

## 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

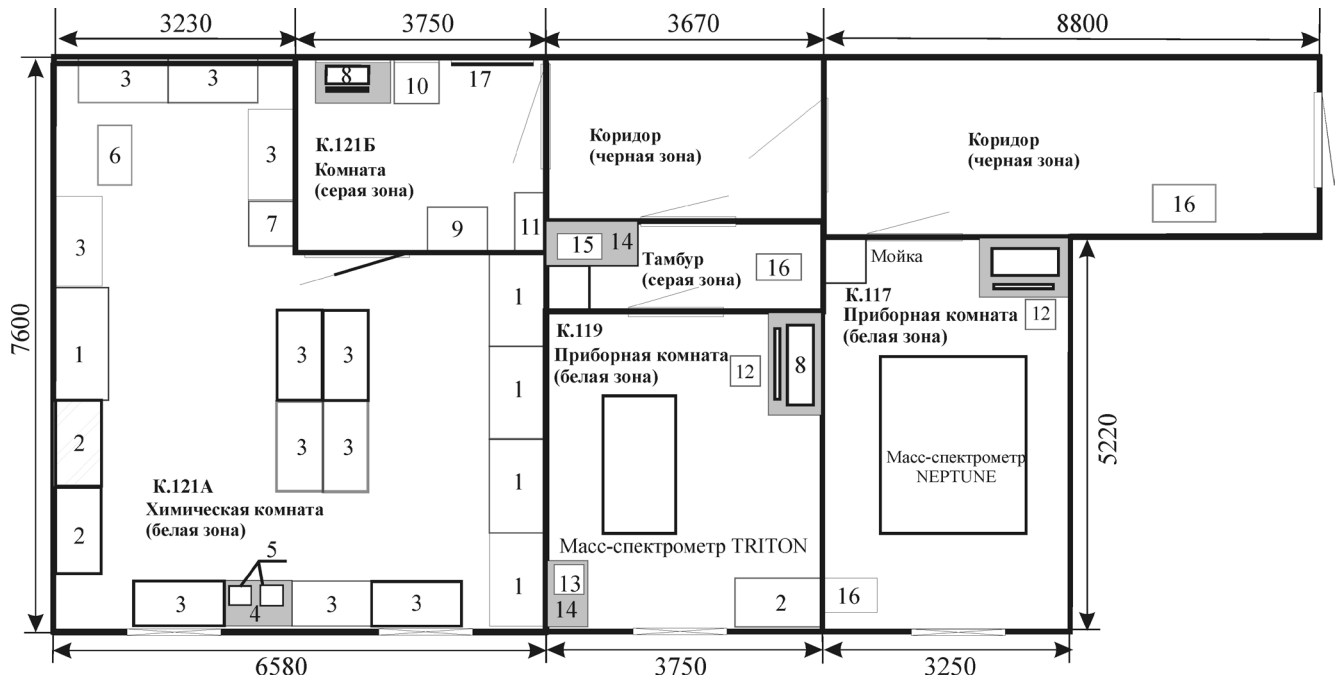
Изотопная геология, как самостоятельное научное направление в науках о Земле, формирует основу для решения многих фундаментальных и прикладных геологических проблем, в том числе исследований ранней аккреции Земли и ее последующей эволюции (формирования коры, дифференциации мантии, эволюции системы кора-мантия 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 м<sup>2</sup> (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 м<sup>2</sup>, 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  $53 \text{ м}^2$ , разделенное на две зоны – переходную (к. 121Б, площадью  $9 \text{ м}^2$ ) и основную ( $44 \text{ м}^2$ ), 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.

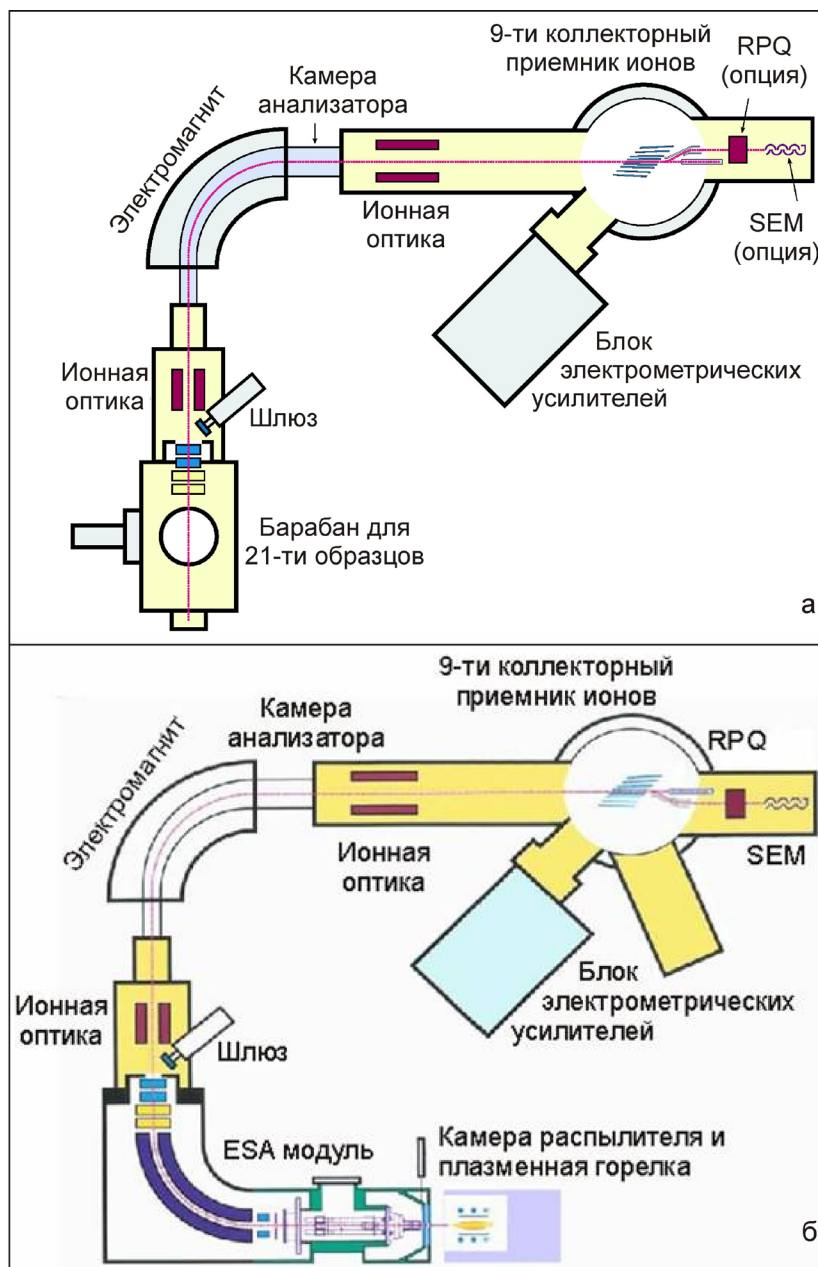


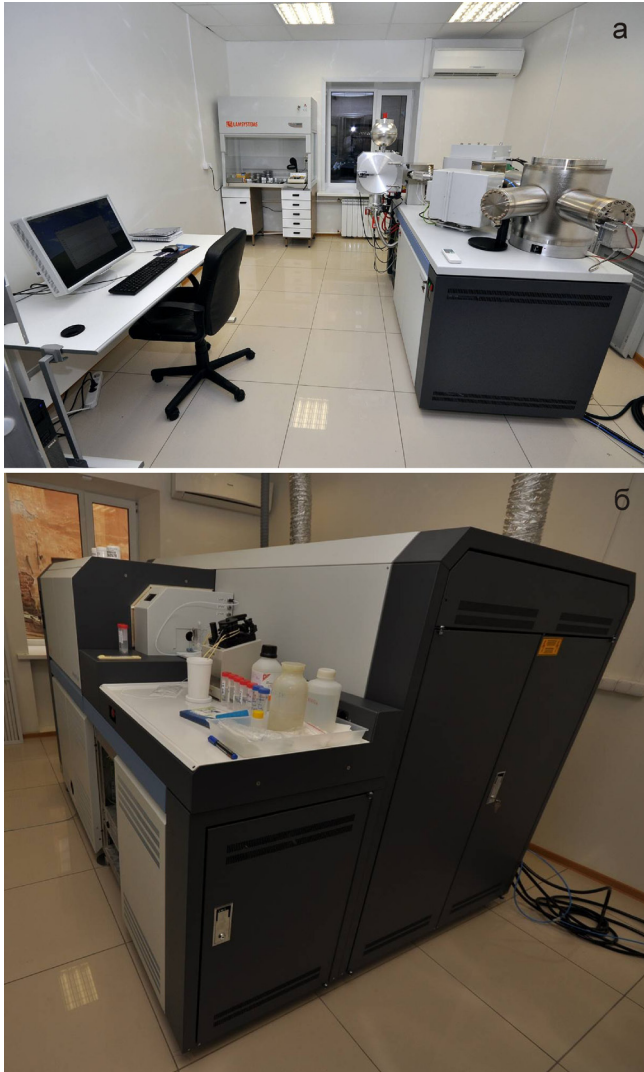
Рис. 3. Принципиальные схемы масс-спектрометров TIMS Triton Plus (а) и MC SF ICP/MS Neptune Plus (б).

ной с помощью фильтров грубой очистки (G4) и окончательной тремя финишными фильтрами (типа HEPA) 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-

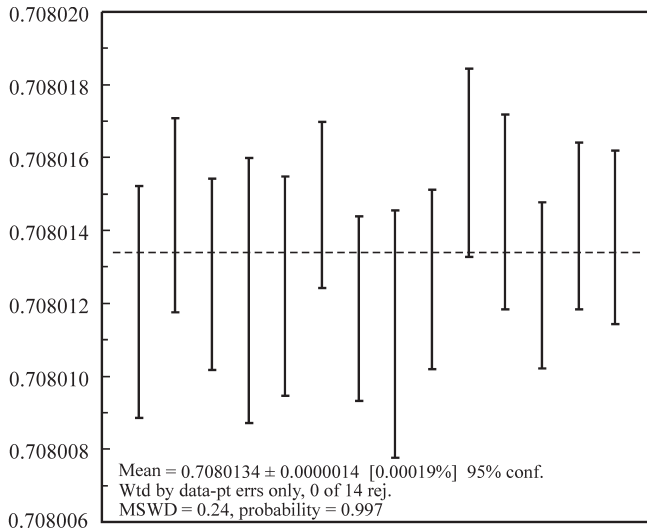
Таблица 1. Основные аналитические характеристики масс-спектрометра Triton Plus

№	Характеристика	Значение
1	разрешение	> <b>450</b> (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) <b>2–5 ppm</b> для Sr и Nd в статическом и мультидинамическом режимах соответственно
7	входное сопротивление электрометрических усилителей	10 <sup>11</sup> Ом
8	темновой шум	<2·10 <sup>-16</sup> А при времени интегрирования 4 с, <5·10 <sup>-17</sup> А при времени интегрирования 64 с
9	спад сигнала усилителей	<10 ppm за 2 с
10	дрейф базовой линии	менее чем 10 <sup>-16</sup> 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	<sup>6</sup> Li									<sup>7</sup> Li
•	•	Li		<sup>6</sup> Li								<sup>7</sup> Li
	•	B		<sup>10</sup> B								<sup>11</sup> B
•		BO <sub>2</sub> (нег)				<sup>10</sup> BO <sub>2</sub>	<sup>11</sup> BO <sub>2</sub>					
	•	Mg		<sup>24</sup> Mg			<sup>25</sup> Mg					<sup>26</sup> Mg
	•	Si		<sup>28</sup> Si			<sup>29</sup> Si					
	•	Ca, Ti	<sup>42</sup> Ca		<sup>43</sup> Ca	<sup>44</sup> Ca		<sup>46</sup> Ca	<sup>47</sup> Ti		<sup>48</sup> Ca	
•		Ca, K	<sup>40</sup> Ca			<sup>41</sup> K	<sup>42</sup> Ca	<sup>43</sup> Ca	<sup>44</sup> Ca			<sup>46</sup> Ca
			<sup>42</sup> Ca			<sup>44</sup> Ca						<sup>48</sup> Ca
	•	Cr, Ti, V, Fe		<sup>49</sup> Ti	<sup>50</sup> Cr	<sup>51</sup> V	<sup>52</sup> Cr	<sup>53</sup> Cr	<sup>54</sup> Cr	<sup>55</sup> Cr		<sup>56</sup> Fe
	•	Fe, Cr, Ni	<sup>52</sup> Cr		<sup>53</sup> Cr	<sup>54</sup> Fe	<sup>56</sup> Fe	<sup>57</sup> Fe	<sup>58</sup> Fe			<sup>60</sup> Ni
	•	Zn, Cu		<sup>63</sup> Cu	<sup>64</sup> Zn	<sup>65</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>67</sup> Zn	<sup>68</sup> Zn			<sup>70</sup> Zn
	•	Sr, Kr, Rb	<sup>82</sup> Kr	<sup>83</sup> Kr	<sup>84</sup> Sr	<sup>85</sup> Rb	<sup>86</sup> Sr	<sup>87</sup> Sr	<sup>88</sup> Sr			
•		Sr				<sup>84</sup> Sr	<sup>85</sup> Rb	<sup>86</sup> Sr	<sup>87</sup> Sr		<sup>88</sup> Sr	
	•	Mo, Zr, Ru	<sup>91</sup> Zr	<sup>92</sup> Mo	<sup>94</sup> Mo	<sup>95</sup> Mo	<sup>96</sup> Mo	<sup>97</sup> Mo	<sup>98</sup> Mo	<sup>99</sup> Ru		<sup>100</sup> Mo
	•	Ag					<sup>107</sup> Ag		<sup>109</sup> Ag			
	•	Cd, Pd, Sn	<sup>105</sup> Pd		<sup>110</sup> Cd	<sup>111</sup> Cd	<sup>112</sup> Cd	<sup>113</sup> Cd	<sup>114</sup> Cd	<sup>116</sup> Cd		<sup>117</sup> Sn
	•	Cd, Ag, Sn	<sup>107</sup> Ag		<sup>109</sup> Ag	<sup>110</sup> Cd	<sup>111</sup> Cd	<sup>112</sup> Cd	<sup>114</sup> Cd	<sup>116</sup> Cd		<sup>117</sup> Sn
	•	Sn, Cd, Te	<sup>111</sup> Cd		<sup>114</sup> Sn	<sup>115</sup> Sn	<sup>116</sup> Cd	<sup>117</sup> Sn	<sup>118</sup> Sn	<sup>119</sup> Sn		<sup>120</sup> Sn
				<sup>118</sup> Sn	<sup>119</sup> Sn	<sup>120</sup> Sn	<sup>122</sup> Sn		<sup>124</sup> Sn	<sup>125</sup> Te		
•	•	Nd, Sm	<sup>142</sup> Nd	<sup>143</sup> Nd	<sup>144</sup> Nd	<sup>145</sup> Nd	<sup>146</sup> Nd	<sup>147</sup> Sm	<sup>148</sup> Nd	<sup>149</sup> Sm		<sup>150</sup> Nd
•	•	Nd, Ce, Sm	<sup>140</sup> Ce	<sup>142</sup> Nd	<sup>143</sup> Nd	<sup>144</sup> Nd	<sup>145</sup> Nd	<sup>146</sup> Nd	<sup>147</sup> Sm	<sup>148</sup> Nd		<sup>149</sup> Sm
•	•	Hf, Yb, Lu	<sup>172</sup> Yb	<sup>173</sup> Yb	<sup>174</sup> Hf	<sup>175</sup> Lu	<sup>176</sup> Hf	<sup>177</sup> Hf	<sup>178</sup> Hf	<sup>179</sup> Hf		<sup>180</sup> Hf
•	•	Hf, Yb, Lu, Ta, W	<sup>173</sup> Yb	<sup>175</sup> Lu	<sup>176</sup> Hf	<sup>177</sup> Hf	<sup>178</sup> Hf	<sup>179</sup> Hf	<sup>180</sup> Hf			<sup>181</sup> Ta
•	•	W, Hf, Ta, Os, Re		<sup>179</sup> Hf	<sup>181</sup> Ta	<sup>182</sup> W	<sup>183</sup> W	<sup>184</sup> W				<sup>186</sup> W
	•	Os	<sup>185</sup> Re	<sup>186</sup> Os	<sup>187</sup> Os	<sup>188</sup> Os	<sup>189</sup> Os	<sup>190</sup> Os				<sup>192</sup> Os
•		OsO <sub>3</sub> (нег)		<sup>184</sup> OsO <sub>3</sub>	<sup>185</sup> ReO <sub>3</sub>	<sup>186</sup> OsO <sub>3</sub>	<sup>187</sup> OsO <sub>3</sub>	<sup>188</sup> OsO <sub>3</sub>	<sup>189</sup> OsO <sub>3</sub>	<sup>190</sup> OsO <sub>3</sub>		<sup>192</sup> Os
	•	Hg, Tl	<sup>196</sup> Hg	<sup>198</sup> Hg	<sup>199</sup> Hg	<sup>200</sup> Hg	<sup>201</sup> Hg	<sup>202</sup> Hg	<sup>203</sup> Tl			<sup>192</sup> OsO <sub>3</sub>
	•	Pb, Hg, Tl		<sup>202</sup> Hg	<sup>203</sup> Tl	<sup>204</sup> Pb	<sup>205</sup> Tl	<sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb		<sup>208</sup> Pb	
•		Pb					<sup>204</sup> Pb	<sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb		<sup>208</sup> Pb	
•		Pb					<sup>204</sup> Pb	<sup>205</sup> Pb	<sup>206</sup> Pb		<sup>207</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb
•	•	Th					<sup>230</sup> Th		<sup>232</sup> Th			
•	•	U					<sup>234</sup> U	<sup>235</sup> U	<sup>236</sup> U		<sup>238</sup> 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/>