

Масс-спектрометрия



Геохимия изотопов и абсолютная геохронология, методы анализа абсолютного возраста пород и минералов

Основой исследования в геологии является восстановление последовательности событий во времени. Решить эту задачу позволяет анализ состава горных пород и времени их отложения. Существует две системы летосчисления - абсолютная и относительная.

Под абсолютным возрастом горных пород, минералов и событий понимают количество лет, прошедшее с момента образования горной породы или геологического события по отношению к настоящему времени.

Под относительным возрастом горных пород и событий понимается отношение возраста одних горных пород к другим или отношение возраста одного геологического события к другому (одни породы старше или моложе других).

Каждая горная порода несет двойную смысловую нагрузку, как результат геологических процессов и вещественное выражение времени. Геологические процессы прямому наблюдению не доступны, но результаты их деятельности остаются в породах, слагающих земную кору. Аналогично недоступно для наблюдения течение геологического времени. Оно познается только по смене геологических тел. Восстановление последовательности геологических событий прошлого Земли - главная задача геохронологии.

Способы осмысления геологического времени: литологические, биостратиграфические, радиологические.

Литологическая концепция – Н.Стенсен (1669 г.): слоистая структура пород поверхности Земли есть пространственное отображение геологического времени (в серии нормально залегающих пластов вышележащий пласт моложе нижележащего). Время определяется по накоплениям осадков в морях, океанах, реках. Литология - наука об осадочных горных породах. Генетическое значение пласта песчаника выясняется в результате анализа состава, размеров, формы и расположения в пространстве слагающих его зерен; эти физические свойства совместно с другими, особенно с окраской и структурой, определяют *литологическую характеристику* пласта. Системы летосчисления - относительная.

Биостратиграфическая концепция – У.Смит (1813-1815 гг.): в основе выделения временных последовательностей пород останки древних организмов фауны и флоры. В основе статистическая оценка относительной распространенности различных видов окаменелой фауны и флоры. Системы летосчисления - относительная.

Радиологическая концепция – П.Кюри, Э.Резерфорд (начало 20 века): возраст геологических образований определяется исходя из отношения в них материнского и дочернего изотопов радиоактивного элемента. Система летосчисления – абсолютная.

Геохимия изотопов и абсолютная геохронология

Элемент - вид атомов с определенным зарядом ядра.

Разновидности атомов с разным числом нейтронов – изотопы (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb), а с разным числом протонов - изобары (^{14}C и ^{14}N).

Многие элементы - совокупности изотопов.

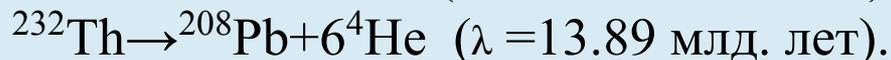
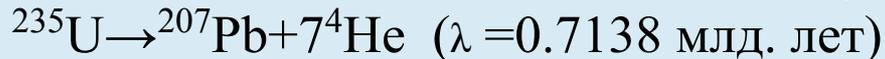
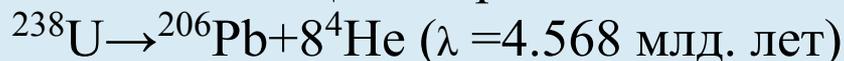
На Земле зафиксировано 1700 изотопов,
264 – стабильные, 1436 - радиоактивные.

Закон распада материнского изотопа $P(t)=P(0)\exp(-t/\lambda)$

Закон роста дочернего изотопа $D(t)=P(0)(1-\exp(-\lambda*t))$.

$D(t)/P(t)=(\exp \lambda*t-1)$, где λ - период полураспада, время, за которое количество материнского изотопа уменьшается в 2 раза.

- Цепи α -распада



2. К-захват e^- - $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar}$ (вероятность процесса 11%)

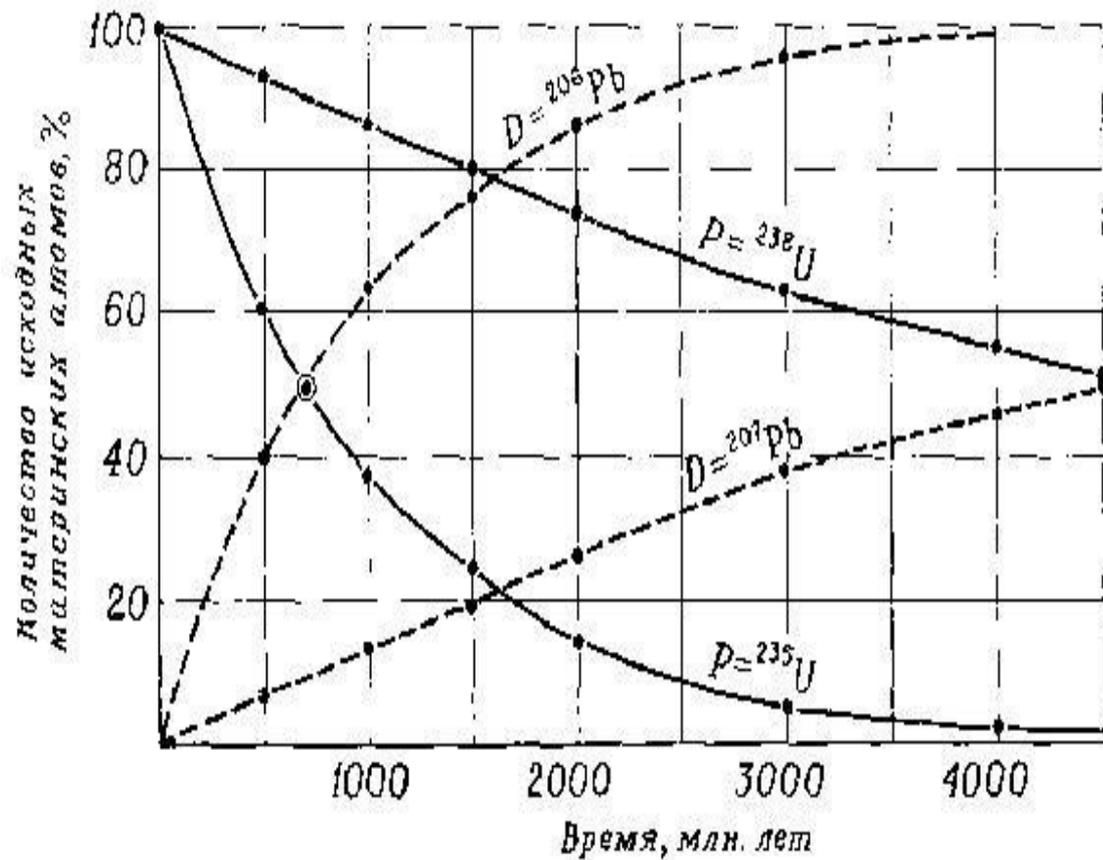
($\lambda = 1.3$ млрд. лет),

β -распад - $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ca}$ (вероятность процесса 89%),

($\lambda = 0.15$ млрд. лет).

3. К-захват e^- - $^{87}\text{Rb} \rightarrow ^{87}\text{Sr}$ ($\lambda = 47$ млрд. лет)

3. Космогенные изотопы - $^{14}\text{C} \rightarrow ^{14}\text{N}$ ($\lambda = 5730$ лет)



Зависимость от времени количеств материнских (P) и дочерних (D) ядер рядов распада изотопов урана.

Масс-спектрометрия в данном случае является методикой анализа абсолютного возраста пород и минералов!

***Масс-спектральный анализ* – это физический метод, основанный на разделении ионов в соответствии с соотношением $M(\text{масса})/Z(\text{заряд})$ под действием электрических и магнитных полей и последующей регистрацией ионных токов.**

Этот метод, сегодня рутинно используемый в тысячах лабораторий и предприятий мира, имеет в своей основе фундаментальные знания природы вещества и использует основополагающие физические принципы явлений.

Масс-спектральные методы анализа

Достоинства	Недостатки
<p>1. Отсутствие ограничений на физическое состояние пробы</p> <p>2. Низкий порог определения $10^{-8} - 10^{-5}$ отн. %, $10^{-10} - 10^{-20}$ гр.</p> <p>3. Возможность определения валового, послойного, локального анализа с разрешением менее 0,1 мкм и глубине 3 нанометра.</p> <p>4. Одновременное определение почти всех элементов и их изотопов. Установление молекулярного объема пробы.</p> <p>5. Отсутствие или малое влияние сопутствующих элементов.</p> <p>6. Простота качественного анализа.</p>	<p>1. Высокая стоимость аппаратуры и сложность её обслуживания.</p> <p>2. Метод относительный, требует стандартных образцов состава для градуировки.</p>

Основные области

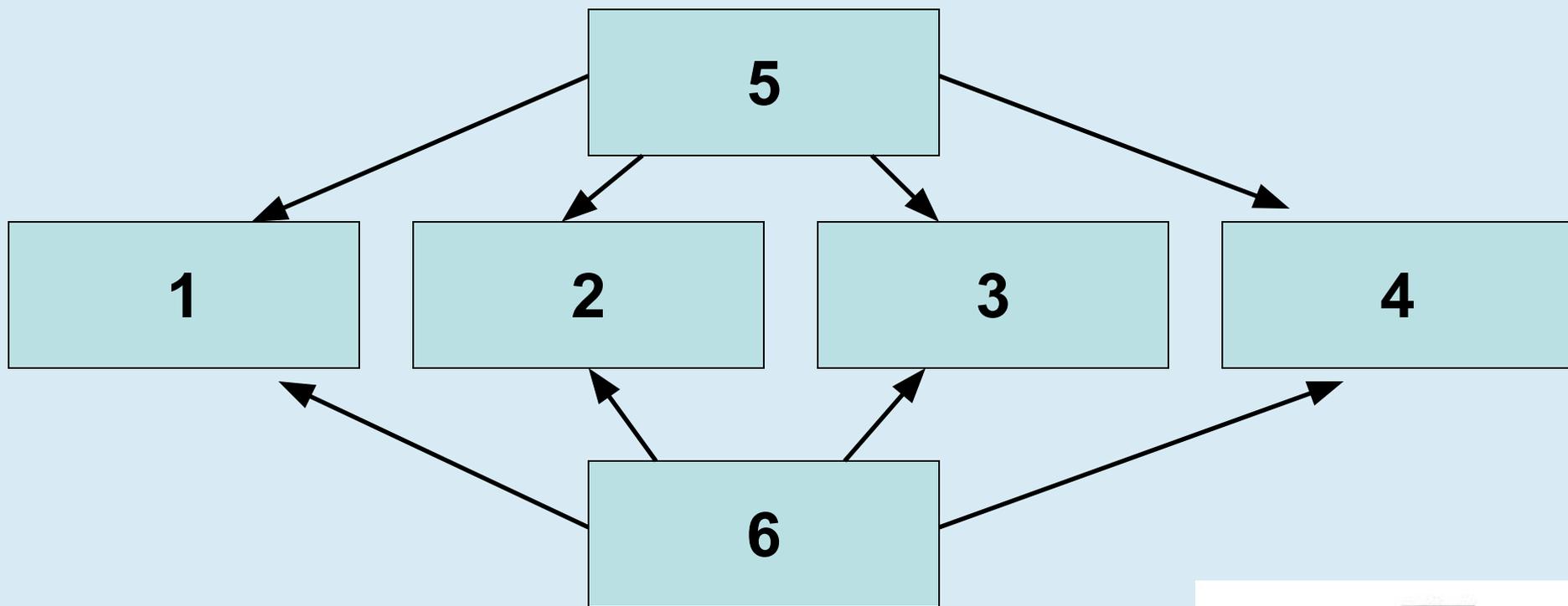
применения

1. Анализ химического (изотопного) состава газов жидких и твёрдых веществ. Является практически единственным прецизионным методом для измерения масс атомов и молекул, для определения дефектов масс в ядерной физике.
2. Решение основных задач геологии: примесный состав горных пород и минералов, определение возраста горных пород и источника вещества (по K, Ar, C, O, S, Rb, Sr, Sm, Nd, U, Pb и др.).
3. Определение примесного состава при анализе высокочистых веществ в технике, медицине, экологии и т.д.
4. Анализ молекулярного состава сложных органических смесей в нефтяной и газоперерабатывающей промышленности.
5. Изучение обмена веществ в живых организмах (биохимия).
6. Исследование атмосферы планет и космического пространства.
7. Исследование газофазных реакций в высокотемпературной химии и др. 9

ПРИМЕНЕНИЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Химический и структурный анализ	Изотопный анализ		Элементный анализ
Газовые и жидкостные Хромато-масс-спектрометры.	Масс-спектрометры для анализа стабильных изотопов в газовой фазе	Термоионизационные масс-спектрометры	Масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой
Биохимия Клиническая химия Косметика Допинги, наркотики Контроль окружающей среды Пищевые продукты Сельское хозяйство Криминалистика Органическая химия Парфюмерия и ароматизаторы Нефти Нефтехимия Фармацевтика Полимеры Токсикология	Сельское хозяйство Климатические исследования Клиническая химия Медицинская диагностика Пищевые продукты Ароматические вещества Алкогольные напитки Допинг контроль Геология Гидрология Петрография и минералогия Нефть Криминалистика	Геохронология Ядерная энергетика Контроль окружающей среды	Археология Косметика Экология Общая химия Металлургия Ядерная энергетика Геохимия Продукты питания Медицина и токсикология Фармацевтика Полупроводниковая промышленность Криминалистика Нефти и нефтепродукты

Основные блоки масс-спектрометра

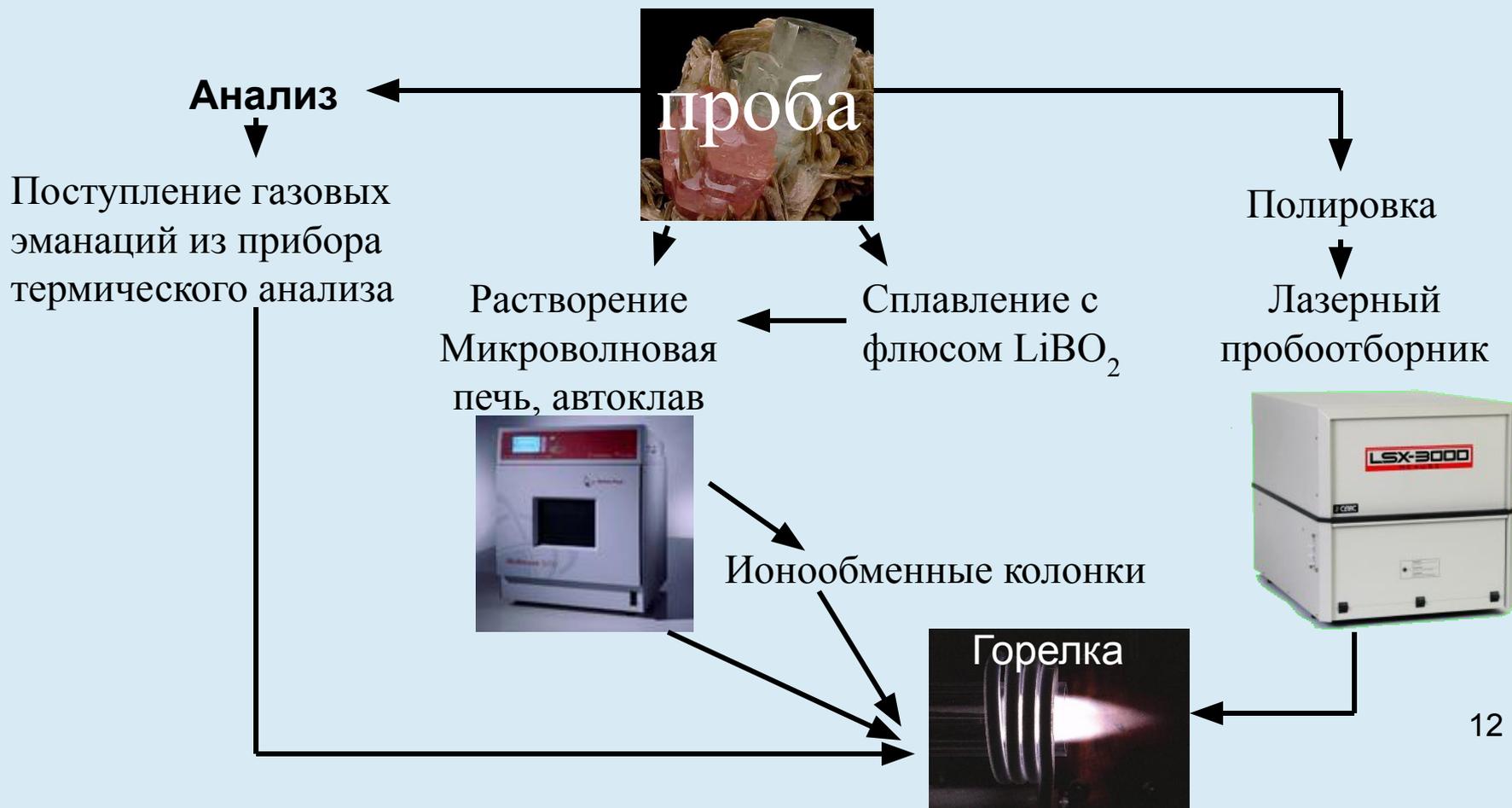


- 1 - Устройство ввода пробы**
- 2 - Источник ионов**
- 3 - Масс-анализатор**
- 4 - Детектор**
- 5 - Блоки питания**
- 6 - Вакуумная система**



Устройство ввода пробы зависит от агрегатного состояния анализируемого объекта.

Пробоподготовка к масс-спектрометрическим исследованиям



Способы ионизации атомов и молекул зависят от конкретной цели анализа

Способ ионизации	Аналитическое использование
Электронный удар (электронная ионизация)	Изотопный анализ, молекулярный анализ неорганических ионов
Химическая ионизация	Анализ органических соединений
Электроспрей (электрораспыление)	Анализ крупных (до нескольких млн а.е.м.) молекул
Лазерное излучение	
Бомбардировка пучком ионов	

Образование масс спектров

$$E_x > \varphi(M)$$

Образование ионов обусловлено процессами которые разделяются на первичные и вторичные.

Первичные – изменение в электронной структуре частицы **M** под влиянием ионизирующего фактора **X**.

Вторичные – дальнейшие изменения происходят с электронной структурой частицы **M**.

Способы получения ионов (источники)

Газовая фаза

- электронная ионизация (EI)
- химическая ионизация (CI)
- электронный захват (EC)
- ионизация в электрическом поле (FI)

Жидкая фаза

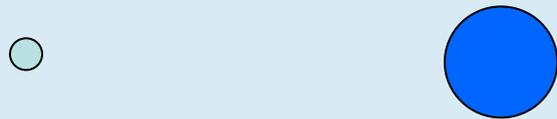
- фотоионизация при атмосферном давлении (APPI)
- электроспрей (APESI)
- термоспрей
- ионизация при атмосферном давлении (AP)
- химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI)

Твёрдая фаза

- прямая лазерная десорбция - масс-спектрометрия (LDMS)
- матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация (MALDI)
- масс-спектрометрия вторичных ионов (SIMS)
- бомбардировка быстрыми атомами (FAB)
- десорбция в электрическом поле (FD)
- плазменная десорбция (PD)
- ионизация в индуктивно-связанной плазме (ICP)
- термоионизация или поверхностная ионизация
- ионизация в тлеющем разряде и искровая ионизация
- ионизация в процессе лазерной абляции



Ионизация электронным ударом

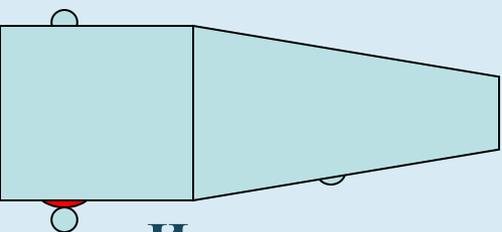


Химическая ионизация (CI)



Ионизация в электроспрее (ESI)

от 1 мл/мин до 1 мкл/30 мин



Ионизация лазером

матрицы (MALDI)



смеси с
липовой кислотой
ионизация (PD)

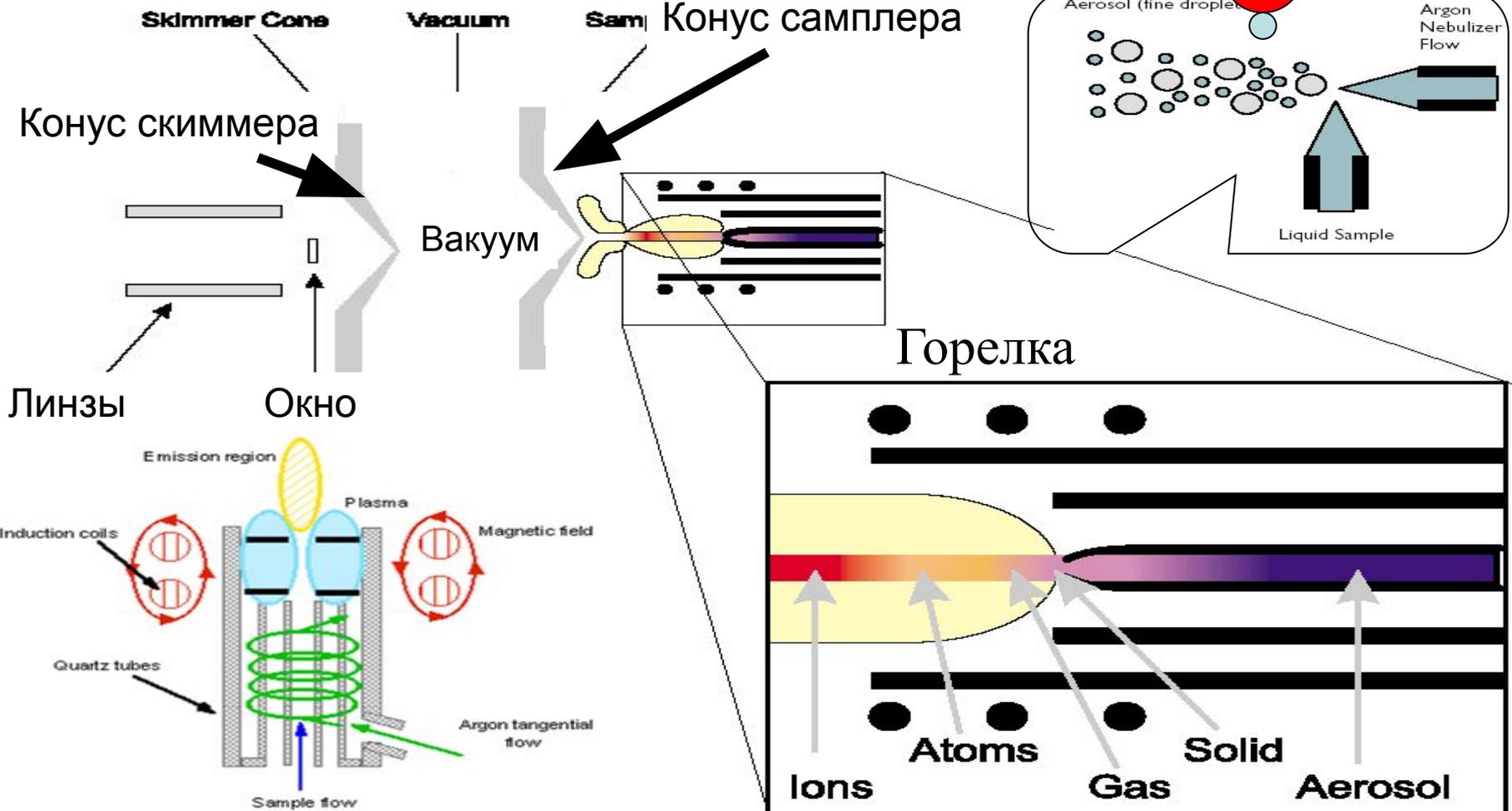
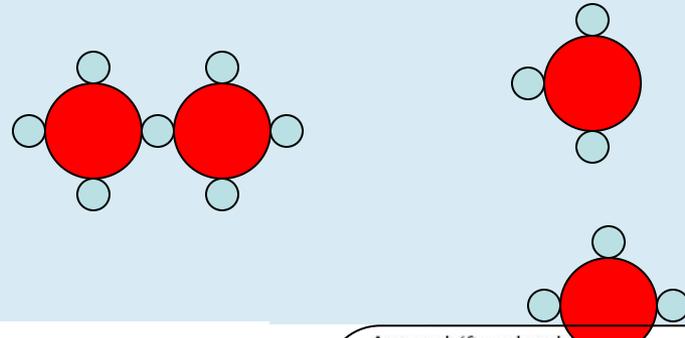
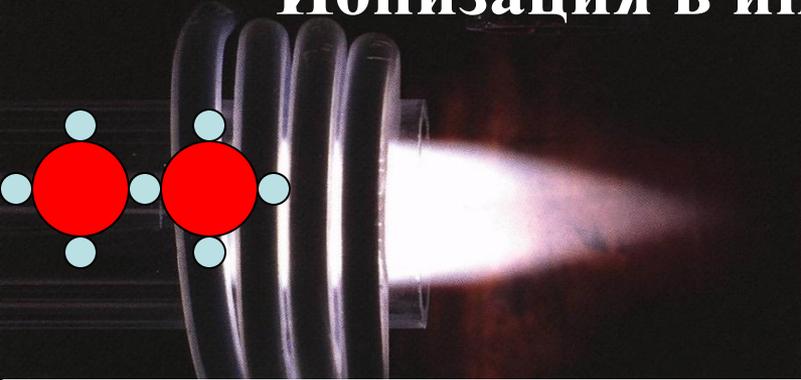
Плазма

Датчик

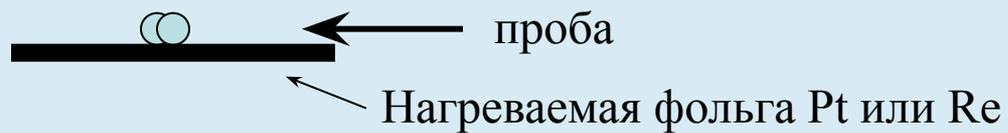
^{252}Cf

Бомбардировка быстрыми атомами (FAB)

Ионизация в индукционно связанной плазме



Термоионизация



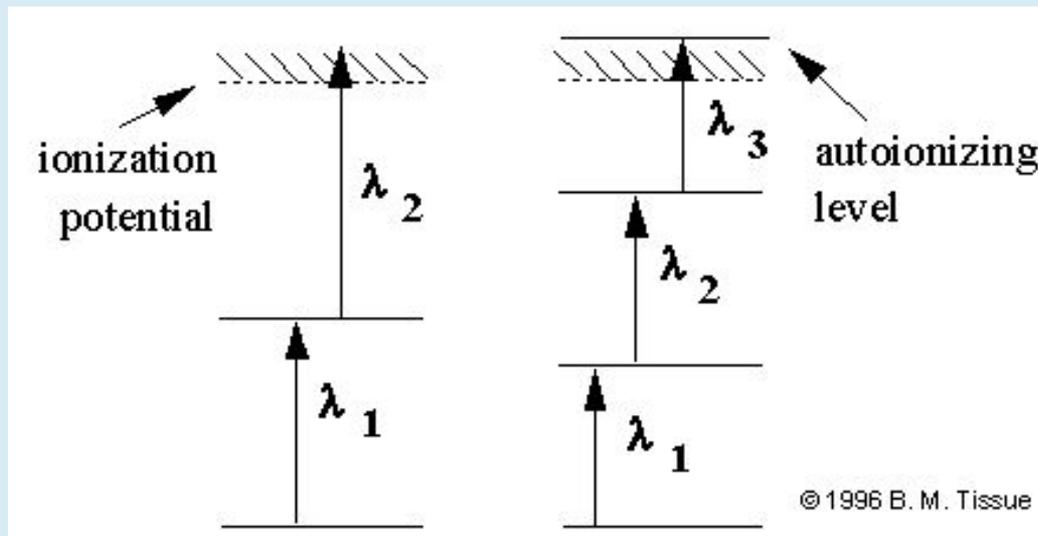
Искровая ионизация и
ионизация в тлеющем разряде



Полевая ионизация

Лазерная ионизация (LIMS)

Резонансно-ионизационная масс-спектрометрия (RIMS)



Вторичная ионизация (SIMS)

Для анализа изотопного состава легких элементов (углерод, водород, кислород, сера, азот и т.д.) используется ионизация электронным ударом. В этом случае годятся все методы ввода газовой фазы, как и в органических масс-спектрометрах (DELTAPlus XL, MAT253 и др.).

Для анализа изотопов более тяжелых элементов используется

термоионизация (TRITON TI) или ионизация в индуктивно-связанной плазме (ELAN, NEPTUNE, ELEMENT¹⁹2).

задача

1. Отделение ионного луча с массой ионов m от других ионов с массой $m+\Delta m$ (разрешение или диспергирование масс-спектра)
2. Повысить интенсивность разрешенных ионных пучков (фокусировка)

Масс-анализаторы

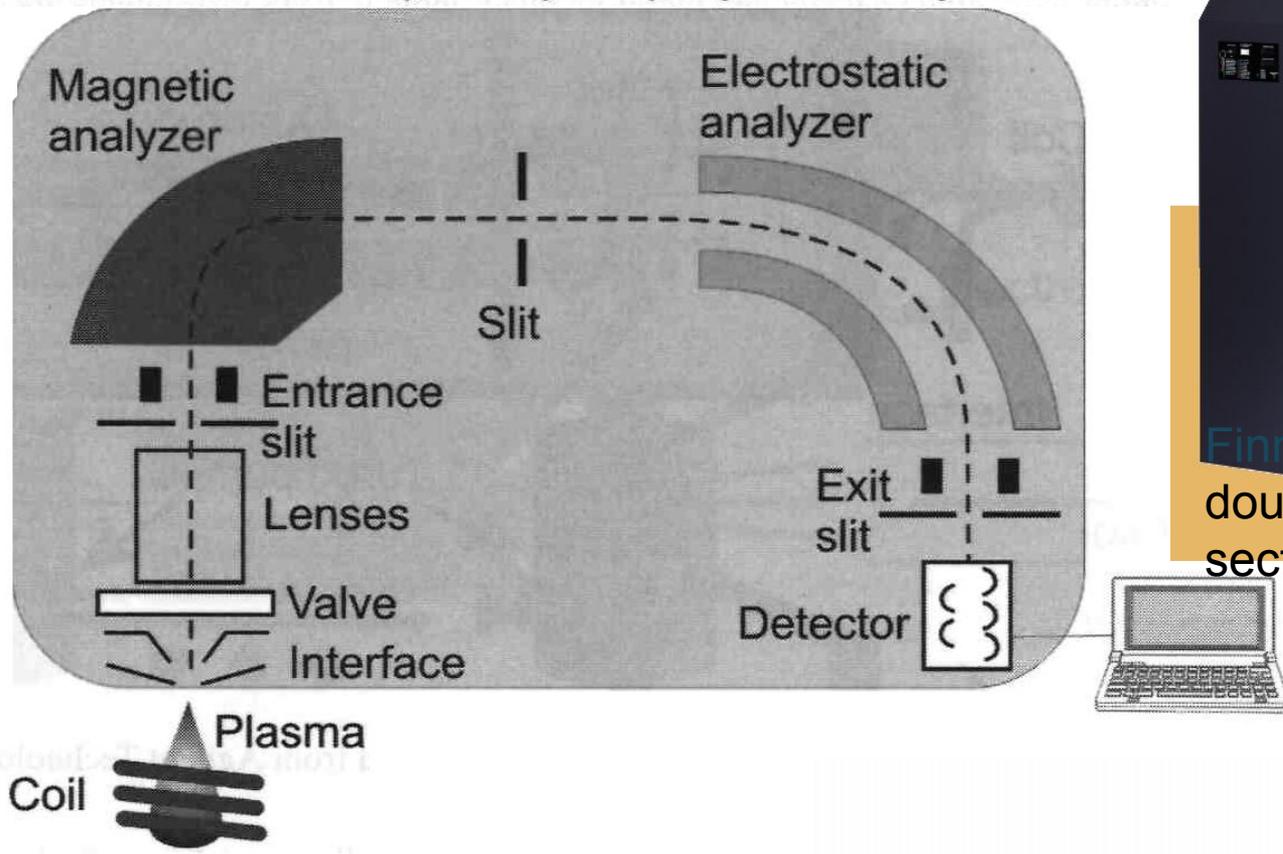
Статические
(постоянное поле)

МА с циклоидальной
фокусировкой
(двойная фокусировка в
магнитном и
электрическом поле)

Динамические
(поле меняется)

Радиочастотные
Омегатронные
Времяпролетные
Квадрупольные

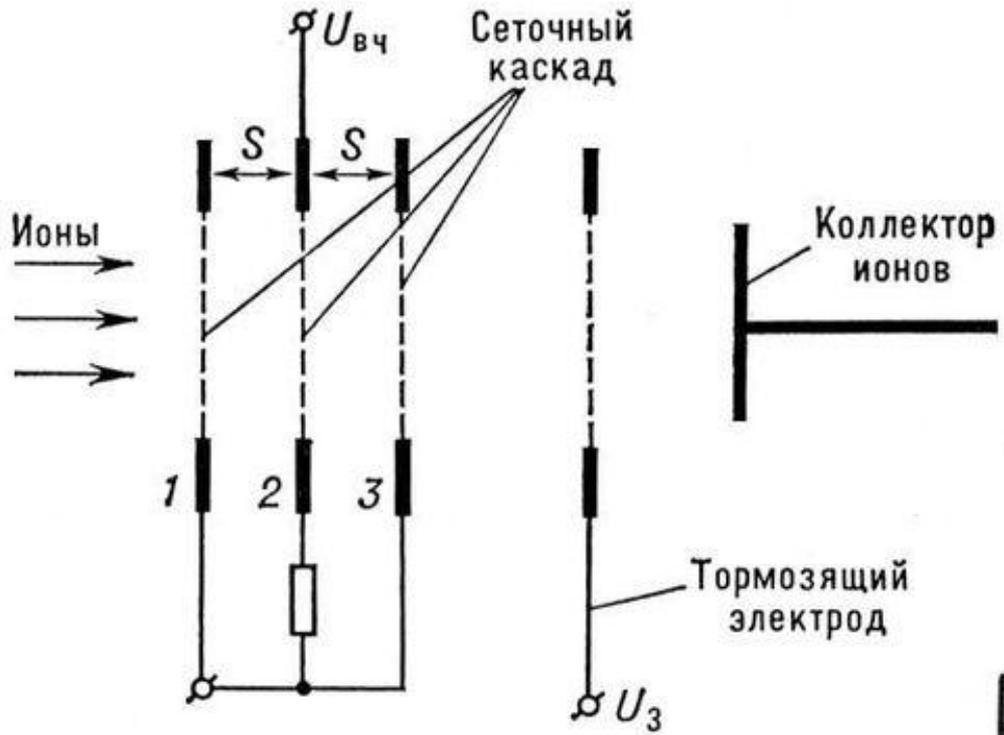
Schematics of a double focusing, reverse-geometry, single-collector ICP-MS



Finnigan ELEMENT 2: double focusing magnetic sector field ICP-MS.

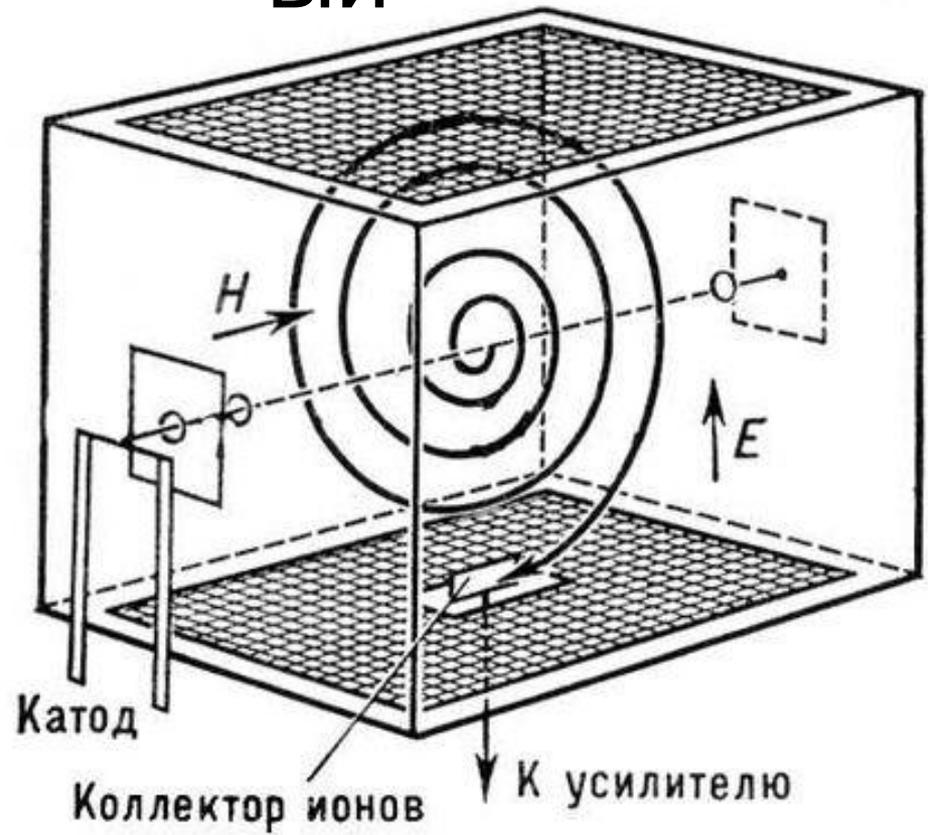
$$r = \frac{1}{H} \sqrt{\frac{2mV}{e}}$$

- m – масса иона
- e – заряд иона
- H – индукция магнитного поля
- V – ускоряющий потенциал электрического поля



Омегатронн ЫЙ

Радиочастотн ЫЙ



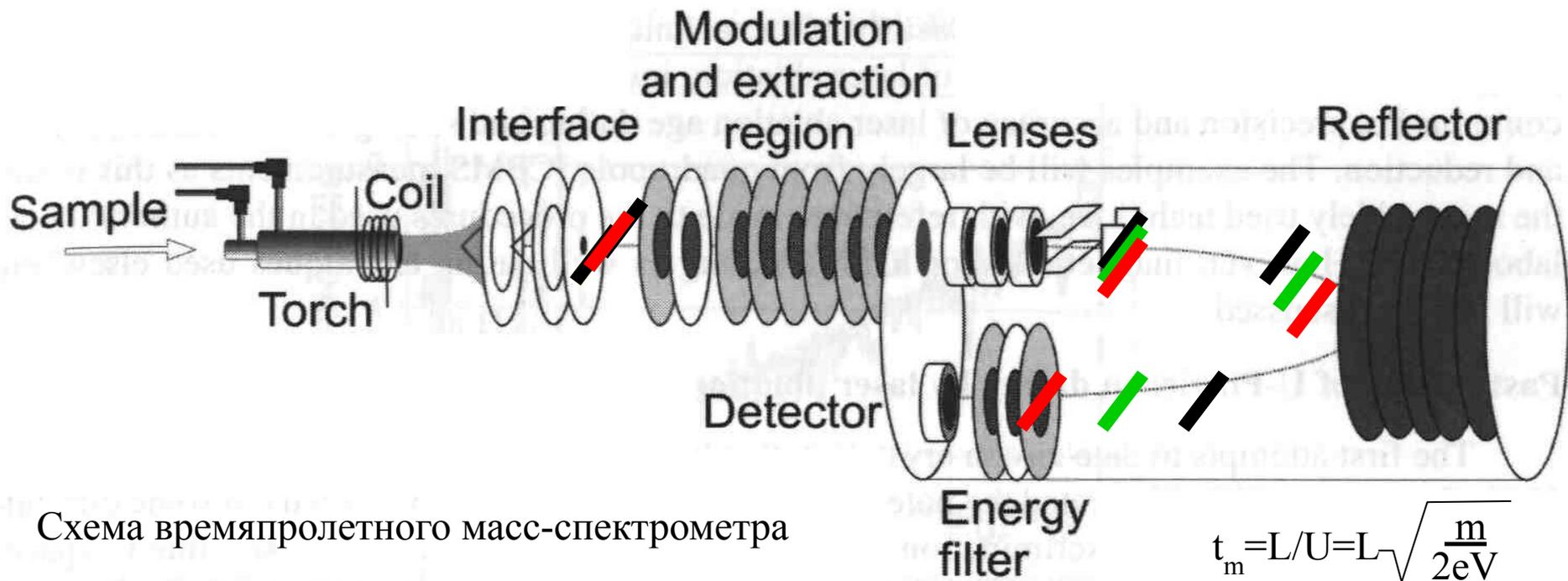


Схема времяпролетного масс-спектрометра

$$t_m = L/U = L \sqrt{\frac{m}{2eV}}$$

L – длина пути
U – скорость

JEOL AccuTOF



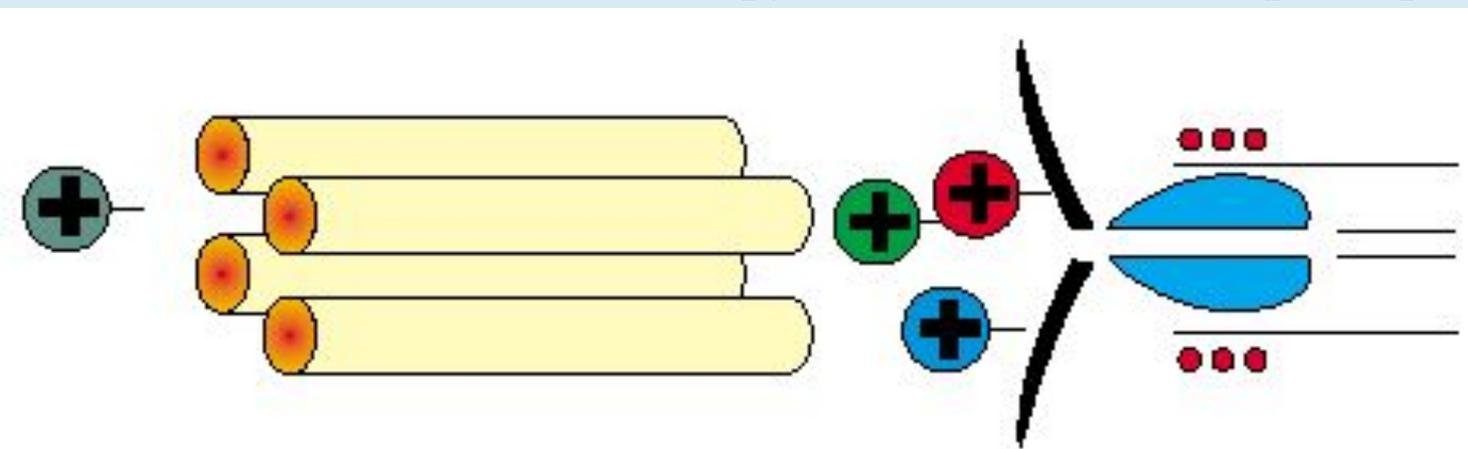


**временной
хромато-масс-спектрометр
TEMPUS**

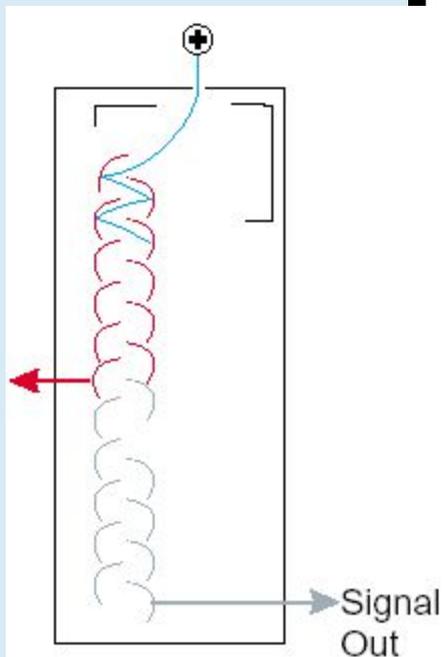
**временной
хромато-масс-спектрометр
CORSAIR**



Схема квадрупольного масс-спектрометра



Квадрупольный фильтр масс



Детектор

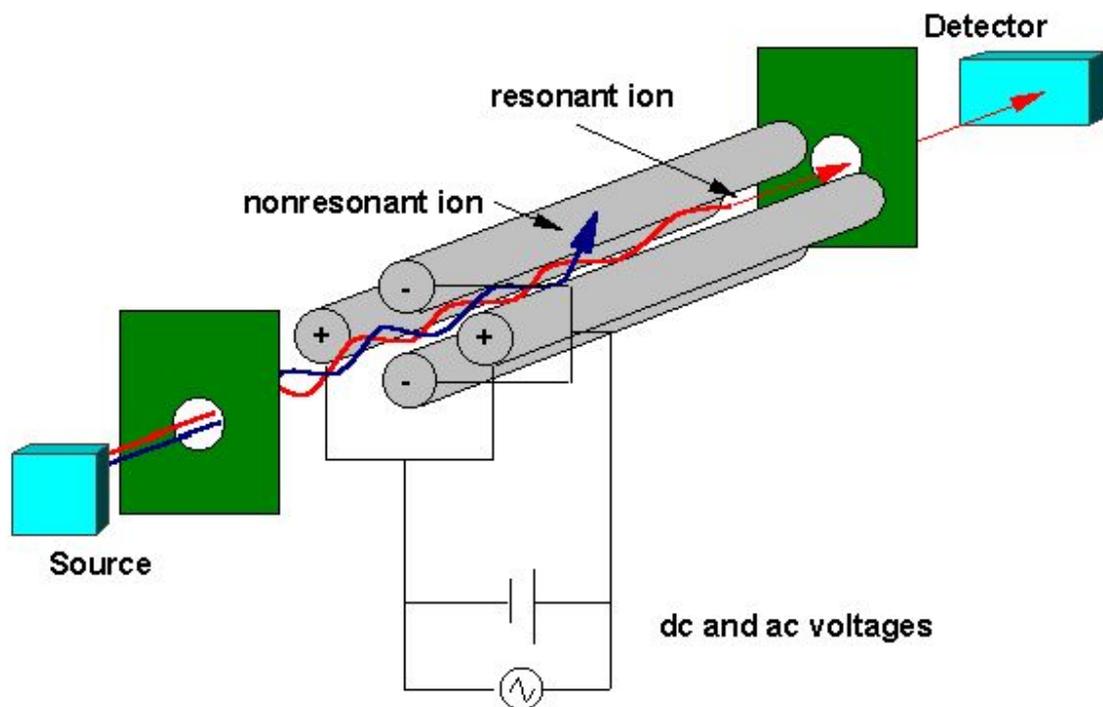
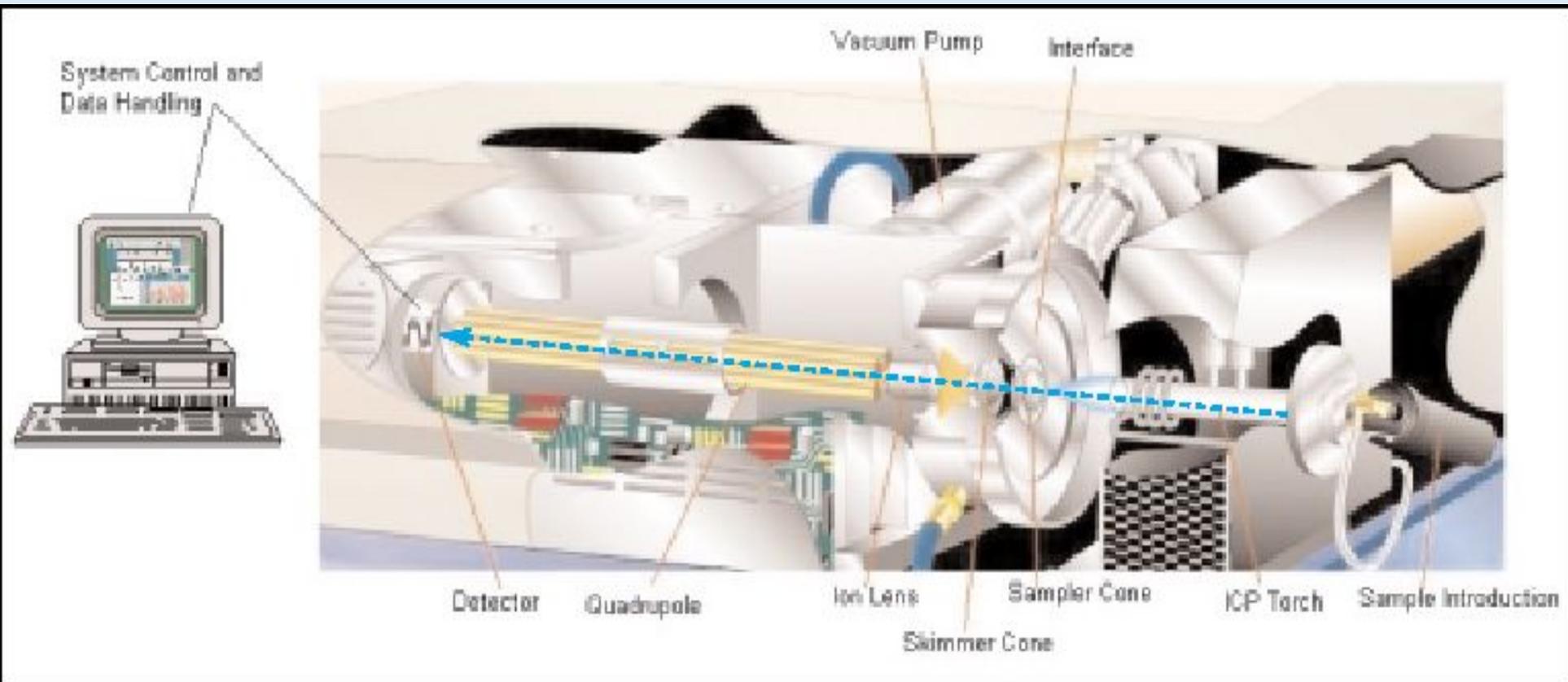
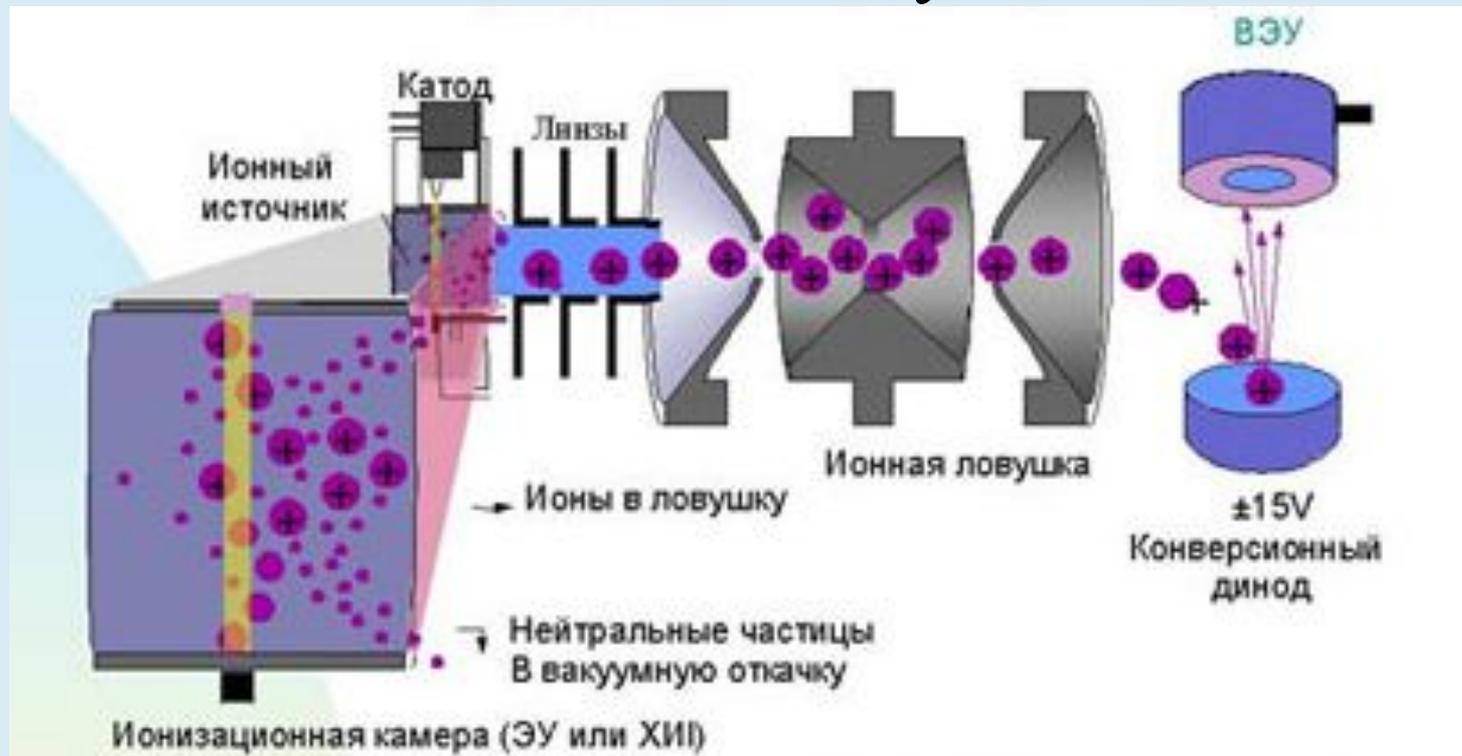


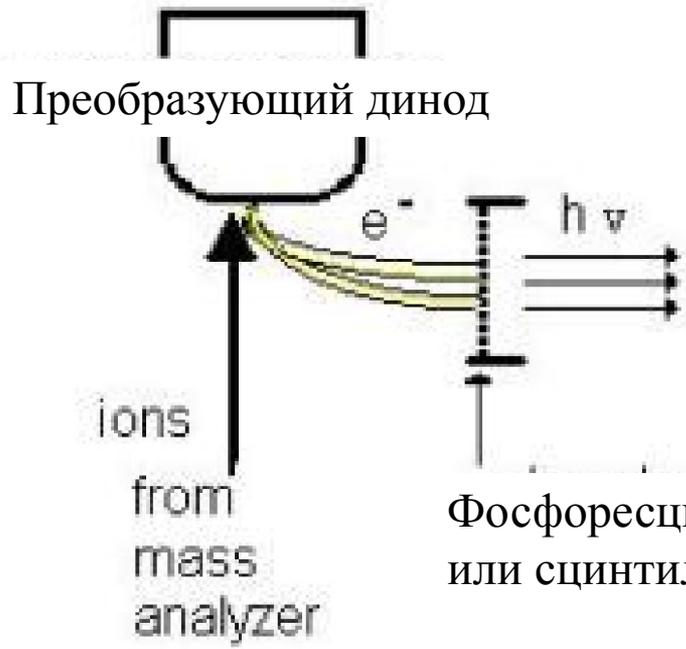
Схема квадрупольного масс-спектрометра ELAN9000



Ионная ловушка

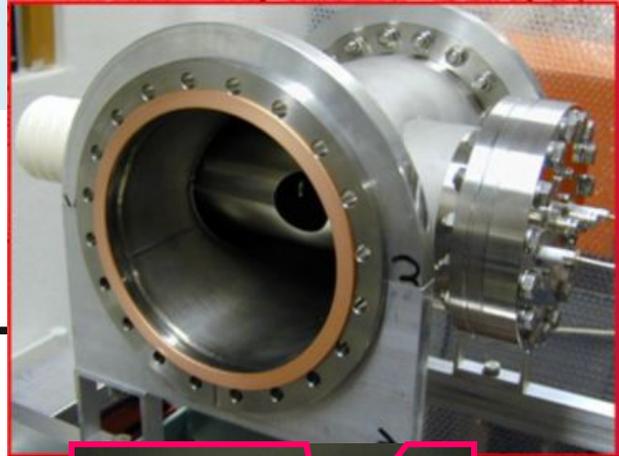






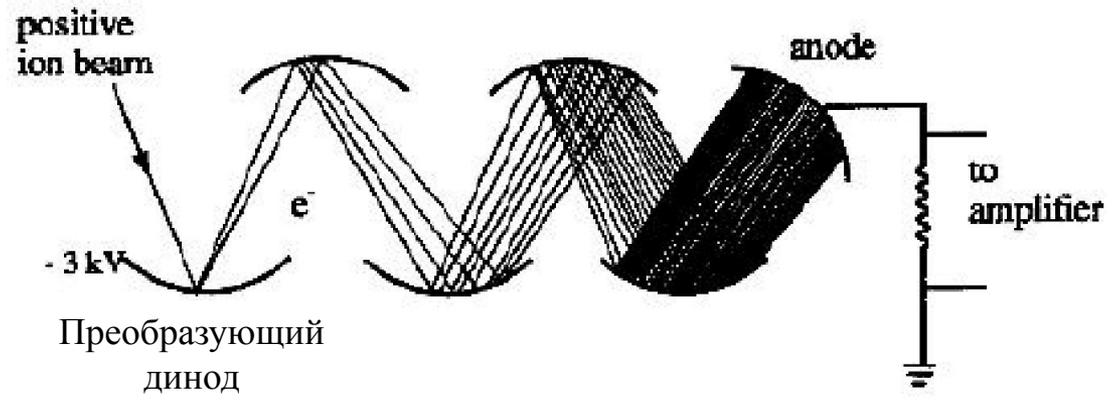
Фотоумножитель
(детектор Дэли)

фотоумножитель

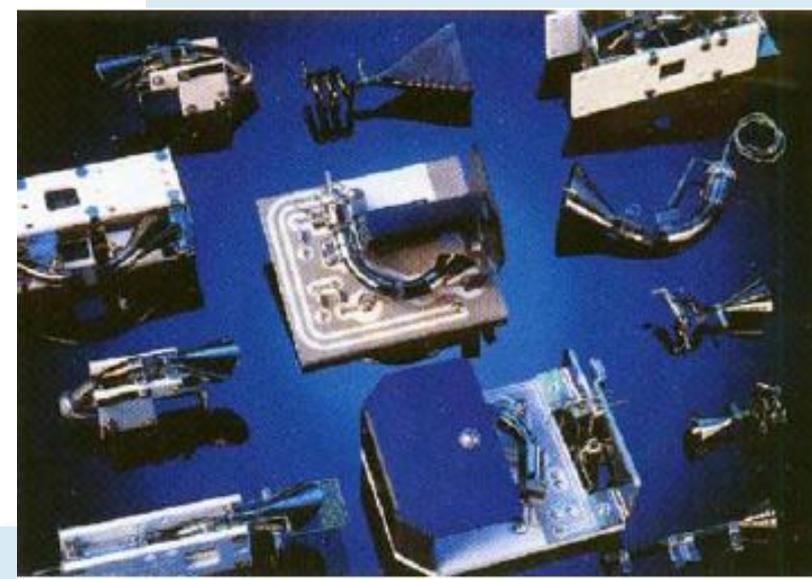
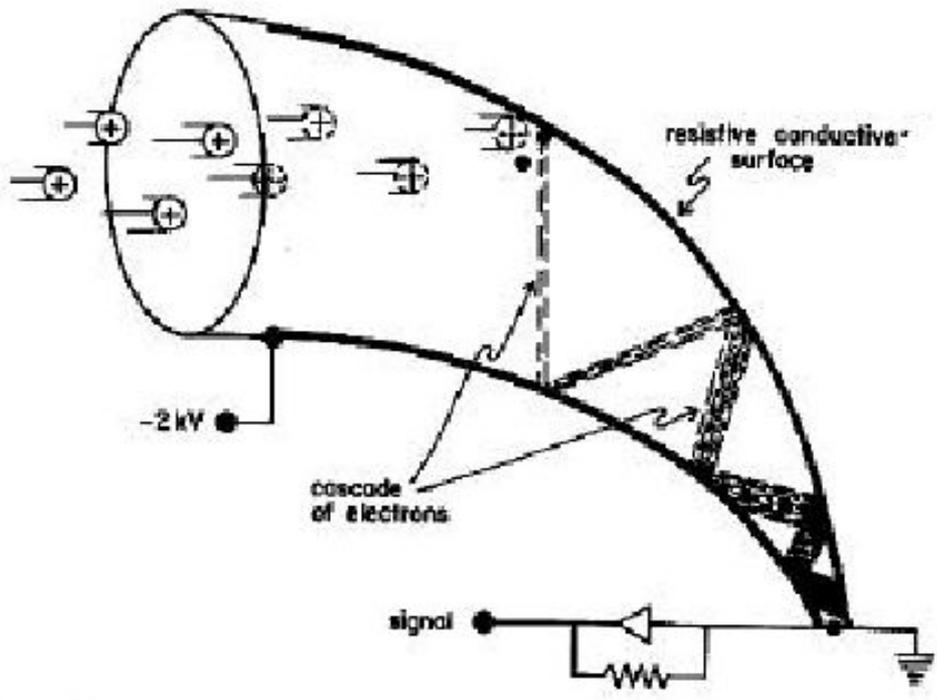




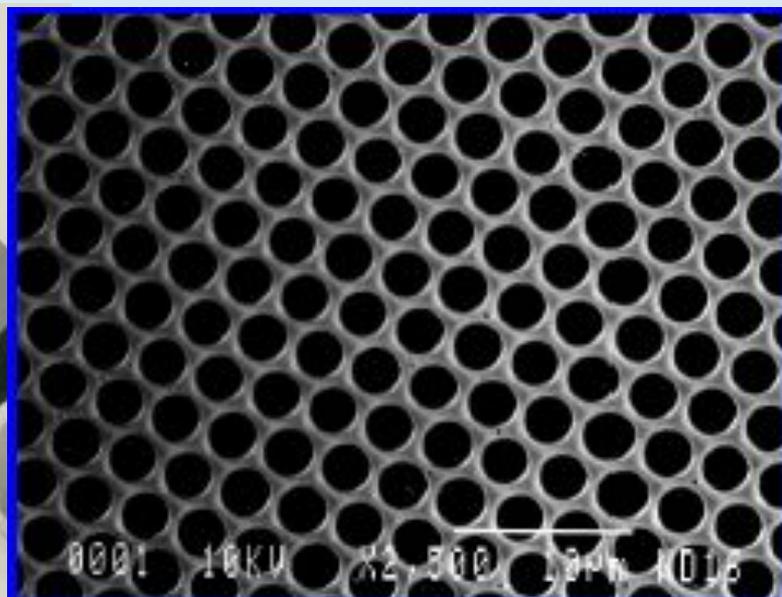
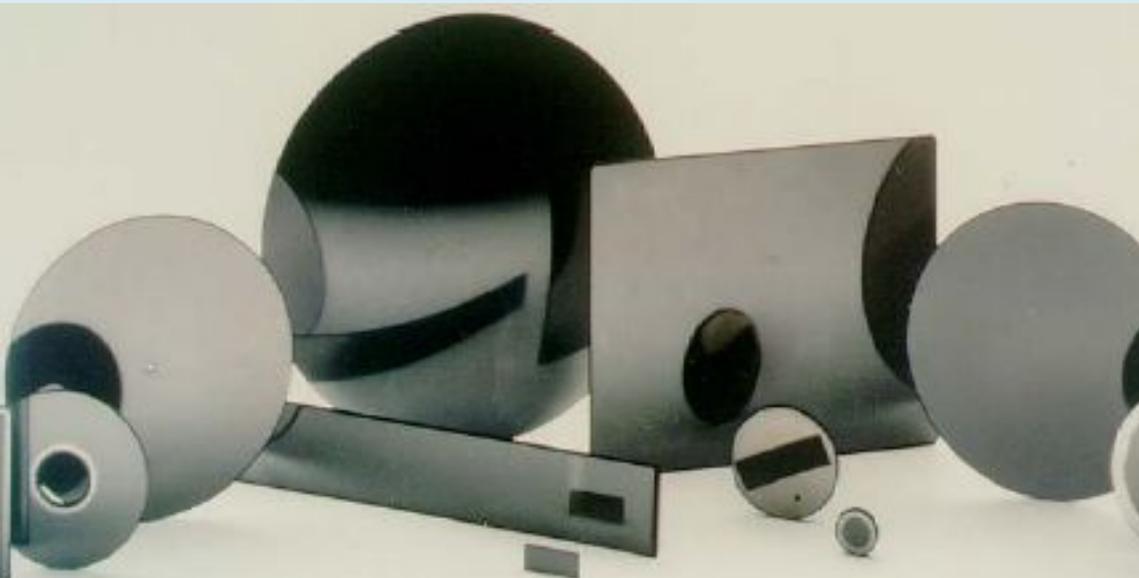
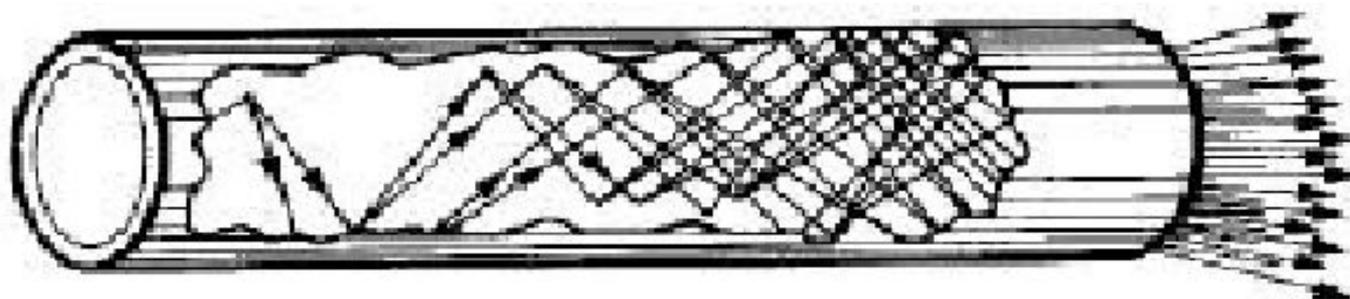
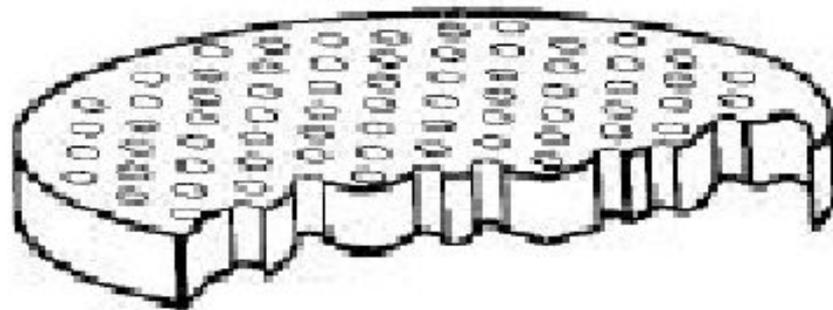
Электронно-множительные трубки



Непрерывные электронно-множительные трубки (Ченнелтроны)



Микроканальные пластины







Interactive

Device Control

Peristaltic FIAS HGA

Manual Controls

Connect Disconnect

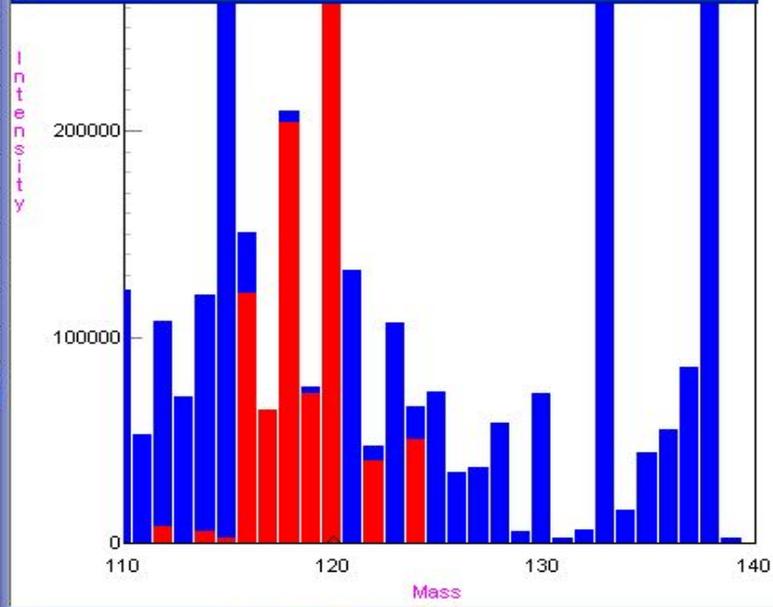
Speed: - + Fast 24.0 rpm

Direction: Stop

icate 1 To 3

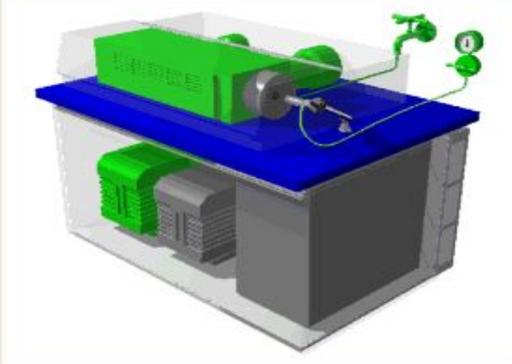
Mass: 120
 Intensity: 291542
 Substance: Sn
 Pot. Int: Te NiNi
 KrAr RuO RhOH PdO
 Intensity: 849215
 Isotope I: 278967
 Concentration: 0.02

- Cd
- In
- Sn**
- Sb
- Te



Instrument

Front Panel Auto Start/Stop Diagnostics Faults Getter



<p>Vacuum Pressure</p> <p>6.00e-007 Torr</p>	<p>Nebulizer Gas Flow</p> <p>0.9 L/min</p>	<p>ICP RF Power</p> <p>1100 W</p>
<p>Lens Voltage</p> <p>6.25 Volts</p>	<p>Analog Stage Voltage</p> <p>-1750 Volts</p>	<p>Pulse Stage</p> <p>1000 W</p>

Analyze Sample

Sample: 20 pe

Details...

Laser Ablation ICP-MS

Газовые
Kr-F, Xe-F



Первые сообщения и публикации 1983-1985 гг. Первые коммерческие LA системы для ИСП-МС появились в 1986-87 гг (стоимость ~ 200т\$) Сейчас на рынке множество вариантов систем 4-6 поколений

Твердотельные
Nd/YAG



Общая тенденция развития LA-ICP-MS

Длина волны излучения

1064 nm > 532 nm > 266 nm > 213 nm > 196 nm
(248 nm) (174 nm)

Диаметр абляционного пятна

30-1000 мкм > 6-300 мкм > 3-300 мкм

Типичный (макс.) размер аэрозольных частиц
до 1-5 (10) мкм > 0.1-2 (5) мкм > 0.1-1 (5) мкм

Сейчас на рынке присутствуют все системы

40-80т\$ 60-120т\$ 100-200т\$

Важные для ICP-MS анализа параметры LA систем

Длина волны лазерного излучения (от 1064 до 148 нм)

Энергия импульса (типично от единиц мДж до $0.1 \cdot n$ Дж)

Частота повторения импульсов (единичные, 1-50 Гц)

Диаметр пятна абляции (5-1000 мкм)

Длительность импульса (Q-switched) (< 10 ns)

Невоспроизводимость энергии импульсов (обычно менее 1%)

Однородность распределения мощности излучения по пятну абляции

Точность позиционирования образца и фокусировки излучения

Возможность перемещения образца во время анализа

Надежность излучателя и системы позиционирования

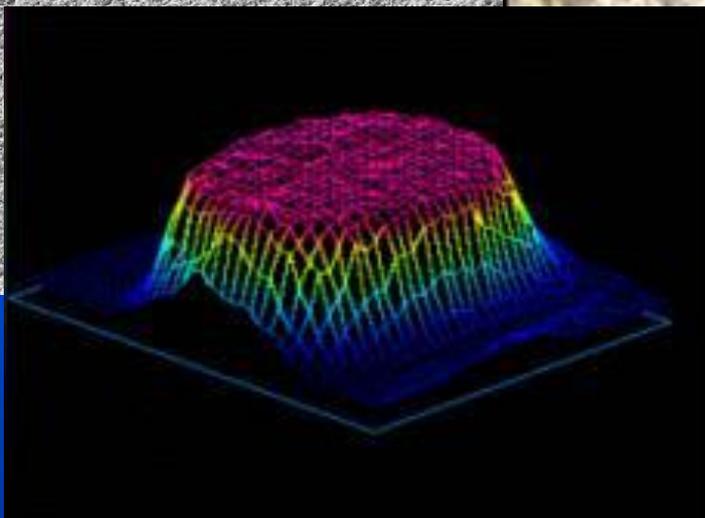
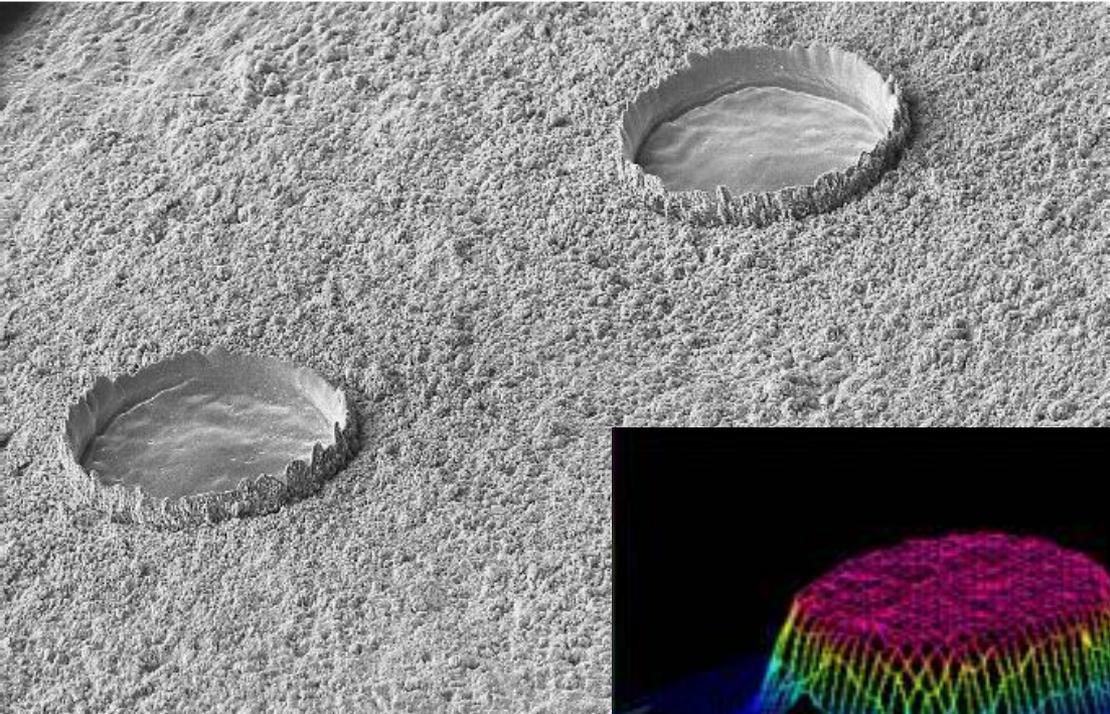
Простота в работе

Простота обслуживания

Управление через компьютер с программным обеспечением

Примечание 1: любой из параметров может быть решающим

Примечание 2: параметры 1-5 сильно взаимосвязаны



Software control interface for the laser scanning microscope. The interface includes a control panel on the left and a main display area on the right.

Control Panel:

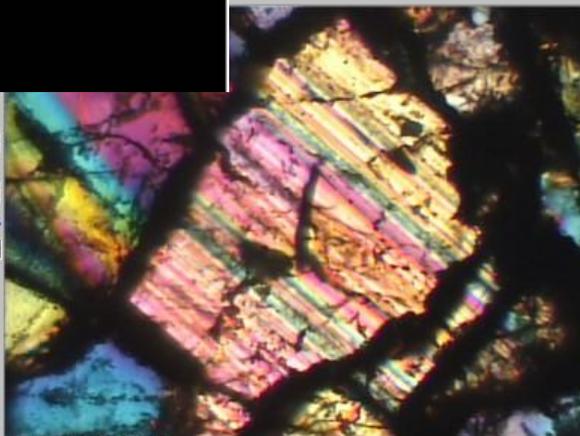
- Cont: 200
- 200 μm
- Polarizers: [Left/Right arrows]
- Lamp: Top
- [Checkmark icon]
- [+ icon]
- [+ icon]
- [+ icon]
- [+ icon]

Main Display Area:

- Method: Single Line Scan
- XYZ: [Icons]
- Y: 0.00 Z: 4887.50
- GO [Green button] STOP [Red button]
- Navigation: [Up/Down/Left/Right arrows]
- Focus: [Up/Down/Left/Right arrows]
- Distance: [Input field]
- Laser Parameters:
 - Energy Level: 100 %
 - Pulse Rep. Rate: 20 Hz
 - Spot size: 300 μm
- XY Distance: [Input field] μm
- Z Distance: [Input field] μm
- Time Per Scan: 0.00 min
- Scan Rate: 100 $\mu\text{m}/\text{Sec}$
- Number of Times to Scan: [Input field]
- Delay Between Scans: 0 Sec
- Gas Blank: 0 Sec
- Defocus: [Input field] μm

Bottom Status Bar:

- INTERLOCK OPEN
- Busy



Вторично-ионная масс-спектрометрия

Shrimp II
(Sensitive High Resolution Ion Micro Probe II)



Параметр	МС-7201М	МС-7202М
Источник первичных ионов	Ячейка Пеннинга, работающая на аргоне, водороде и гелии	Дуоплазматон, работающий на аргоне и кислороде
Минимальный диаметр ионного пучка, мм	3	0,01
Ускоряющее напряжение, кэВ	5	10

Масс-спектрометр МС-7201М

Масс-спектрометр МС-7202М



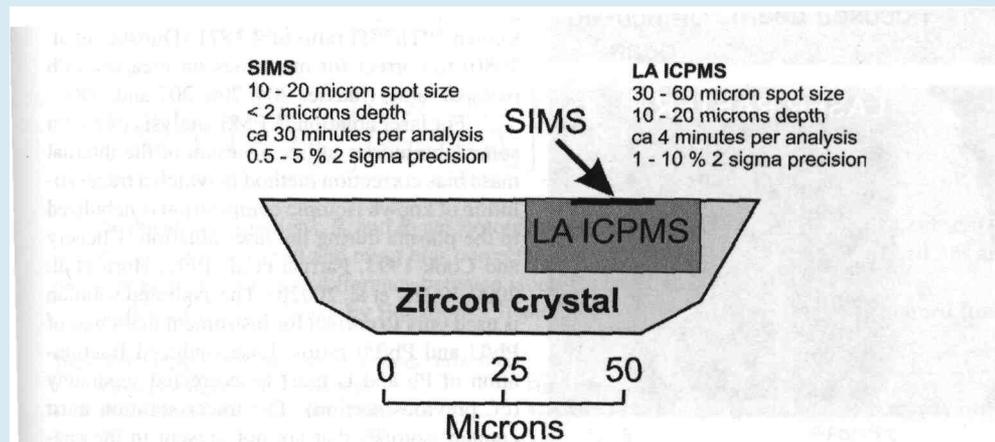
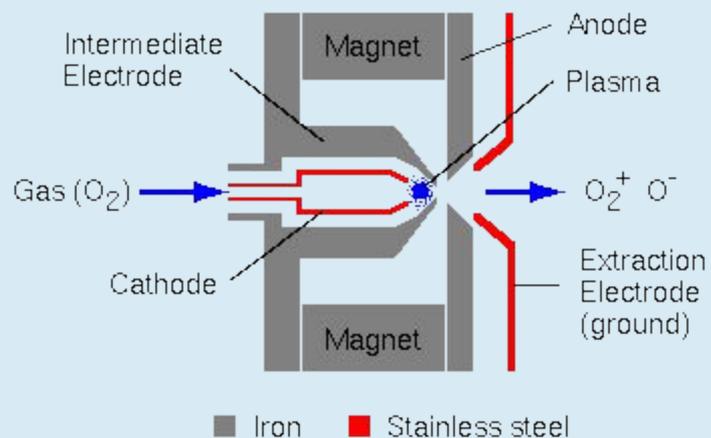
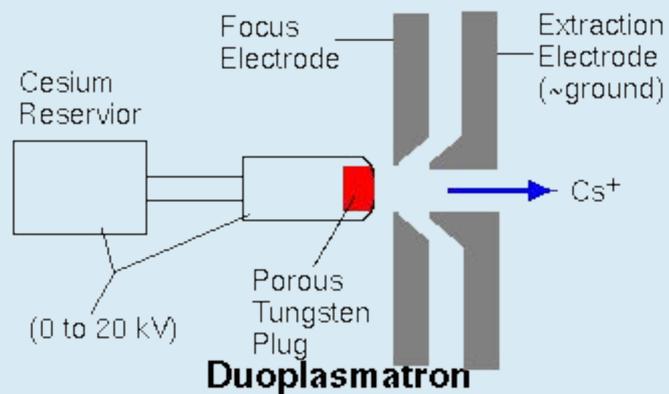
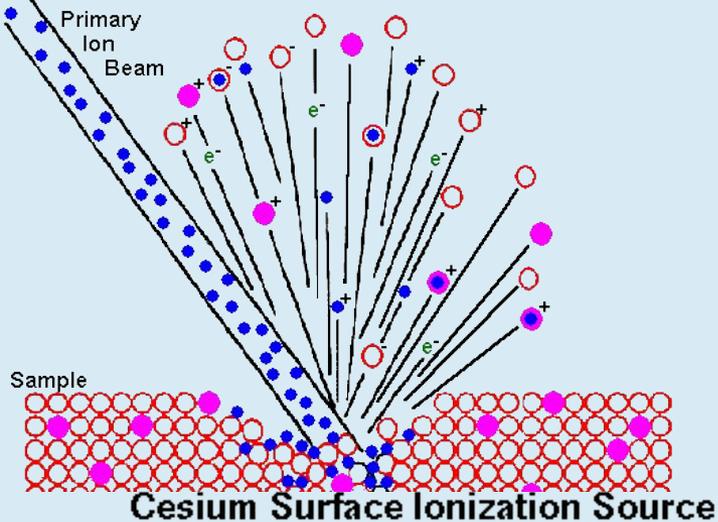
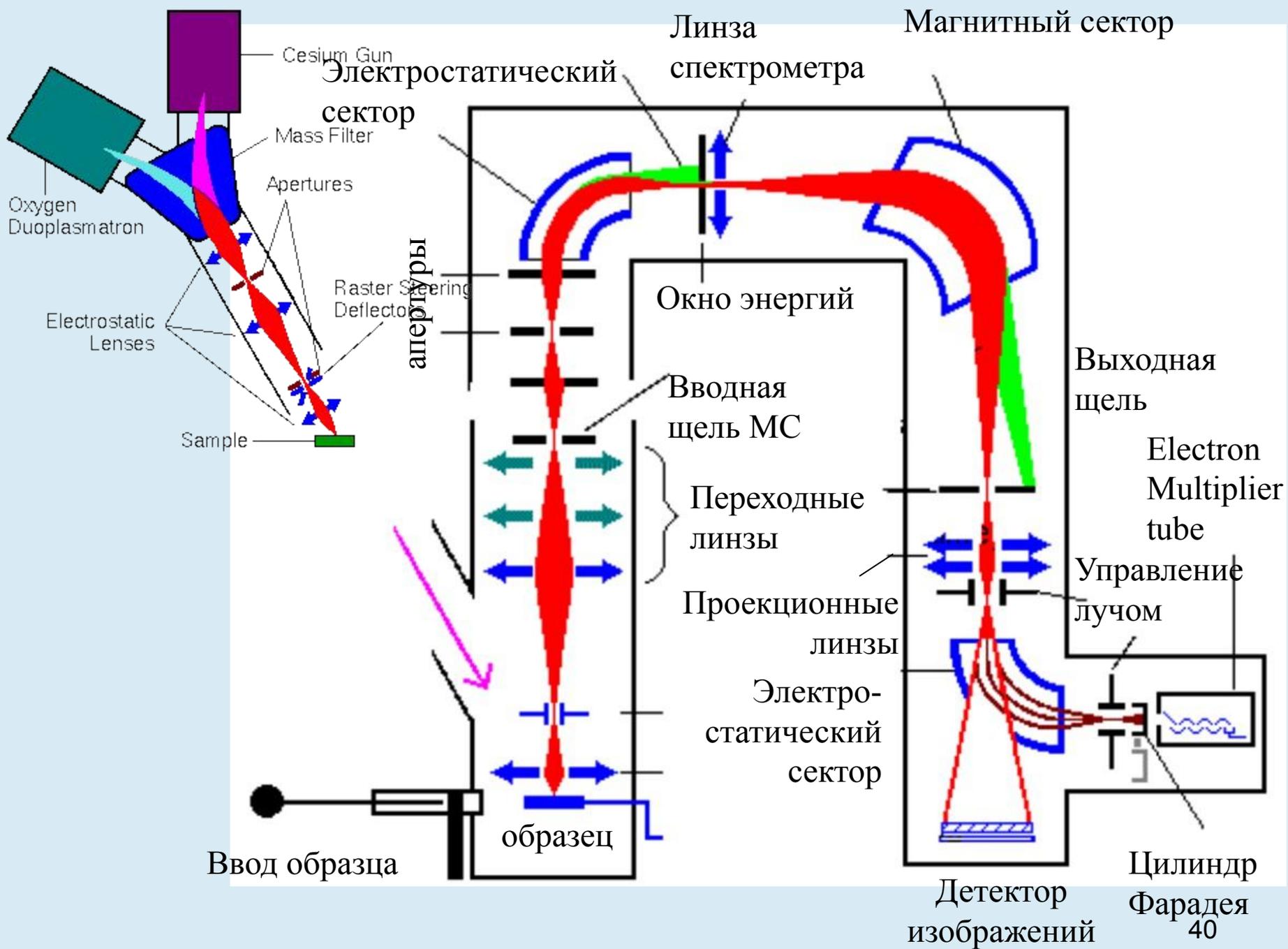
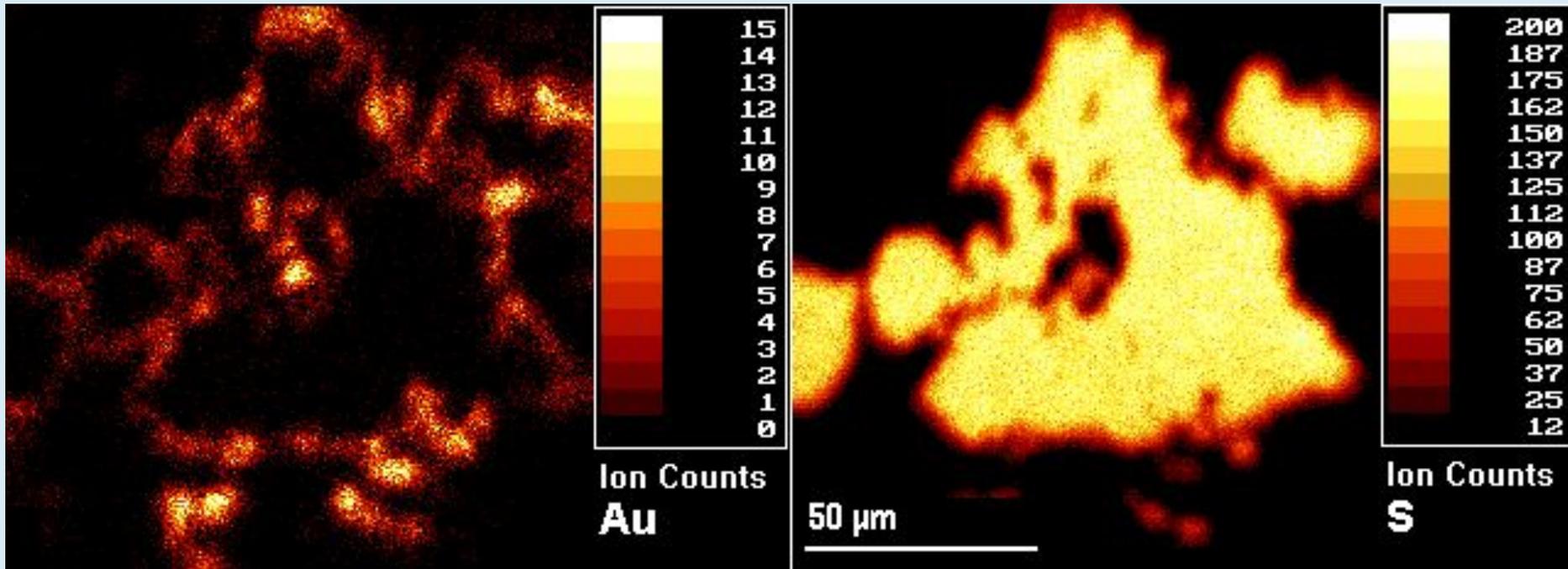


Figure 9. Spatial resolution of a typical zircon analysis by SIMS and LA-ICPMS on a schematic cross-section of a mounted and polished sample. Estimated external uncertainties are for $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ages obtained from quadrupole ICPMS measurements of ca. 300 Ma zircon containing 50 ppm U.



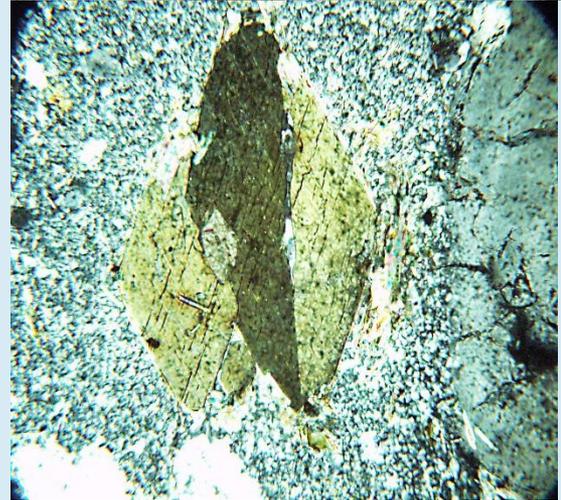
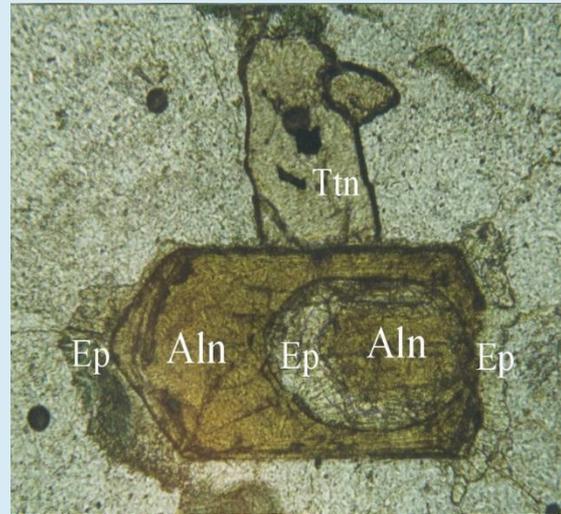
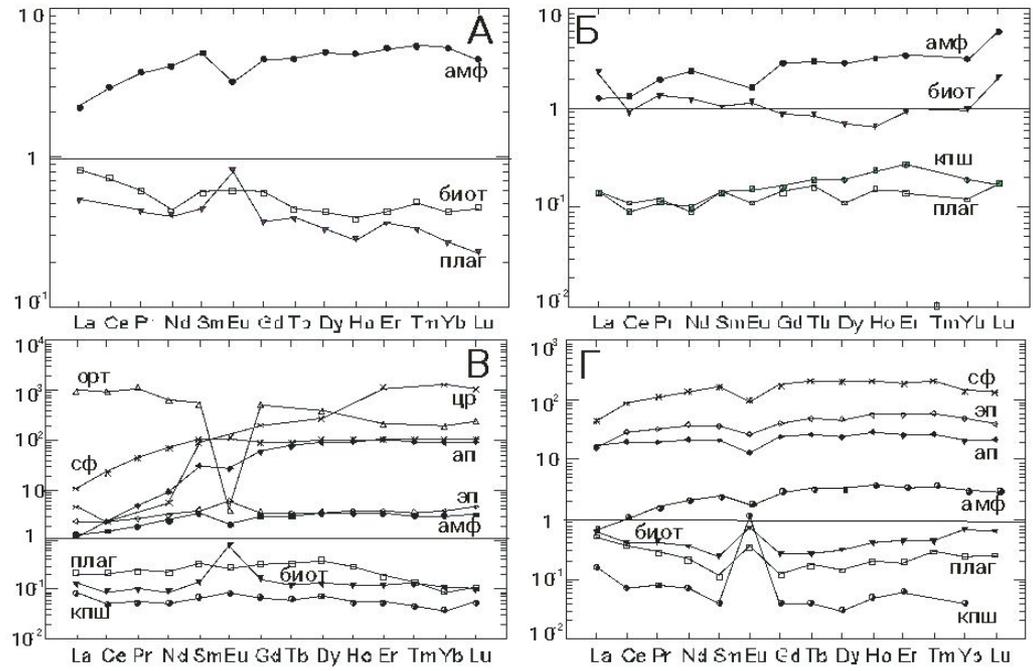




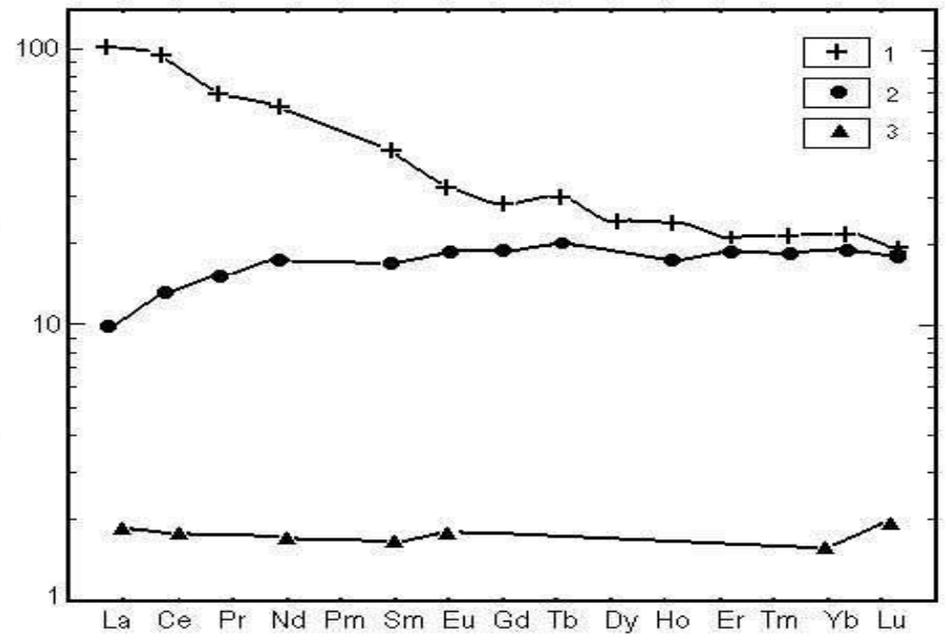
Изображения показывают зерно пирита (FeS_2) из образца золотой руды с золотом, расположенным по краю зерна пирита.

Изображение справа – ^{34}S , и слева - ^{197}Au . Числовые масштабы и связанные цвета представляют различные диапазоны интенсивности вторичного иона в пикселях.

минерал/порода

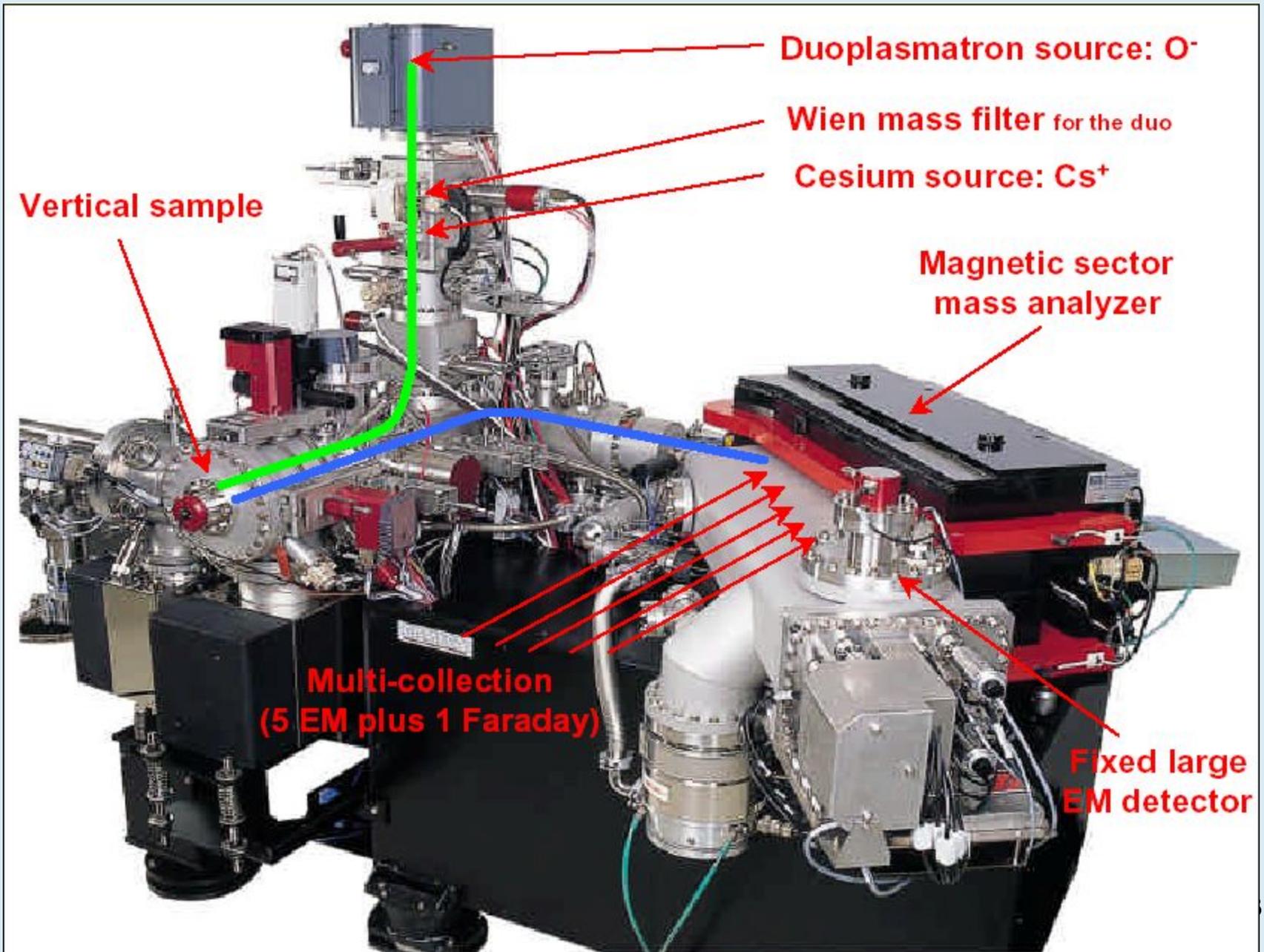


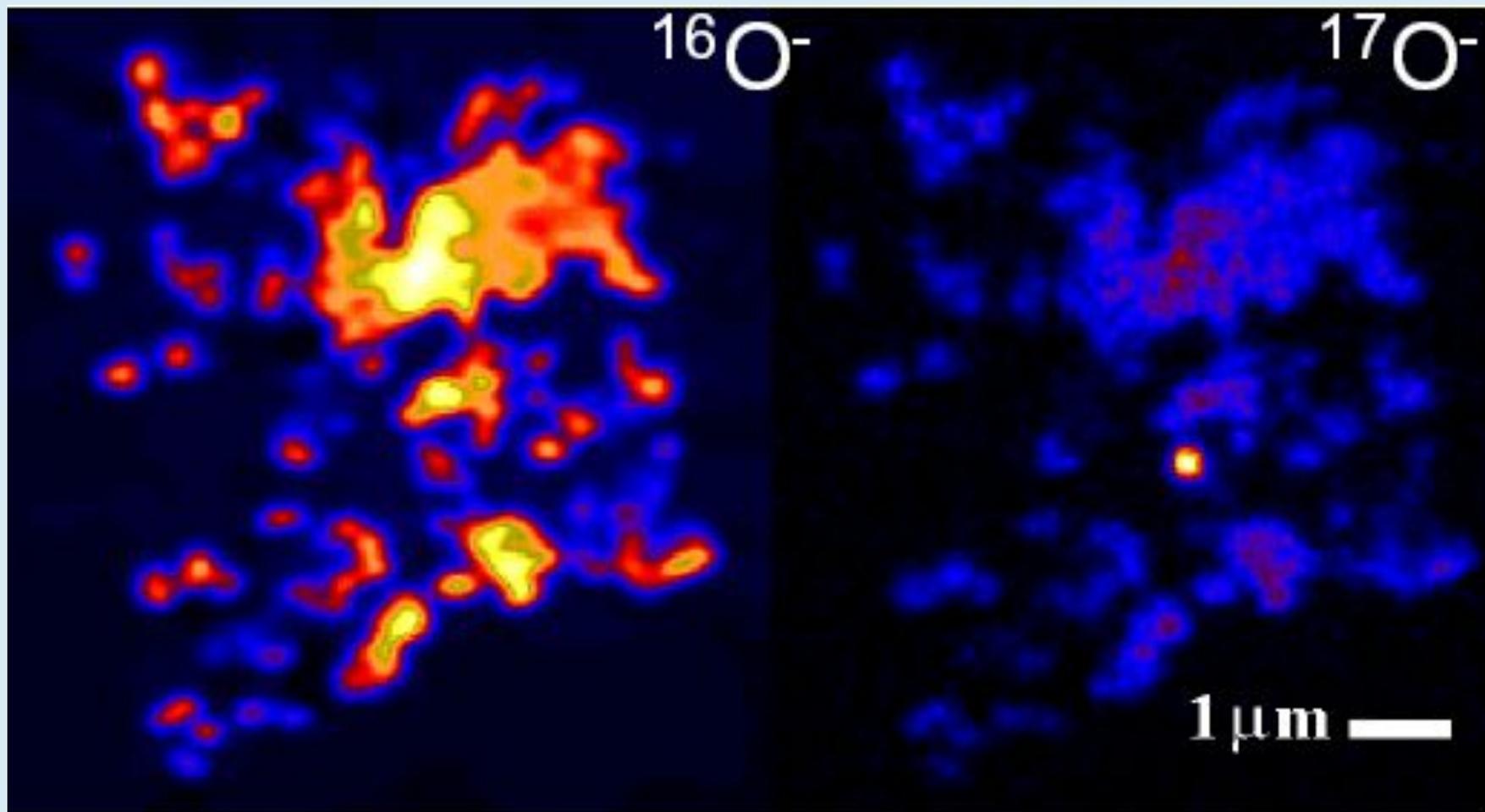
Порода/Хондрит



Распределение редкоземельных элементов в океанических и континентальных толеитовых базальтах. 1 – срединно-океанические хребты, 2 – платобазальты Колумбии и Декана, 3 – мантия

NanoSIMS 50





Геология, космохимия: межзвездные силикаты показали в группе Межзвездные Частицы Пыли (IDP). Размер зерна 0.1-0.2μm показано различие его отношения изотопов кислорода. Изотопический состав такого зерна помогает моделированию условия формирования звезды.

Данные Скотта Мессенджера, Вашингтонского Унив, С. Луи, США.

Изотопическое измерение, зарегистрированное на SIMS ионом микрозонде

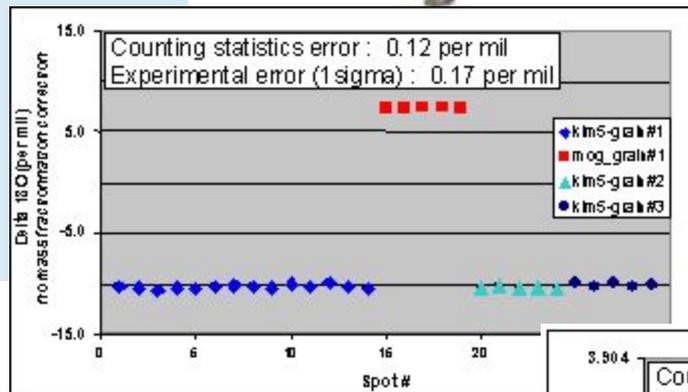
NanoSIMS 50



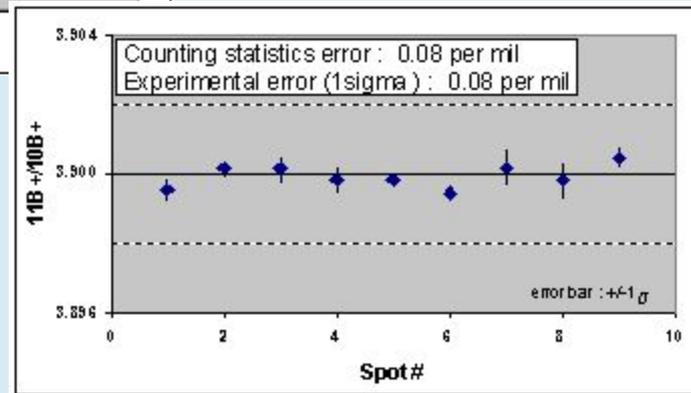
Картирование зерна циркона по торию



CAMECA
IMS 1280



Изотопы кислорода
в цирконе



Изотопы бора в турмалине



CAMECA
NanoSIMS 50

31-P

12-C

14-N

Pyrite-A_7.im:

Lin[0..65200]

75As

197Au

1.6 μ m

1.6 μ m

1-H

12-C

Gray Level

1563

819

75

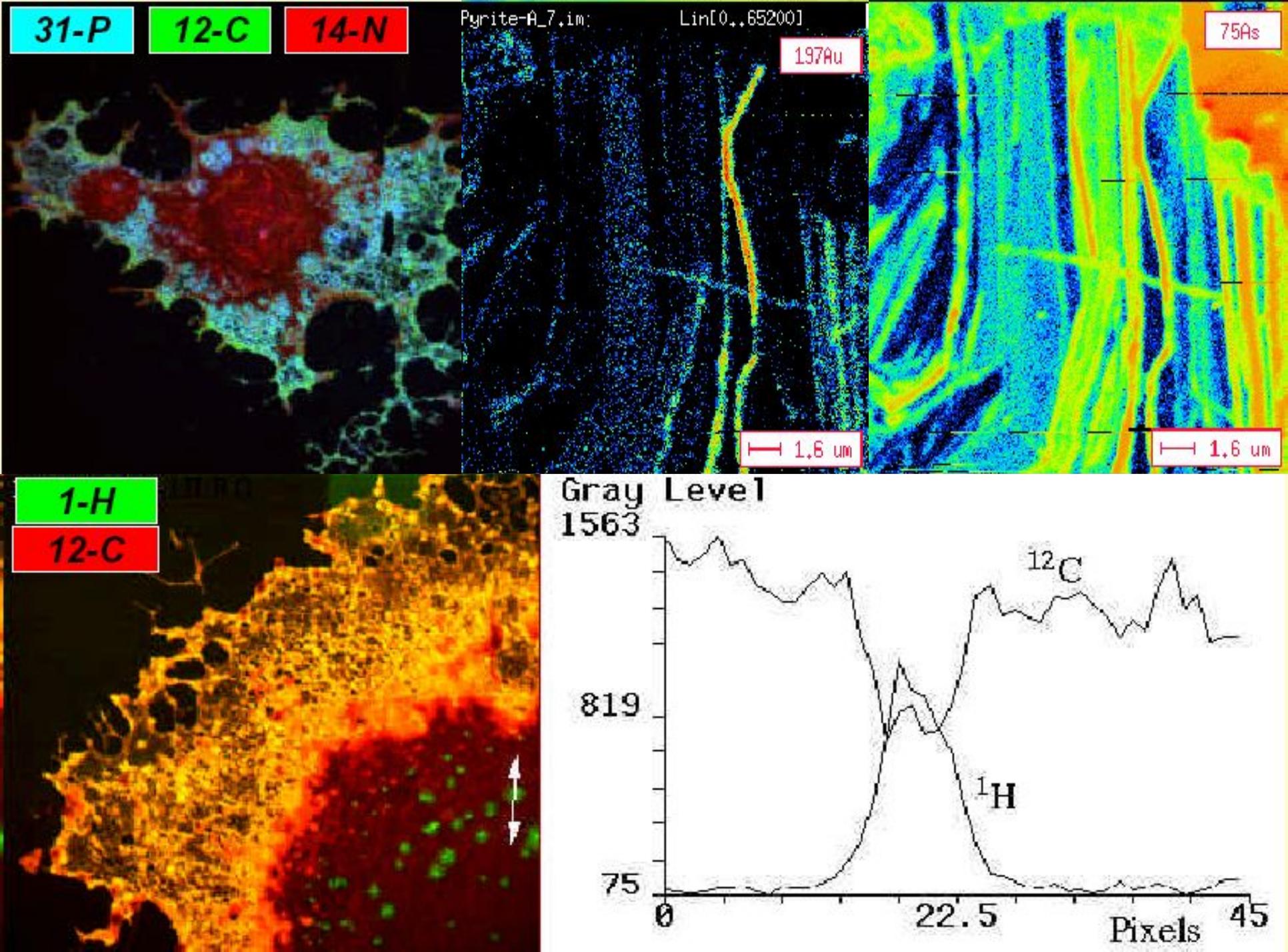
^{12}C

^1H

22.5

Pixels

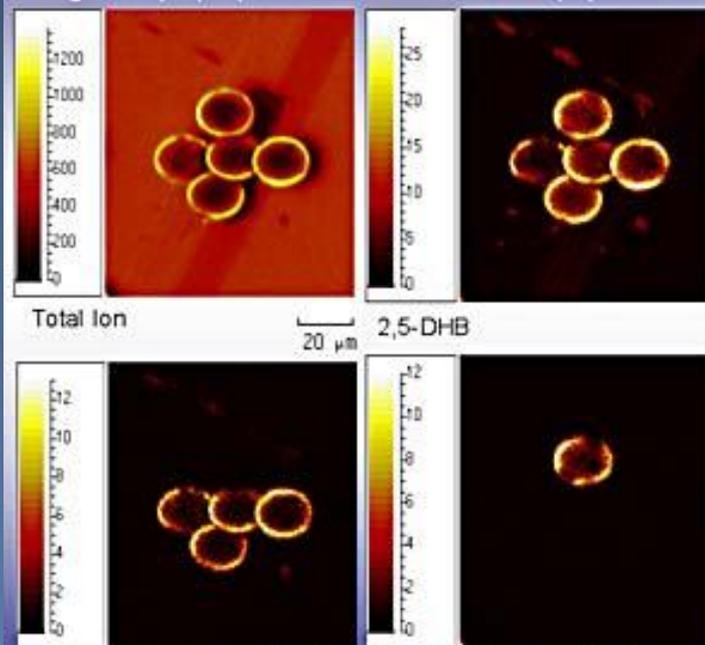
45



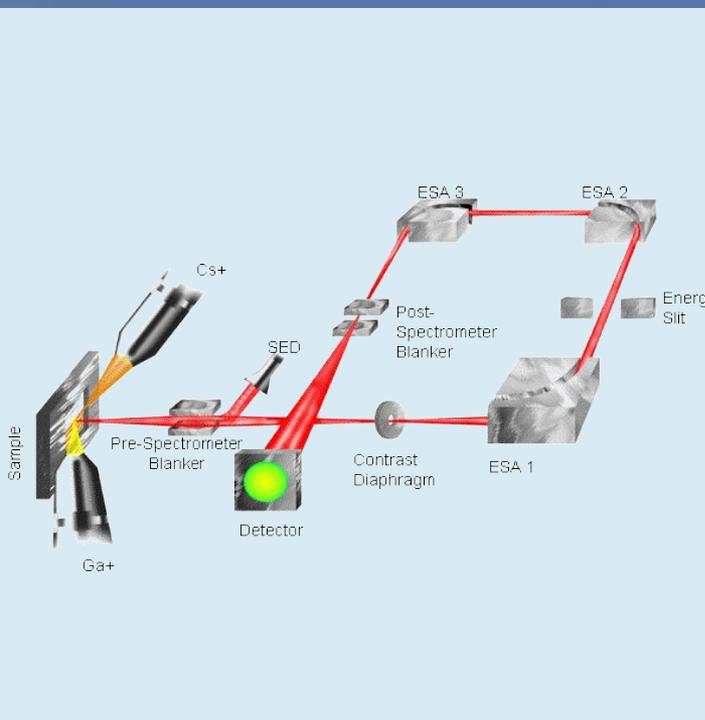


Physical Electronics TRIFT III ToF SIMS System

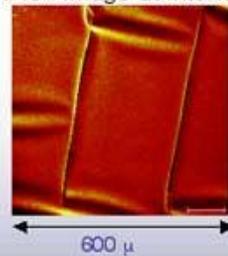
Images of polystyrene beads coated with peptides



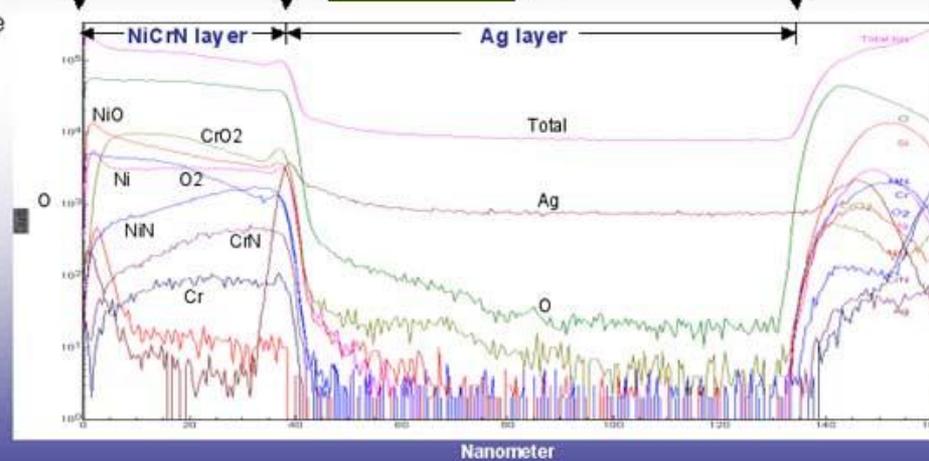
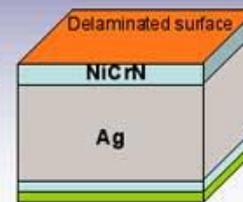
Leucina Enkephalin MW = 556 Gramicidin S MW=1142

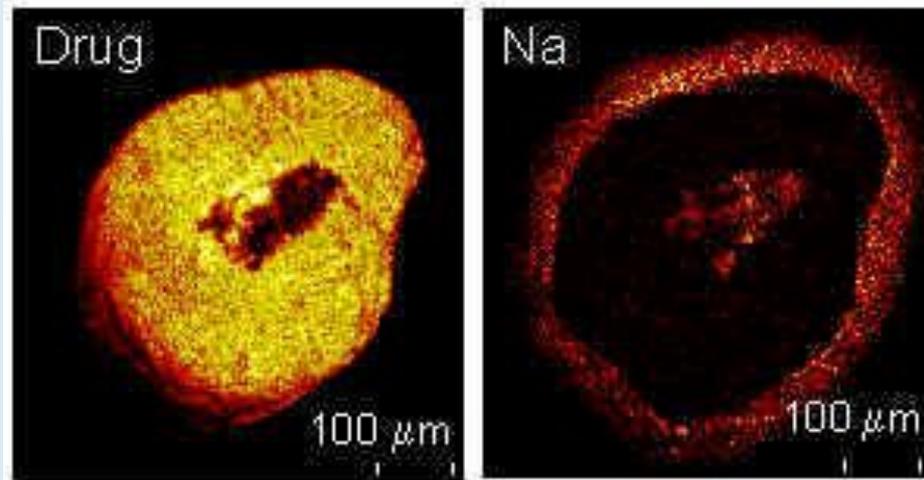


Ni ion image at interface

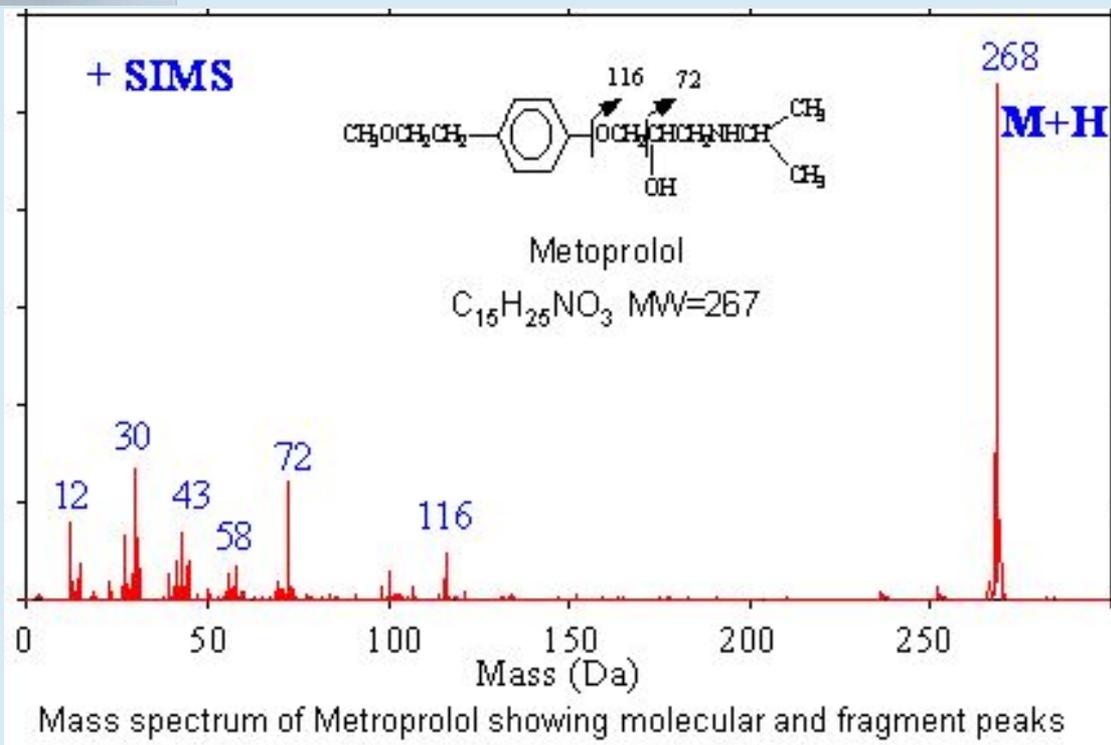
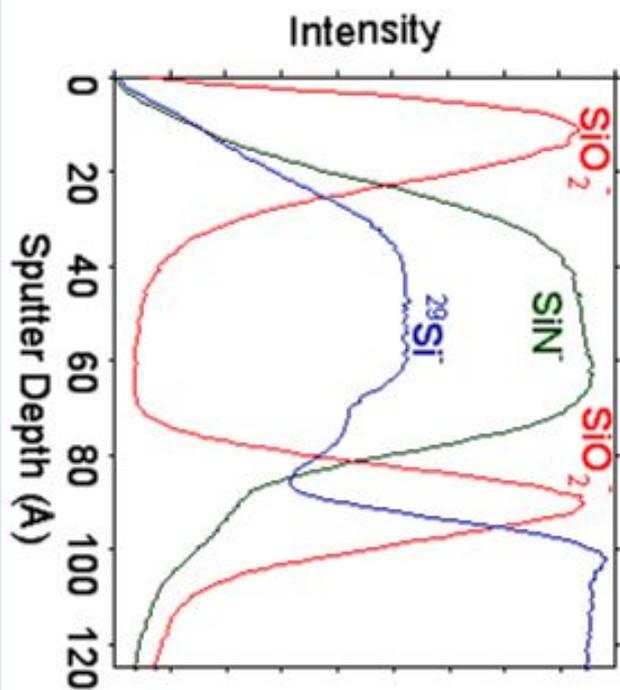


Structure of this film





Physical Electronics ADEPT-1010



МС изучает окаменевшие останки



МС поможет изучить наноалмазы



МС применялась для анализа марсианского грунта ещё в семидесятых годах прошлого века, во времена программы "Викинг"

