

УДК 53.06:53.043:621.384.4:54.03

ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ПРИРОДНОМ КВАРЦЕ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© 2015 г. А. М. Махлянова, Н. В. Брянский, А. И. Непомнящих

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии имени А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск

E-mail: mahlyanova.apna@mail.ru

Проведено исследование газово-жидких включений “суперкварцитов” месторождения Бурал-Сарыдаг при помощи комплекса лазерной абляции на основе квадрупольного масс-спектрометра NexION 300D. Установлено влияние основных параметров лазерного излучения с длиной волны 213 нм (приставка NWR-213) и свойств образца на результаты элементного масс-спектрометрического анализа с индуктивно-связанной плазмой.

DOI: 10.7868/S0367676515020180

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в связи с развитием высоких технологий обострилась проблема получения особо чистого кварцевого сырья. Мировые рынки кварцевых концентратов высокой чистоты с объемом производства более 60 тыс. т в год для наплава кварцевых стекол включают в себя следующие основные области производств: полупроводниковая – тигли, используемые в производстве монокристаллического кремния, диффузионные реакторы, кассеты и контейнеры для кремниевых пластин; светотехническая – трубы для вольфрамовых галогенных и ртутных ламп, ламп уличного и прожекторного освещения; волоконно-оптическая – волноводные магистрали, держатели; оптическая – зеркала, призмы, линзы; стекло специального назначения – реакторы, жидкокристаллическое стекло, стекловолокно и стеклоткани; научные инструменты – эпоксидные наполнители, трубы, камеры, химическая посуда.

Одним из важнейших показателей качества такого сырья для синтеза монокристаллов и плавки стекла является содержание элементов примесей: натрия, калия, алюминия, титана и др. Эти примеси находятся в кварце в виде минеральных, газово-жидких включений (ГЖВ), а также локализуются в его кристаллической структуре.

Газово-жидкие включения представляют собой герметически изолированное в минерале пространство, заполненное при комнатной температуре либо жидкостью, либо газом, либо смесью жидкости и газа в различных объемных соотношениях и нередко с твердой фазой в виде разных по составу минералов. Образование газово-жидких включений происходит в процессе роста минералов (первичные и

вторичные включения) или же после их окончательной кристаллизации, при этом часть из них локализуется в тончайших залеченных трещинах (вторичные включения). В обоих случаях во включениях герметизируются минералообразующие растворы, только в первом случае минерал при росте захватывал микропорции растворов, из которых он кристаллизовался. Во втором случае во включениях консервировались растворы, не имеющие отношения к росту минерала, в котором они располагаются, но характеризующие более поздние условия минералообразования. Содержание включений в минералах огромно. Все прозрачные минералы чаще или мутные, или молочно-белого, или серого цвета от присутствующих в них газово-жидких включений [1].

Для особо чистых кварцевых концентратов роль газово-жидких примесей является решающей. Эти примеси находятся в структуре кристаллического кварца в виде включений (в вакуолях), а также в молекулярно-дисперсном, растворенном виде и являются количественно основными. Следовательно, именно они определяют прозрачность или пузырчатость получаемого кварцевого стекла, а также многие другие его важнейшие характеристики [2]. Газово-жидкие включения не удаляются полностью обогатительными процессами, но в то же время они могут служить критерием пределов обогатимости различных природных типов кварцевого сырья. Так, в работе [3] указывалось, что включения могут выполнять функцию модифицирующих примесей и определять структуру и свойства образующегося кристобалита. Также авторы отмечают, что в ряде случаев газово-жидкие включения выступают в роли ми-

нерализаторов, а фаза кристобалита зарождается и развивается в зонах повышенной концентрации ГЖВ: в трещинах. Однако в процессе кристобалитизации вокруг включений образуются области, насыщенные центрами зародышей новой фазы – кристобалита, причем данное место характеризуется сильно ослабленной механической прочностью и избыточной поверхностной энергией, что сказывается в итоге на свойствах конечного продукта.

Основные методы исследования примесей в кварце принято подразделять на две группы: не-деструктивные и деструктивные. Первая группа методов подразумевает изучение состава жидких, твердых и газовых фаз без вскрытия включений, к данной группе относят инфракрасную (ИК) и ультрафиолетовую (УФ) абсорбцию, традиционные микроскопические методы, раман-спектроскопию [1]. Деструктивные методы позволяют производить вскрытие, извлечение и анализ газов и жидкостей включений с помощью масс-спектрометрических и газохроматографических определений, а также возможно применение методов микроанализа, основанных на использовании различного рода излучений (лазерный и электронный микроанализаторы, сканирующий электронный микроскоп).

Современные геохимические исследования в значительной степени базируются на масс-спектрометрических данных, причем в наибольшей степени используют приборы с возбуждением масс-спектра анализируемыми пробами в индуктивно-связанной плазме (ИСП). ИСП-масс-спектрометрия (МС) – это современный высокочувствительный метод анализа, позволяющий проводить одновременное определение большого числа элементов с низкими и ультранизкими пределами обнаружения ($\text{мкг}/\text{т}$). ИСП-МС представляет собой один из методов проведения многоэлементного и изотопного анализа растворов. Благодаря появлению лазеров высокой мощности была решена проблема прямого микроэлементного анализа твердофазных объектов, таких как природные минералы, металлы, стекла [4].

На сегодняшний день наиболее информативный и чувствительный метод при исследовании ГЖВ в кварце – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и лазерным испарением (лазерной абляцией, ЛА). Использование лазерного испарения (ЛА) для пробоотбора в сочетании с ИСП-МС позволяет не только избежать проблем, связанных с переводом исследуемых образцов в раствор и с внесением в пробы нежелательных загрязнений из-за отсутствия стадии разложения (растворения), но и дает возможность проведения локального исследования включений достаточно малых по размерам (до 5 мкм) дефектов на поверхности, а также различных минеральных включений в глубинных слоях материала.

При взаимодействии лазерного излучения с непрозрачными твердыми телами (минералами) можно выделить три стадии процесса – нагревание без изменения фазового состояния (1); плавление и испарение (2); ионизация вещества и образование плазмы (3). Данный метод уже длительное время широко используют во многих мировых аналитических лабораториях как рутинный, но все же при изучении отдельных групп минералов требуется детальная проработка начальной стадии анализа: испарение пробы и формирование необходимого аэрозоля частиц для плазменной горелки с минимизацией эффектов элементного фракционирования проб [4].

Цель работы – исследование возможности применения лазерного испарения (абляции) газово-жидких включений в природном кварце для последующего анализа полученного аэрозоля методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой; определение параметров лазерной платформы NWR-213 с Nd:YAG лазером для эффективного и стабильного испарения материала.

АППАРАТУРА И ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Были исследованы сверхчистые кварциты Восточного Саяна (республика Бурятия, Россия). Данная разновидность кварцитов для выделения их отличительных свойств от других кварцитов получила рабочее название – “суперкварцит”. Так, они характеризуются высокой химической чистотой в купе с практически полной мономинеральностью [5].

Проведено микроскопическое изучение прозрачно-полированных пластин “суперкварцита” месторождения Бурал-Сарьдаг на микроскопе Olympus C-4000. В ходе рассмотрения пластин было обнаружено большое количество вторичных газово-жидких включений (рис. 1), причем размеры включений варьировались от 4 до 8–10 мкм в поперечнике, что затрудняет их изучение и существенно сужает круг методов, позволяющих определить их состав.

В дальнейшем эти же образцы с обнаруженными и отмеченными областями ГЖВ исследовали при помощи комплекса лазерной абляции на основе квадрупольного масс-спектрометра NexION 300D (PerkinElmer, США) и лазерной платформы на основе твердотельного Nd:YAG лазера с рабочей длиной волны 213 нм NWR-213 (New Wave Research, США), энергия в импульсе 0.07 Дж/см², частоты повторения импульсов 1, 3, 5, 10, 20 Гц, количество импульсов 400, диаметр пятна абляции 65 мкм, длительность импульса до 4 наносекунд. Совмещение ЛА-приставки с ИСП-масс-спектрометром квадрупольного типа NexION 300D позволяет эффективно анализировать быстро изменяющийся по составу аэрозоль пробы.

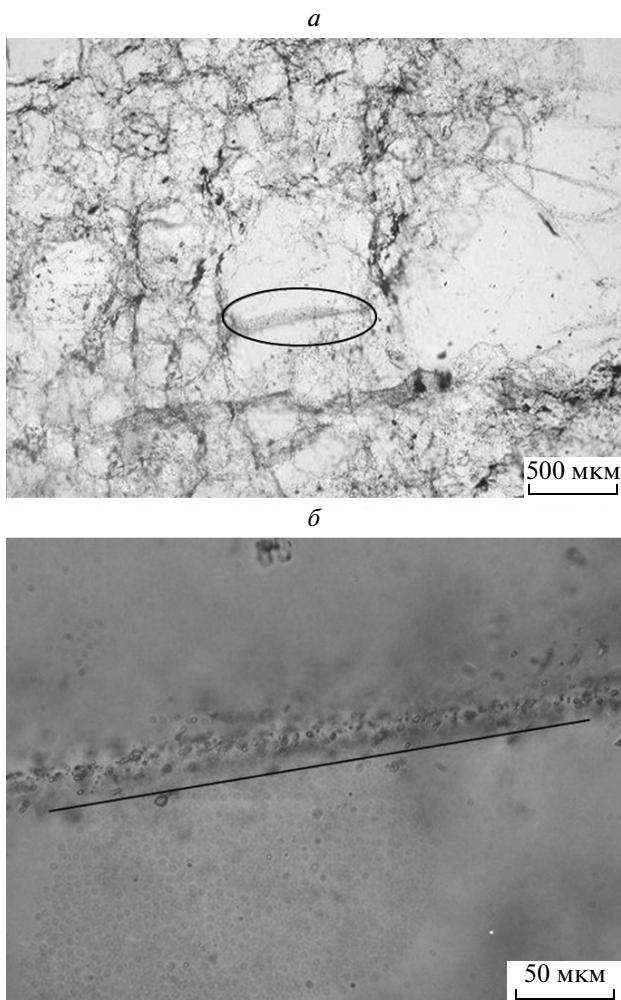


Рис. 1. Изображения вторичных ГЖВ в кварце “суперкварците”, сосредоточенные вдоль трещин, при разных увеличениях микроскопа (*а, б*). Фото сделано камерой PixeLink 1394, установленной на микроскопе Olympus C-4000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс лазерного плавления и испарения зависит от параметров излучения (длины волны, мощности, плотности энергии на пробе, частоты, количества импульсов), химического состава, строения минералов и их оптической прозрачности [6]. Результаты анализов: “качество”, воспроизводимость получаемых кратеров, играют вторичную роль. В первую очередь ориентиром является монодисперсность получаемого с образца аэрозоля, оцениваемого по стабильности аналитического сигнала на масс-спектрометре. Эти показатели зависят от оптимизации выбора параметров лазера и их соответствия природе проб.

Использованное нами излучение с длиной волны 213 нм достаточно эффективно поглощается “суперкварцитом”, но в то же время кварцит

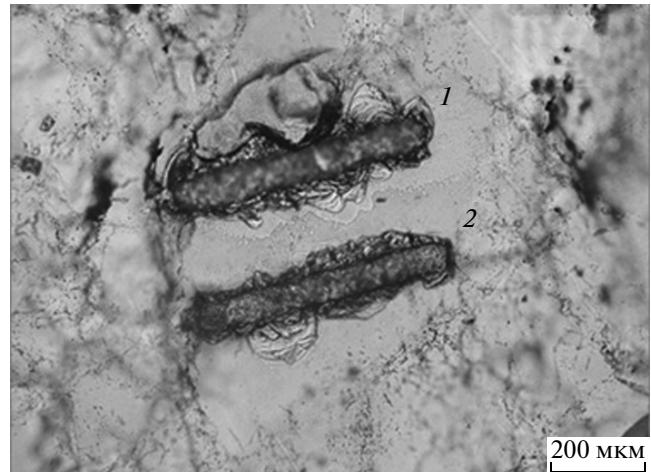


Рис. 2. Типичные изображения кратеров, полученные в результате экспериментов по ЛА вторичных ГЖВ “суперкварците” при частоте лазерных импульсов 5 Гц, энергии в импульсе 0.07 Дж/см², диаметре пучка 65 мкм, числе импульсов 400. Фото сделаны камерой PixeLink 1394, установленной на микроскопе Olympus C-4000. 1 – оптически чистая область, 2 – скопления ГЖВ в виде линий.

такой чистоты имеет ряд особенностей, сказывающихся на методике анализа.

Для такой длины волны исследуемые нами “суперкварциты” являются практически прозрачными средами, и взаимодействие с лазерным лучом происходит преимущественно на оптически неоднородных областях (коэффициент поглощения всего образца для излучения 213 нм в среднем 75%). Это приводит к размытию зоны испарения и нежелательному захвату избыточного количества образца из прилегающей области. Так, при анализе оптически чистых областей лазер беспрепятственно проходит через эти области и взаимодействует с примесными включениями за пределами такого зерна (рис. 2, область 1). В результате происходит взрывообразное расширение в зонах, прилегающих к зерну, с последующим выбросом материала из областей, не входящих в область анализа. Таким образом, как отмечено в [4], качество кратеров зависит от параметров лазерного излучения, “соотнесенных” с особенностями строения и химического состава зерна минерала, свойств поверхности, а также количества примесных и собственных дефектов структуры, оптической прозрачности.

Как указано в [7], для предотвращения образования сколов и трещин кратеров при ЛА соотношение его глубины к ширине должно составлять порядка 1 : 1 или меньше, что достигается при частоте повторения лазерных импульсов в 1–3 Гц. При таком низком значении частоты импульсов в нашем случае не наблюдается снижение стабильности аналитического сигнала, что нельзя сказать

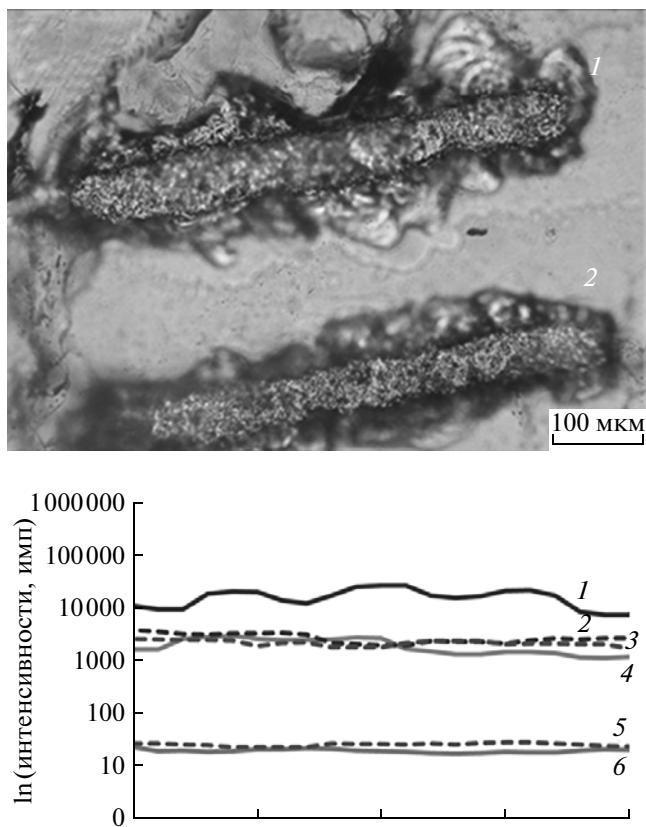


Рис. 3. Типичные зависимости относительных интенсивностей линий изотопа калия от частоты повторения лазерных импульсов на участках с различной оптической плотностью, полученные с помощью масс-спектрометра NexION 300D с лазерной платформой на основе твердотельного Nd:YAG NWR-213. Ось абсцисс соотнесена к длине участка подверженного лазерному испарению. Кривые относительных интенсивностей 1, 4, 6 получены для оптически чистой области при частоте повторения лазерных импульсов 5, 3, 1 Гц соответственно; кривые 2, 3, 5 — область скоплений ГЖВ при частоте повторения лазерных импульсов 5, 3, 1 Гц соответственно.

о величине отношения сигнал/шум (рис. 3, кривые 1 и 2). Было установлено, что использование частоты повторений импульсов 10 Гц и более приводит к значительному неконтролируемому раскрошиванию кварцита, однако при меньшей частоте лазерного излучения такой эффект проявлялся реже. Наблюдаемый эффект существенно ухудшает точность и воспроизводимость результатов ИСП-МС-ЛА-анализа.

Так как количество получаемого с образца аэрозоля пропорционально связано с мощностью излучения, то при снижении мощности не удавалось испарить достаточное количество “суперкварцита” для выполнения масс-спектрометрического анализа. В свою очередь, повышение мощности

излучения способствовало увеличению аналитического сигнала при исследовании групп скоплений включений, но из-за возрастающего раскалывания образца локальный анализ недопустим при таких условиях.

Следует отметить, что процесс лазерного испарения как индивидуальных ГЖВ, так и их скоплений в “суперкварците” имеет достаточно индивидуальный характер. Для оптимизации условий и улучшения чувствительности и воспроизводимости данных необходимо решить проблему процесса испарения оптически прозрачного материала: подбор параметров мощности, диаметр пучка лазера, выбор зон с достаточно оптимальным размерами одиночных включений. Оптимальные параметры из имеющихся диапазонов вариаций были следующими: частота повторения импульсов 5 Гц (1–20 Гц); энергия в импульсе 0.07 Дж/см² (до 6 Дж/см²); диаметр пучка 65 мкм (3–110 мкм).

ВЫВОДЫ

В ходе исследования получены систематические экспериментальные данные по влиянию основных параметров лазерного излучения и свойств образца на результаты элементного масс-спектрометрического анализа с ИСП. Показано, что процесс лазерного испарения в каждом конкретном случае имеет достаточно индивидуальный характер, что впоследствии требует его подробного изучения для улучшения аналитических характеристик при исследовании газово-жидких включений, минеральных и других типов примесей ЛА-ИСП-МС-методом, а также для оптимизации условий проведения лазерной абляции проб “суперкварцитов” и кварца в целом. Указаны основные проблемы раскрошивания материала и образования сколов пробы при переводе необходимой области образца в аэрозоль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кормушин В.А. Метод гомогенизации газово-жидких включений в минералах. Алма-Ата: Наука, 1982.
2. Реддер Э. Флюидные включения в минералах. Т. 1. М.: Мир, 1987.
3. Исаев В.А., Харахан М.Л. // Горный информ.-аналит. бюлл. 2005. № 5. С. 25.
4. Волятков С.Л., Адамович Н.Н. // Литосфера. 2011. № 4. С. 58.
5. Федоров А.М., Макрыгина В.А., Будяк А.Е., Непомнящих А.И. // Докл. АН. 2012. Т. 442. № 2. С. 244.
6. Черножскин С.М., Сапрыкин А.И. // Масс-спектрометрия. 2011. Т. 9. № 3. С. 157.
7. Kosler J. // Mineral. Asoc. Can. Shot Course Ser. 2008. V. 20. P. 79.