

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС НА БАЗЕ TIMS TRITON PLUS И MC SF ICP-MS NEPTUNE PLUS В ИНСТИТУТЕ ГЕОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ УРО РАН

С. Л. Вотяков, Ю. Л. Ронкин, О. П. Лепихина, Г. А. Лепихина, М. В. Стрелецкая, Н. Г. Солошенко

Изотопная геология, как самостоятельное научное направление в науках о Земле, формирует основу для решения многих фундаментальных и прикладных геологических проблем, в том числе исследований ранней аккреции Земли и ее последующей эволюции (формирования коры, дифференциации мантии, эволюции системы кора-мантия и так далее). Развитие этого научного направления предполагает эволюцию как теоретического (интуитивного) подхода при интерпретации изотопных данных применительно к геологическим парадигмам, так и совершенствование аналитических методик на основе использования новейшей аппаратуры; необходимым условием получения значимых результатов в изотопной геологии является наличие современной приборной аналитической базы. Основным инструментом экспериментальной изотопной геологии – прецизионный масс-спектрометр, совмещенный со средой пробоподготовки для анализа (суперчистой химией). Заметим, что стоимость организации последней может быть сопоставимой или даже превышать стоимость масс-спектрометра.

В ИГГ УрО РАН изотопная геология и геохимия как самостоятельное научное направление развивалась с семидесятых годов XX века на основе использования ряда отечественных масс-спектрометров (типа МИ-13-05, -09, -11, -20 и МИ-12-01), сменяющих друг друга по мере их модернизации. Однако известно, что и в то время характеристики этих приборов значительно уступали своим зарубежным аналогам. В девятые годы работы по изотопии строились на основе кооперации с зарубежными коллегами и с лабораториями ВПК, в которых были развернуты современные зарубежные масс-спектрометры Element-2, Axiom, MAT-262 и Triton. В 2010 г. Институтом были получены, а затем проведены работы по физическому пуску двух прецизионных масс-спектрометров TIMS Triton Plus и MC FS ICP/MS Neptune Plus. Эти приборы являются последними разработками фирмы Thermo Fisher Scientific [7]. Заметим, что оба прибора – первые, установленные в российских аналитических подразделениях, работающих в области наук о Земле. Масс-спектрометры размещены в специализированных помещениях, оборудованных системами кондиционирования воздуха, газо- и электрообеспечения для их эксплуатации, пространственно совмещенных с производственным стерильным помещением

высокого класса чистоты, предназначенным для пробоподготовки геологического материала, в единый изотопный модуль. В настоящем информационном сообщении приводится ряд характеристик данного модуля.

ИЗОТОПНЫЙ МОДУЛЬ

Общая площадь модуля около 120 м² (рис. 1); по степени чистоты рабочей атмосферы, помещения ранжированы на три зоны: черную (коридор), серую (тамбуры к. 119, 121Б) и белую (к. 117, 119, 121А). Масс-спектрометры TIMS Triton Plus и MC FS ICP/MS Neptune Plus размещены в к. 119, 117 площадью 20 и 17 м², соответственно. Основания полов в комнатах – “плавающие”, не соприкасающиеся со стенами по периметру; покрытие полов – полированный керамогранит с герметизацией швов полимерным составом, представляющим собой легко моющееся твердое покрытие, что особенно важно на этапе монтажа и установки приборов. Уровень вибраций оснований, который контролировался соответствующими измерениями, менее 10 мкм. Стены – оштукатуренные с укреплением специальными составами и покрытием алкидной эмалью ПФ115. Потолок – гладкое потолочное покрытие из пластиковых сэндвич-панелей. Двери из алюминиевого профиля с остеклением. Окна – двойной стеклопакет из полированного стекла. Приточная вентиляция для TIMS Triton Plus – через фильтры H14 типа (HEPA) из к. 117, в межпотолочном пространстве которой расположена основная приточная установка на базе модульной системы Breezart. Поддержание постоянной температуры около 21°C осуществляется с помощью кондиционеров, оборудованных зимними комплектами, что обеспечивает бесперебойное функционирование вне зависимости от сезона. Для работ, связанных с нанесением вещества на ленту ионного источника TIMS Triton Plus, используется шкаф LamSystems с вертикальным нисходящим потоком воздуха, дополнительно очищенного с использованием двухступенчатой системы фильтрации (фильтры G4, HEPA H14). В к. 119 имеется тамбур, в пределах которого расположена установка для охлаждения электромагнита и турбонасоса, а также компрессор для питания шлюза и установка для тренировки катодов. Оборудование для очистки приточного воздуха в к. 117

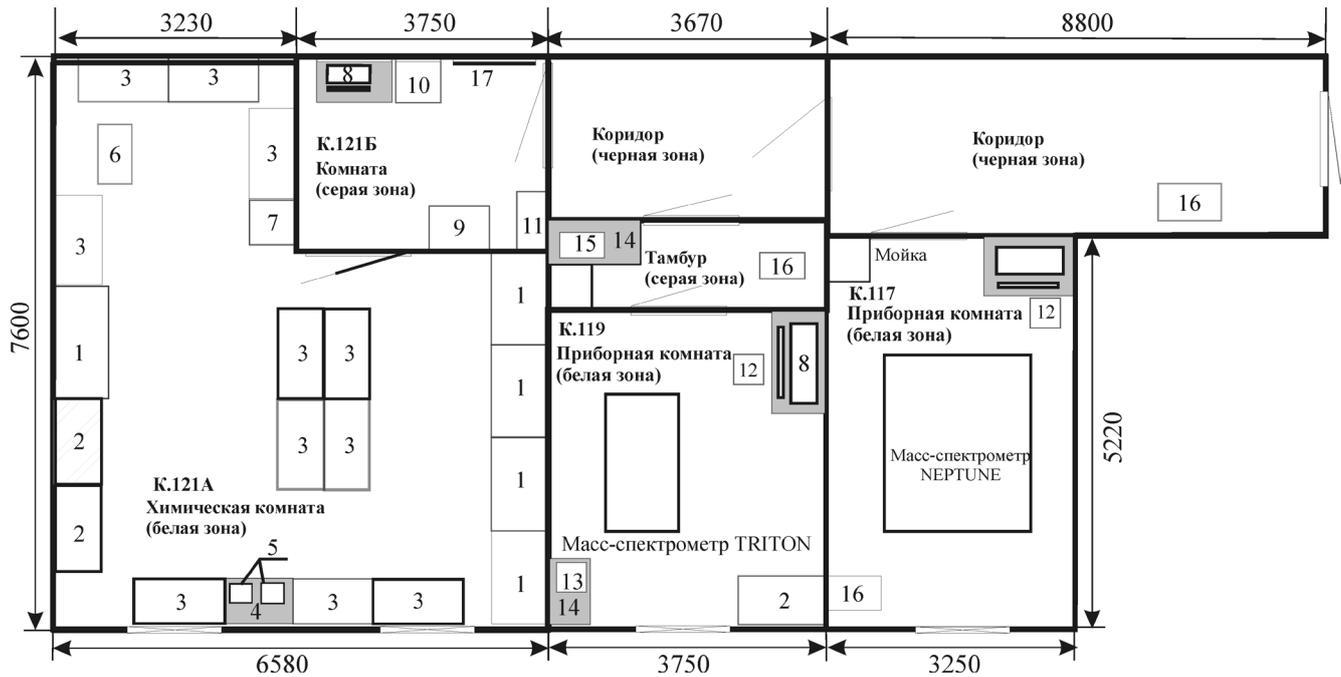


Рис. 1. Схема размещения оборудования в изотопном модуле института, объединяющего три комнаты (117, 119, 121) и коридор.

1 – вытяжные шкафы, 2 – шкаф с ламинарным потоком воздуха, 3 – стол лабораторный, 4 – стол весовой, 5 – весы аналитические, 6 – шкаф для посуды, 7 – мойка, 8 – компьютер, 9 – стол письменный, 10 – холодильник для хранения реактивов, 11 – стеллаж, 12 – место оператора, 13 – аппарат для приварки катодов, 14 – стол для пробоподготовки, 15 – откачной пост, 16 – холодильная установка, 17 – электропит. Линейные размеры – в мм.

и 119 создает избыточное давление в помещениях при общем объеме вытяжки воздуха из к. 117 около $1320 \text{ м}^3/\text{час}$, что определяется техническими требованиями для MC FS ICP/MS Neptune Plus.

Наиболее высокая степень очистки приточного воздуха реализована в пределах стерильного производственного помещения, предназначенного для пробоподготовки геологического материала с ис-

пользованием его кислотного разложения (к. 121А, рис. 2). Помещение площадью 53 м^2 , разделенное на две зоны – переходную (к. 121Б, площадью 9 м^2) и основную (44 м^2), представляет собой чистую комнату “clean room” [1–4, 6] класса 6 ИСО по ГОСТ 14644-1-2002. Реализация подобного уровня чистоты предполагает применение нескольких ступеней очистки приточного воздуха: предваритель-



Рис. 2. Общий вид специализированного помещения для пробоподготовки геологического материала.

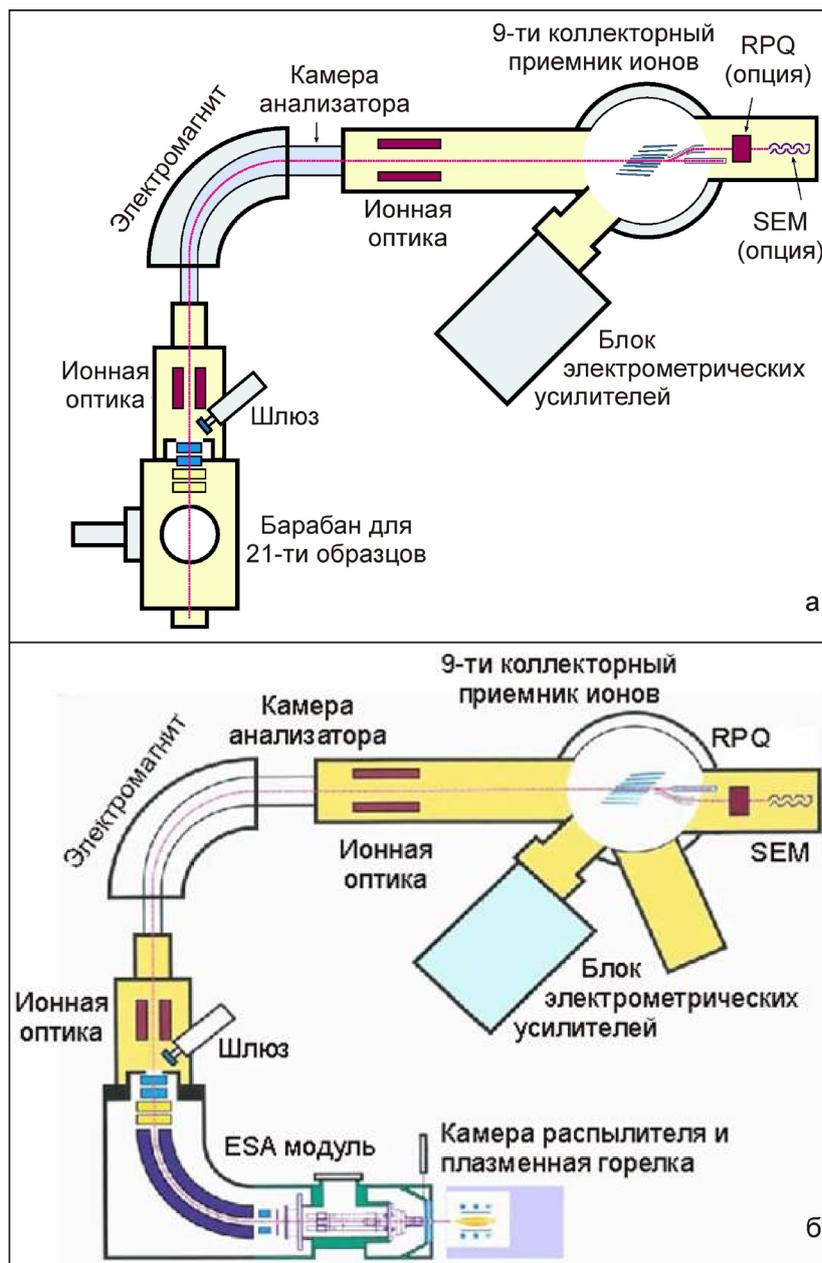


Рис. 3. Принципиальные схемы масс-спектрометров TIMS Triton Plus (а) и MC SF ICP/MS Neptune Plus (б).

ной с помощью фильтров грубой очистки (G4) и окончательной тремя финишными фильтрами (типа НЕРА) H14, локализованными в межпотолочном пространстве на базе соответствующей модульной системы. Удаление паров минеральных кислот из нескольких вытяжных шкафов осуществляется через две основные линии пластиковых трубопроводов диаметром 350 мм, смонтированных в межпотолочном пространстве в к. 121. Пол – полиуретановое бесшовное покрытие Элакор-ПУ. Стены шлифованные с покрытием ПФ115, стойким к воздействию воды, моющих растворов и промышленных масел, устойчивым к изменению температуры от –50 до +60°С. Двери – из крашеного с использо-

ванием порошкового покрытия алюминиевого профиля с остеклением; окна – глухие с двойным стеклопакетом из полированного стекла.

МАСС-СПЕКТРОМЕТР TIMS TRITON PLUS

Принцип работы прибора (рис. 3а, 4а) основан на твердофазной (термоионной или поверхностной) ионизации исследуемого вещества, дальнейшего разделения ионных токов в зависимости от отношения заряд/масса в электромагнитных полях и соответствующей электрометрической регистрации. В настоящее время термоионизационная масс-спектрометрия является наиболее точ-

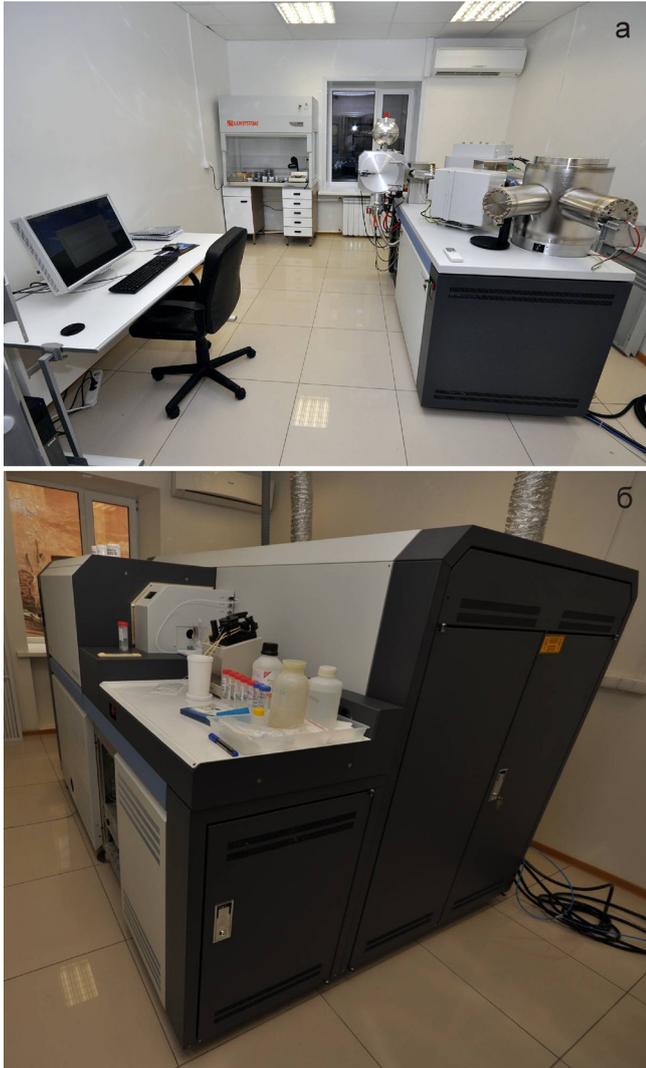


Рис. 4. Общий вид масс-спектрометров TIMS Triton Plus (а) и MC SF ICP/MS Neptune Plus (б).

ным методом определения изотопных распространенностей элементов. Масс-спектрометр состоит из блока источника ионов, позволяющего оперативно загрузить сменный барабан для двадцати одного образца с автоматической настройкой по указаниям пользователя и возможностью пирометрирования от 700°C и выше. Обновленный (в сравнении с предыдущими разработками) анализатор содержит электронную юстировку фокусного расстояния; ламинированный быстрый магнит (810 мм дисперсия); Dynamic Zoom, обеспечивающий высокоточные динамические измерения; увеличенную щель магнита для высокой трансмиссии и понижения эффекта рассеяния ионов. Масс-спектрометр оборудован девятиколлекторным приемником ионов, приемные цилиндры которого изготовлены с применением новых материалов, кондиционированных для получения оптимальных долгосрочных характеристик и возмож-

ностью полностью автоматического управления их позиционированием. Новый измерительный тракт (герметизированный в электрически экранированный термостатируемый объем) позволяет регистрировать ионные интенсивности с максимальной нагрузкой до 50 В. Конструктивно содержит релейную матрицу усилителя для последовательного переключения всех усилителей к различным коллекторам Фарадея для исключения погрешностей при калибровке коэффициента усиления. Обновленная электроника масс-спектрометра, обеспечивающая соединение цифровых и аналоговых сетей оптоволоконными кабелями (для гарантирования полного отсутствия шумов) управляется с помощью существенно доработанного модульного программного обеспечения (ОС Windows XP) представленного интуитивно понятным графическим интерфейсом с возможностью контроля (PCL – Process Control Language) прибора и оценки качества регистрируемых аналитических данных. Основные аналитические характеристики прибора представлены в табл. 1.

МАСС-СПЕКТРОМЕТР MC FS ICP/MS NEPTUNE PLUS

В приборе (рис. 3б, 4б) используется плазменная ионизация исследуемого вещества с помощью соответствующего источника и дальнейшее разделение ионных токов в зависимости от отношения заряд/масса в электромагнитных полях с последующей электрометрической регистрацией на девятиколлекторном приемнике ионов. Аналитическая часть идентична таковой для масс-спектрометра Triton Plus, принципиально отличаясь интерфейсом ввода вещества в анализатор (плазменная горелка и ESA модуль).

Масс-спектрометр Triton Plus позволяет осуществлять анализ изотопов следующих основных элементов – Li, B (в виде окислов), Ca, Sr, Nd, Hf, W, Os (в виде окислов), Pb, Th, U; возможности масс-спектрометра MC FS ICP/MS Neptune Plus – более широкие: он допускает анализ Li, B, Mg, Si, Ca, Cr, Fe, Zn, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Nd, Hf, W, Os, Hg, Pb, Th, U (табл. 2). Но при этом на первом приборе точность определения изотопных распространенностей элементов достигает единиц ppm (табл. 1), а на втором – погрешности несколько выше.

Результаты измерения изотопного состава некоторых элементов в стандартных образцах [5], полученные во время физического пуска масс-спектрометров в изотопном модуле института, приведены в табл. 3 и на рис. 5. Анализ данных однозначно свидетельствует о том, что их технические характеристики соответствуют заявленным паспортным данным. Таким образом, можно констатировать, что на Урале запущен в работу аналитический комплекс, обладающий уни-

Таблица 1. Основные аналитические характеристики масс-спектрометра Triton Plus

№	Характеристика	Значение
1	разрешение	> 450 (на 10% уровне)
2	диапазон масс	3–310 а. е. м. (при ускоряющем напряжении 10 кВ)
3	стабильность пика	±30 ppm в течении 30 мин
4	выход ионов	> %, на одиночной нити накала (катоде) для Sr
5	изотопическая чувствительность	лучше 2 ppm на массе 237 а. е. м. для урана
6	внешняя воспроизводимость	(± 1σ) 2–5 ppm для Sr и Nd в статическом и мультидинамическом режимах соответственно
7	входное сопротивление электрометрических усилителей	10 ¹¹ Ом
8	темновой шум	<2·10 ⁻¹⁶ А при времени интегрирования 4 с, <5·10 ⁻¹⁷ А при времени интегрирования 64 с
9	спад сигнала усилителей	<10 ppm за 2 с
10	дрейф базовой линии	менее чем 10 ⁻¹⁶ А/ч
11	стабильность межканальной калибровки	<10 ppm за 24 ч
12	количество коллекторов	9
13	погрешность позиционирования коллекторов Фарадея в фокальной плоскости приемника ионов	<30 ppm между аксиальными коллекторами Фарадея <50 ppm между центральным и аксиальным коллекторами Фарадея

Таблица 2. Анализируемые изотопы элементов

Масс-спектрометр		Элемент	Коллектор приемника ионов								
I	II		L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
•	•	Li	⁶ Li								⁷ Li
•	•	Li		⁶ Li							⁷ Li
	•	B		¹⁰ B							¹¹ B
•		BO ₂ (нег)				¹⁰ BO ₂	¹¹ BO ₂				
	•	Mg		²⁴ Mg			²⁵ Mg				²⁶ Mg
	•	Si		²⁸ Si			²⁹ Si				
	•	Ca, Ti	⁴² Ca		⁴³ Ca	⁴⁴ Ca		⁴⁶ Ca	⁴⁷ Ti	⁴⁸ Ca	
•		Ca, K	⁴⁰ Ca			⁴¹ K	⁴² Ca	⁴³ Ca	⁴⁴ Ca		⁴⁶ Ca
			⁴² Ca			⁴⁴ Ca					⁴⁸ Ca
	•	Cr, Ti, V, Fe		⁴⁹ Ti	⁵⁰ Cr	⁵¹ V	⁵² Cr	⁵³ Cr	⁵⁴ Cr		⁵⁶ Fe
	•	Fe, Cr, Ni	⁵² Cr		⁵³ Cr	⁵⁴ Fe	⁵⁶ Fe	⁵⁷ Fe	⁵⁸ Fe		⁶⁰ Ni
	•	Zn, Cu		⁶³ Cu	⁶⁴ Zn	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁶⁷ Zn	⁶⁸ Zn		⁷⁰ Zn
	•	Sr, Kr, Rb	⁸² Kr	⁸³ Kr	⁸⁴ Sr	⁸⁵ Rb	⁸⁶ Sr	⁸⁷ Sr	⁸⁸ Sr		
•		Sr				⁸⁴ Sr	⁸⁵ Rb	⁸⁶ Sr	⁸⁷ Sr	⁸⁸ Sr	
	•	Mo, Zr, Ru	⁹¹ Zr	⁹² Mo	⁹⁴ Mo	⁹⁵ Mo	⁹⁶ Mo	⁹⁷ Mo	⁹⁸ Mo	⁹⁹ Ru	¹⁰⁰ Mo
	•	Ag					¹⁰⁷ Ag		¹⁰⁹ Ag		
	•	Cd, Pd, Sn	¹⁰⁵ Pd		¹¹⁰ Cd	¹¹¹ Cd	¹¹² Cd	¹¹³ Cd	¹¹⁴ Cd	¹¹⁶ Cd	¹¹⁷ Sn
	•	Cd, Ag, Sn	¹⁰⁷ Ag		¹⁰⁹ Ag	¹¹⁰ Cd	¹¹¹ Cd	¹¹² Cd	¹¹⁴ Cd	¹¹⁶ Cd	¹¹⁷ Sn
	•	Sn, Cd, Te	¹¹¹ Cd		¹¹⁴ Sn	¹¹⁵ Sn	¹¹⁶ Cd	¹¹⁷ Sn	¹¹⁸ Sn	¹¹⁹ Sn	¹²⁰ Sn
				¹¹⁸ Sn	¹¹⁹ Sn	¹²⁰ Sn	¹²² Sn		¹²⁴ Sn	¹²⁵ Te	
•	•	Nd, Sm	¹⁴² Nd	¹⁴³ Nd	¹⁴⁴ Nd	¹⁴⁵ Nd	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁴⁸ Nd	¹⁴⁹ Sm	¹⁵⁰ Nd
•	•	Nd, Ce, Sm	¹⁴⁰ Ce	¹⁴² Nd	¹⁴³ Nd	¹⁴⁴ Nd	¹⁴⁵ Nd	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁴⁸ Nd	¹⁴⁹ Sm
•	•	Hf, Yb, Lu	¹⁷² Yb	¹⁷³ Yb	¹⁷⁴ Hf	¹⁷⁵ Lu	¹⁷⁶ Hf	¹⁷⁷ Hf	¹⁷⁸ Hf	¹⁷⁹ Hf	¹⁸⁰ Hf
•	•	Hf, Yb, Lu, Ta, W	¹⁷³ Yb	¹⁷⁵ Lu	¹⁷⁶ Hf	¹⁷⁷ Hf	¹⁷⁸ Hf	¹⁷⁹ Hf	¹⁸⁰ Hf	¹⁸¹ Ta	¹⁸² W
•	•	W, Hf, Ta, Os, Re		¹⁷⁹ Hf	¹⁸¹ Ta	¹⁸² W	¹⁸³ W	¹⁸⁴ W		¹⁸⁶ W	¹⁸⁸ Os
	•	Os	¹⁸⁵ Re	¹⁸⁶ Os	¹⁸⁷ Os	¹⁸⁸ Os	¹⁸⁹ Os	¹⁹⁰ Os		¹⁹² Os	
•		OsO ₃ (нег)		¹⁸⁴ OsO ₃	¹⁸⁵ ReO ₃	¹⁸⁶ OsO ₃	¹⁸⁷ OsO ₃	¹⁸⁸ OsO ₃	¹⁸⁹ OsO ₃	¹⁹⁰ OsO ₃	¹⁹² OsO ₃
	•	Hg, Tl	¹⁹⁶ Hg	¹⁹⁸ Hg	¹⁹⁹ Hg	²⁰⁰ Hg	²⁰¹ Hg	²⁰² Hg	²⁰³ Tl		
	•	Pb, Hg, Tl		²⁰² Hg	²⁰³ Tl	²⁰⁴ Pb	²⁰⁵ Tl	²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb	²⁰⁸ Pb	
•		Pb					²⁰⁴ Pb	²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb	²⁰⁸ Pb	
•		Pb					²⁰⁴ Pb	²⁰⁵ Pb	²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb	²⁰⁸ Pb
•	•	Th					²³⁰ Th	²³² Th			
•	•	U					²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁶ U	²³⁸ U	

Примечание. I, II – масс-спектрометры TIMS Triton Plus и MC SF ICP/MS Neptune Plus; курсив – интерферирующие элементы; НЕГ – негативный режим измерения.

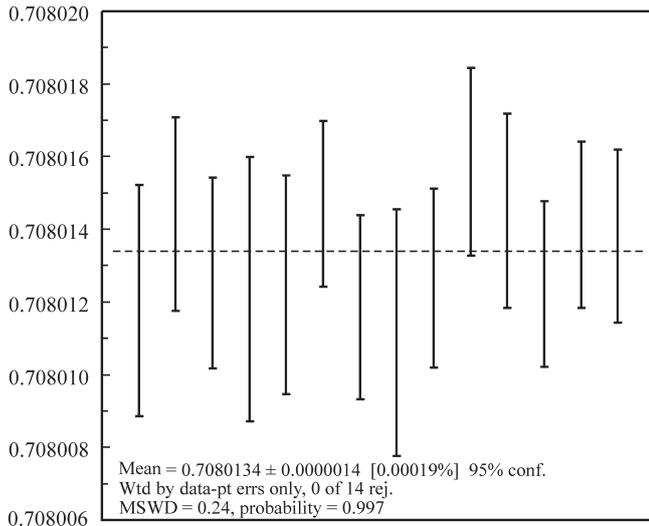


Рис. 5. Результаты измерения на масс-спектрометре TIMS Triton Plus изотопного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в карбонате стронция – стандарте Всероссийского научного исследовательского института им. Д.И. Менделеева (С. Петербург).

Все отношения нормализованы к $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$.

кальными возможностями в области изотопной геологии.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” (госконтракт № 02.740.11.0727), проектов по программам Президиума РАН № 23, 20, а также программы интеграционных исследований УрО РАН “Состав, структура и физика радиационно-термических эффектов в фосфатных и силикатных минералах и стеклах” и при поддержке гранта РФФИ № 11-05-00035.

Таблица 3. Результаты тестирования стандартных образцов на масс-спектрометре MC SF ICP/MS Neptune Plus

Элемент, стандарт, изотопное отношение	Значение, доверительный интервал	Результаты тестирования
Стронций, NBS 987, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^*$	20 ppm (1 RSD) (0.71022–0.71030)*	9 ppm 0.710258
Гафний, $^{177}\text{Hf}/^{176}\text{Hf}^*$	20 ppm (1 RSD) (0.282145–0.282175)	6 ppm 0.282161
Неодим, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}^*$	20 ppm (1 RSD) (0.51171–0.51175)	6 ppm 0.511733
Свинец, NBS 981, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}^*$	20 ppm (1 RSD) (0.9145–0.9146)	5 ppm 0.914515
Свинец, NBS 981, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}^*$	100 ppm (1 RSD) (16.926–16.934)	15 ppm 16.9308

Примечание. NBS – National Bureau Standards (США); RSD – Relative Standard Deviation (относительное стандартное отклонение); * – нормализовано к значениям $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$; $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.7325$; $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$; $^{203}\text{Tl}/^{205}\text{Tl} = 0.41892$, соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чистые помещения / И. Хаякава. М.: Мир, 1990. 456 с.
2. Cleanroom Design / W. Whyte. Chichester: John Wiley & Sons, 1991. 357 p.
3. Handbook of contamination control in microelectronics / D.L. Tolliver. Park Ridge (New Jersey): Noyes Publications, 1988. 488 p.
4. Handbook of cleanroom practice / Hauptmann-Hohmann. Landsberg: Ecomed Verlag, 1992. 262 p.
5. Jochum K.P., Brueckner S.M. Reference Materials in Geoanalytical and Environmental Research – Review for 2006 and 2007 // Geostandards and Geoanalytical Research. V. 32, №4. 2008. P. 405–452.
6. Liebermann A. Contamination control and cleanrooms. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. 304 p.
7. Thermo Fisher Scientific <http://www.thermoscientific.com/>