

КВАДРУПОЛЬНАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ В ИССЛЕДОВАНИЯХ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

Д. В. Киселева, С. Л. Вотяков

Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Kiseleva@igg.uran.ru

Большинство современных геохимических исследований базируются на масс-спектрометрических (МС) данных; масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) занимает лидирующую позицию в элементном и изотопном анализе благодаря высокой чувствительности, многокомпонентности, универсальности и скорости анализа. МС методы анализа основаны на разделении ионов в соответствии с отношением масса/заряд под действием электрического (магнитного) полей и регистрации ионных токов. В США в 1977–1978 гг. создан первый экспериментальный прибор ИСП-МС с наружным источником ионов, получаемых в высокочастотном индуктивно-связанном электрическом разряде в потоке аргона [Пупышев, Суриков, 2006]; в 1983 г. фирмами Sciex (Канада) и VG (Англия) выпущены первые серийные ИСП-МС с квадрупольным анализатором; достоинства последнего являются простота конструкции, высокая чувствительность, малые габариты; к недостаткам относят низкую разрешающую способность. Из 80 коммерческих моделей ИСП-МС, созданных к 2006 г., более 60 имеют квадрупольный анализатор, 16 моделей снабжены магнитосекторными и электростатическими анализаторами высокого разрешения, 2 модели – времяпролетными анализаторами и 4 – ионными ловушками; доля в продажах квадрупольных спектрометров составляет 86 %, спектрометров высокого разрешения – 13 %, а времяпролетных – 1 % [Пупышев, Суриков, 2006].

Методы анализа в ИСП-МС. Количественный анализ проводится с построением градуировочных зависимостей на основе использования мультиэлементных смесей различных элементов в растворе; погрешность количественных определений не превышает 3–5 %. Полуколичественный (приближенно-количественный) анализ состоит в определении с погрешностью до 30 % практически всех элементов с применением одного стандартного образца, содержащего небольшое число анализируемых элементов с краев и из середины диапазона масс; при этом масс-спектр регистрируется целиком; программное обеспечение автоматически производит коррекцию изобарных и молекулярных наложений и предоставляет информацию о каждом из присутствующих элементов, включая его концентрацию. В режиме анализа изотопных отношений (IR, isotope ratio) измеряется точное отношение двух изотопов элемента в образце; при использовании данного метода сравнивается содержание интересующего изотопа с содержанием изотопа сравнения этого же элемента. Изотопные отношения, полученные этим методом, характеризуются высокой точностью и воспроизводимостью (погрешность в измерениях в пределе 0.1–0.5 % [Пупышев, Сермягин, 2006].

ИСП-МС серии ELAN 9000 и примеры масс-спектрометрических исследований. Приборы этой серии имеют классическую схему квадрупольного масс-анализатора, который генерирует масс-спектры, линейно изменяя переменную радиочастотную и постоянную составляющие напряжения на стержнях квадруполья. Масса ионов, которые достигают квадруполья, является линейной функцией приложенного напряжения; полный масс-спектр от 1 до 269 а.е.м. сканируется за миллисекунды; ввод проб в масс-спектрометр осуществляется либо в жидком состоянии, либо в виде аэрозоля, полученного при лазерном испарении твердого образца. В лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН ELAN 9000 используется для исследований элементного и изотопного состава горных пород и минералов, разнообразных экологических, биологических и техногенных объектов (на рис. 1 представлены типичные результаты исследований).

Нами выполняется определение элементного состава широкого круга природных объектов из микронавесок (до 3–5 мг) (рис. 1а) [Вотяков и др., 2006]; анализ элементного

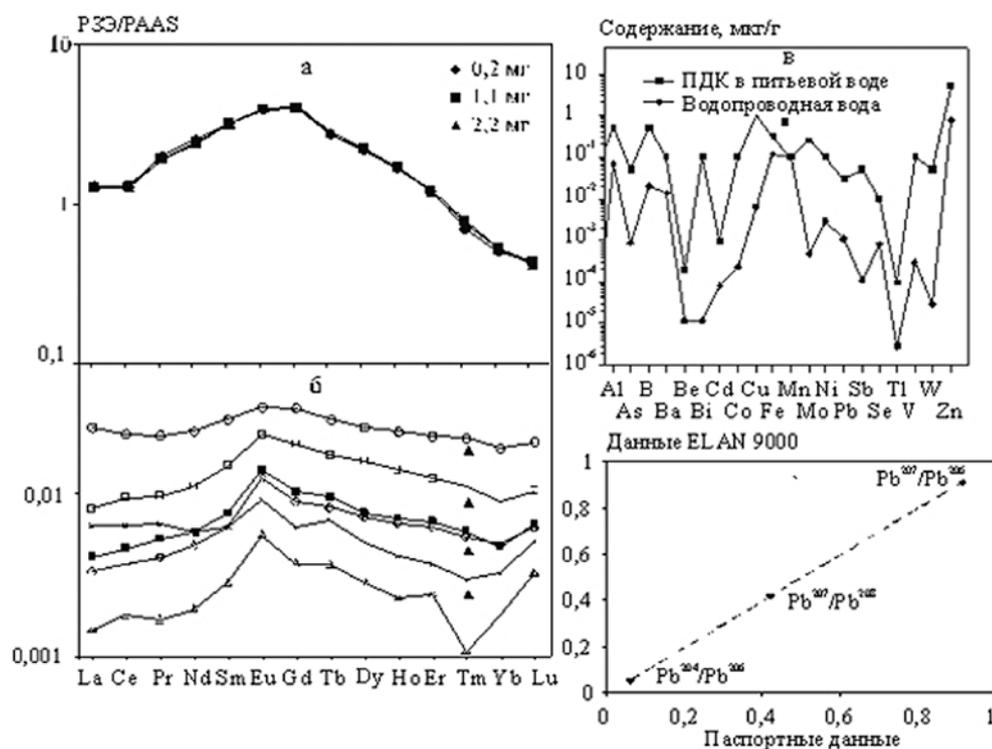


Рис. 1. Распределение РЗЭ в конодонтах ассельского яруса (а) и ископаемых костных остатках (б) (нормировка на постархейские австралийские сланцы – PAAS; стрелки – направление процессов фоссиллизации); элементный состав водопроводной воды (в); сопоставление паспортных изотопных отношений свинца в стандартном образце галенита NBS-981 с полученными на масс-спектрометре ELAN 9000.

состава разнообразных биоминеральных образований – зубных и костных тканей современных и ископаемых млекопитающих и человека, строматолитов, современных цианобактериальных матов, конодонтов и др. (рис. 1б) [Вотьяков и др., 2007; Вотьяков и др., 2008; Мандра и др., 2008]; определение элементного состава природных и питьевых вод (рис. 1в); изотопный анализ свинца и урана в цирконах с использованием метода изотопного разбавления (рис. 1г) [Киселева и др., 2006].

Работа выполнена в рамках программ РАН № 14 «Научные основы рационального природопользования» и № 20 «Создание и совершенствование методов химического анализа», а также при поддержке гранта РФФИ № 07-05-00097а.

Литература

- Вотьяков С. Л., Киселева Д. В., Розанов А. Ю., Чердниченко Н. В., Ушатинская Г. Т. Мультиэлементный масс-спектрометрический микроанализ в исследованиях биоминеральных образований // Литосфера. № 1. 2007. С. 123–137.
- Вотьяков С. Л., Смирнов Н. Г., Киселева Д. В., Шагалов Е. С., Садыкова Н. О., Главатских С. П., Быков И. В., Чердниченко Н. В., Березикова О. А. Кристаллохимия, микроморфология и свойства биоминералов костных остатков млекопитающих четвертичного периода // Ежегодник–2007 – Институт геологии и геохимии. Екатеринбург, 2008. С. 230–238.
- Киселева Д. В., Чердниченко Н. В., Дерюгина Л. К. Опыт использования масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для определения изотопного состава урана и свинца в геологических объектах // Ежегодник–2005 – Институт геологии и геохимии. Екатеринбург, 2006. С. 435–437.
- Мандра Ю. В., Вотьяков С. Л., Киселева Д. В. Современные диагностические подходы в изучении микроэлементного состава твердых тканей зубов при повышенной стираемости // Уральский медицинский журнал. № 10(50). 2008. С. 85–89.
- Пупышев А. А., Сермягин Б. А. Дискриминация ионов по массе при изотопном анализе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. 2006. 132 с.
- Пупышев А. А., Суриков В. Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 276 с.