, Guidelines for Drinking-water Quality, fourth ed. WHO Press. 2011.
58. Bernhard G., Geipel G., Brendler V., Nitsche H. Uranium speciation in waters of different uranium mining areas // *Journal of Alloys and Compounds*. 1998. Vol. 271-273. P. 201-205.

59. Gammons C.H., Wood S.A., Jonas J.P., Madison J.P. Geochemistry of the rare-earth elements and uranium in the acidic Berkeley Pit lake, Butte, Montana // *Chemical Geology*. 2003. Vol. 198. P. 269-288.

60. Walter M., Arnold T., Reich T., Bernhard G. Sorption of uranium(VI) onto ferric oxides in sulfate-rich acid waters // *Environmental Science & Technology*. 2003. Vol. 37. P. 2898-2904.

61. World Health Organization. Department of Protection of the Human Environment. Depleted uranium: sources, exposure and health effects. WHO/SDE/PHE/01.1. Geneva: WHO, April, 2001.

62. Boice J.D., Mumma M.T., WiBlot W.J. Cancer incidence and mortality in populations living near uranium milling and mining operations in Grants, New Mexico, 1950-2004 // *Radiation Research*. 2010. Vol. 174, № 5. P. 624-636.

63. Miller A.C., Brooks K., Stewart M., Anderson B., Shi L., McClain D., Page N. Genomic instability in human osteoblast cells after exposure to depleted uranium: delayed lethality and micronuclei formation // *Journal of Environmental Radioactivity*. 2003. Vol. 64, № 2-3. P. 247-259.

64. Arfsten D.P., Still K.R., Ritchie G.D. A review of the effects of uranium and depleted uranium exposure on reproduction and fetal development // *Toxicology and industrial health*. 2001. V. 17, № 5-10. P. 180-191.

65. Guo Z., Yan C., Xu J., Wu W. Sorption of U(VI) and phosphate on γ -alumina: Binary and ternary sorption systems // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009. Vol. 336. P. 123-129.

66. Sylwester E.R., Hudson E.A., Allen P.G. The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2000. Vol. 64. P. 2431-2438.

67. Niu Z., Fan Q., Wang W., Xu J., Chen L., Wu W. Effect of pH, ionic strength and humic acid on the sorption of uranium(VI) to attapulgite // *Applied Radiation and Isotopes*. 2009. Vol. 67. P. 1582-1590.

68. Kats E.M., Nikashina V.A., Serova I.B. Izucheniye sorbtsii urana na tseolitakh, modofotsirovannykh polietileniminom, iz karbonatsoderzhashchikh rastvorov i raschet

dinamiki sorbtsii [Study of uranium sorption on polyethyleneimine-modified zeolites from carbonate-containing solutions and calculation of sorption dynamics] // Sorbtsionnyye I khromatograficheskiye protsessy [Sorption and chromatographic processes]. 2014. Vol.14. P. 406-412. [in Russian].

69. Guo Z., Li Y., Wu W. Sorption of U(VI) on goethite: Effects of pH, ionic strength, phosphate, carbonate and fulvic acid // Applied Radiation and Isotopes. 2009. Vol. 67. P. 996-1000.

70. Lu S., Zhu K., Hayat T., Alharbi N.S., Chen C., Song G., Chen D., Sun Y. Influence of carbonate on sequestration of U(VI) on perovskite // Journal of Hazardous Materials. 2019. Vol. 364. P. 100-107.

71. Zelenin V.I., Saduakasova A.T., Samoilov V.I., Kulenova N.A., Zyapaeva T.A., Dryuchkova O.A. Sposob izvlecheniya urana iz razbavlennykh rastvorov I prirodnykh vod [Method for extracting uranium from dilute solutions and natural waters] // Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten' [Mining information and analytical bulletin]. 2016. Vol 9. P. 252-258. [in Russian].

72. Niu Z., Wei X., Qiang S., Wu H., Pan D., Wu W., Fan Q. Spectroscopic studies on U(VI) incorporation into CaCO₃: Effects of aging time and U(VI) concentration // Chemosphere. 2019. Vol. 220. P. 1100-1107.

73. Li Y.H., Wang S., Luan Z., Ding J., Xu C., Wu D. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes // Carbon. 2003. Vol. 41. P. 1057-1062.

74. Lu C., Chiu H. Adsorption of zinc(II) from water with purified carbon nanotubes // Chemical Engineering Science. 2006. Vol. 61. P. 1134-1141.

75. Yang S., Li J., Shao D., Hu J., Wang X. Adsorption of Ni(II) on oxidized multi-walled carbon nanotubes: Effect of contact time, pH, foreign ions and PAA // Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 166. P. 109-116.

76. Hu J., Chen C., Zhu X., Wang X. Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes // Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 162. P.1542-1550.

77. Postnov V.N., Rodinkov O.V., Moskvina L.N., Novikov A.G., Bugaichenko A.S., Krokhina O.A. From carbon nanostructures to high-performance sorbents for chromatographic separation and preconcentration // *Russian Chemical Reviews*. 2016. Vol. 85. P. 115-138.
78. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. 1991. Vol. 354. P. 56-58.
79. Iijima S., Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter // *Nature*. 1993. Vol. 363. P. 603-605.
80. Bethune D.S., Kiang C.H., Vries M.S., German G., Savoy R., Vasquez J., Beyers R. Cobalt-Catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic layer walls // *Nature*. 1993. Vol. 363. P. 605-607.
81. Predtechensky M.R., Tukhto O.M. Method for producing carbon nanotubes and reactor – 2012. [in Russian].
82. Sun Y., Yang S., Sheng G., Guo Z., Wang X. The removal of U(VI) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes // *Journal of Environmental Radioactivity*. 2012. Vol. 105. P. 40-47.
83. Ihsanullah, Aamir Abbas, Adnan M. Al-Amer et al. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications // *Separation and Purification Technology*. 2016. Vol. 157. P. 141-161.
84. Sezer N., Koç M. Dispersion stability of CNT and CNT/metal-based nanofluids // *International Conference on Thermal Engineering: Theory and Applications*. 2018. P. 1-4.
85. Sezer N., Koc M. Stabilization of the aqueous dispersion of carbon nanotube using different approaches // *Thermal Science and Engineering Progress*. 2018. Vol. 8. P. 411-471.
86. Dyachkova T.P., Tkachev A.G. Metody funktsionalizatsii i modifikatsii uglerodnykh nanotrubok [Methods of functionalization and modification of carbon nanotubes] // M.: Spektr Publishing house. 2013. 152 p. [in Russian].

87. Yang S.-Y., Ma C.-C. M., Teng C.-C., Huang Y.-W., Liao S.-H., Huang Y.-L., Tien H.-W., Lee T.-M., Chiou K.-C. Effect of functionalized carbon nanotube on the thermal conductivity of epoxy composites // *Carbon* N.Y. 2010. Vol. 48. P. 592-603.
88. Chingombe P., Saha B., Wakeman R.J. Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon // *Carbon*. 2005. Vol. 43. P. 3132-3143.
89. Wilson H., et al., Electrical monitoring of sp³ defect formation in individual carbon nanotubes // *Journal of Physical Chemistry. C*. 2016. Vol. 120. P. 1971-1976.
90. Chen G.-X., Shimizu H. Multiwalled carbon nanotubes grafted with polyhedral oligomeric silsesquioxane and its dispersion in poly(L-lactide) matrix // *Polymer*. 2008. Vol. 49. P. 943-951.
91. Kumar N.A., Ganapathy H.S., Kim J.S., Jeong Y.S., Jeong Y.T. Preparation of poly 2-hydroxyethyl methacrylate functionalized carbon nanotubes as novel biomaterial nanocomposites // *European Polymer Journal*. 2008. Vol. 44. P. 579-586.
92. Kumar S., Kumar R., Jindal V.K., Bharadwaj L.M. Immobilization of single walled carbon nanotubes on glass surface // *Materials Letters*. 2008. Vol. 62. P. 731-734.
93. Datsyuk V., Kalyva M., Papagelis K., Parthenios J., Tasis D., Siokou A., Kallitsis I., Galiotis C. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes // *Carbon*. 2008. Vol. 46. P. 833-840.
94. Wang J.J., Yin G.P., Zhang J., Wang Z.B., Gao Y.Z. High utilization platinum deposition on single-walled carbon nanotubes as catalysts for direct methanol fuel cell // *Electrochimica. Acta*. 2007. Vol. 52. P. 7042-7050.
95. Chiang Y.C., Lin W., Chang Y. The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H₂SO₄/HNO₃ oxidation // *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257. P. 2401-2410.
96. Xie X.L., Mai Y.-W., Zhou X.-P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review // *Material Science and Engineering: R*. 2005. Vol. 49. P. 89-112.
97. Saleh T.A. The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO₃ or a mixture of HNO₃/H₂SO₄ // *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257. P. 7746-7751.

98. Wang Z., Shirley M.D., Meikle S.T., Whitby R.L.D., Mikhalovsky S.V. The surface acidity of acid oxidized multi-walled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersions // *Carbon*. 2009. Vol. 47. P. 73-79.
99. Xia W., Wang Y., Bergstraßer R., Kundu S., Muhler M. Surface characterization of oxygen-functionalized multi-walled carbon nanotubes by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy and temperature-programmed desorption // *Application of Surface Science*. 2007. Vol. 254. P. 247-250.
100. Smith B., Wepasnick K., Schrote K.E., Cho H-H., Ball W.P., Fairbrother D.H. Influence of surface oxides on the colloidal stability of multi-walled carbon nanotubes: a structure– property relationship // *Langmuir*. 2009. Vol. 25. P. 9767-9776.
101. Rosca I.D., Watari F., Uo M., Akasaka T. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid // *Carbon*. 2005. Vol. 43. P. 3124-3131.
102. Bergeret C., Cousseau J., Fernandez V., Mevellec J-Y., Lefrant S. Spectroscopic evidence of carbon nanotubes metallic character loss induced by covalent functionalization via nitric acid purification // *Journal of Physical Chemistry. C*. 2008. Vol. 112. P. 16411-16416.
103. Hou P.X., Bai S., Yang Q.H., Liu C., Cheng H.M. Multi-step purification of carbon nanotubes // *Carbon*. 2002. Vol. 40. P. 81-85.
104. Martinez M.T., Callejas M.A., Benito A.M., Cochet M., Seeger T., Anson A. Modifications of single-wall carbon nanotubes upon oxidative purification treatments // *Nanotechnology*. 2003. Vol. 14. P. 691-695.
105. Wepasnick K.A., Smith B.A., Schrote K.E., Wilson H.K., Diegelmann S.R., Fairbrother D.H. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments // *Carbon*. 2011. Vol. 49. P. 24-36.
106. Dementev N., Feng X., Borguet E. Fluorescence labeling and quantification of oxygen-containing functionalities on the surface of single-walled carbon nanotubes // *Langmuir*. 2009. Vol. 25. P. 7573-7577.

107. Hu H., B. Zhao, Itkis M.E., Haddon R.C. Nitric acid purification of single-walled carbon nanotubes // *Journal of Physical Chemistry B*. 2003. Vol. 107, № 50. P. 13838-13842.

108. Martinez M.T., Callejas M.A., Benito A.M., Cochet M., Seeger T., Anson A., Schreiber J., Gordon C., Marhic C., Chauvet O., Fierro J.L.G. and Maser W.K. Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to oxidative processing: structural modification, intercalation and functionalization // *Carbon*. 2003. Vol. 41. P.2247-2256.

109. Liu Y., Zhao Z., Yuan D., Wang Y., Dai Y., Zhu Y., Chew J.W. Introduction of amino groups into polyphosphazene frameworks supported on CNT and coated Fe₃O₄ nanoparticles for enhanced selective U(VI) adsorption // *Applied Surface Science*. 2019. Vol. 466. P. 893-902.

110. Ganeev A.A., Gubal A.R., Potapov S.V., Pogarev S.E., Sholupov S.E., Uskov K.N., Ivanov I.S. Elimination of water interference in pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometry // *Journal of Analytical Chemistry*. 2013. Vol. 68. P. 1205-1211.

111. King F.L., Teng J., Steiner R.E. Glow discharge mass spectrometry: Trace element determination in solid samples // *Journal of mass spectrometry*. 1995. Vol. 30. P. 1061-1075.

112. Ganeev A.A., Drobyshev A.I., Gubal A.R., Solovyev N.D., Chuchina V.A., Ivanenko N.B., Kononov A.S., Titova A.D., Gorbunov I.S. Hollow cathode and new related analytical methods // *Journal of Analytical Chemistry*. 2019. Vol. 74. P. 975-981.

113. Ganeev A.A., Gubal' A.R., Potapov S.V., Tyukal'tsev R.V., Zlotorovich A. Diskriminatsiya gazovykh komponentov i klasterov vo vremyaproletnoy mass-spektrometrii s impul'snym tleyushchim razryadom [Discrimination of Gas components and clusters in time-of-flight mass spectrometry with pulsed glow discharge] // *Massspektrometriya [Mass Spectrometry]*, 2009, Vol. 6. P. 67-72. [in Russian].

114. Ganeev A.A., Gubal A.R., Korotetski B., Bogdanova O., Burakov B., Titova A.D., Solovyev N.D., Ivanenko N.B., Drobyshev E., Iakovleva E., Silanpää M. Direct isotope analysis of Chernobyl microparticles using time-of-flight mass spectrometry with pulsed glow discharge // *Microchemical Journal*. 2017. Vol. 132. P. 286-292.

115. Rodinkov O.V., Bokach N.A., Bulatov A.V. Fundamentals of metrology of physical and chemical measurements and chemical analysis: Study guide. SPb.: VVM. 2010. 136 p. [in Russian].
116. A. K. Charykov. Mathematical processing of the results of chemical analysis. L.: Chemistry. 1984. [in Russian].
117. Dvorkin V.I. Metrology and quality assurance of chemical analysis. Second edition, corrected and enlarged. Moscow: Technosphere. 2019. 318 p. [in Russian].
118. Ganeev A.A., Titova A.D., Korotetski B., Gubal A.R., Solovyev N.D., Vyacheslavov A.V., Iakovleva E., Sillanpää M. Direct quantification of major and trace elements in geological samples by time-of-flight mass spectrometry with a pulsed glow discharge // *Analytical Letters*. 2019. Vol. 50. P. 671-684.
119. Berghof Products + Instruments GmbH, Laboratory Technology, Application report, Microwave pressure digestion, SpeedWave four, Technology, V.6.0.
120. Berghof Products + Instruments GmbH, Laboratory Technology, Application report, Microwave pressure digestion, SpeedWave four, Environment, V.6.0.
121. Rakov E.G. Uchebnoe posobie. Nanotrubki i fullereny [Tutorial. Nanotubes and fullerenes]. Moscow, Universitetskaia kniga, Logos, 2006. 376 p. [in Russian].
122. Vyacheslavov A.S., Efremova M.E. Opredelenie ploshchadi poverkhnosti i poristosti materialov metodom sorbtsii gazov [Determination of surface area and porosity of the materials by gas sorption]. Moscow, MGU Publ., 2011. 65 p. [in Russian].
123. A.D. Titova, V.N. Postnov, S.S. Savinov, N.V. Stolyarova, N.B. Ivanenko, V.A. Chuchina, A.R. Gubal, A.A. Ganeev. Determination of uranium in aqueous solutions by the time-of-flight mass spectrometry with a pulsed glow discharge after its accumulation on the oxidized carbon nanotubes // *Analytical and Control*. 2020. Vol. 24. P. 96-106. [in Russian].

Appendix

Table 1. Methods of analysis requiring the transfer geological samples into solution

Method	Material	Samples preparation	Reagents	Elements	LOD	References
ICP-AES	Reference materials: Soil 7 Soil 5 SL-3 SD-N-1/2 NIES-2 SRM-1645	Acid decomposition on a sand bath	5 ml 70% HClO ₄ + 10 ml 48% HF	12 elements	ppm	[10]
				Lu	0.2	
				La	0.4	
				Ce	0.05	
				Nd	1.7	
				Sm	0.03	
				Gd	0.4	
				Er	0.5	
				Tb	0.05	
				Eu	0.05	
				Dy	0.2	
				Y	0.1	
Yb	0.05					
ICP-AES	Reference material SD-N-1/2	Acid decomposition ISO 11466:1995 (E) At least 18 hours	0.5 ml H ₂ O, 9 ml 30% HCl, 3 ml 65% HNO ₃	17 elements	ppb	[11]
				As	80	
				B	5.1	
				Ba	0.65	
				Be	0.18	
				Cd	5.7	
				Cr	5.7	
				Cu	4.8	
				Hg	38	
				Mn	1.2	
				P	98	

ICP-AES	Bottom sediment samples from the Fiji Island.	1. Fusion	Li ₂ B ₄ O ₇	Pb	37	[15]	
				Sb	65		
				Se	226		
				Sn	145		
				Tl	282		
				U	62		
				Zn	4,5		
				10 elements	1 - ppm 2- ppm		
				Al	20.0		2.0
				As	10.0		1.0
Co	3.0	0.3					
Cr	2.0	0.2					
Cu	0.9	0.1					
Fe	4.0	0.4					
Mn	1.0	0.1					
Ni	3.0	0.3					
Pb	3.0	0.3					
Zn	2.0	0.2					
ICP-AES	Marine sediment samples near the Ross Ice Shelf. Reference materials: BRC-667, ERM-CC690,	2. Microwave digestion 45 minutes	6 ml 30% HCl, 2 ml 65% HNO ₃	10 elements	USN ¹ ppb	PN ² ppb	
				Y	0.04	0.35	
				La	0.65	2.14	
				Ce	3.03	10.4	
				Nd	1.87	6.76	
				Sm	0.73	4.96	
				Eu	0.17	0.59	
				Gd	1.96	5.65	
				Dy	0.26	1.73	
				ICP-AES	Reference materials: BRC-667, ERM-CC690,	Microwave digestion	1 stage 3 ml HCl 1 ml HNO ₃ 0.15 ml HF 50 minutes 175°C 2 stage 1.05 ml H ₃ BO ₃ 20 minutes 175°C
Y	0.04	0.35					
La	0.65	2.14					
Ce	3.03	10.4					
Nd	1.87	6.76					
Sm	0.73	4.96					
Eu	0.17	0.59					
Gd	1.96	5.65					
Dy	0.26	1.73					

ICP-QMS	Reference materials: BRC-667, ERM-CC690, MURST-ISS-A1, GBW 07313	2 stage +1.05 ml H ₃ BO ₃ 20 minutes at 175°C		Sm	0.014	[16]
				Eu	0.011	
				Gd	0.016	
				Tb	0.006	
				Dy	0.010	
				Ho	0.007	
				Er	0.010	
				Tm	0.007	
				Yb	0.009	
				Lu	0.005	
				15 elements	ppb	
				Y	0.068	
				La	0.080	
				Ce	0.234	
				Pr	0.017	
Nd	0.066					
Sm	0.013					
Eu	0.003					
Gd	0.013					
Tb	0.002					
Dy	0.012					
Ho	0.002					
Er	0.008					
Tm	0.002					
Yb	0.022					
Lu	0.001					
13 elements	ppb					
Na	1.7					
P	2.9					
[17]						
ICP-MS	Komatiite, Basalts	1 stage 3HNO ₃ :3HF:2H ₂ O 240°C, 28 minutes	Microwave digestion ~12 hours	Sm	0.014	[17]
				Eu	0.011	

				Mn	0.1		
				P	0.1		
				9 elements	ppm		
				Na ₂ O	10		
				MgO	10		
				Al ₂ O ₃	10		
				SiO ₂	10		
				P ₂ O ₅	10		
				SO ₃	10		
				K ₂ O	10		
				CaO	10		
				10 elements	mass. %		
				Na ₂ O	0.04		
				MgO	0.03		
				Al ₂ O ₃	0.01		
				SiO ₂	0.06		
				P ₂ O ₅	0.01		
				K ₂ O	0.01		
				CaO	0.005		
				TiO ₂	0.01		
				MnO	0.005		
				Fe ₂ O ₃	0.005		
				14 elements	ppm		
				La	0.2		
				Ce	0.3		
				Pr	6.2		
				Nd	0.09		
				Eu	0.03		
				Sm	0.17		
				Grinding particles to a size (63-125) μm			
				Sealing the sample in a quartz tube for irradiation			
				Образцы с Аравийской пустыни			
XRF	Natural samples of soil	Sample grinding Granulation with C ₁₈ H ₃₆ O ₂ N ₂					[29]
XRF	39 reference materials	Fusion at 1100°C: 110 mg sample +1.1 g LiBO ₂					[30]
NAA	Образцы с Аравийской пустыни						[32]

				Gd Dy Ho Tm Yb Tb Lu Er	8 0.20 0.13 0.1 0.10 0.01 0.01 8	
RNAA	Reference materials: JP-1 DTS-1 PCC-1	Sealing the sample in a quartz tube. Irradiation 6 hours. Fusion with NaOH and Na ₂ O ₂ . Radiochemical separation by extraction chromatography		8 elements La Ce Nd Sm Eu Tb Yb Lu	ppb 0.3 1 2 0.04 0.1 0.03 0.1 0.02	[21]
INAA	Reference materials: CTA-OTL-1 CTA-FFA-1	Irradiation 10 to 45 minutes		14 elements La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er	ppb 31.0 106.0 380.0 550.0 3.5 1.7 16.0 10.8 35.0 68.1 73.1	[33]

Er	0.15
Fe	50
Ga	1
Gd	0.06
Hf	0.02
Ho	0.02
K	100
La	0.08
Lu	0.01
Mg	100
Mn	1
Na	200
Nb	0.09
Nd	0.09
Ni	3
P	400
Pr	0.03
Rb	1
Sc	0.05
Si	3800
Sm	0.02
Sr	2
Ta	0.02
Tb	0.03
Th	0.03
Ti	10
Tm	0.01
U	0.02
V	1

				Y	0.1	
				Yb	0.01	
				Zn	12	
				Zr	2	
			4 elements		ppb	
				Cd	0.3	[35]
				Cu	9.5	
				Ni	1.7	
				Zn	9.8	
			2 elements		ppm	
				U	0.3	[45]
				Th	0.5	
LA-ICP-MS	Reference materials: NIST SRM1648a NIST SRM2709 BCR 144 BCR 723	Granulation and pressing with caffeic acid and silver oxide ~ 40 minutes				
GD-MS	Natural minerals Reference material: S12	Grinding and pressing in Ni powder				

Table 3. Microwave temperature program [119,120]

Method	Weigh, mg	Reagents	Microwave temperature program				Time*, min
			Step 1	Step 2	Step 3	Stage 2	
“I”	50	1 ml HNO ₃ 4 ml HCl 2 ml H ₃ PO ₄	Stage 1				52
			Temperature, °C	250	250		
			Pressure, bar	50	50		
			Power, %	80	80		
			Heating, min	1	1		
Thermostating, min			25	25			
“II”	500-1000	7 ml HNO ₃ 2 ml HF 20 ml H ₃ BO ₃	Stage 1				60
			Step 1	Step 2	Step 3	Step 1	
			140	160	175	190	
			40	40	40	50	
			Temperature, °C				
Pressure, bar							

