

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТЕЙ ЛАЗЕРНОГО ИСПАРИТЕЛЯ NWR-213 ПРИ АНАЛИЗЕ ИЗОТОПНЫХ ОТНОШЕНИЙ НА NEPTUNE PLUS

Стрелецкая М.В.¹, Киселева Д.В.¹, Зайцева М.В.²

¹ – Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, isotop-igg@mail.ru

² – Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Исследования изотопного состава являются одними из самых востребованных в геологии и геохимии. Соотношение различных изотопов в породе или минерале дает важную информацию об источнике вещества (или о смешении нескольких), о его возрасте, эволюции.

Традиционно для измерения изотопных отношений используют масс-спектрометры с термоионизационными источниками ионов, как наиболее стабильные и обеспечивающие минимальную погрешность определения изотопных отношений. Однако в последние десятилетия широкое распространение мультиколлекторных приборов с аргонной индуктивно связанной плазмой открыло новые возможности избежать недостатков, присущих термоионизационным масс-спектрометрам (табл. 1).

Таблица 1

Сравнительная характеристика термоионизационных масс-спектрометров и масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой [Пупышев, Сермягин, 2006]

-Термоионизационный источник обладает наибольшей стабильностью -Отсутствие эффекта памяти -Сильное фракционирование масс -Трудоемкость, сложность и длительность проведения анализа -TIMS малоэффективен для элементов, имеющих высокий первый потенциал ионизации атомов или не имеющих термически устойчивых форм (Zr, Mo, Ru, Sn, Te, Hf, W, Ir, Pt) -Погрешность измерения изотопных отношений 0,0001-0,0002%	-Менее сложная пробоподготовка, быстрый прямой ввод пробы при атмосферном давлении -Фракционирование масс почти отсутствует и учитывается измерением стандартного образца -Дискриминация по массе -Большие расходы аргона -Возможность определения изотопов практически всех элементов -Погрешность измерения изотопных отношений (мультиколлектор с двойной фокусировкой) 0,0005-0,002%
--	---

Необходимость проведения прямого анализа веществ в твердом состоянии с целью избежать длительной и трудоемкой стадии химического разложения, а также исследования отдельных зерен минералов и их локальных характеристик привело к развитию лазерных систем высокой мощности для испарения (абляции) вещества с поверхности твердой пробы и переноса аэрозоля потоком газа в масс-спектрометр для дальнейшего анализа.

Наиболее распространенными сейчас являются системы, основанные на технологии Nd:YAG-лазеров с первичной длиной волны 1064 нм, но с оптическими компонентами для удваивания (532 нм) и учетверения (266 нм) рабочей частоты. Эти усовершенствованные УФ-лазеры стали пригодны для гораздо большего диапазона образцов; вдобавок использование более совершенной оптики позволило получить более однородный профиль лазерного пучка для оптимальной плотности энергии при взаимодействии с матрицей пробы. Это привело к уменьшению размеров аналитического пятна и контролируемому процессу

абляции независимо от материала пробы, что являлось критичным при анализе поверхностных дефектов, пятен и микровключений.

Сегодня лазерная абляция считается надежным методом ввода пробы для ICP-MS, который позволяет получать данные высочайшего качества при прямом анализе твердых или порошкообразных проб. Некоторые из многих преимуществ данного метода включают:

- Прямой анализ веществ в твердом состоянии без растворения;
- Способность анализировать практически любой вид твердых веществ, включая горные породы, минералы, металлы, керамики, полимеры, растительный материал и биологические образцы;
- Чувствительность порядка единиц ppb – ppt непосредственно в твердом веществе;
- Минимизация загрязнений вследствие отсутствия стадий разложения/растворения;
- Снижение полиатомных спектральных наложений по сравнению с распылением растворов;
- Исследование малых пятен, включений, дефектов на поверхности пробы;
- Элементное картирование по поверхности образца;
- Глубинное профилирование для изучения тонких пленок, покрытий и напылений.

В лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН установлена и запущена в эксплуатацию установка для лазерной абляции третьего поколения NWR-213 (New Wave Research, США). Эта установка с УФ - Nd:YAG - лазером с рабочей длиной волны 213 нм. Такой лазер обеспечивает постоянные значения плотностей энергии при изменении размеров пятна; за счет более тонкого распределения частиц увеличивается эффективность переноса аэрозоля в плазму, что способствует повышению чувствительности и уменьшению отложений в плазменном интерфейсе.

Приставка оборудована микроскопом, видеокамерой, поляризаторами, проходящим светом, что является незаменимым при работе с тонкими шлифами для выбора области анализа. Абляционная ячейка продувается инертным газом – гелием. Регулируемая ширина лазерного пучка позволяет получать на анализируемой поверхности кратеры различного диаметра – от 3 до 110 мкм. Реализованы различные способы абляции – абляция в точке, сканирование вдоль линии, растр по линии, произвольная ломаная кривая, сканирование площади по линии, растр по площади.

NWR-213 состыкована с мультиколлекторным масс-спектрометром с индуктивно связанной плазмой Neptune Plus (Thermo, Германия) с двойной фокусировкой и секторным магнитным полем.

Нами была проведена предварительная оценка возможностей изотопного масс-спектрального анализа с использованием лазерной абляции. Для анализа использовался международный стандартный образец стекла NIST SRM 612 (NIST, США). Благодаря гомогенности, многократным исследованиям элементного и изотопного состава, широкой доступности он является универсальным для калибровки, тестирования и оптимизации систем лазерного испарения [Jochum et al., 2011]. Хотя NIST 612 не аттестован по величинам изотопных отношений, в базе данных GeoReM (Институт Макса Планка, Майнц, Германия, <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de>) размещена информация о значениях изотопных отношений, определенных рядом исследователей из различных организаций, которые можно считать опорными.

С целью выбора оптимальных условий лазерного испарения были опробованы различные режимы работы лазера (частота, мощность, абляция в точке/по линии и т.д.).

В итоге использовали диаметр апертуры лазерного пучка 50 мкм, частоту 20 Гц и энергию 100%.

В таблице 2 приведены операционные условия масс-спектрометра Neptune Plus при анализе изотопных отношений свинца в NIST SRM 612.

Расстановка коллекторов Фарадея проводилась в соответствии с [Collerson et al., 2002]:

L3-F	L2-F	L1-F	C-F	H1-F	H2-F	H3-F
²⁰² Hg	²⁰³ Tl	²⁰⁴ Pb	²⁰⁵ Tl	²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb	²⁰⁸ Pb

Таблица 2

Операционные условия работы масс-спектрометра Neptune Plus

Система ввода образца	
Охлаждающий газ [л/мин]	15,00
Вспомогательный газ [л/мин]	0,968
Плазмообразующий газ [л/мин]	1,0
Мощность радиочастотного генератора [Вт]	910

Измерение состояло из 20 интеграций длительностью 8,389 секунд каждая. Время успокоения магнита 0,5 с. Таким образом, время измерения составляло порядка 3 минут. Коррекция интерференций применялась к изотопным отношениям свинца по отношению $\text{Hg}^{202/204}=4,35037$. Для коррекции дискриминации масс применялась нормализация по отношению $\text{Tl}^{205/203} = 0,418922$ по экспоненциальному закону.

Полученные результаты в сопоставлении с опорными величинами изотопных отношений приведены в таблице 3.

Таблица 3

Сопоставление полученных результатов с данными GeoReM

Отношение	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁴ Pb/ ²⁰⁶ Pb
Результат единичного измерения	17.131	15.380	37.141	0.059
	17.207	15.424	36.991	0.059
	17.257	15.657	36.990	0.058
	17.193	15.597	37.202	0.058
	17.160	15.564	37.125	0.058
	17.151	15.559	37.109	0.058
	17.083	15.493	36.949	0.058
	17.143	15.551	37.089	0.058
	17.125	15.532	37.044	0.059
	17.078	15.483	36.926	0.059
	17.115	15.524	37.026	0.059
17.079	15.487	36.928	0.059	
Среднее	17.143	15.521	37.043	0.059
GeoReM	17.094 - 17.160	15.5085 - 15.57	36.86 - 37.112	0.059

Как видно из таблицы, результаты определения изотопных отношений свинца в стандартном образце удовлетворительно согласуются с величинами, приведенными в базе данных GeoReM.

Таким образом, полученные предварительные результаты позволяют надеяться на успешное внедрение метода лазерного испарения для анализа изотопных отношений; дальнейшей задачей видится расширение круга определяемых изотопов и объектов (в первую очередь, минералов – геохронометров).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 12-05-31225 мол_а и 13-05-96036, а также УрО РАН, проекты № 13-05-022-УМА и 13-5-ИП-430 в Центре коллективного пользования УрО РАН «Геоаналитик».

Литература

1. 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. 133 с.
2. Collerson K.D., Kamber B.S., Schoenberg R. Applications of accurate, high-precision Pb isotope ratio measurement by multi-collector ICP-MS // *Chemical Geology*. 2002. V. 188. P. 65-83.
3. Jochum K.P., Weis U., Stoll B., Kuzmin D., Yang Q., Raczek I., Jacob D.E., Stracke A., Birbaum K., Frick D.A., Günther D.,ENZWEILER J. Determination of reference values for NIST SRM 610–617 glasses following ISO guidelines // *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2011. V. 35. I. 4. P. 397-429.