СОВРЕМЕННАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ:
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ИЗОТОПОВ

А.Талибова, **М.Муравьев**, **В.Файнберг**, к.т.н., **С.Овчинников**, **М.Токарев**, к.х.н.,
С. Лапшин, МС-Аналитика
moscow@textronica.com

Методы определения элементного и изотопного состава закономерно развивались более сотни лет, начиная от самых простых – титрование, гравиметрия, – и до самых сложных инструментальных методов. Сегодня масс-спектрометрия высокого разрешения – единственный метод, способный проанализировать образцы любой сложности и определить следовые концентрации на уровне фемтограммовых содержаний любых элементов и их изотопов. Ведущий мировой производитель аналитического оборудования Thermo Fisher Scientific производит всю линейку оборудования для элементного и изотопного анализа.

Процессы преобразования вещества в природе (химические реакции, диффузия, растворение и осаждение, изменение агрегатного состояния, процессы метаболизма и др.) накладывают отпечаток на его изотопный и элементный состав. Распределение изотопов зависит от множества кинетических и термодинамических факторов, поэтому изучение элементного и изотопного состава позволяет определить термодинамические параметры происходящих процессов, а также источник происхождения вещества; отследить пути миграции и взаимосвязи в различных биогенных и абиогенных системах. Исследование элементного и изотопного состава имеет большое значение в медицине, сельском хозяйстве, экологии, ядерной энергетике, геохимии, разведке полезных ископаемых, археологии и многих других фундаментальных и прикладных областях человеческой деятельности.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

В начале 20 века Дж. Дж. Томсон создал первый масс-спектрограф. Это событие положило начало развитию нового метода элементного анализа. Эволюция метода проходила многочисленные стадии, много выдающихся ученых внесли неоценимый вклад в развитие этой отрасли науки. Совершенствовались методы ионизации атомов и молекул, предложено несколько вариантов конструкций масс-анализаторов, менялись схемы фокусировки. Сегодня бесспорные лидеры по аналитическим характеристикам – современные магнитные масс-спектрометры, несмотря на их большие габариты и стоимость по сравнению с квадрупольными масс-анализаторами.

Важнейшая задача исследователя заключается в правильном выборе аналитического инструмента в зависимости от поставленной задачи. Иногда достаточно бюджетного масс-спектрометра квадрупольного типа для анализа с низким разрешением, а в ряде случаев необходим прибор с высоким масс-спектральным разрешением для уверенного разделения полезного сигнала и интерференции, которые отличаются на сотые и тысячные доли единицы массы (рис.1, 2).

При используемом чаще всего в элементном анализе способе ионизации в индуктивно-связанной плазме образуются спектроскопические интерференции различного рода [1].

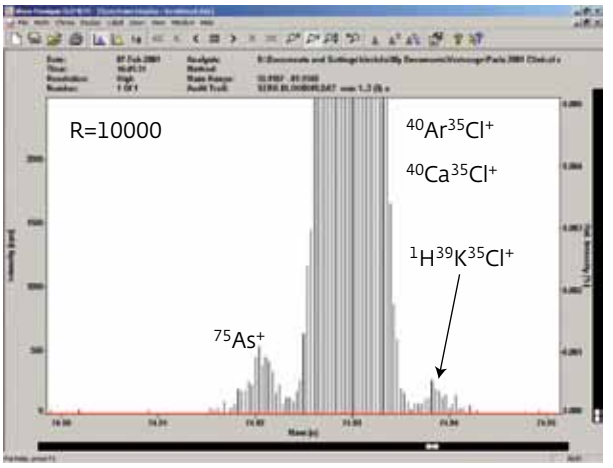

Рис.1. Анализ мышьяка при разрешении 10000 на приборе Element 2

Чем больше примесей в используемом для генерации плазмы газе и в исследуемом образце, тем больше мешающих влияний. Полнота разделения нужного аналитического сигнала и интерференции зависит от разрешения прибора.

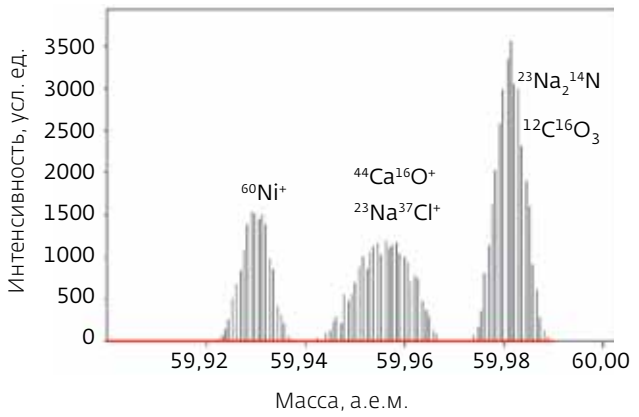

Рис.2. Масс-спектрометрическое разделение ионов никеля с массой 60 от ионов-примесей такой же массы при высоком разрешении

Для уменьшения влияний интерференций в приборах низкого разрешения с квадрупольным масс-анализатором используют различные модернизации источника ионизации, однако эффективность и стабильность работы при этом невысока.

В целом, несмотря на значительные первоначальные экономические затраты, себестоимость анализа на масс-спектрометре высокого разрешения за счет высокой воспроизводимости гораздо ниже минимальных затрат на пробоподготовку. Это обстоятельство особенно важно в таких областях, как медицина, фармацевтика, криминалистика и производственные отрасли, где необходим постоянный контроль качества продукции.

Огромное значение элементный масс-спектральный анализ высокого разрешения приобрел в металлургии и производстве высокочистых веществ и материалов, в том числе перспективных веществ – "солнечного" кремния, полупроводниковых материалов и т.д. Исключительные характеристики масс-спектрометров высокого разрешения – чувствительность и многоэлементность – позволяют получать уникальные данные о степени чистоты вещества и определять следовые количества примесных элементов.

Линейка приборов Thermo для элементного анализа и изотопного скрининга представлена масс-спектрометрами высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) Element 2 и Element XR, а также Element GD с источником ионизации в тлеющем разряде, предназначенном для прямого анализа твердых материалов без предварительного растворения.

ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ

Практически для всех элементов, встречающихся в природе, характерно наличие нескольких изотопов – радиогенных или стабильных. Химические свойства изотопов близки. Замещение одного изотопа на другой в химическом соединении почти не влияет на течение тех процессов, в которых это соединение участвует. В то же время свойства изотопов не тождественны, их различия в массе, а также величине ядерного спина приводят к тому, что изотопные формы соединения ведут себя различно. В результате химических реакций изотопный состав продукта может измениться по сравнению с исходным соединением. Распределение изотопов в различных веществах не равномерно. Это связано с природными (биологическими и геологическими) и искусственными процессами фракционирования изотопов на протяжении всего периода формирования, а также с различными источниками происхождения вещества. Сегодня изотопы нашли широкое применение в исследовательских методах большинства областей науки, в атомной промышленности и других производственных отраслях.

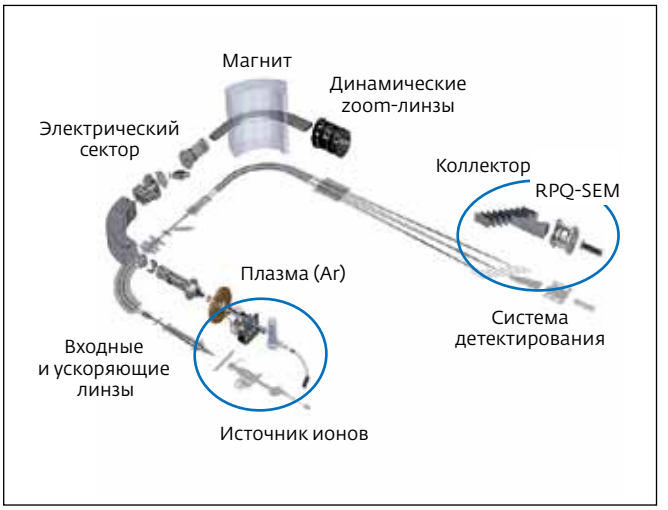

Рис.3. Принципиальная схема масс-спектрометра Neptune Plus

Открытие изотопов, в первую очередь радиогенных, и развитие масс-спектрометрической техники высокого разрешения оказало огромное влияние на геологические исследования и привело к новому пониманию процессов, связанных с историей формирования Земли. Появились новые направления в науках о Земле – изотопная геология и геохронология. За последние годы созданы геохронометры, основанные на распаде тяжелых радиогенных изотопов – Rb/Sr, Nd/Sm, Lu/Hf, Re/Os, U/Th/Pb. Постоянно изучается распределение стабильных изотопов элементов Li, B, Si, S, Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Cd и пр. в земной коре. Получены данные о времени и протяженности основных этапов формирования земной коры, изучены процессы формирования магматических и осадочных пород. Теоретические выводы и полученные аналитические данные нашли отражение в практических применениях, связанных с поиском и исследованием новых месторождений полезных ископаемых, оценкой рудоносности месторождений, предсказаниях различных тектонических и вулканических процессов в земной коре.

Атомная промышленность – еще одна отрасль, которая не может существовать без анализа изотопов. Исследования урановых месторождений и производство обогащенного ядерного топлива постоянно нуждаются в получении данных о содержании изотопов на всех стадиях производственного процесса.

Современные масс-спектрометры высокого разрешения для количественного определения изотопов представляют собой сложные многоколлекторные системы, поскольку изотопные отношения должны быть измерены с очень высокой точностью. Главное требование для устранения любых колебаний, влияющих на источник ионов, состоит в том, чтобы все изотопы определялись одновременно (параллельно). Компания Thermo Fisher Scientific выпускает два многоколлекторных масс-спектрометра – Neptun Plus (рис.3) и Triton Plus.

В качестве метода ионизации в приборе Neptune Plus используется ионизация в индуктивно-связанной плазме, а в Triton Plus – термическая ионизация, при которой ионы образуются в месте контакта образца с нагретой поверхностью металлической (например, рениевой) нити. Высокое разрешение этих приборов позволяет минимизировать все возможные интерференции.

СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В большинстве изотопных исследований обычно пренебрегают эффектами фракционирования изотопов либо учитывают их при помощи поправок. Напротив, при изучении изотопного состава биологических и природных объектов, содержащих жизнеобразующие элементы – углерод, водород, азот, кислород, – большое внимание уделяется именно фракционированию изотопов.

Распределение изотопов в природе часто зависит от различных термодинамических факторов, приводящих к процессам фракционирования. Например, от температуры и давления. Изотопный состав может меняться в результате фазовых переходов и химических реакций. Кроме того, разделение изотопов контролируется процессами, происходящими в биосфере. В результате биологического фракционирования изотопный состав таких элементов, как углерод, азот, сера, отличается от изотопного состава этих элементов в соединениях абиотических (рис.4).

Подавляющая часть известных экспериментальных данных относится к углероду как элементу, играющему главную роль в химии биологических соединений. Углерод организмов обогащен легким изотопом ^{12}C по сравнению с углеродом неорганических соединений (CO_2, карбонаты).

Биологическое фракционирование изотопов – процесс, в значительной степени локализованный на начальной стадии фотосинтеза и обусловлен, прежде всего, кинетическим изотопным эффектом. Дальнейшее изотопное распределение может проходить уже на уровне организма в таких биохимических процессах, как

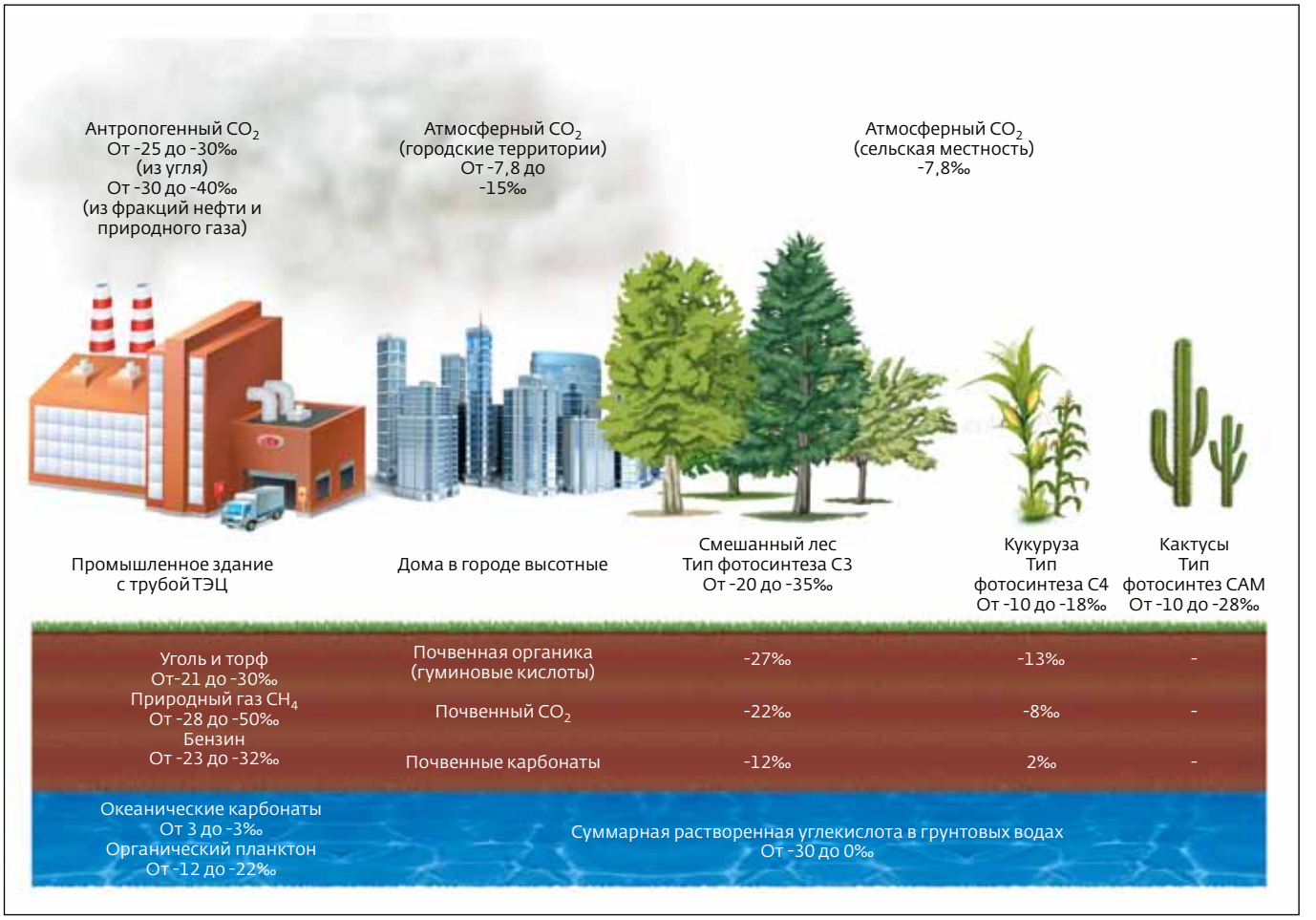

Рис.4. Углерод в природе

дыхание, биосинтез аминокислот, окисление липидов и т.д.

Поскольку способность к термодинамически упорядоченному распределению изотопов в органических соединениях – специфическое свойство живых систем, можно сформулировать критерий для распознавания биогенных и абиогенных соединений [2].

Изотопный состав углерода растений и водорода гидросистем на земном шаре имеет достаточно устойчивую привязку к местности, что позволило построить глобальную карту зон равных изотопных отношений – изоскапов (iso – равный, scape – местность) по географическим регионам.

Изучая распределение изотопов в ископаемых формах углерода, можно установить происхождение органических соединений в древних отложениях; установить генетическую связь тех или иных компонентов, например, углеводородов нефти, с их конкретными биологическими предшественниками. Зависимость изменений изотопного состава, например, углерода в органических остатках, от климатических условий или распределение изотопов кислорода в ледовых кернах позволяет реконструировать палеоклимат в различных регионах Земли. Данные об изотопном составе сегодня активно используются в исторических и археологических науках для изучения миграции народов в прошлом и их образа жизни (рис.5) [1, 3].

Постоянно создаются и пополняются новой информацией базы данных изотопного состава, которые совместно со сложными картографическими комплексами образуют многомерные контуры распределения изотопов по всему земному шару. С их помощью эксперты могут определять источники происхождения различных природных и антропогенных объектов, места производства взрывчатых и наркотических веществ, отслеживать незаконное перемещение людей,

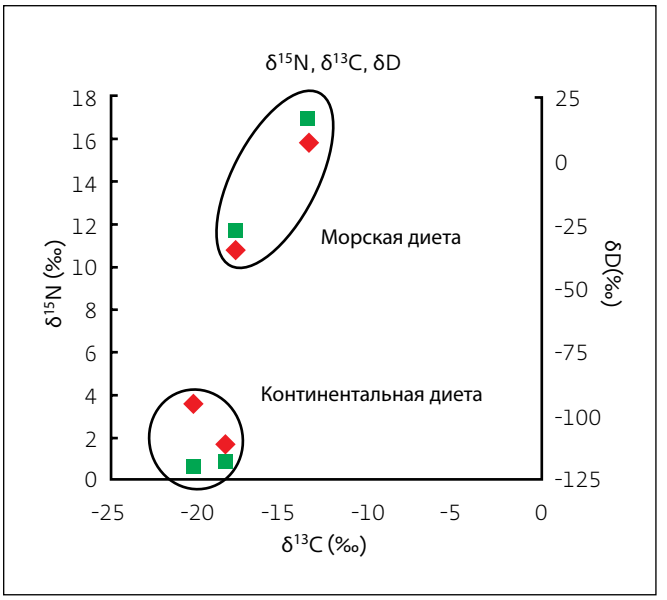

Рис.5. Данные изотопного состава углерода ($\delta^{13}C$), водорода (δD) и азота ($\delta^{15}N$) ногтей древних викингов различных ареалов проживания

а также животных, находящихся под угрозой исчезновения.

С помощью методов изотопного анализа достаточно легко устанавливаются факты фальсификации высококачественного алкоголя, продуктов, минеральных вод, парфюмерии, лекарств, связанные с источником их происхождения (применение синтетических препаратов и сырья) и географическим регионом (см. табл.) [4, 5].

Список исследовательских областей и практических применений, где сегодня востребована информация о распределении изотопов углерода, кислорода, водорода, азота, серы, постоянно растет.

Широкому распространению метод обязан развитию современных коммерческих масс-спектрометров, оборудованных специализированными автоматизированными устройствами подготовки пробы, которые упростили длительные предварительные процедуры перевода исследуемого вещества в элементарные газы: N_2, H_2, CO_2, SO_2, CO, которые вводятся в ионный источник масс-спектрометра. Преобразование сложных многокомпонентных органических и неорганических веществ до простых газов осуществляется в основном через окисление или пиролиз. Иногда используется очень эффективный и точный метод анализа через изотопное уравновешивание системы "жидкость-газ". На масс-спектрометрах Delta V и MAT 253 от Thermo Fisher Scientific измерение занимает несколько минут от момента помещения образца в устройство предварительной пробоподготовки до получения результата в виде величины, готовой для интерпретации. В качестве устройств пробоподготовки и ввода пробы можно использовать газовый или жидкостной хроматограф, элементный анализатор, а также специально разработанные приборы для анализа воды, карбонатов или системы с лазерной абляцией и фторированием для "in-situ"-анализа изотопов $^{18}O/^{16}O$ в минералах.

Изотопный состав спирта различного происхождения

Образец	$\delta^{13}C$, ‰
Синтетический этанол	-33,8*
Этанол из кукурузы	-13,2
Этанол из пшеницы	-23,9
Этанол из сахарного тростника	-10,8
Гидролизный этанол	-20,7

* Знак "-" означает, что в исследуемом объекте изотопа $\delta^{13}C$ меньше, чем в принятом стандарте сравнения (VPDB для углерода)

БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ

Изотопный анализ благородных инертных газов аргона, гелия, ксенона – краеугольный камень в геохронологии, геохимии, геологии и научных областях, связанных с изучением Земли и планетарных тел. Радиометрическое или радиоизотопное датирование является источником практически всех абсолютных датировок различных событий истории Земли. В основе применения такого подхода лежит закон радиоактивного распада. Калий-аргоновый метод и его усовершенствованный нейронно-индукционный (образец предварительно подвергается облучению) вариант – $^{40}Ar/^{39}Ar$-метод (аргон-аргоновый метод) – одни из самых первых и известных методов датирования возрастов в десятки и сотни миллионов лет. Калий-аргоновый метод применяется для датирования различных магматических, осадочных и метаморфических пород, в составе которых есть калий и, соответственно, его радиоактивный изотоп ^{40}K. Кроме того, аргон-аргоновый метод является основным методом калибровки шкалы так называемой геомагнитной полярности [1, 6].

Погрешность аргоновых методов датирования, связанная с выделением, очисткой и мешающим фоном атмосферного аргона, составляет миллионы лет. Развитие масс-спектрометрического оборудования и новых подходов в пробоподготовке позволило снизить эту величину и увеличить воспроизводимость анализа. Классическое определение изотопов аргона представляет собой высокотемпературное (1700–2000°С) извлечение газа из образца и дальнейшее измерение в режиме статического вакуума. Специализированный прибор Argus IV обладает всеми необходимыми аналитическими характеристиками для высокоточных измерений изотопов аргона, имеет пять предустановленных коллекторов Фарадея для масс 36–40 и изотопическую чувствительность не более 5 ppm. Современная вакуумная система позволяет достичь стабильного постоянного вакуума 10^{-10} мбар.

Сегодня все больший интерес вызывают лазерные системы выделения аргона. В таких системах легче добиться низкого уровня фона аргона в бланковых или контрольных образцах (10^{-14} нг по ^{40}Ar) и осуществить практически мгновенный нагрев исследуемого образца до температур полного извлечения аргона. Кроме того, дальнейшее измерение анализируемого газа проводится не в статическом вакууме, а в потоке газаносителя гелия на масс-спектрометре MAT 253. Показано, что метод измерения аргона в динамическом режиме не уступает в чувствительности и погрешности классическому подходу и при этом проще и надежнее [7].

Геохимия в своих исследованиях опирается на данные об изотопном составе таких благородных газов, как гелий, неон, ксенон и криптон. Все теории эволюционной истории Земли и процессов формирования пород и месторождений связаны с распространением и миграцией изотопов инертных газов. Изотопный состав гелия используют для определения источника происхождения вещества. Наряду с изотопным составом аргона он служит критерием рудоносности интрузивов и показателем активности земной коры. Известно, что у гелия из газов и гидротерм регионов с высокой магматической деятельностью и повышенным вулканизмом изотопное отношение $^{3}He/^{4}He$ выше, чем у гелия из земной коры. Сегодня информация об изотопном составе ксенона и неона служит для изучения космического вещества (метеоритов) и фундаментальных процессов во Вселенной. Показано, что исходное вещество Солнечной системы не было однородным, как считалось ранее, и в звездах происходили различные ядерные процессы, о чем свидетельствует "аномальный" изотопный состав ксенона и неона в метеоритах [8, 9].

Последнее достижение в области масс-спектрометрии благородных газов – прибор Helix MC. Диапазон масс от 3 до 150 а.е.м. позволяет анализировать все известные изотопы инертных газов – от гелия с массой 3 до самого тяжелого ксенона с массой 136.

Современная элементная и изотопная масс-спектрометрия, как самый эффективный, информативный и универсальный метод аналитической химии, является уникальным инструментом для решения широкого круга задач. Контроль качества производства, сертификация продукции, арбитражный анализ и, конечно, фундаментальные и прикладные научные исследования – всё это на данный момент невозможно без применения масс-спектральных методик и самого современного масс-спектрометрического оборудования последнего поколения, производимого Thermo Fisher Scientific.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Фор Г.** Основы изотопной геологии. М.: Мир, 1989.
2. **Тиунов А.В.** Стабильные изотопы углерода в почвенно-экологических исследованиях. – Известия РАН Серия Биология, 2007, №4, с.475–489.
3. **Галимов Э.М.** Природа биологического фракционирования изотопов. М.: Наука, 1981.
4. **Колеснов А.Ю., Филатова И.А., Задорожняя Д.Г., Малошицкая О.А.** Масс-спектрометрия стабильных изотопов кислорода $^{18}O/^{16}O$ в винодельческой продукции для установления ее подлинности. – Виноделие и виноградорство, 2012, №6, с.10–16.
5. **Талибова А.Г., Колеснов А.Ю.** Выявление происхождения сырья методом масс-спектрометрии. – Мясные технологии, 2010, №3, с.52–56.
6. **Озима М., Подосек Ф.** Геохимия благородных газов. Л.: Недра, 1987.
7. **Игнатьев А.В., Веливецкая Т.А., Будницкий С.Ю.** Метод измерения изотопов аргона в непрерывном потоке гелия для K/Ar неохронологии. – Масс-спектрометрия, 2009, т.6, №3, с.205–214.
8. **Шуколюков Ю.А., Левский Л.К.** Геохимия и космохимия изотопов благородных газов. М.: Атомиздат, 1972.
9. **Шуколюков Ю.А.** Часы на миллиард лет. М.: Энергоатомиздат, 1984.