Глава 1

ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Основные области использования масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в изотопном анализе приведены на рис. 1.1. Измерения изотопных отношений являются важными во множестве различных областей применения: при определении содержания стабильных изотопов и долгоживущих радионуклидов для изучения вариаций изотопов в природе и в геохронологических исследованиях [17 - 23]; при контроле качества ядерного топлива и мониторинге радиоактивных и других загрязнений в окружающей среде [24 - 46]; при выявлении фальсификации продуктов и контроле их качества [47 - 52] и др.

Кроме того, измерение изотопных отношений очень важно в биологических и медицинских исследованиях с применением добавок (меток) обогащенных стабильных или нестабильных (но относительно долгоживущих) изотопов [53 - 58], при исследовании метаболизма и изучении химических реакций, а также при использовании метода изотопного разбавления для определения содержания элементов в различных пробах (isotope dilution technique – ID). Последний метод является приоритетным при определении концентраций элементов на следовых и ультраследовых уровнях с высокой точностью, недостижимой другими методами количественного элементного анализа. Метод изотопного разбавления в литературе иногда называют как способ изотопной метки или способ трассеров [4, 30, 47, 59 - 66].

В последнее время метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой все активнее вторгается в относительно новую для него область – определение изотопного состава обогащенных стабильных изотопов, которая включает в себя технологический контроль процесса разделения изотопов и сертификацию изотопно-обогащенной продукции [67 - 76].

Мировая промышленность производит в настоящее время обогащенные стабильные изотопы свыше 50 элементов [77 - 81], необходимые для медицины, фармацевтики, биологии, ядерной физики, атомной энергетики, материаловедения, микроэлектроники, лазерной техники, метрологии, аналитической химии и др. [70 - 72, 82 - 85]. Качество обогащенных стабильных изотопов и последующих их преобразований (различные короткоживущие изотопы, мишени и т.п.) критическим образом зависит от их изотопной чистоты, т.е. содержания основного нуклида или предельно малого содержания какого-либо другого изотопа данного элемента.

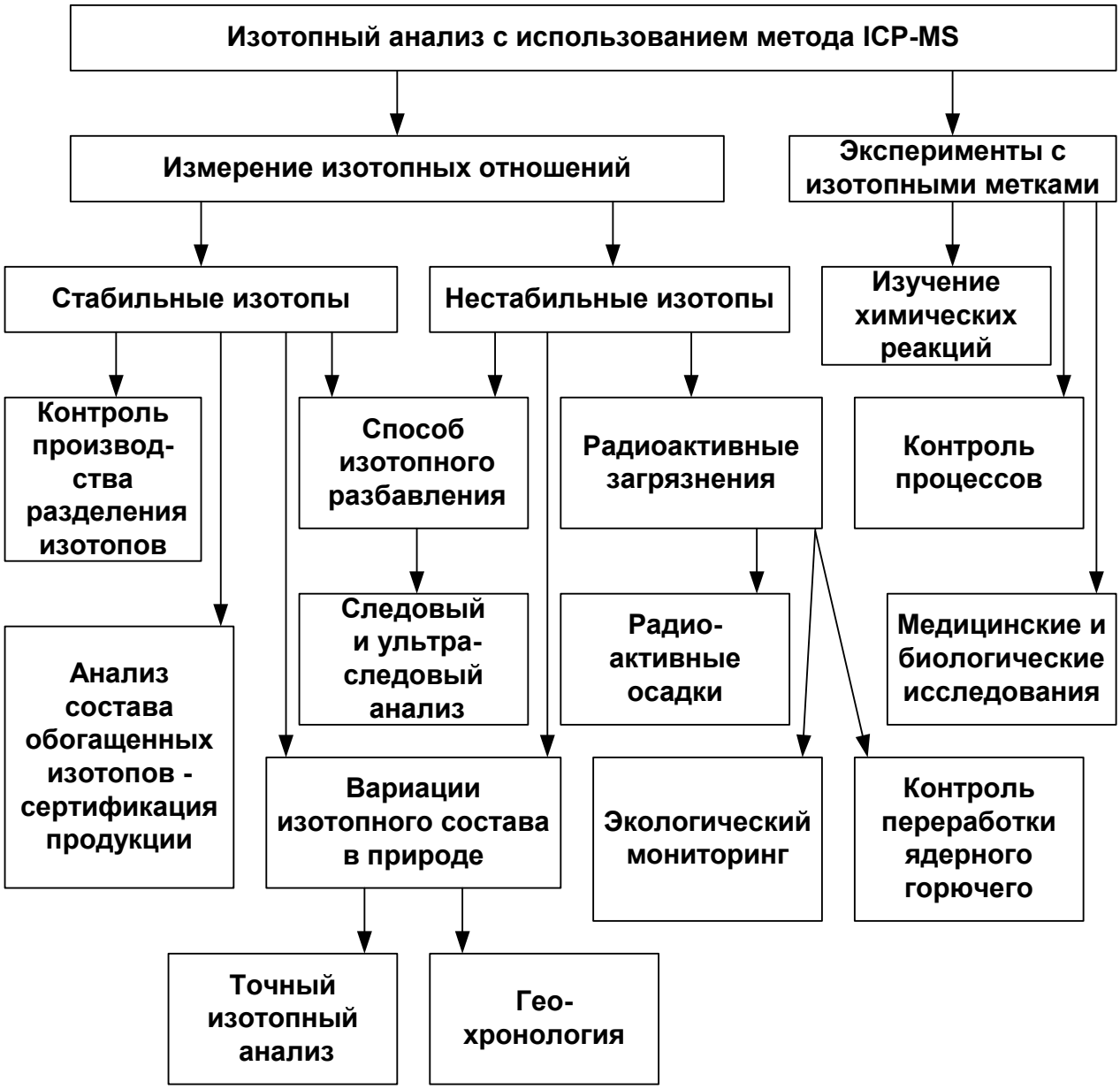

Рис. 1.1. Основные области применения метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) для изотопного анализа

При определении содержания основного нуклида в изотопно-обогащенных чистых веществах необходима очень высокая правильность анализа - на уровне или лучше сотых долей процента (атомных или массовых) [70 - 72]. Это продиктовано не только необходимой изотопной чистотой, но и высокой стоимостью каждой доли процента обогащения. Например, по нашим оценкам, стоимость 0.1 атомных процентов обогащения кадмия по ^{106}Cd (это относительно недорогой изотоп) составляет 0.18 доллара за 1 мг металла. Стоимость некоторых высокообогащенных изотопов доходит до 1000 долларов за 1 мг, что предъявляет очень строгие требования к метрологическим

характеристикам методов контроля их химического и изотопного состава.

Однако необходимо отметить, что такая область приложения метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, как измерение изотопного состава стабильных высокообогащенных изотопов, пока недостаточно, по нашему мнению, изучена исследователями и фирмами, разрабатывающими и выпускающими приборы ICP-MS. Тем не менее, это аналитическое направление имеет большое практическое значение и представляет определенный исследовательский интерес как по диапазонам измеряемых изотопных концентраций, существенно отличающихся от природных изотопных распространенностей, так и способам получения качественных аналитических данных.

Метод изотопной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (IR-ICP-MS), позволяя при определенном приборном оснащении и хорошо отработанных методических приемах выполнять правильный и воспроизводимый изотопный анализ, в последние годы заметно потеснил в этой аналитической области метод масс-спектрометрии с термической ионизацией (TIMS – thermal ionization mass spectrometry). Буквально до конца XX века метод TIMS считался общепринятым и стандартным для высокоточного изотопного анализа. Например, большинство рекомендаций IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry – Международный союз по чистой и прикладной химии – ИЮПАК) по точным значениям атомных весов элементов [86] основаны на измерении их естественной изотопной распространенности методом TIMS. Этот метод имеет значительно более длительную историю, чем метод ICP-MS, огромную библиографию (см., например, раздел TIMS в обзоре [2]) и основан на испарении изучаемого элемента из матрицы конденсированного образца и термической ионизации его атомов для получения высокостабильного ионного пучка.

Тенденцию практически взрывного роста роли метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в изотопном анализе можно проследить по очень быстрому росту числа публикаций, посвященных этому направлению аналитической химии. Для этого используют приборы различного типа - квадрупольные (quadrupole - ICP-Q-MS), времяпролетные (time-of-flight - ICP-TOF-MS), магнитосекторные (sector field – ICP-SF-MS), а также приборы высокого разрешения (high resolution – ICP-HR-MS) с двойной фокусировкой в секторных магнитных и электрических полях (double-focusing – ICP-DF-MS) с одноколлекторной (single-collector - ICP-DF-MS-SC) и, особенно, многоколлекторной (multi-collectors – ICP-DF-MS-MC) системой регистрации ионных токов (рис. 1.2). Изотопный анализ, при этом, выполняется с использованием приборов различных фирм-производителей и даже приборов лабораторного изготовления.

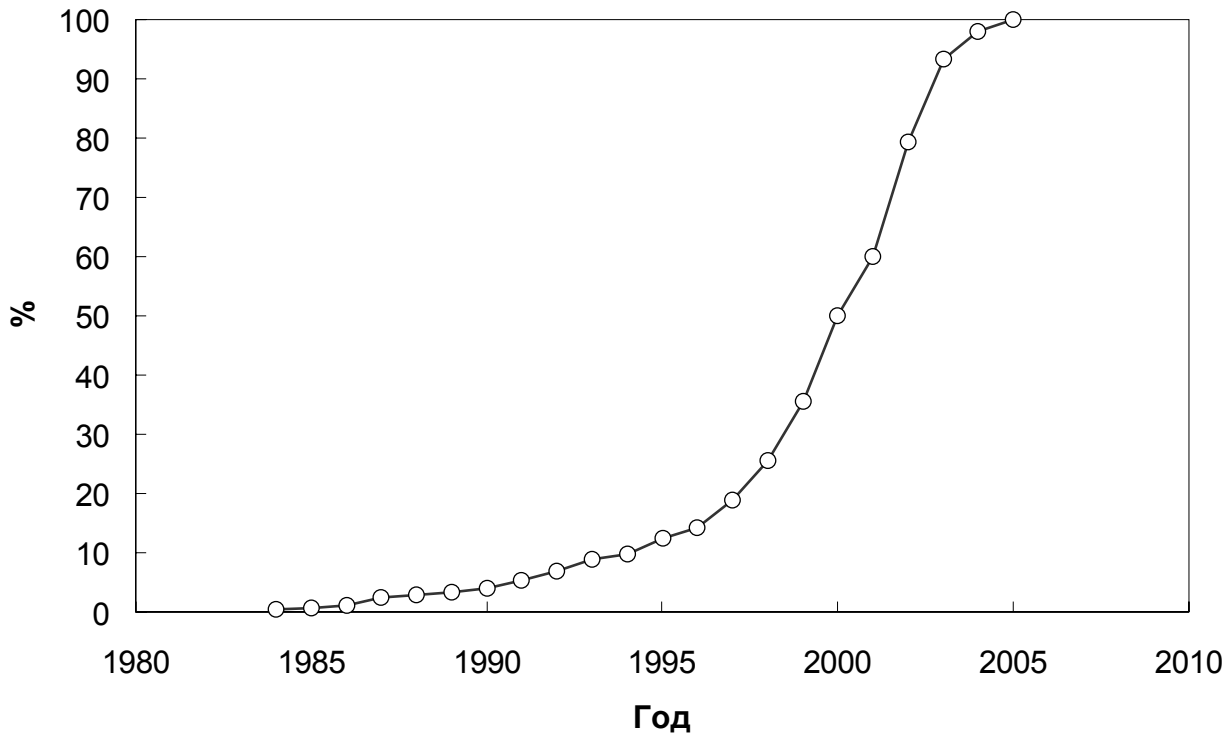

Рис. 1.2. Изменение суммарного числа публикаций (%), посвященных изотопному анализу методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, в зависимости от года опубликования работы (график подготовлен по данным Приложения)

График на рис. 1.2 получен на основе собранной нами сводки доступных опубликованных данных (Приложение) по проведению изотопного анализа методом ICP-MS различных элементов Периодической таблицы. Данные в Приложении приведены с указанием рассматриваемых изотопных отношений, используемых типов приборов и концентраций изучаемых элементов в растворе, применяемых способов корректировки эффекта дискриминации ионов изотопов по массе и погрешности определений. К содержанию данного Приложения мы неоднократно будем обращаться в ходе этого изложения. Кажущееся замедление темпа роста публикаций по проведению изотопного анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в 2004-2005 гг. (рис. 1.2) обусловлено недостаточно полным сбором информации с датой опубликования, совпадающей со временем подготовки данного обзора.

В публикациях по измерению изотопных отношений методом ICP-MS, которые выполнены, за очень редким исключением, только зарубежными авторами, обычно используют следующие специфические метрологические показатели анализа, выработанные и общепринятые на основе огромного опыта предыдущей изотопной масс-спектрометрии.

1. Внутренняя воспроизводимость (internal precision) или кратковременная повторяемость (short-term reproducibility) - степень совпадения результатов измерения изотопного отношения в одном и том же образце в пределах одной серии измерений (analytical session, on run), выполняемой, как правило, в течение одного дня. Этот метрологический показатель наиболее близко соответствует такому обычно применяемому в аналитической практике показателю, как сходимость (правила IUPAC - [87]), и усиленно внедряемому сейчас отечественными метрологами показателю - повторяемость анализа (ГОСТ Р ИСО 5725-1 [88]).

Согласно [88] повторяемость анализа – это прецизионность анализа в условиях, при которых результаты единичного анализа получают по одной и той же методике, на одних и тех же пробах в одинаковых условиях и практически одновременно (результаты параллельных определений). Согласно [87] сходимость (repeatability) - это степень согласованности независимых результатов, полученных при помощи одного и того же метода или идентичного анализируемого материала в одинаковых условиях (один и тот же исполнитель, тот же прибор, та же лаборатория и незначительные интервалы времени между измерениями). Мерой сходимости является относительное стандартное отклонение (О.С.О., R.S.D. – relative standard deviation) результатов измерений, %:

$$s_r = s \cdot 100 / \underline{x}, \qquad (1.1)$$

где s – абсолютное стандартное отклонение, $\underline{x}$ – среднее значение из выборки.

2. Внешняя воспроизводимость (external precision) или долговременная повторяемость (long-term reproducibility) – степень близости результатов измерения изотопного отношения в одном и том же образце по стандартной методике в течение достаточно длительного периода времени (одного-двух месяцев). Внешняя воспроизводимость близко соответствует такому общепринятому в аналитической практике показателю, как повторяемость [87], и внедряемому сейчас метрологами показателю - внутрилабораторная прецизионность анализа [88]. Согласно правилам IUPAC повторяемость (reproducibility) – это степень согласованности независимых результатов, полученных при помощи одного и того же метода или идентичного анализируемого материала, но при разных условиях (разные исполнители, разные приборы, разные лаборатории и/или спустя различные интервалы времени) [87]. Внутрилабораторная прецизионность анализа - это прецизионность анализа в условиях, при которых результаты анализа получают по одной и той же методике, на одних и тех же пробах при вариации различных факторов (время, аналитики, реактивы и т.п.), формирующих рассеяние

результатов в конкретной лаборатории [88]. Мерой повторяемости является также относительное стандартное отклонение результатов измерений (O.C.O., R.S.D.).

3. Правильность – степень близости между измеренным (нижний индекс - measured) значением изотопного отношения элемента $R_{measured}$ (среднее значение для достаточно длительной серии измерений) и его ”истинным” (true) значением R_{true} в одном и том же образце. Как правило, эти измерения выполняют на сертифицированном стандартном образце изотопного состава (isotope standard reference material - ISRM) или, при его отсутствии, на образце, принятом за опорный (реперный). Данный показатель прямо соответствует показателям правильности (accuracy) в [87] и [88].

Наиболее часто правильность определения изотопных отношений оценивают относительной погрешностью (relative error) анализа

$$e_r = |(R_{measured} - R_{true})| / R_{true}\,, \qquad (1.2)$$

которую измеряют в процентах ($e_r \cdot 100$ %) или долях: млн$^{-1}$ (ppm) или млрд$^{-1}$ (ppb).

Необходимо заметить, что здесь и далее по тексту мы используем:

- **метрологические показатели, рекомендованные для публикаций правилами IUPAC** [87] **и поддержанные Научным советом РАН по аналитической химии** [89];
- **величину *R* для обозначения отношений концентраций изотопов в образце (изотопного отношения) и α – для отношений их ионных сигналов;**
- **обозначение M для произвольного элемента, ^{A}M – его изотопа с массовым числом *A* и ^{A}M (курсив для M) – для концентрации этого изотопа;**
- **краткое представление системы масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой в виде последовательности сокращенных обозначений его основных блоков, прямо соответствующих очередности расположения блоков в реальном приборе. Например, прибор типа LA-ICP-HexCC-SF-MS-MC включает в себя:**

  лазерную абляцию пробы (LA);

  ввод ее компонентов в индуктивно связанную плазму (ICP);

  пропускание отобранного из плазмы ионного потока через гексагональную ячейку столкновений (HexCC);

  разделение ионов по соотношению массы к заряду в масс-анализаторе с секторным магнитным полем (SF-MS);

детектирование ионного тока в многоколлекторном приемнике (МС).

При высокоточных исследованиях вариаций изотопного состава в природных образцах масс-спектрометристы часто оценивают отклонение изотопного отношения в реальной измеряемой пробе (нижний индекс - sample) относительно точно известного изотопного отношения в стандарте (standard) с использованием шкал δ или ε, например [90]:

δ - отклонение от стандарта (истинного соотношения - true) в тысячных долях (pro mille; обозначение шкалы - **‰**) для изотопа ^{A}M элемента M с массовым числом *A*:

$$\delta^{A}\mathrm{M} = |(R_{\mathrm{measured}} / R_{\mathrm{true}}) - 1|\cdot 1000 = |(R_{\mathrm{sample}} / R_{\mathrm{standard}}) - 1|\cdot 1000 \qquad (1.3)$$

(например,

$$\delta^{11}\mathrm{B} = \{[(^{11}B / {}^{10}B)_{\mathrm{sample}} / (^{11}B / {}^{10}B)_{\mathrm{standard}}] - 1\}\cdot 1000\ ‰);$$

ε - отклонение от стандарта в десятитысячных долях (per ten thousand; обозначение шкалы - **°/ooo**):

$$\varepsilon^{A}\mathrm{M} = |(R_{\mathrm{measured}} / R_{\mathrm{true}}) - 1|\cdot 10000 = |(R_{\mathrm{sample}} / R_{\mathrm{standard}}) - 1|\cdot 10000 \qquad (1.4)$$

(например,

$$\varepsilon^{11}\mathrm{B} = \{[(^{11}B / {}^{10}B)_{\mathrm{sample}} / (^{11}B / {}^{10}B)_{\mathrm{standard}}] - 1\}\cdot 10000\ ^{\circ}/_{ooo}).$$

В некоторых экспериментальных работах по изотопному анализу в качестве мер сходимости и повторяемости измерений используют стандартные отклонения для δ или ε – величины S_{δ} и S_{ε}, выраженные в единицах **‰** или **°/ooo** , соответственно.

Большинство коммерческих масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой являются квадрупольными приборами (ICP-Q-MS). Приборы этого типа позволяют выполнять измерения изотопных отношений со сходимостью измерений в пределах s_r = 0.1 - 0.5 % [21, 53, 54, 91] (например, s_r = 0.1 - 0.2 % для водных стандартных растворов с достаточно высокими концентрациями аналита и даже 1.0 % - для реальных образцов [92]).

Столь высокие значения s_r для сходимости измерений изотопных отношений обусловлены, в первую очередь, последовательным способом измерения ионных токов различных изотопов и неплоской формой вершины массового пика (масс-пика), выделяемого выходной щелью масс-анализатора. Сравнение сходимости так называемых статических (выполненных на многоколлекторных приборах с постоянной регистрацией сигналов от измеряемых массовых пиков) и динамических измерений (выполненных на одноколлекторных приборах

с переключением между массовыми пиками) показало тройное ухудшение О.С.О. при измерении в динамическом режиме [93].

Это, наряду с рядом других проблем, делает довольно спорной возможность использования квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой для прецизионного изотопного анализа. Тем не менее, исключительная надежность и мобильность приборов этого типа позволяет достаточно эффективно использовать их для решения очень широкого круга задач изотопного анализа [53, 92].

Приборы с секторным магнитным полем ICP-SF-MS, обеспечивая плоскую вершину массовых пиков и, соответственно, возможность более точного измерения интенсивности ионного тока, позволяют определять изотопные отношения с несколько меньшей погрешностью, даже при последовательной регистрации интенсивностей этих пиков: например, погрешность сходимости 10 измерений одного образца составляет s_r = 0.04 % [92]. Это расширяет область использования метода ICP-MS для определения изотопных отношений. Однако, и в случае приборов ICP-SF-MS, результаты измерений, полученные с такими достаточно высокими значениями О.С.О., все-таки практически не могут конкурировать с данными, полученными с применением общепринятой для высокоточного определения изотопных отношений техники TIMS.

Влияние нестабильности ионного источника с индуктивно связанной плазмой, ухудшающей сходимость и повторяемость изотопных измерений на одноколлекторных приборах (один приемник ионов, single collector) ICP-MS-SC, которые измеряют ионный ток различных изотопов только последовательно, может быть в значительной степени уменьшено при одновременном измерении сигналов нескольких изотопов (соответствующее число приемников ионов), интересующих аналитика. Появление многоколлекторных приборов (multi collectors) с двойной фокусировкой (ICP-DF-MS-MC) дало возможность существенно улучшить сходимость измерений изотопных отношений до величины s_r = 0.0005 - 0.002 %, что сопоставимо в случае многих элементов с самыми лучшими значениями, сообщенными для метода TIMS [94 - 102]. В настоящее время это позволило аналитикам с использованием уже достаточно широкого промышленного инструментария ICP-MS-MC перейти к массовому высокоточному измерению изотопных отношений.

Можно отметить следующие основные достоинства метода ICP-MS для проведения изотопного анализа, в сравнении с TIMS и другими масс-спектрометрическими методами:

- возможность быстрого прямого ввода пробы при атмосферном давлении, что резко увеличивает производительность операций при смене образцов и выполнении измерений (основное достоинство метода ICP-MS);

- возможность определения изотопов практически всех элементов, так как индуктивно связанная плазма позволяет с высокой эффективностью ионизировать любой элемент Периодической таблицы. Метод TIMS является малоэффективным для элементов, имеющих высокий первый потенциал ионизации атомов или не имеющих термически устойчивых форм (Zr, Mo, Ru, Sn, Te, Hf, W, Ir, Pt), а применение масс-спектрометрии электронного удара в настоящее время практически ограничено изотопным анализом газовой фазы;
- возможность анализа значительно меньших количеств образца (до уровня концентраций нг/мл);
- достаточно малая степень изменения эффекта фракционирования по массе во времени при поступлении пробы в масс-анализатор, что позволяет в значительной мере избавиться от основного источника систематической погрешности, присущего изотопным измерениям методом TIMS (особенно для элементов, имеющих малый атомный вес, так называемых ”легких” элементов - Li, B, Mg, K и Ca) [103 - 113];
- существенно меньшие трудозатраты для проведения калибровки изотопных отношений [92];
- возможность достаточно простого варьирования составом и концентрациями элементов или изотопов в пробах и стандартных образцах.

Однако очень высокая стоимость многоколлекторных приборов ICP-MS в настоящее время пока затрудняет их широкое использование в обычных аналитических лабораториях. Следовательно, все еще необходимо иметь возможность выполнения изотопного анализа на приборах ICP-MS с одиночным коллектором ионов с минимально возможной неопределенностью для решения практических задач изотопного анализа.

Но в большей степени, по нашему мнению, необходимо понимание источников погрешностей при высокоточных измерениях изотопных отношений на любых типах масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой. Особенно это важно в связи с массовым производством и распространением приборов ICP-HR-MS-MC, которые выходят на ведущее место в изотопном анализе.

Основные источники неопределенности при измерении изотопных отношений методом ICP-MS, выделенные авторами [114], представлены на рис. 1.3. В предлагаемой работе мы рассмотрим только один, но, по нашему мнению, самый значимый источник неопределенности [8-15, 53, 115 - 118] , отмеченный на рис. 1.3 как ”дискриминация ионов изотопов по массе” (**далее – “дискриминация по массе**“). Этот эффект проявляется при любых измерениях изотопных отношений методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Он обусловлен, как мы сейчас понимаем, той же конструктивной особенностью приборов, реализующих метод масс-спектрометрии с

Рис. 1.3. Основные источники погрешностей, проявляемые при измерении изотопных отношений методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [114]

индуктивно связанной плазмой, которая и обеспечивает его основные преимущества перед методом TIMS: прямым вводом пробы в прибор, осуществляемым применением ионизации в индуктивно связанной плазме при атмосферном давлении, и отбором представительного ионного пучка в масс-анализатор с помощью интерфейса “атмосфера – высокий вакуум".