

**Разработка масс-спектрометра для изотопного анализа лития на базе
технологии «МС-платформа» с источником ионов ЭРИАД**

Специальность 1.3.2. Приборы и методы экспериментальной физики

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Выполнил:

Аспирант Дьяченко Артем Александрович



Научный руководитель:

Доктор физико-математических наук, профессор

Галль Николай Ростиславович

Санкт-Петербург – 2022

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1.1. Области применения изотопных масс-спектрометров.....	10
1.1.1. Изотопная геология.....	11
1.1.2. Ядерная медицина.....	12
1.1.3. Атомная промышленность.....	13
1.2. Аналитические и эксплуатационные характеристики некоторых видов изотопных масс-спектрометров.....	15
1.2.1. Масс-спектрометрия с источником с поверхностной термоионизацией	18
1.2.2. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.....	22
1.2.3. Масс-спектрометрии с электронной ионизации.....	25
Краткие результаты и вывод.....	27
Глава 2. Изотопный анализ лития.....	29
2.1. Особенности и постановка задачи.....	29
2.2. Традиционные методы получения ионов лития.....	30
2.3. Возможности использования ЭРИАД.....	31
2.4. Варианты ионно-оптической системы.....	35
2.4.1. Выбор масс-анализатора.....	36
2.4.2. Магнитный масс-анализатор и масс-анализатор с двойной фокусировкой.....	40
Краткие результаты и вывод.....	50
Глава 3. Экспериментальный образец специализированного изотопного масс-спектрометра МИ-20 LowMass-M.....	53
3.1. Общий план прибора, вакуумная камера, ПО.....	53
3.2. Разработка газодинамического интерфейса.....	58

3.3. Разработка и изготовление масс-спектрометра LowMass	61
3.4. Модификация LowMass-M	65
3.4.1. Расчет и разработка ионной оптики источника ионов	65
3.4.2. Расчет и разработка МС-платформы и масс-анализатора	68
3.4.3. Разработка приемника ионов	72
Краткие результаты и выводы	76
Глава 4. Исследовательские испытания и опытная эксплуатация LowMass-M .	79
4.1. Изотопный анализ лития.....	79
4.2. Определение концентрации бериллия.....	83
4.3. Обнаружение углерода в спектре при электрораспылении	90
Краткие результаты и выводы	95
Общие выводы из диссертационной работы.....	99
Благодарности.....	102
Список сокращений и условных обозначений.....	103
Список литературы	104

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

Литий нашел обширное применение в различных областях техники. В некоторых из них, таких как изотопная геология, медицина и атомная промышленность особую роль имеют отдельные изотопы лития. Отдельного внимания заслуживает применение солей лития как добавки к теплоносителю первого контура водо-водяных ядерных реакторов, наиболее распространённых из существующих на данный момент.[1-3] О значимости применения литийсодержащих добавок в первый водяной контур реакторов типа ВВЭР (водо-водяной энергетический реактор) и PWR (pressurized water reactor, водяной реактор высокого давления) можно судить, например, по тому, что существуют нормативные документы, регламентирующие содержание гидроксида лития в воде первого контура. Добавление гидроксида лития повышает стабильность водо-водяных ядерных реакторов, поскольку предотвращает коррозию конструктивных материалов реакторной установки.[1]

К антикоррозионным присадкам предъявляется жесткое требование по изотопному составу. В них не должен присутствовать изотоп ${}^6\text{Li}$, поскольку он, в отличие от ${}^7\text{Li}$, является сильным поглотителем нейтронов. Поглощение нейтронов теплоносителем первого контура водо-водяных реакторов, особенно содержащимися в нем ядрами ${}^6\text{Li}$, приводит к образованию трития и загрязнению воды этим радиоактивным изотопом.[4]. Кроме того, присутствие изотопа ${}^6\text{Li}$ – сильного поглотителя нейтронов – в реакторной зоне приводит к снижению эффективности работы реактора. Процесс обогащения солей лития тяжелым изотопом ${}^7\text{Li}$ требует аналитического оборудования для осуществления технологического контроля. В настоящее время отсутствуют серийные специализированные приборы, которые могли бы использоваться для технологического контроля процесса обогащения лития изотопом ${}^7\text{Li}$.

В настоящее время основным способом определения изотопного состава является масс-спектрометрия. В основе масс-спектрометрического анализа лежит

принцип разделения заряженных частиц в соответствии с их массовыми числами, то есть отношением массы частицы к её заряду [3]. Первые приборы, реализующие этот принцип, появились в начале двадцатого века в ходе работ по подтверждению гипотезы о существовании различных изотопов одного химического вещества и определения характеристик этих изотопов [3, 4]. Известный английский физик Томсон в 1910 году впервые смог разделить изотопы химического вещества при помощи метода парабол, в котором электрическое и магнитное поля параллельно воздействовали на узкий пучок ионов [6]. В результате такого метода разделения ионных лучей разных изотопов на помещенной перпендикулярно ионному лучу фотопластинке образовывались усеченные параболические кривые, каждая из которых соответствовала отдельному изотопу. В 1919 году английский физик, Нобелевский лауреат Астон значительно усовершенствовал метод, создав первый прибор, названный «масс-спектрографом». С тех пор масс-спектрометрия проделала долгий и внушительный путь и к данному времени был разработан широкий арсенал приборов, предназначенных для проведения масс-спектрометрического анализа.

Однако коммерчески выпускаются универсальные масс-спектрометры, в которых задача изотопного анализа лития реализована без учета специфических свойств этого элемента. Для технологического применения желателен специализированный прибор, обеспечивающий необходимую точность анализа и высокую экспрессность в сочетании с невысокой ценой. Такой специализированный масс-спектрометр, предназначенный для определения изотопного состава проб лития, мог бы оказаться более простым и удобным решением, чем серийно производимые коммерческие приборы.

Масс-спектрометры – это сложные высоковакуумные приборы, требующие высокой точности изготовления, что обуславливает их высокую цену. Одной из наиболее значимых проблем при разработке, конструировании и изготовлении масс-спектрометров является соблюдение точности взаимного расположения элементов ионно-оптической схемы. Традиционно высоковакуумная часть прибора конструируется по фланцевой схеме. Каждый ионно-оптический элемент

устанавливается относительно собственной базы, а эти базы сочленяются между собой за счет точности расположения фланцев. В то же время, точное расположение всех элементов ионно-оптической схемы относительно единой базы позволило бы существенно упростить и удешевить процесс изготовления и повысить аналитические параметры прибора. Повышение точности расположения элементов ионной оптики масс-спектрометра может быть достигнуто с помощью нового метода конструирования и изготовления ионно-оптических систем масс-спектрометра. О таком методе и будет идти речь в данной работе.

Целью настоящей работы являлась разработка масс-спектрометра, оптимизированного для изотопного анализа лития, использующего метод ионизации ЭРИАД, построенного на базе нового подхода к конструированию. Для этого потребовалось решить ряд **задач**: провести анализ текущих методов определения изотопного состава лития, сформулировать, исходя из этого анализа, основные требования к разрабатываемому масс-спектрометру, рассчитать масс-спектрометр, сконструировать его с применением нового подхода, разработать методику проведения изотопного анализа лития и провести исследовательские испытания изготовленного прибора с применением разработанной методики.

Научная новизна работы заключается в ряде примечательных результатов, полученных в ходе выполнения данной работы:

1. Впервые в масс-спектрометрическом изотопном анализе был использован метод ионизации ЭРИАД; в качестве анализируемого образца использовался литий. Применение метода ЭРИАД позволило резко повысить экспрессность выполнения анализов без потери точности в сравнении с общепринятым методом поверхностной термоионизации, и значительно уменьшить их стоимость.

2. Впервые разработан изотопный масс-спектрометр, построенный по технологии «МС-платформа», когда все значимые элементы ионно-оптической схемы, масс-анализатор, источник и приемник ионов, размещены на единой платформе в единой вакуумной камере.

3. Впервые в изотопном анализе использован масс-анализатор «подвешенный» под ускоряющее напряжение, что стало возможным благодаря применению технологии «МС-платформа». Это существенно повысило стабильность и надежность работы прибора по сравнению с традиционной схемой питания масс-анализатора.

4. Впервые в изотопном анализе лития использована двухколлекторная система для одновременного измерения ионных токов изотопов лития, что резко повышает точность измерения.

5. Показана возможность использования разработанного масс-спектрометра для измерения концентрации бериллия в жидких пробах с использованием лития в качестве внутреннего стандарта, позволившая измерять ее в динамическом диапазоне от 10^{-4} до 10^{-7} М.

Практическая значимость:

Разработан, изготовлен и оттестирован специализированный масс-спектрометр МИ-20 в двух модификациях, обеспечивающий измерение изотопного отношения солей лития с точностью, востребованной атомной промышленностью (~0.1%), причем ли может быть в форме как электролита, так и быть захваченным краун эфирами, что важно при технологическом контроле процесса обогащения. Применение метода ЭРИАД для ионизации позволяет проводить анализ в очень сжатые сроки – в течение 15-20 минут, по сравнению с такими методами, как поверхностная ионизация. Создан прибор с чисто магнитным масс-анализатором. Такая конструкция позволила упростить и удешевить его создание по сравнению с масс-анализатором с двойной фокусировкой.

Показано, что данный масс-спектрометр может быть использован для определения концентраций бериллия в технологических растворах с применением лития в качестве внутреннего стандарта.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработанный масс-спектрометр МИ20 за счет комбинации метода ЭРИАД и технологии МС-платформа позволил проводить изотопный анализа лития с точностью 0.03%, причем время одного анализа, включая перезагрузку образца составило не более 20 минут.

2. Изотопный анализ лития методом ЭРИАД возможен из различных его химических форм, как простых неорганических солей, так и при захвате лития краун-эфирами.

3. Показано, что эффективность атомизации лития не зависит от его начальной химической формы и совпадает для краун-эфира, хлорида и нитрата лития.

4. Показано, что возможность образования ионов бериллия при ионизации методом ЭРИАД зависит от его первоначальной химической формы и pH раствора; в частности нейтральный сульфат бериллия ионов не дает.

5. Впервые при ионизации методом ЭРИАД в масс-спектре наблюдались ионы атомарного углерода.

6. Показано, что эффективность регистрации ионов лития и бериллия близки и отличаются на величину менее 15%.

Апробация:

Полученные результаты работы докладывались на следующих конференциях:

1. Третья международная конференция со школой молодых ученых «Физика — наукам о жизни», 14-18 октября 2019.

2. Девятый съезд ВМСО и VIII Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и её прикладные проблемы», 14-18 октября 2019 г.

3. Всероссийский симпозиум с международным участием «Физика и химия процессов и материалов: от идей к современной технике и технологии», 26-28 апреля 2021 г

Материалы диссертации изложены в 5 статьях в рецензируемых журналах:

1. **А.А. Дьяченко**, Н.М. Блашенков, Н.С. Самсонова, Л.Н. Галль, А.А. Семенов, А.В. Лизунов, Н.Р. Галль, «Масс-спектрометрическое наблюдение иона C^+ при электрораспылении с атомизацией в источнике», Письма в Журнал технической физики. 45. 52. 10.21883/PJTF.2019.18.48240.17899

(Переводная версия: **A.A. D'yachenko**, N.M. Blashenkov, N.S. Samsonova, L.N. Gall, A.A. Semenov, A.V. Lizunov, N.R. Gall, «Mass-Spectrometric Observation of C^+ Ions during Electrospray with In-Source Atomization», Technical Physics Letters, 2019, Vol. 45, No. 9, pp. 955–957. DOI: 10.1134/S1063785019090220)

2. Н.С. Самсонова, Н.М. Блашенков, **А.А. Дьяченко**, А.А. Семёнов, А.В. Лизунов, Н.Р. Галль, «Газодинамический интерфейс типа “сэндвич” для измерения элементного состава пробы методом ЭРИАД (электроспрей с атомизацией в источнике)», Приборы и техника эксперимента. 65-70. DOI: 10.1134/S0032816219050252.

3. **Дьяченко А.А.**, Блашенков Н.М., Самсонова Н.С., Галль Л.Н., Семенов А.А., Лизунов А.В., Галль Н.Р., Беляева О.А. Особенности регистрации аналитического сигнала бериллия методом масс-спектрометрии ЭРИАД при различных способах пробоподготовки. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2020; Т.86, №7, С.7-11. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-7-7-11

(Переводная версия: **A. A. Dyachenko**, N. M. Blashenkov, N. S. Samsonova, L. N. Gall, A. A. Semenov, A. V. Lizunov, N. R. Gall, and O. A. Belyaeva, «Beryllium Analytical Signal using ERIAD Mass-Spectrometry for Various Sample Preparation Methods», Inorganic Materials, 2021, Vol. 57, No. 14, pp. 27–30, DOI: 10.1134/S0020168521140041)

4. N.M. Blashenkov, **A.A. Dyachenko**, L.N. Gall, A.S. Berdnikov, N.S. Samsonova, N.R. Gall «The development of specialized mass-spectrometer for lithium isotopic ratio measurements using electrospray with atomization in ion source (ERIAD)», Journal of Analytical Chemistry, 2022, Vol.77, №14 (в печати).

5. **Дьяченко А.А.**, Блашенков Н.М., Бердников А.С., Галль Л.Н., Самсонова Н.С., Семенов А.А., Галль Н.Р. Специализированный масс-спектрометр для определения изотопного состава лития методом ЭРИАД (электрораспыление с атомизацией в источнике ионов). Письма в ЖТФ, 2022, Т. 48, №13, С. 3-6. DOI: 10.21883/PJTF.2022.13.52734.18919

Диссертация содержит 4 главы, 109 страниц, 34 рисунка, 1 таблицу, 13 формул, 45 литературных источников.

Глава 1. Изотопные масс-спектрометры

1.1. Области применения изотопных масс-спектрометров

Масс-спектрометрия – метод анализа вещества, состоящий в его превращении в ионы и разделении этих ионов по массам в электромагнитных полях. Данный метод анализа впервые был применен в Астоном, после чего масс-спектрометрия прошла долгий путь развития и становления как самостоятельная научная дисциплина.[6-8] Со временем было изучено множество методов ионизации, позволяющих превратить в ионы вещества, представленные во всех агрегатных состояниях с той или иной степенью фрагментации образовавшихся ионов. [8] Масс-спектрометрия обзавелась собственной теорией – теорией ионной оптики, предназначенной для описания закономерностей поведения ионных пучков в тех или иных системах электродов. Был разработан и изучен ряд подходов к разделению ионов по массам. Благодаря своей универсальности масс-спектрометрический метод анализа на данный момент применяется во множестве областей науки и технологии: в металлургии и атомной промышленности, в медицине и биологии, в нефтехимии и криминалистике.[9]

Незаменимым качеством именно масс-спектрометрии является ее фундаментальная черта: способность определять массовый состав частиц исследуемого вещества. Это делает масс-спектрометрию незаменимым методом, когда речь заходит об определении изотопного состава вещества, и для задач изотопного анализа масс-спектрометрия может прийти тогда, когда бессильными оказываются другие методы анализа, такие как хроматография, электрофорез, оптические спектральные методы, методы химического анализа. Применение масс-спектрометров для определения изотопного состава вещества получило широкую распространенность в медицине, атомной промышленности, биологии и фармакологии. О некоторых таких областях применения, а так же о самих применяемых приборах, речь пойдет в данной главе.

1.1.1. Изотопная геология

Разнообразные изотопно-геохимические и геохронологические данные присутствуют во всех серьезных зарубежных публикациях и, по имеющимся данным, широко используются в геологоразведочных работах государственных служб и частных компаний. Отмечаются отчетливые тенденции роста количества таких данных, сферы их применения и спектра используемых методов. Как показывает анализ публикаций и материалов конференций, в ведущих зарубежных лабораториях соответствующего профиля применяются разнообразные, в том числе, весьма тонкие методики, реализующие практически все современные теоретические научные разработки в этой области. В то же время в России большая часть отраслевых научных лабораторий существенно сократила такие работы, что связано в первую очередь с недостатком современного дорогостоящего аналитического оборудования, а также государственных отраслевых стандартов в этой области.

В этой связи в настоящее время назрела насущная потребность в постановке специальной научно-исследовательской работы, осуществление которой позволит повысить эффективность геологосъемочных, геологоразведочных, металлогенических и минерагенических работ. В целом, получение данных об изотопном составе различных химических элементов связано с использованием масс-спектрометрического оборудования. Масс-спектрометр сегодня – это сложная высоковакуумная установка, снабженная электронными системами управления, измерения и контроля. Это определяет высокую стоимость оборудования, и как следствие, его использование для решения только важнейших, ключевых геологических задач. Тем не менее, такое оборудование широко используется геологическими службами ведущих стран, поскольку существенно повышает эффективность и результативность поисковых и геологоразведочных работ. Методы изотопной геохронологии основаны на явлении естественного распада нестабильных («материнских» или радиоактивных) изотопов, в результате чего происходит накопление продуктов их распада («дочерних» или радиогенных) в объеме породы или отдельных

минеральных зерен, и позволяют датировать породы и руды в широком возрастном диапазоне – от 1 до 4000 млн лет. Различные методы возрастного датирования применяются в зависимости от состава и природы изучаемых пород и минералов. Правильность рассчитанных возрастов в любом из изотопных методов определяется выполнением определенных условий, главные из которых – замкнутость изотопно-геохронометрических систем в ходе жизни «геохронометра» и гомогенность изотопного состава элемента, содержащего радиогенный изотоп, на момент образования исследуемой породы. Поэтому, основная задача заключается в поиске доказательств того, что эти условия были реализованы в природе и правильно учтены в ходе исследования. Именно этим определяются возможности и ограничения изотопных методов, объекты исследования и необходимые требования к материалу. Общим требованием при проведении изотопно-геохронологических исследований является максимально возможная неизменность проб. [10]

1.1.2. Ядерная медицина

В сфере ядерной медицины применяются короткоживущие радиоизотопы, включенные в биомолекулы и играющие роль меток для позитронно-эмиссионной томографии. Этот метод диагностики требует применения радиоактивных фармакологических препаратов, включающих в свой состав нуклиды: фтора-18, углерода-11, азота-13 и кислорода-15. Поскольку данные нуклиды являются ультракороткоживущими, центры ядерной медицины обычно включают в себя реакторы по наработке указанных выше изотопов, радиохимические лаборатории, производящие препараты, центры контроля качества и фасовки доз, а также , включающих в себя данные радионуклиды. Для контроля изотопного состава производимых радиофармпрепаратов также необходимо оснащение производственных комплексов масс-спектрометрическим оборудованием как наиболее надежным решением задачи изотопного анализа.[11]

1.1.3. Атомная промышленность

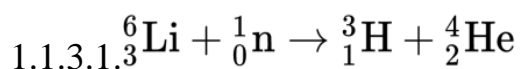
Интенсивное развитие изотопной масс-спектрометрии в мире стимулировалось, начиная с 40-х годов, работами по атомному проекту. В настоящее время масс-спектрометрический контроль является неотъемлемой частью технологии ядерного топливного цикла, начиная с получения гексафторида урана UF_6 в сублиматном производстве и контроля процесса обогащения изотопа U_{235} в разделительном производстве и кончая разработкой ТВЭЛ'ов, контролем их состава и последующим контролем процессов переработки отработанных

ТВЭЛ'ов. Успехи современной изотопной масс-спектрометрии позволили существенно повысить точность определения изотопных отношений урана как в твердой фазе, т.е. в конечном продукте ядерного топливного цикла, так и в газовой фазе, что важно в технологическом процессе обогащения урана. В настоящее время масс-спектрометрический метод является единственным аналитическим методом контроля и сертификации готовой продукции в ядерно-топливном цикле, результатам которого доверяют во всем мире.

Энергетические ядерные реакторы, в которых в качестве теплоносителя первого контура (ТНПК) используется вода, параметры которой (давление «Р» и температура «Т») близки к критическим ($P_{\text{крит.}} = 218,5$ атм., $T_{\text{крит.}} = 374,2$ °С), являются одними из самых распространенных. За рубежом этот тип реакторов представлен выпускаемыми рядом фирм Западной Европы, США и Японии установками различной мощности, объединяемыми под общей аббревиатурой «PWR» (pressure water reactor). К настоящему времени создано около 70 ВВЭР различной мощности, из которых сегодня эксплуатируется ≈ 90 % аппаратов. Физические условия, в которых находится вода в первом контуре реакторов этого типа, характеризуются следующими параметрами: - температура – 322°С, - давление – 160 атм., - плотность потока нейтронов, имеющих преимущественно тепловой спектр энергии ($\approx 0,025$ электрон.вольта), достигает величин порядка $(0,5 \div 1,0) \times 10^{14}$ нейтронов на 1см^2 в секунду. Для уменьшения коррозионной активности ТНПК по отношению к работающим в вышеприведенных физико-химических условиях материалам реактора в ТНПК для корректировки величины рН вводят гидроксиды калия и аммония (KOH и NH_4OH) в отечественных реакторах или гидроксида тяжелого изотопа лития ${}^7\text{LiOH}$ в реакторах типа PWR.

В результате взаимодействия с нейтронами каждого атома изотопа ${}^7\text{Li}$ ($\sigma_a=33$ миллибарна) образуется 1 атом радиоактивного короткоживущего изотопа ${}^8\text{Li}$ с суммарным периодом полураспада ($T_{1/2}$) менее секунды, тут же преобразующийся в 2 атома стабильного изотопа ${}^4\text{He}$ (2 α -частицы). Сечение захвата нейтрона ядром легкого изотопа лития значительно больше такового у тяжелого изотопа лития и

составляет $\sigma_a=938$ барн [9]. При захвате нейтрона ядром легкого изотопа, литий-6 претерпевает следующую реакцию:



В результате чего происходит загрязнение теплоносителя первого контура тритием. Также тяжелый изотоп лития также применяется в жидкосолевых реакторах, где жидкий расплав его солей используется в качестве теплоносителя. [1]

1.2. Аналитические и эксплуатационные характеристики некоторых видов изотопных масс-спектрометров

Изотопный масс-спектрометрический анализ – это прецизионное (высокоточное) измерение соотношения изотопов одного элемента в газообразной или твердой пробе. Исторически масс-спектрометрия возникла как физический метод, впервые позволивший экспериментально доказать существование изотопов элементов, и первые десятилетия своего существования масс-спектрометрия развивалась именно как метод изотопного анализа. Нобелевским лауреатом Астоном [11] были созданы статические масс-спектрометры с фокусировкой по энергии и измерены изотопные распределения для большинства элементов периодической системы. Источником ионов был источник «катодных лучей»: дуговой разряд, горящий при атмосферном давлении, с маленьким отверстием в центре катода, через которое в область высокого вакуума выходили ионы. В результате глубокой коллимации такой источник ионов создавал очень тонкий слабо расходящийся ионный пучок с большим разбросом по энергии, характерным для дугового разряда. Интенсивное развитие изотопной масс-спектрометрии в мире стимулировалось, начиная с 40-х годов, работами по атомному проекту, приведшему к созданию уникальных по возможностям и характеристикам высокопрецизионных масс-спектрометров. В России развитие изотопной масс-спектрометрии было, в основном, сосредоточено в институтах

АН СССР и Минатома, и связано с работами Н.А. Шаховцова, А.В. Алексеевского, Р.Н. Галля, и других. В настоящее время масс-спектрометрический контроль является неотъемлемой частью технологии ядерно-топливного цикла на всех ее этапах: получения UF_6 в сублиматном производстве из урановой руды, обогащения урана в разделительном производстве, разработки ТВЭЛ'ов и переработки отработавших ТВЭЛов. Как метод, позволяющий одновременно и с высокой точностью регистрировать как содержание стабильных, так и содержание радиоактивных изотопов, масс-спектрометрия является единственным аналитическим методом контроля и сертификации готовой продукции, результаты которого принимаются во всем мире. Не менее важным для науки и практики является направление, полностью основанное на возможностях изотопной масс-спектрометрии: гео- и космохронология, т.е. определение возраста пород и минералов земного или космического происхождения по величине отношения содержащихся в них основного и радиогенного изотопов одного из элементов. В становлении этого направления в России и в мире важнейшую роль сыграла школа М.М. Шанина в ИГЕМ РАН для твердофазных изотопных измерений (в настоящее время исследования в ИГЕМ продолжаются под руководством чл.-корр РАН И.В.Чернышева) и проф. Ю.А. Шуколюкова в ИГГД РАН для изотопных измерений в газовой фазе. Неожиданно весьма информативным оказались измерения изотопных отношений $^{13}C/^{12}C$ в газовой фазе (в виде CO_2) для пищевых продуктов и других веществ биологического происхождения, позволяющие определять производителя и район происхождения исследуемого продукта. Особенно точное районирование получается, если одновременно с $^{13}C/^{12}C$ определять изотопные отношения водорода D/H (и кислорода $^{18}O/^{16}O$). Известны также многочисленные медицинские методики, позволяющие регистрировать метаболизм лекарств или специальных препаратов, меченых каким-либо стабильным изотопом, например, ^{13}C или ^{15}N . Все эти методики и определения могут быть выполнены только методами изотопной масс-спектрометрии. Не удивительно, поэтому, что

изотопная масс-спектрометрия, играющая важную роль, как в науке, так и в важнейших областях техники и промышленности, а теперь и в медицине, продолжает развиваться, а вместе с ее потребностями развивается и совершенствуется масс-спектрометрическое приборостроение для целей изотопного анализа. При масс-спектрометрическом изотопном анализе исследуемый образец – это газ (пар) или же твердые соли (окислы) анализируемого вещества. Основным отличием изотопного анализа от любых других масс-спектрометрических измерений является почти полная идентичность всех физико-химических свойств (кроме массы) изотопов одного элемента, причем эта идентичность возрастает с увеличением номера элемента в периодической системе. Близость потенциалов ионизации изотопов одного элемента определила выбор методов ионизации, используемых в изотопном анализе. Это электронный удар – для газовой фазы и поверхностная термоионизация – для твердой фазы, поскольку оба этих метода при правильном выборе условий обеспечивают равновероятную ионизацию для всех изотопов одного элемента. По аналитическим требованиям к анализу, таким как предельная абсолютная и изотопическая чувствительности, изотопный анализ во многом схож с элементным анализом [7]. Действительно, предельная абсолютная чувствительность в изотопном масс-спектрометрическом анализе (как и в элементном) достигает величин $10^{-12} - 10^{-15}$ г для твердых проб (1 ppb для газовых проб) при изотопической чувствительности, т.е. возможности измерить пик низкой интенсивности на фоне высокоинтенсивного пика, отстоящего на одну массу, составляющей $10^{-5} - 10^{-8}$. Необходимая предельная разрешающая способность, как правило, не велика, не более 1000 на 10% высоты пика, и лишь в отдельных случаях может потребоваться разделение мультиплетов масс. [9] Однако существенным отличием изотопного масс-спектрометрического анализа являются высочайшие требования к точности определения изотопных отношений, поскольку именно этот параметр и позволяет решать аналитические задачи геохронологии, ядерных технологий, криминалистики или медицины. В связи с этим все технические решения современного масс-спектрометрического

приборостроения ориентированы, в первую очередь, на обеспечение точности измерений изотопных отношений, а изотопная масс-спектрометрия является наиболее прецизионным из всех известных аналитических методов. Для реализации высокой точности измерений изотопных отношений масс-спектрометр должен обеспечивать получение стабильного во времени пика ионного тока каждого изотопа с протяженной плоской вершиной в широком диапазоне интенсивностей: до 5 порядков и более. Выполнение этого требования возможно лишь в случае реализации совокупности физических процессов и ионно-оптических условий, при которых:

1. В источнике ионов обеспечивается высокая стабильность процессов ионизации и формирования ионного пучка;

2. Ионно-оптическая система масс-анализатора обеспечивает одновременно: высокий уровень фокусировки и 100% пропускание сформированного источником ионов ионного пучка;

3. Детектор ионов обеспечивает линейность сигнала во всем диапазоне измерений. На форму вершины ионного тока влияют, кроме ионно-оптических, еще и факторы электронных систем питания, а именно, стабильность электростатических и магнитных полей во времени, причем аналитический опыт уже давно показал, что достижение предельно высоких точностей измерения изотопных отношений наилучшим образом.

На данный момент для задачи определения изотопного состава разработан ряд приборов как на территории России, так и за рубежом. К ним можно отнести продукцию ИАП РАН (бывшее СКБ АП АН СССР), Thermo Fisher Scientific, Shimadzu, SELMI, Agilent и другие.

1.2.1. Масс-спектрометрия с источником с поверхностной термоионизацией

Поверхностная термоионизация, или термоионизация – процесс, в результате которого атомы десорбируются с разогретой поверхности и ионизируются. Степень

ионизации атомов на поверхности ионизатора определяется соотношением Саха – Ленгмюра:

$$1.2.1.1. \quad \alpha = \frac{n_i}{n_a} = \frac{g_i}{g_a} \exp\left[\frac{e(\phi - V_i)}{kT}\right]$$

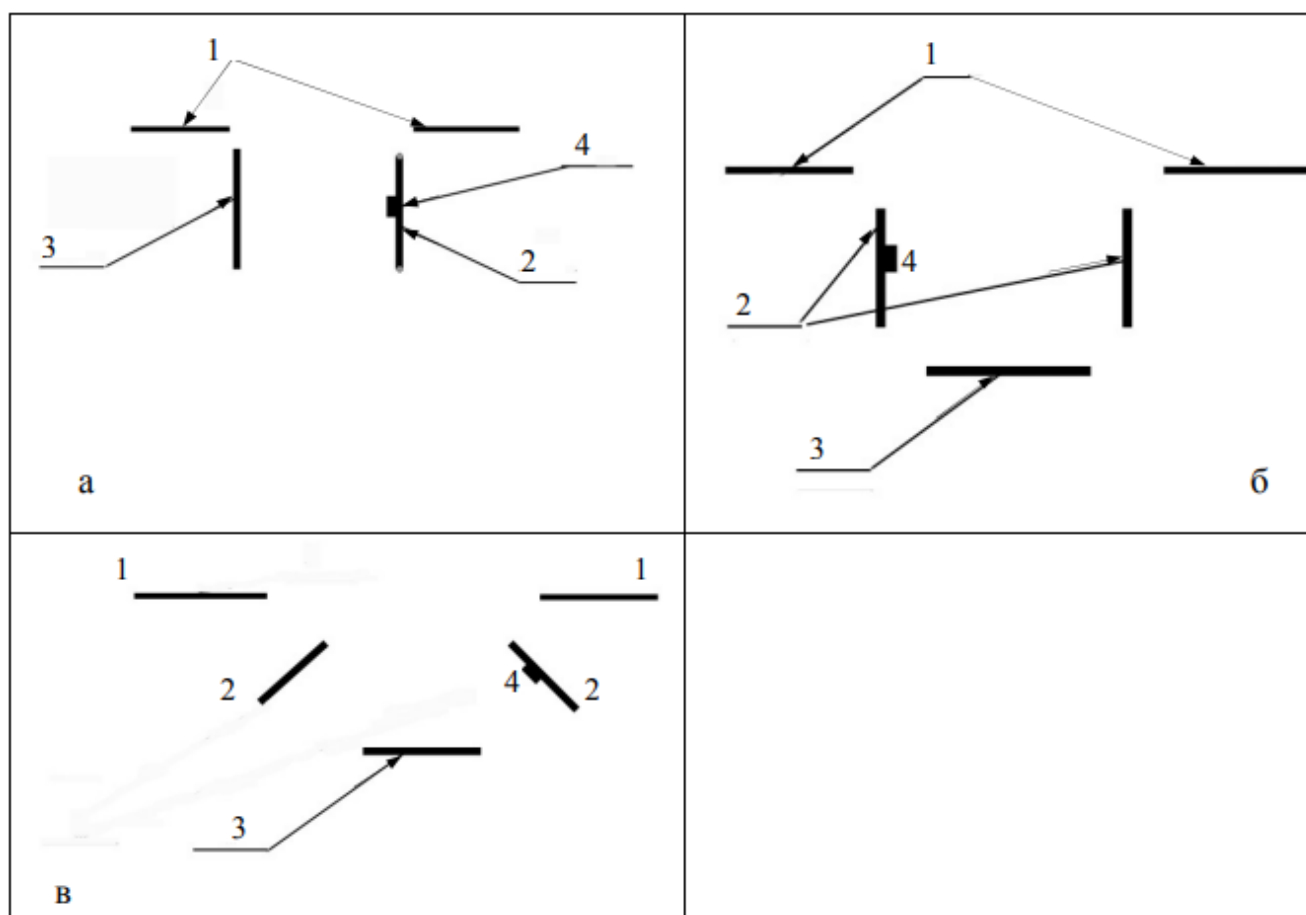
где e – заряд электрона, ϕ – работа выхода, k – постоянная Больцмана, T – температура эмиттера, V_i – напряженность электрического поля у эмиттера. Величина ионного тока и наблюдаемый масс-спектр зависят как от свойств ионизирующегося соединения, так и свойств поверхности испарителя. Далее приведена таблица, показывающая, как от выбора материала и анализируемого вещества зависит степень ионизации. Источники ионов такого типа просты в изготовлении и применяются в так называемой масс-спектрометрии поверхностной термоионизации, в том числе для изотопных измерений.[9] Ограничивающим фактором применения источников ионов с поверхностной ионизацией является то, что в случае, если

Таблица 1.2.1.1. Зависимость $\exp[e\phi V_i]$ от материала ионизатора и анализируемого вещества при температуре эмиттера 2400°K

	Li ($V_i=5,39$ эВ)	Be ($V_i=9,32$ эВ)	Na ($V_i=5,138$ эВ)
W($\phi=5,35$ эВ)	0,629	$9,802 \cdot 10^{-21}$	0,976
Re ($\phi= 4,72$ эВ)	$4,201 \cdot 10^{-4}$	$6,548 \cdot 10^{-24}$	$6,681 \cdot 10^{-4}$

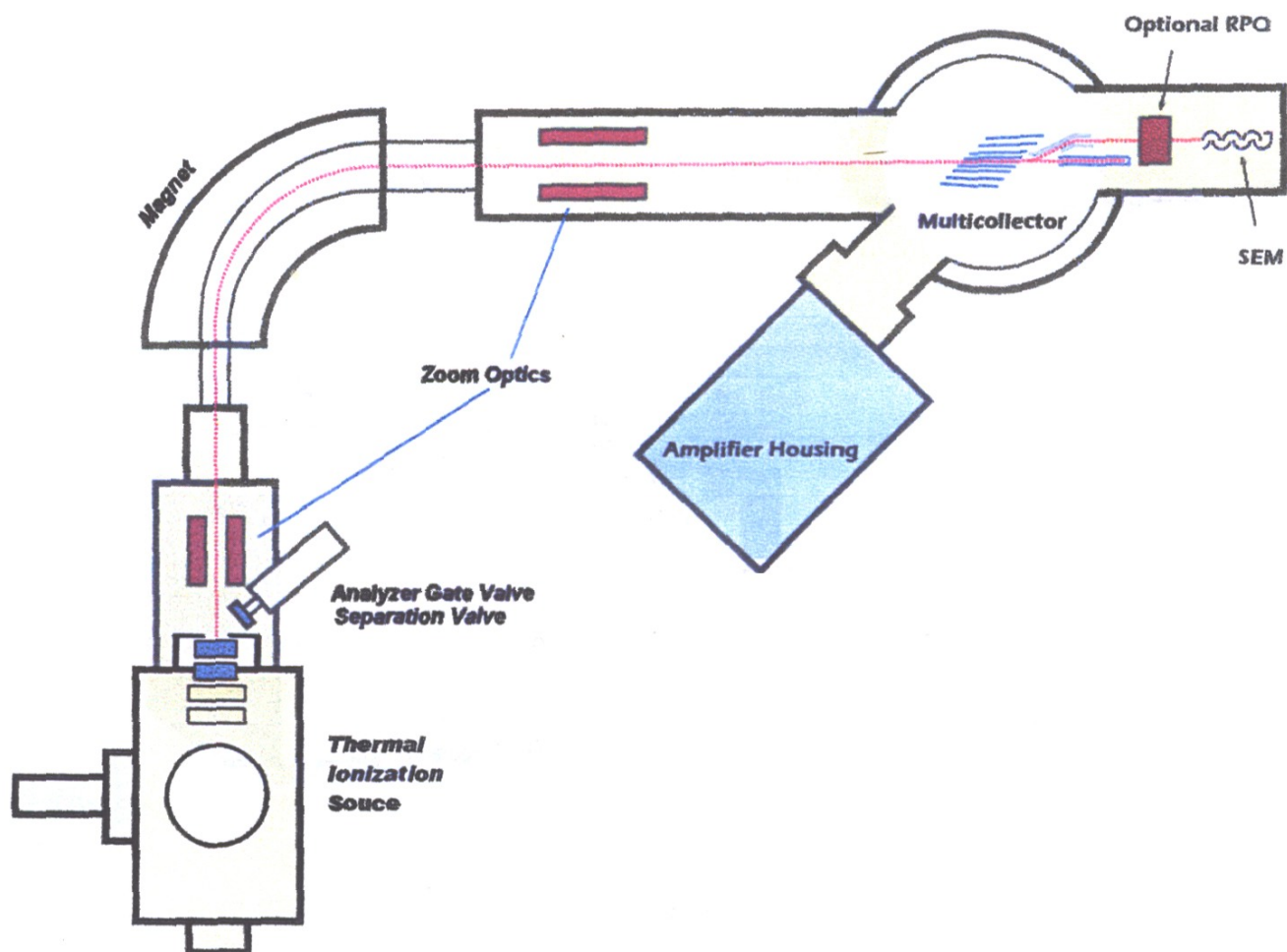
потенциал ионизации частиц высок (выше 9 эВ), добиться их ионизации данным методом становится затруднительно. Например, в случае лития (потенциал ионизации $V_i=5,39$ эВ) на вольфраме (работа выхода $\phi = 5,35$ эВ), разогретом до температуры 700 К ионизация оказывается не эффективной, в то время как для следующего элемента, бериллия ($V_i=9,32$ эВ), практически невозможной. Особенно это примечательно в сравнении с натрием ($V_i=5,138$ эВ).

Источники с поверхностной термоионизацией представлены в виде двух- и трехленточных вариантов источника. Схематично они представлены на рис. 1.2.1.1. К недостаткам таких источников является то, что они, как уже было сказано, подходят не для всех исследуемых элементов. Их применение для анализа молекул также ограничено, поскольку десорбция сопровождается наг-



ревом испарителя, в результате которого некоторые соединения могут распасться. В частности, это не позволяет широко использовать масс-спектрометры с источником ионов с поверхностной ионизацией для анализа органических веществ. Кроме того, замена пробы в таких источниках существенно осложнена и требует системы отсечения камеры источника от основной вакуумной камеры (или вовсе остановки работы прибора) для замены пробы, что значительно увеличивает время проведения анализа. Также этот метод

чувствителен к способу нанесения пробы на испаритель, а также к кристаллографическим свойствам самой поверхности.



Среди масс-спектрометров, использующих поверхностную ионизацию для образования ионов, можно отметить такие, как Thermo Fisher Scientific Triton Plus.

Его параметры: диапазон масс на центральном коллекторе – 3 ... 310, разрешающая способность на уровне 10% – >450, предел относительной погрешности для масс 235/238 – 0.01%. [12] Другой пример – МАТ 262: диапазон масс – 3 ... 280, разрешающая способность на уровне 10% - 500, среднеквадратичное отклонение определения отношения масс 235/238 – 0.01% при развертке, 0,002% в статическом режиме.[13]

1.2.2. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Широкое применение нашли источники ионов с индуктивно связанной плазмой. Примерная схема такого источника представлена на рис. 1.2.2.1. Жидкая проба, поступающая по капилляру, вложенному в две соосные кварцевые трубки, подхватывается потоком аргона и распыляется. Поток аргона с распылённой пробой проходит через область высокочастотного магнитного поля, которое зажигает и поддерживает разряд. В образовавшейся плазме жидкая проба подвергается атомизации и ионизации. Газодинамический интерфейс «сопло-скиммер» осуществляет отбор части продуктов горения плазмы, которые далее следуют в охлаждающие ячейки и далее – в ионно-оптическую систему масс-спектрометра.[8, 9, 14]

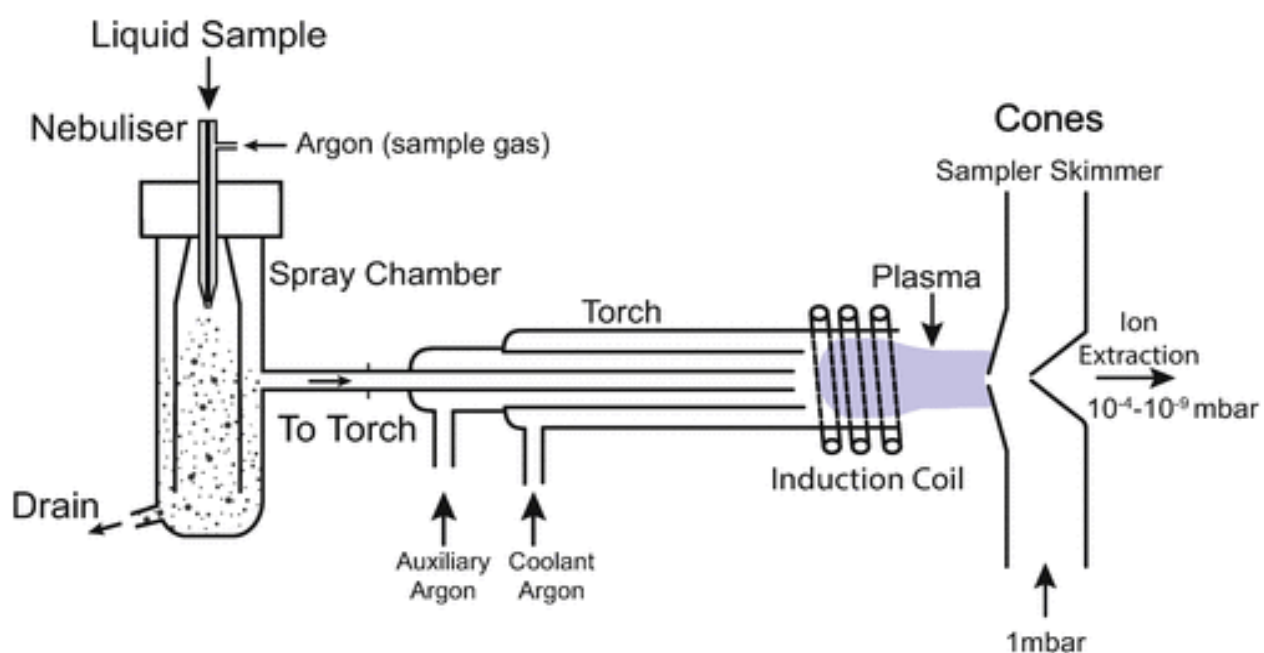
Такие приборы позволяют проводить анализ жидких проб. Из-за характера ионизации данный метод пригоден лишь для элементного и изотопного анализа и совершенно непригоден для анализа молекул и органических веществ. Среди масс-спектрометров с источником с индуктивно-связанной плазмой примечательны следующие образцы: Neoma Multicollector ICP-MS, Thermo Scientific Neptune MC-ICP-MS.

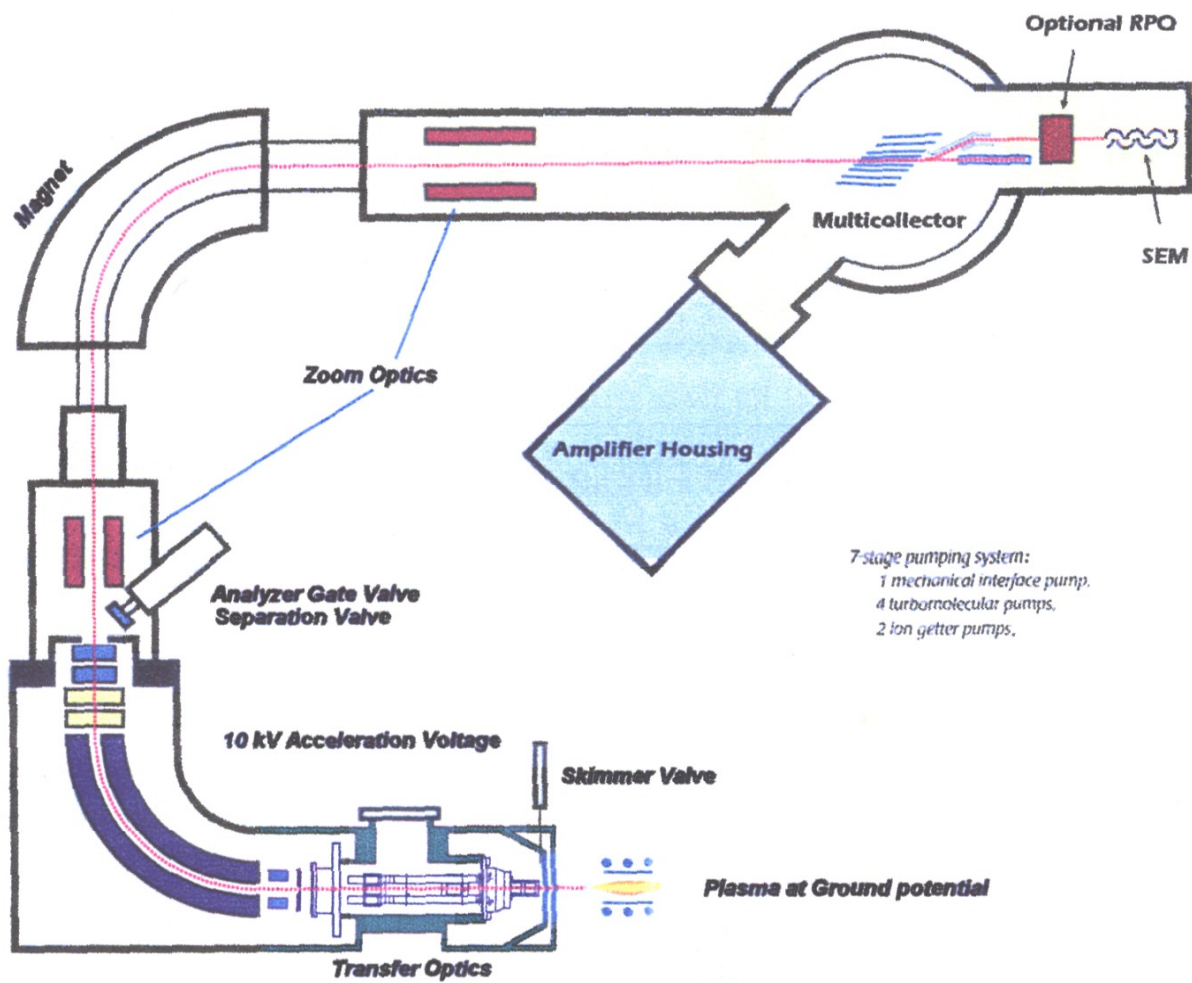
Из-за того, что исследуемый образец переходит в фазу плазмы, температура (а значит и начальная энергия) образующихся ионов велика ($T \approx 10000 \text{ K}^\circ$, охлаждается попутным газом до $\sim 4000 \text{ K}$), такие масс- спектрометры оснащаются охлаждающими квадрупольными ячейками.

При столкновениях с остаточным газом атомы исследуемого вещества передают им свою энергию, постепенно «остывая» до температуры остаточного

газа. В качестве этого газа обычно используется азот. [14] Из этого следует недостаток: при анализе легких элементов столкновения с молекулами остаточного газа приводят к рассеянию ионов легких элементов на большие углы. В результате уменьшается регистрируемый ионный ток, а значит и точность измеряемого изотопного отношения.[7]

Тем не менее, известны работы, в которых масс-спектрометр Thermo Scientific Neptune MC ICP MS применялся для определения изотопного отношения бора. Масса атомов бора близка к таковой у лития, его изотопы



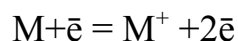


обладают массами 11 и 10 а.е.м., и при изотопном анализе бора данный прибор показал изотопическую чувствительность на уровне 0.02% при определении отношения $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ [15].

Также такие приборы применялись и для измерения изотопного отношения лития в геологических пробах, однако в таких случаях необходимо предпринимать целый ряд шагов, направленных на сокращение негативных эффектов плазмы (влияние объемного заряда, интерференции с $^{12}\text{C}^{2+}$ и другими).[16]

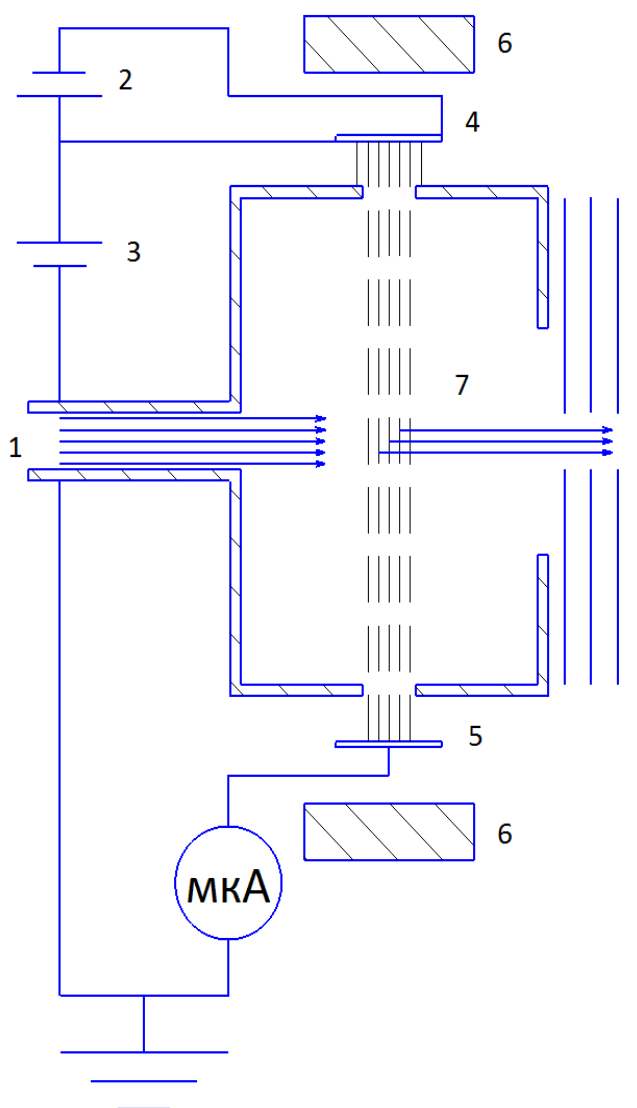
1.2.3. Масс-спектрометрии с электронной ионизации

Исследуемые образцы, представленные летучими веществами, могут быть проанализированы с помощью масс-спектрометрии с источником электронной ионизации. Этот метод ионизации хорошо изучен и является наиболее распространенным в масс-спектрометрии. Метод состоит в том, что анализируемое вещество, представленное в газообразной форме, поступает в ионизационную камеру, в которой молекулы или атома газа попадают под пучок электронов (рис. 1.2.3.1). При прохождении через пучок электронов, анализируемый газ ионизируется. В процессе неупругого столкновения между нейтральной молекулой (атомом) и электроном с энергией, превышающей энергию ионизации этой молекулы, происходит удаление, по крайней мере, одного электрона с внешней орбитали молекулы, в результате чего образуется однозарядный положительный ион, имеющий кинетическую энергию, близкую к тепловой энергии молекулы.[6] Формально этот процесс можно представить следующим уравнением:



Электрон может произвести ионизацию молекулы, даже пролетая на заметном расстоянии от нее, но в этом случае его энергия должна быть выше потенциала

ионизации молекулы. Именно этим объясняется плавная, а не ступенчатая форма кривой ионизации всех веществ электронным ударом, а также тот факт, что экспериментально наблюдаемый максимум ионизации для всех веществ лежит в области энергий ионизирующих электронов 50-70 эВ, т.е. существенно выше потенциала ионизации молекул.



Масс-спектрометры с источником ионов с электронной ионизацией широко представлены как в России, так и за рубежом. К таким приборам относятся, например, масс-спектрометры МТИ-350Г. Этот прибор обладает комплексом уникальных параметров: разрешающая способность 900 при плоской вершине пика, составляющей 30% его ширины, изотопическая чувствительность лучше, чем 10^{-6} , абсолютная чувствительность в режиме

молекулярного напуска образца 0,2 мг/мин, погрешность – менее 3%. [17] Другой пример – масс-спектрометр Finnigan MAT 253. Приборы этой линейки обладают следующими параметрами: верхнее значение измеряемой массы – 360, разрешающая способность на 10% во всем диапазоне масс – 500, относительная погрешность при измерении 235/238 – 0.05%. [18]

Краткие результаты и вывод

В атомной промышленности широко применяется литий и его соли, поскольку их примеси в теплоносителе первого контура водо-водяных реакторов повышают стабильность работы таких реакторов. Также все большее распространения приобретают жидкосолевые реакторы, также использующие соли лития, но уже в виде расплавов, в качестве теплоносителя. При этом к применяемому литию выдвигаются жесткие требования: он должен быть обогащен тяжелым изотопом, практически не поглощающим нейтроны (сечения захвата нейтронов для ^6Li больше такового для ^7Li в 28 тысяч раз [ippe. .. site]), поскольку примеси в виде легкого изотопа лития приводят к активному захвату его ядрами нейтронов, образовавшихся в результате работы реактора. Более того, захват ядрами ^6Li нейтронов приводит к реакции, продуктом которой является радиоактивный тритий. Для контроля изотопного состава солей лития, применяемых в атомной промышленности, атомная энергетика остро нуждается в оборудовании, способном определять изотопный состав лития. На данный момент основным способом решения такой задачи является масс-спектрометрия, имеющая широкий арсенал приборов, предназначенных для проведения такого рода анализов. Однако выпускаемые коммерческие приборы, ориентированы на широкий спектр задач, в которых изотопный анализ лития реализован не оптимально и при проектировании таких масс-спектрометров не учитывалась специфика определения анализа изотопного состава этого элемента. Для технологического применения требуется специализированный компактный прибор, обеспечивающий необходимую точность анализа и высокую экспрессность в сочетании с невысокой ценой. Такой специализированный масс-

спектрометр, предназначенный для определения изотопного состава проб лития, мог бы оказаться более простым и удобным решением.

Все описанные в этой главе приборы характеризует ряд общих признаков:

1. Использование магнита в качестве масс-анализатора
2. Применение многоколлекторной регистрации

Кроме того, к таким приборам зачастую предъявляется требование – высокое значение разрешающей способности в области исследуемых масс, крутой фронт масс-спектрометрических пиков, без «хвостов», перекрывающих собой менее интенсивные соседние пики, соответствующие не мажорным пикам изотопов.

Все это требует точности взаимного расположения элементов ионно-оптической системы или возможности их механической или электростатической юстировки. В практике это приводит к тому, что при проектировании к изготавливаемым узлам предъявляются высокие требования в точности изготовления. Классический подход к конструированию состоит в том, что каждый узел ионно-оптической системы масс-спектрометра располагается в собственной вакуумной камере, соединенной фланцевыми уплотнениями с камерами соседних узлов. Таким образом, необходимо соблюсти точность не только в расположении элементов ионно-оптической системы в собственной камере, но также и во взаимном расположении этих вакуумных камер.

Глава 2. Изотопный анализ лития

Изотопный анализ лития требует некоторых особенностей подхода, связанных со свойствами этого элемента. Малая абсолютная масса атомов этого элемента приводит к тому, что при столкновении с молекулами остаточного газа ионы лития рассеиваются на большие углы. Исходя из этих особенностей, предстоит сформулировать требования к оборудованию, предназначенному для анализа изотопного состава лития. О том, какие именно требования предъявляются масс-спектрометрам, специализированным для данной задачи, и их узлам (источнику ионов, ионно-оптической системе, масс-анализатору, приемнику) пойдет речь в данной главе.

2.1. Особенности и постановка задачи

При изотопных измерениях вообще, и изотопных измерения лития в частности, ключевой характеристикой является достигаемая точность измерений, в качестве меры которой рассматривается среднестатистический разброс. Предельная точность, которая может быть достигнута в измерениях, определяется соотношением сигнал/шум, в качестве которого, при устранении всех аппаратных помех, выступает статистический шум. Нестабильность сигнала, полученного в результате измерения N ионов, пришедших на коллектор, имеет величину, равную $N^{1/2}$. Накопление сигнала снижает статистические нестабильности, однако из-за роста вклада фликкер-шума оно может проводиться только до определенных пределов. В практике накопление за времена более 300 – 1000 с оказывается неоправданным.

Спецификой изотопных измерений именно лития является значительный вклад рассеяния ионов на остаточном газе, т.к. масса ионов лития существенно ниже, чем масса молекул атмосферного газа. При столкновении с молекулами остаточного газа легкие ионы лития рассеиваются на большие углы, в результате чего значительная их часть теряется. Это недопустимо при изотопном анализе, где точность измерения напрямую связана с интенсивностью сигнала. Для того,

чтобы учесть эффект рассеяния ионов, желательно создание специализированных масс-спектрометров с коротким ионно-оптическим трактом.[16]

Кроме того, изотопы лития отличаются по массе на 15%, то есть от масс-спектрометра, предназначенного для определения его изотопного состава не требуется большая разрешающая способность, поскольку масс-спектрометрические пики этих изотопов хорошо разделяются. Однако в то же время это означает, что не все методы ионизации могут быть пригодными для получения ионов лития. Одновременно с этим большая относительная разница в массе изотопов приводит к тому, что все эффекты, зависящие от массы иона (рассеивание при столкновении, влияние объемного заряда и другие), могут иметь изотопно избирательный характер, что создает дополнительные требования не только к масс-анализатору, но и к источнику ионов и методу ионизации.

2.2. Традиционные методы получения ионов лития

Описанные в параграфе 1.2 методы получения ионов подходят для анализа образцов, содержащих литий, в различных агрегатных состояниях. Однако для определения изотопного состава не все из них могут быть применены. Так, наиболее изученный и распространенный метод ионизации – электронная ионизация – для обозначенной задачи непригоден, поскольку литий не имеет летучих соединений. Среди оставшихся методов могут быть применены поверхностная ионизация и индуктивно-связанная плазма, особенности которых будут рассмотрены в этом параграфе.

Поверхностная ионизация позволяет получать ионы с небольшим разбросом по энергии. Эффективность получения ионов лития может быть описана уже упомянутыми в подпараграфе 1.1.1. выражениями. Она зависит, в том числе, от материала ионизатора. Количественная оценка этой эффективности для разных материалов ионизатора источника ионов с поверхностной ионизацией представлена в таблице 1.2.1.1. Принципиальное затруднения составляет то, что источник ионов с поверхностной ионизацией требует сложной системы ввода

пробы, а также технологии нанесения пробы на испаритель и технологии изготовления сменных испарителей и ионизаторов, обладающих одинаковыми кристаллографическими свойствами решетки, поскольку различия в этих свойствах приводит изменению условия ионизации атомов, попавших на поверхность ионизатора.[9]

Многие соединения лития растворимы в воде, значит, они могут быть использованы для анализа с помощью масс-спектрометрии с источником с индуктивно-связанной плазмой. Применение такого источника требует использования охлаждающих ловушек, в которых избыточная энергия ионов лития могла бы быть рассеяна в результате столкновений с остаточным газом. При этом неизбежны значительные потери. Это обусловлено тем, что атомная масса ионов лития мала, из-за чего при столкновительном охлаждении ионы лития подвержены сильному рассеянию. Другим фактором, осложняющим изотопный анализ лития, являются реакции в плазменном факеле. Было обнаружено, что в плазме происходит образование ионов LiH^+ [19]. Образование этих ионов приводит к интерференции $^{12}\text{C}^{2+}$ и $^6\text{Li}^+$, а также $^7\text{Li}^+$, $^{14}\text{N}^{2+}$ и $^6\text{LiH}^+$. Разделение этих ионов требует разрешения порядка 1000. Кроме того, в плазменном факеле ионы лития подвержены влиянию пространственного заряда намного больше, чем ионы других масс, присутствующие в факеле (Ar^+ , N^+ , O^+). К тому же ионы легкого изотопа лития подвержены влиянию объемного заряда плазмы больше, чем ионы тяжелого изотопа, что дополнительно искажает измеряемое изотопное отношение.[7].

2.3. Возможности использования ЭРИАД

Альтернативой индуктивно связанной плазме для анализа растворимых солей лития является метод масс-спектрометрии ЭРИАД (экстракция ионов из растворов при атмосферном давлении) – современный метод измерения изотопного состава, основанный на электрораспылении сильно разбавленных растворов солей целевого материала в атмосферных условиях, вводе

образующихся ионов в вакуум через газодинамический интерфейс с одновременной атомизацией [9, 44]. Этот метод пригоден для анализа нелетучих соединений. Как показано в работах [11,37] , он пригоден для подавляющего большинства элементов, обладает высокой чувствительностью, позволяет проводить анализ за время порядка 3 -5 минут и не требует вскрытия прибора для смены пробы. Все эти характеристики делают данный метод ценным, особенно при использовании для решения технологических задач или научных задач по отработке технологии разделения изотопов, где желательно производить больше количество измерений в относительно сжатые сроки. Однако аналитические характеристики метода ЭРИАД в отношении изотопного анализа не достаточно известны. Пока имеются лишь единичные измерения, показывающие, что метод пригоден для изотопного анализа. [8]

Метод ЭРИАД отличается от традиционного электроспрея тем, что дает возможность проводить фрагментацию и атомизацию получающихся ионов непосредственно в источнике, конкретно в его газодинамическом интерфейсе. Он позволяет получать чистые, практически свободные от интерференций масс-спектры всех элементов, способных выступать как катионы, т.е. анализировать более 76 элементов периодической системы. Поскольку ионы образуются в “мягких условиях”, получаемый масс-спектр практически свободен от молекулярных интерференций. Более того, простым изменением величины фрагментирующего напряжения можно перестраивать масс-спектр от молекулярного до элементного [23, 24, 25].

Конструктивно метод ЭРИАД реализуется в виде распылительной системы и газодинамического интерфейса (системы «сопло-скиммер») с предварительной откачкой. Газ, который поступает в интерфейс через сопло, за счет большой разницы давлений разгоняется до сверхзвуковых скоростей и формирует характерную пространственную структуру – так называемую бочку Маха. Длина этой структуры L_M описывается эмпирической формулой [26]:

$$2.3.1. \quad L_M = 0.66d(P_0/P_1)^{1/2}$$

где d , мм – диаметр входного отверстия в газодинамический интерфейс; P_0 , Па – атмосферное давление газа; P_1 , Па – давление газа в газодинамическом интерфейсе. Формула 2.3.1. выведена в предположении, что струя расширяется в неограниченное пространство. Если расстояние между соплом и скиммером интерфейса много больше L_M , то после “бочки” формируется автомодельная струя, которая постепенно теряет скорость и затухает за счет вовлечения в движение газа с периферии.

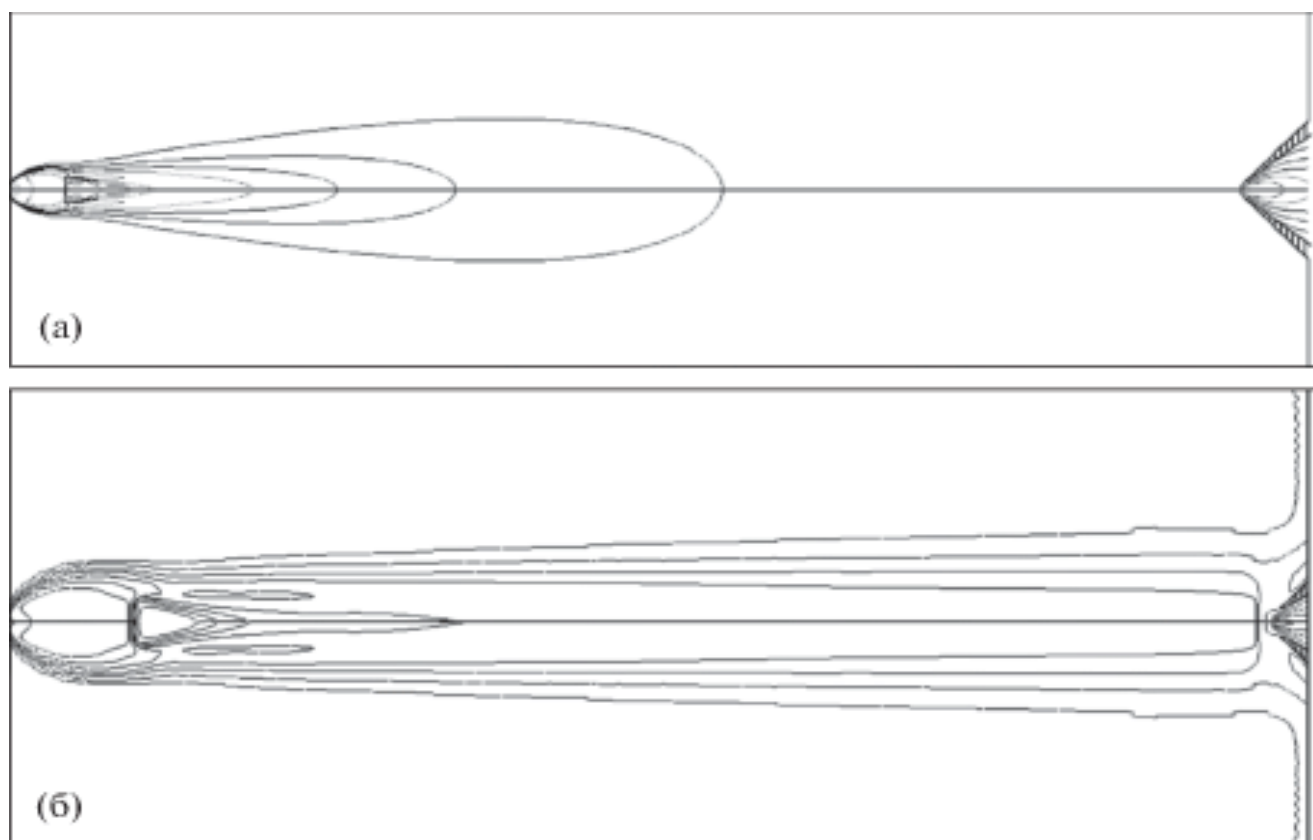
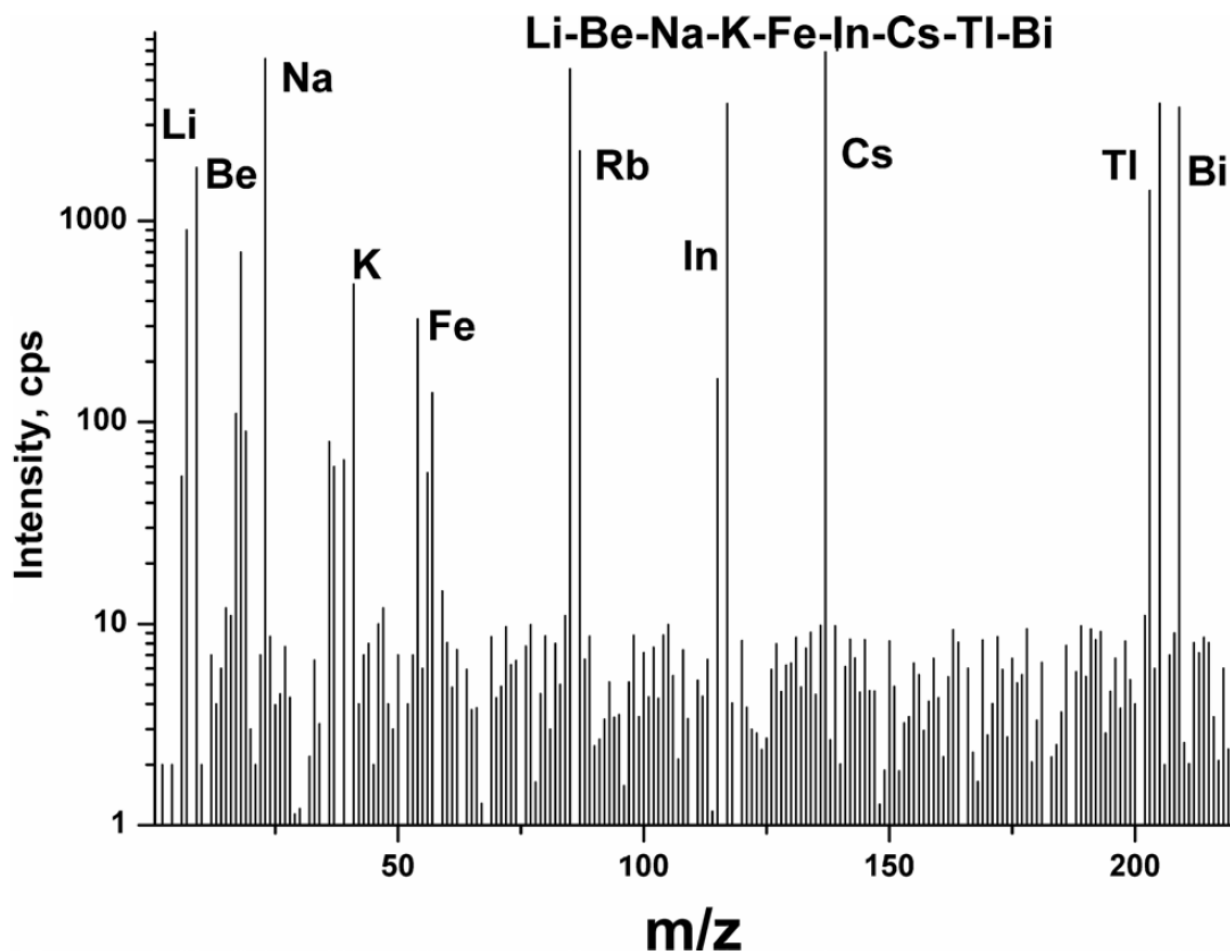


Рис.2.3.1. Эпюры распределения изолиний скоростей газа в области сопло–скиммер (интерфейс) при различных давлениях: а – 1000 Па, б – 200 Па.

На рис. 2.3.1 представлены эпюры распределения скоростей газа при различных давлениях в интерфейсе. Эпюры получены решением осесимметричного уравнения Навье–Стокса с использованием программы Fluent. Детали расчета были ранее описаны в [26]. Расчеты показывают, что, управляя давлением в интерфейсе, можно находить режим максимальной чувствительности прибора.



Наложение электрического поля на представленную газодинамическую картину заметно изменяет распределение ионов в пространстве. Скорость иона в газе V в присутствии электрического поля может быть описана формулой Таунсенда:

$$2.3.2. V = V_g + KE$$

где V_g – вектор скорости газового потока; K – подвижность ионов при данном статическом давлении; E – вектор напряженности электрического поля. Формула (2.3.2.) перестает быть справедливой при наличии резких градиентов поля или

скорости газа, но в области автомоделной струи работает, по-видимому, вполне удовлетворительно. [27, 28]

Таким образом можно убедиться, что источник ионов ЭРИАД обладает рядом существенных преимуществ перед другими методами ионизации:

1). Возможность работы с жидкими пробами, которыми и представлены растворы солей лития;

2). Отсутствие интерференций в масс-спектре, поскольку данный метод является мягким методом ионизации, но, в то же время, он позволяет проводить атомизацию в газодинамическом интерфейсе;

3). Изотопно-избирательных эффектов в процессе ионизации методом ЭРИАД не обнаружено, а значит ионизация не искажает изотопный состав пробы;

4). Простота и быстрота смены пробы позволяет проводить большое количество измерений в сжатые сроки. Время анализа со сменой пробы занимает около 20 минут, 18 из которых занимает сам анализ и накопление статистических данных об изотопном составе пробы.

Все перечисленные выше факторы и определяют выбор метода ЭРИАД как наиболее перспективного для масс-спектрометрического определения изотопного состава лития.

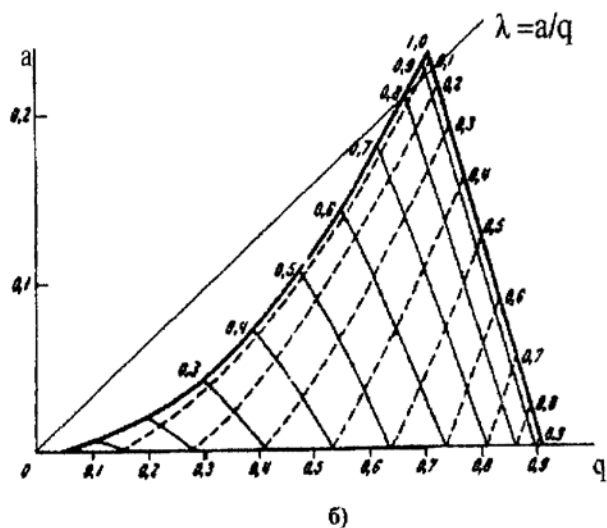
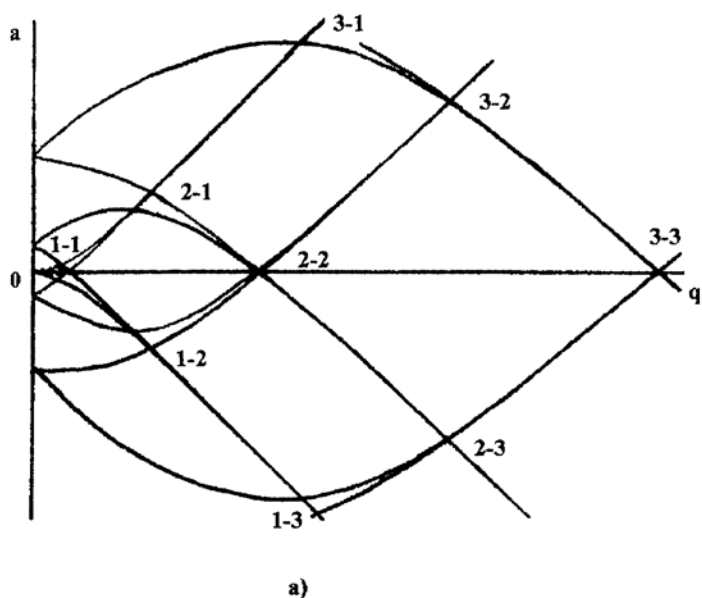
2.4. Варианты ионно-оптической системы

Наиболее распространенными масс-анализаторами являются три типа: квадрупольный фильтр масс, времяпролетный масс-анализатор и магнитный сектор. Также применяются масс-анализаторы ионно-циклотронного резонанса и другие орбитальные ловушки. Выбор анализатора для масс-спектрометра обусловлен предписываемыми задачами. Некоторые из масс-анализаторов (времяпролетные, масс-спектрометры ионно-циклотронного резонанса, орбитрэп) обладают широким диапазоном доступных для анализа масс. Другие (магнитный масс-анализатор) обладают хорошей формой линии. В этом параграфе будут рассмотрены наиболее распространенные масс-анализаторы, их принципы работы

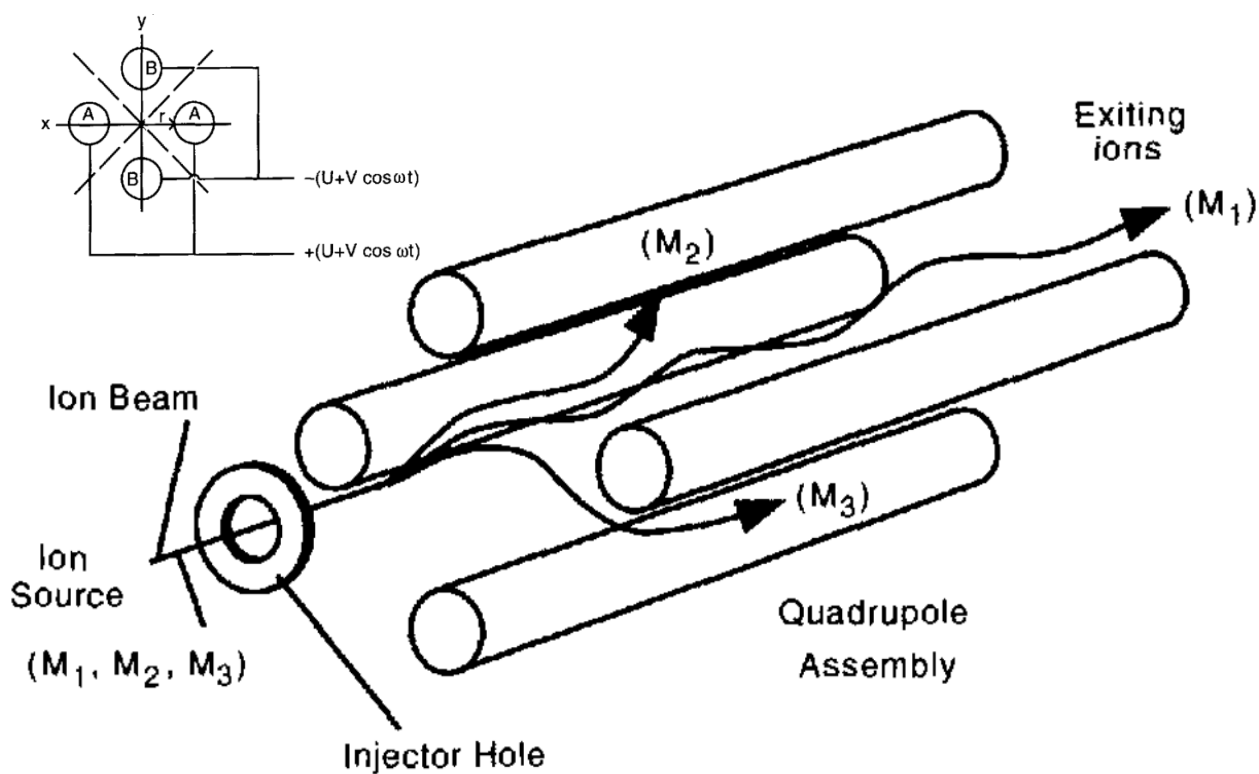
и некоторые особенности применения, в том числе в контексте задачи определения изотопного состава лития.

2.4.1. Выбор масс-анализатора

Ионы, проходя через статические магнитное или электрическое поле, подвергаются действию сил, изменяющих первоначальные траектории этих ионов. Мера отклонения зависит от их импульса (в случае магнитного поля) или от энергии ионов (в случае электростатического поля). Когда же ионы проходят через динамические электрические поля, т.е. такие, которые многократно



меняются за время прохождения иона через это поле, траектории ионов приобретают сложную форму. В случае квадруполя переменное поле создается системой из четырех параллельных электродов, протяженных вдоль центральной оси ионного пучка (рис. 2.4.1.2). Прохождение ионов с определенной массой через такую квадрупольную систему электродов, определяется тем, будет ли траектория этих ионов стабильной или же нестабильной. [9] Последнее означает, что ионы всех масс, отличных от целевой, покинут центральную ось пучка ионов. Для оценки того, какие условия необходимо создать для прохождения через квадруполь, используются диаграммы стабильности (рис. 2.4.1.1), построенные в координатах a и q , показывающие, ионы какой массы пройдут через квадрупольную систему.



Квадрупольные фильтры масс хорошо стыкуются с источниками ионов ЭРИАД и позволяют проводить сканирование масс-спектра в очень короткие сроки. Однако квадрупольные масс-анализаторы малоприспособлены для проведения анализа изотопного состава лития, поскольку масса ионов лития слишком мала и крайне трудно добиться их пропускания через квадрупольную систему электродов [29].

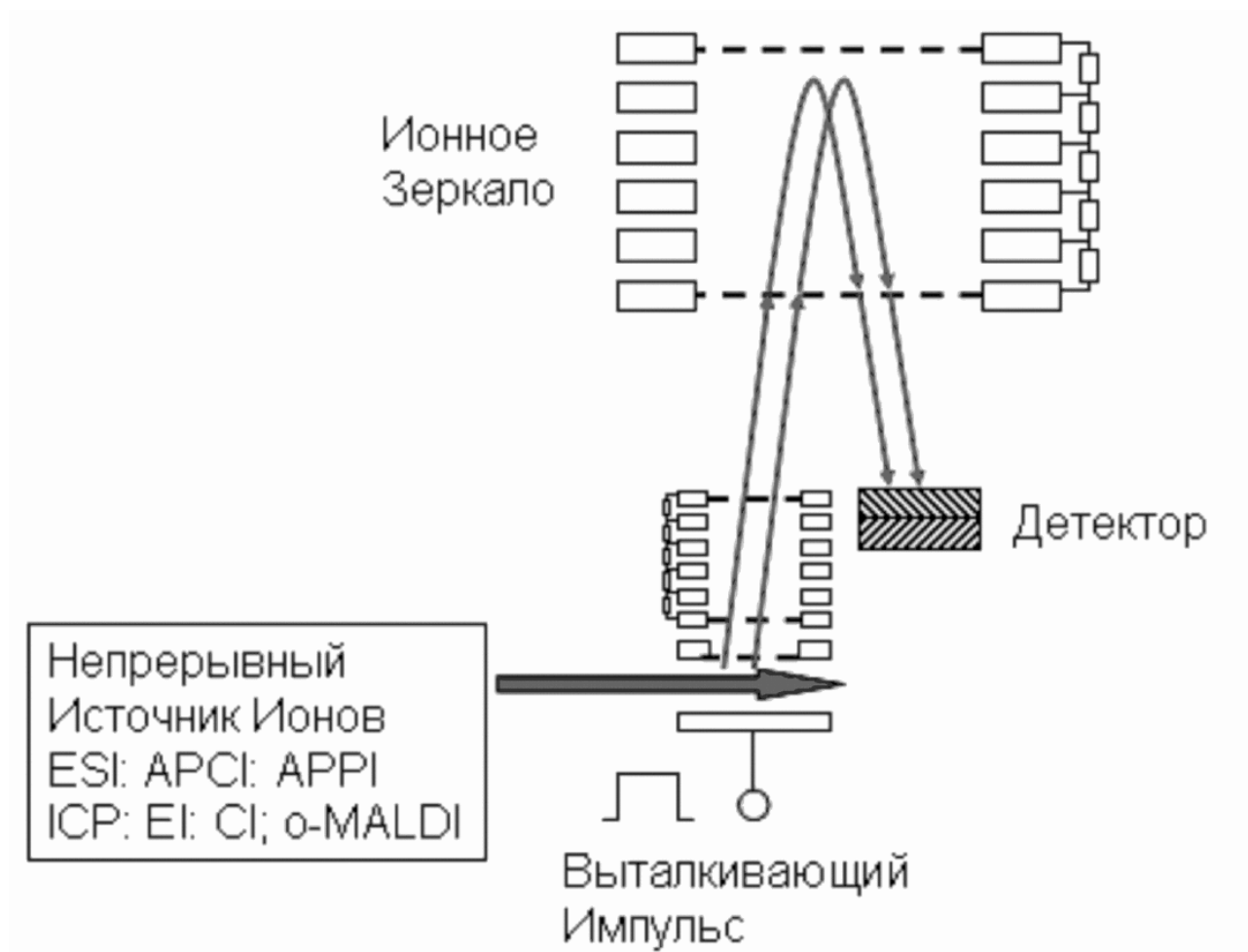


Рис. 2.4.1.3. Схема ионно-оптической системы времяпролетного масс-спектрометра с рефлектроном

Принципы времяпролетного анализа впервые описаны в конце 40-х гг. в работах Камерона и Эггерса, где предлагался статический линейный анализатор с импульсной ионизацией электронным ударом. Разделение по массе во времяпролетных масс-спектрометрах происходит при движении ограниченного по размерам ионного пакета в бесполевого пространстве в соответствии с

условием $V(m) = 2eU/\sqrt{m}$, в связи с чем исходный суммарный ионный пакет разделяется на пакеты составляющих его ионов разных масс в самом процессе движения (рис.2.4.3.).[9]

За последнее десятилетие времяпролетная масс-спектрометрия получила массовое применение. Времяпролетные масс-спектрометры составляют около трети общего парка масс-спектрометрических приборов. Широкое применение времяпролетных масс-спектрометров обусловлено такими их фундаментальными особенностями, как неограниченный диапазон масс, высокая точность измерения массы на уровне единиц на миллион (ppm) и, что особенно важно, параллельный анализ, т. е. анализ ионов всех масс, принадлежащих исследуемому пакету ионов. Скорость записи спектров в полном диапазоне масс составляет доли миллисекунды, благодаря чему времяпролетные масс-спектрометры избегают потерь ионов и времени, связанных со сканированием, типичных, например, для статических и квадрупольных масс-спектрометров. Эти свойства времяпролетных масс-спектрометров особенно важны для прямой стыковки масс-спектрометрии со скоростными методами разделения — многоступенчатой газовой хроматографией, капиллярным электрофорезом и хроматографией ультравысокого давления.

Времяпролетный анализатор может эффективно разделять ионы с массами 6 и 7. Однако применимость этого класса анализаторов для изотопного анализа лития связана с рядом трудностей. Во-первых, пики ионов обладают протяженными хвостами, что приводит к интерференции сигнала разных изотопов. Другим недостатком применения времяпролетного масс-анализатора для определения изотопного состава лития является то, что его атомы обладают низкой массой, а значит при столкновении с молекулами остаточного газа могут рассеиваться. Чем протяженнее траектории, тем лучше разделение, но тем выше шанс столкновения, а значит и рассеяния. Еще более существенным ограничением служит то, что масс-спектрометрические пики, получаемые при работе с времяпролетными масс-анализаторами, имеют протяженные «хвосты». В

результате наложения этих «хвостов» на малые по интенсивности пики менее распространенных изотопов ухудшается изотопическая чувствительность.

В то же время, магнитный секторный масс-анализатор лишен недостатков этих двух типов масс-анализаторов. Магнитный анализатор, работающий в режиме масс-спектрографа, позволяет регистрировать оба изотопа одновременно. Благодаря этому точность измерения отношения изотопов лития существенно возрастает, поскольку все нестабильности ионного тока влияют на сигнал одновременно всех проходящих через масс-анализатор ионов, благодаря чему точность относительных измерений сохраняется. Также форма пика в масс-спектре, полученном на приборе со статическим масс-анализатором, лишена «хвостов», сливающихся с пиками низкой интенсивности.[9, 29] Таким образом, для изотопного анализа наилучшим образом подходят масс-спектрометры с магнитными анализаторами, поскольку позволяют проводить одновременную регистрацию ионов всех интересующих изотопов, причем регистрируемые ионные пучки хорошо разделены друг от друга.

2.4.2. Магнитный масс-анализатор и масс-анализатор с двойной фокусировкой

Принцип работы статических (магнитных и с двойной фокусировкой) масс-спектрометров основан на том, что в магнитном поле заряженные частицы движутся по траекториям, радиусы которых зависят от импульса этих частиц. Масс-спектрометры с двойной фокусировкой создавались с различной последовательностью магнитного (М) и электростатического (Е) каскадов: Е-М или М-Е, или даже многокаскадные масс-спектрометрические тандемы МС-МС с различной последовательностью магнитных и электростатических каскадов. Магнитный каскад в статическом масс-спектрометре представляет собой секторное магнитное поле, создаваемое в воздушном зазоре электромагнита, а электростатический – часть (сектор) тороидального или цилиндрического конденсатора. Для этого в магнитное поле помещается металлическая камера,

выполненная из немагнитного материала (меди или нержавеющей стали). Камера присоединяется одним концом – к источнику ионов или другим элементам ионно-оптической системы масс-спектрометра, а другим – также к элементам ИОС или к детектору ионов. Весь тракт движения ионов, включая источник ионов, все элементы ИОС масс-анализатора и детектор ионов откачиваются высоковакуумными насосами, обеспечивающими в масс-анализаторе вакуум не хуже чем 10^{-6} - 10^{-7} мм.рт. столба (10^{-5} Па). Основное назначение масс-анализатора любого типа – обеспечить разделение ионов

разных масс в пространстве (дисперсию по массе) с одновременной фокусировкой. Ионно-оптическая схема магнитного анализатора с одинарной фокусировкой представлена на рис. 2.4.2.1. В статическом магнитном масс-спектрометре пространственное разделение ионов по массам вызвано зависимостью радиуса траектории любого типа – обеспечить разделение ионов разных масс в пространстве (дисперсию по массе) с одновременным сжатием в пространстве пучков (пакетов) ионов одной массы (фокусировкой). Ионно-

оптическая схема магнитного секторного масс-анализатора с одинарной фокусировкой по углу расходимости ионного пучка представлена на рис. 2.4.2.1. [6,7]

В статическом магнитном масс-спектрометре пространственное разделение по массам ионов, образующих суммарный ионный пучок, сформированный в источнике, вызвано зависимостью радиуса r_m поворота ионов с зарядом ze , движущихся со скоростью V в магнитном поле напряженностью H от их массы m , имеющей вид: $r_m = mV/Hze$ (уравнение баланса силы Лоренца и центробежной силы в магнитном поле $HzeV = mV^2/r_m$). Для удобства пользования, задавая r_m – в сантиметрах, H в гауссах, массу иона M в [а.е.м.] и используя вместо скорости иона V меру его энергии в виде разности потенциалов U в вольтах., ускоривших ион, получим зависимость радиуса поворота иона в магнитном поле в виде выражения:

$$2.4.2.1. r_m = 144,5 \sqrt{MU/H}$$

где $144,5$ – константа, полученная из пересчета размерностей. Степень разделения ионов по массе в магнитном поле характеризуется величиной дисперсии по массе, которая для секторного анализатора с нормальным входом ионов в поле выражается как

$$2.4.2.2. D_m = r_m \Delta M/M (1 - \cos \varphi_m + \lambda_2 \sin \varphi_m)$$

где φ_m – угол поворота ионов в магнитном поле, λ_2 – выходное плечо фокусировки, а D_m в мм дается на 1% изменения массы $\Delta M/M$. Ионный пучок в пространстве характеризуется шестью параметрами: тремя координатами и тремя импульсами, которые ограничивают шестимерный фазовый объем, занимаемый пучком: $\{\alpha_i\}_{i=1-6}$. Движение заряженных частиц в магнитных и электрических полях описывается уравнением Лагранжа:

$$2.4.2.3. d(\delta L/\delta q_i)/dt = \delta L/\delta q_i$$

Для построения изображения в фокальной плоскости необходимо вычислить отклонение частиц с параметрами α_i от основной траектории в этой плоскости:

$$2.4.2.4. y = (\sum \Delta_i \alpha_i + \sum_{ij} \Delta_{ij} \alpha_i \alpha_j + \dots) r_{0m}, i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$$

Коэффициенты Δ_i и Δ_{ij} называются абберационными и имеют определенный оптический смысл. Коэффициенты Δ_i и Δ_{ij} получаются при интегрировании уравнения Лагранжа в каждой из областей секторного поля, сшивки получаемых траекторий на границах областей и последующего разложения полученного выражения в ряд по малым параметрам $\{\alpha_i\}_{i=1-6}$. Обычно некоторые из коэффициентов Δ_i и Δ_{ij} выделяют особо, поскольку они имеют ясный физический смысл и являются особо важными при выборе технических параметров масс-анализатора. В частности, если будем считать, что параметр $i=1$ соответствует углу α_1 расходимости пучка ионов в горизонтальном направлении (направлении фокусировки), то $\Delta_1=0$ есть условие фокусировки по углу первого порядка, а Δ_{11} – абберация (уширение пучка ионов), связанная с углом расходимости пучка, еще называемая сферической абберацией. Параметру $i=3$ обычно приписывается смысл ширины объекта – щели источника ионов S_n (безразмерной, т.е.отнесенной к величине радиуса r_{0m}). Тогда Δ_3 приобретает смысл оптического увеличения объекта, и может быть больше или меньше 1. В случае, когда $\Delta_3=0$, говорят о фокусировке по ширине объекта. Индексами 2 и 4 обычно изображают угол расходимости и высоту пучка в вертикальном направлении, а индексами 5 и 6 – малые вариации энергии и массы в ионном пучке. Поэтому Δ_5 имеет смысл дисперсии по энергии, а Δ_6 – дисперсии по массе. Пространственное разделение ионов по массе – дисперсия по массе D_m ($D_m = r_m \Delta_6$) [см], и ширина y [см] формируемого в плоскости фокусировки оптического изображения объекта – щели источника ионов, определяют величину достигаемой разрешающей способности статического масс-спектрометра. Действительно, разрешающая

способность R статического масс-спектрометра: $D_m = (1 - \operatorname{tg} \alpha_1 / \operatorname{tg} \gamma)$ Разрешающая способность:

$$2.4.2.5. R = \frac{D_m(1 - \operatorname{tg} \alpha_1 / \operatorname{tg} \gamma)}{M_2 S_u + \Sigma A \delta}$$

здесь D_m – пространственная, вдоль линии фокусов, дисперсия ионов на 1% изменения массы иона α_1 - угол горизонтальной расходимости пучка ионов. γ – угол наклона линии фокусов $\Sigma_{Ab} = r \operatorname{tg} \Sigma(\Delta_i \alpha_i + \Delta_{ij} \alpha_i \alpha_j + \dots)$ - сумма aberrаций ионного пучка с параметрами $\{\alpha_i\}$, $i=1-6$. в плоскости фокусировки магнитного секторного поля. S_u – ширина щели источника ионов M_r – оптическое увеличение щели в плоскости фокусировки, Δ_i и Δ_{ij} – aberrационные коэффициенты, определяемые элементами ионно-оптической системы масс-анализатора для α_i – параметров ионного пучка, формируемого источником ионов. При этом, как уже говорилось, равенство нулю коэффициентов первого порядка означает фокусировку первого порядка (фокусировка - независимость ширины изображения от параметра) по тому параметру, к которому этот коэффициент относится, равенство нулю коэффициентов второго порядка – фокусировку второго порядка и так далее. Для магнитного секторного масс-анализатора, представленного на рис.2.4.2.1, условие фокусировки первого порядка ($\Delta_1=0$) по углу расходимости пучка α_1 имеет вид уравнения

$$2.4.2.6. r \sin \varphi_m + \lambda_1 \cos \varphi_m + \lambda_2 (\cos \varphi_m - \lambda_1 \sin \varphi_m) = 0$$

где $\lambda_1 = l_1 / r_m$, $\lambda_2 = l_2 / r_m$ – безразмерные плечи фокусировки. Из решения этого уравнения определяются параметры масс-анализатора, для которого реализуется фокусировка первого порядка по углу расходимости ионного пучка. Интересно, что это условие выполняется, когда предмет (середина ионной щели источника ионов), центр окружности радиуса r_m и изображение находятся на одной прямой. Это свойство магнитного секторного поля называется правилом Барбера. Если

пучок ионов входит в магнитное поле и выходит из него не по нормали к границе, а под некоторыми углами ε_1 и ε_2 . называемыми углами входа (выхода), то условие фокусировки приобретает более сложный вид и записывается как:

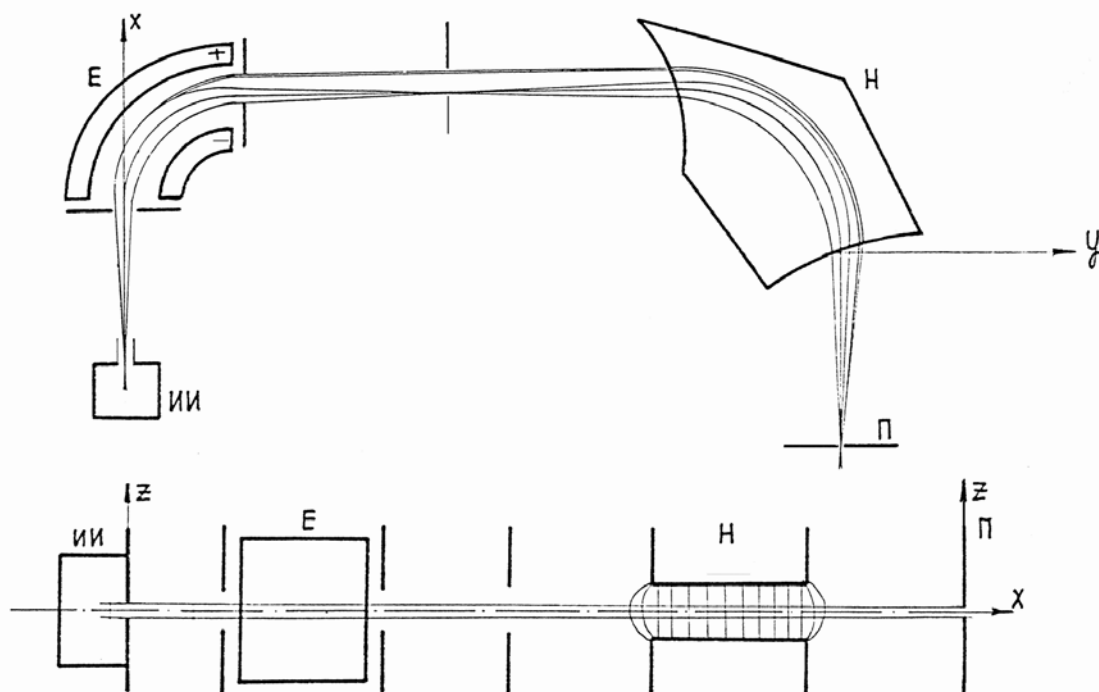
$$2.4.2.7. \quad r \sin \phi + l_1 \frac{\cos(\phi - \varepsilon_1)}{\cos \varepsilon_1} + l_2 \left(\frac{\cos(\phi - \varepsilon_2)}{\cos \varepsilon_2} - \frac{l_1 \sin(\phi - \varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{r \cos \varepsilon_1 \cos \varepsilon_2} \right) = 0$$

В этом случае правило Барбера не выполняется. Из выражения 2.4.2.5 следует, что для получения высокой разрешающей способности масс-анализатор не только должен создавать достаточную дисперсию по массе D_m , но и формировать в плоскости фокусировки изображение ионной щели с минимальными aberrациями. На практике к этим требованиям обычно добавляются дополнительные требования к габаритам масс-анализатора, к предельной величине ионной щели, характеризующей чувствительность анализа и многие другие, не очевидные на первый взгляд, но важные для удобства последующей работы. Одновременное выполнение их достигается в процессе многопараметрической оптимизации (минимизации) целевой функции, записанной таким образом, чтобы наиболее полно отразить специфические требования к масс-анализатору, диктуемые поставленной аналитической задачей. Свободными параметрами при такой оптимизации являются геометрические параметры самого масс-анализатора: угол поворота ионов плечи фокусировки ϕ_m , плечи фокусировки λ_1 и λ_2 , а также форма границ магнитного поля и их наклон по отношению к центральной траектории ионного пучка. Варьирование этих параметров обычно позволяет не только обеспечить фокусировку первого порядка по α_1 - углу расходимости ионного пучка, но и устранить или существенно снизить весьма значимые aberrации, связанные с параметрами α_4 и α_2 , т.е. с высотой ионного пучка и его расходимостью в вертикальной плоскости (аксиальные aberrации).

Однако одна, наиболее значимая aberrация магнитного анализатора – хроматическая aberrация $\Delta_5 \alpha_5$, т.е. aberrация, зависящая от ΔU - вариации энергии в ионном пучке, в магнитном анализаторе принципиально не устранима,

т.к., как следует из (2.4.2.4), дисперсия по массе и дисперсия по энергии в магнитном поле имеют одну и ту же природу и полностью совпадают по величине. Коэффициент Δ_5 при параметре $\alpha_5 = \Delta U/U$ представляет собой дисперсию магнитного анализатора по энергии и по величине равен дисперсии масс-анализатора по массе $\Delta_5 = \Delta_6 = D_m$. Малый вклад члена $\Delta_5 \alpha_5$ в общее уширение изображения обеспечивается только тогда, когда мала величина $\Delta U/U$. Если же эта величина недостаточно мала, и существенно снижает разрешающую способность, используют масс-анализаторы с двойной фокусировкой. В этом случае в ионно-оптическую схему масс-анализатора добавляют второй, электростатический каскад, обладающий только дисперсией по энергии (Рис. 2.3.3.3).

Электростатический анализатор рассчитывается таким образом, чтобы его дисперсия была равна и противоположна по знаку дисперсии по энергии



магнитного анализатора. Благодаря этому не только устраняется в первом порядке зависимость разрешающей способности от величины разброса по энергии, но у масс-анализатора в целом появляется много дополнительных свободных параметров, в результате чего может быть достигнут очень высокий уровень фокусировки. Именно поэтому статические масс-анализаторы с двойной фокусировкой позволяют обеспечивать максимальное количество аналитических параметров масс-спектрометрического анализа и используются тогда, когда необходимо удовлетворять одновременно нескольким противоречивым требованиям. При этом если регистрация ионных пучков производится на один коллектор последовательно, в так называемом режиме развертки, т.е. при изменении величины магнитного поля или ускоряющего напряжения, статический масс-спектрометр работает, как «фильтр» масс. Статические приборы могут принципиально работать и при регистрации всего спектра масс – если используется несколько коллекторов, установленных на линии фокусов, или если применяется пространственно-протяженный детектор любого типа. Традиционно статические масс-анализаторы с двойной фокусировкой строятся по схеме Е-Н, т.е. первым после источника ионов стоит электростатический каскад, а вторым – секторное магнитное поле. В системах Е-Н наилучшим образом осуществляются условия фокусировки и при равных геометрических размерах каскадов достигается в два раза бóльшая разрешающая способность, чем в системах с двойной фокусировкой, но при последовательности каскадов Н-Е. Тем не менее, у последовательности Н-Е есть свои замечательные качества: в изотопном анализе именно такое расположение каскадов обеспечивает наилучшую изотопическую чувствительность, поскольку позволяет пропустить во второй каскад только ионы избранной массы и, тем самым, уменьшить влияние рассеяния ионных пучков интенсивных линий. В анализе же биологических веществ масс-анализаторы Н-Е можно использовать как тандемы МС-МС. Но если для расчета разрешающей способности масс-анализаторов разработана и существует мощная математическая теория, для расчета пропускания масс-анализатора, 50 определяющего его чувствительность, используются только подходы, основанные

на применении транспортировки пучков ионов. Традиционно при расчетах магнитных масс-анализаторов ионный пучок, входящий в масс-анализатор, задается четырьмя параметрами: горизонтальным и вертикальным размерами, горизонтальным и вертикальным углами расходимости в соответствующих плоскостях. Как было показано, при расчетах разрешающей способности эти параметры непосредственно входят в уравнения фокусировки. При оптимизации пропускания масс-анализатора те же параметры образуют двумерные эмиттансы пучка в вертикальной и горизонтальной плоскостях. Действительно, ионный пучок, формируемый источником ионов в магнитном секторном масс-спектрометре - этот полимассовый, существенно анизотропный и почти моноэнергетичный пучок, с отношением ширины (в направлении фокусировки) к высоте (в направлении транспортировки) порядка 1:100. Он является слабо расходящимся в обоих направлениях, что позволяет с точностью, достаточной для решения задачи транспортировки пучка, перейти от рассмотрения движения ионов в шестимерном фазовом объеме координат и импульсов к рассмотрению его в двумерных проекциях координата-угол, или двумерных эмиттансах. В число характеристик масс-анализатора при этом, в дополнение к ионно-оптическим, необходимо включать также его двумерные аксептансы, рассчитываемые в процессе синтеза и оптимизации ионно-оптической системы масс-анализатора и отражающие особенности конструкции вакуумной камеры анализатора. Задача оптимального согласования ионного пучка с масс-анализатором представляет собой наложение с трансформацией (поворотом) двумерных диаграмм эмиттанса пучка, сформированного источником ионов, на соответствующие диаграммы аксептанса анализатора с учетом распределения плотности частиц в эмиттансе. Целью такой процедуры является получение максимального числа частиц в области совпадения наложенных диаграмм, т.е. обеспечения максимальной абсолютной чувствительности масс-спектрометра одновременно с максимальным пропусканием масс-анализатора. При всей кажущейся ясности и простоте процедуры она только в последнее время была реализована на программном уровне, что позволяет сейчас считать решенными основные ионно-оптические

проблемы магнитных масс-спектрометров. Статические масс-спектрометры достаточно просто обеспечивают высокие характеристики масс-спектрометрического анализа: разрешающую способность $M/\Delta M \sim 10^5$, высокую абсолютную и изотопическую чувствительность, высокую точность определения и амплитуды пика, и массового числа. В частности, только статические масс-спектрометры в ионно-оптических схемах М-Е позволяют получать изотопическую чувствительность вплоть до $10^9 : 1$, т. е анализировать вещества, содержащие микропримеси вплоть до 10^{-9} на соседней массе. Основным ограничением статических масс-спектрометров является невысокий диапазон масс анализируемых ионов. Действительно, из формулы 2.4.2.1 следует, что, при ограниченности верхнего предела магнитного поля, достижимого в системах с железом (электромагнит, $H_{\max} \sim 2 \text{ Тл}$), верхний предел диапазона масс ионов, анализируемых в таких приборах, также ограничен, и при разумных физических параметрах ионного пучка составляет не более нескольких тысяч а.е.м.. Именно это принципиальное ограничение диапазона масс ионов, а также такие параметры статических масс-спектрометров, как большой вес этих приборов, определяемый, в основном, весом электромагнита, и достаточно высокая стоимость, являются основными недостатками приборов такого типа. Тем не менее, широкий спектр аналитических возможностей статических масс-спектрометров, разнообразие реализуемых в этих приборах исследовательских методик, уникальная достигаемая изотопическая чувствительность, их использование в различных технологических регламентах определяет «живучесть» этого типа приборов в существующих условиях жесткой конкуренции между масс-анализаторами разных типов.[6]

Масс-спектрометры с чисто магнитным анализатором зачастую используются в наше время для определения изотопного состава пробы (IRMS). В этом случае в качестве метода ионизации применяются поверхностная ионизация и электронная ионизация. Использование магнитного сектора в качестве масс-анализатора, также возможно и с другими методами ионизации, например, с

ЭРИАД. Если уширение ионного пучка, обусловленное начальным разбросом ионов по энергиям, может быть скомпенсировано большой дисперсией масс-анализатора по массам, то возможно использование чисто магнитного анализатора и ЭРИАД в одном приборе. Например, в случае лития разница в массах его изотопов составляет 15%. Для того, чтобы пики ионов лития 6 и 7 были разделены, необходимо, чтобы у масс-спектрометра была разрешающая способность на 10% высоты пика не менее 10. В таком случае можно использовать масс-спектрометр с чисто магнитным анализатором и методом ионизации ЭРИАД, поскольку начальный разброс по энергиям не может уширить пучки ионов изотопов 6 и 7 так, чтобы это затруднило их различение.[6, 9]

Краткие результаты и вывод

Из существующих сейчас методов ионизации очень привлекательным выглядит метод ЭРИАД, или ионизация электрораспылением с атомизацией в источнике. Это является следствием ряда его характерных свойств:

- 1). Возможность работы с жидкими пробами, которыми и представлены растворы солей лития;
- 2). Отсутствие интерференций в масс-спектре, поскольку данный метод является мягким методом ионизации, но, в то же время, он позволяет проводить атомизацию в газодинамическом интерфейсе;
- 3). Изотопно-избирательных эффектов в процессе ионизации методом ЭРИАД не обнаружено, а значит ионизация не искажает изотопный состав пробы;
- 4). Простота и быстрота смены пробы позволяет проводить большое количество измерений в сжатые сроки. Время анализа со сменой пробы занимает около 20 минут, 18 из которых занимает сам анализ и накопление статистических данных об изотопном составе пробы.

Все перечисленные выше факторы и определяют выбор метода ЭРИАД как наиболее перспективного для масс-спектрометрического определения изотопного состава лития. Практика применения этого метода уж показала, что

электрораспылительная ионизация является эффективным методом проведения элементного анализа.

Для решения задачи изотопного анализа лития наиболее подходящей является схема статического масс-спектрометра. Есть ряд причин, почему такая схема масс-анализатора является предпочтительной:

1). Благодаря малой массе ионов лития статический масс-анализатор для разделения его изотопов может обладать коротким ионно-оптическим трактом, а значит сократить рассеяние ионов на остаточном газе и потери в чувствительности;

2). Большая относительная разница в массах ионов 6 и 7 изотопов лития приводит к тому, что разделение этих изотопов не требует большой дисперсии и разрешающей способности, а значит и габаритов масс-анализатора, что лишь подчеркивает предыдущий пункт;

3). Статический масс-анализатор позволяет производить одновременную регистрацию ионов масс 6 и 7 на два коллектора в спектрографическом режиме, благодаря чему нестабильности работы источника ионов и масс-анализатора сказываются на обоих регистрируемых ионных пучках одновременно. В результате этого, даже в случае изменения интенсивности сигналов этих изотопов, отношение сигналов между собой остается постоянным, что повышает точность определения изотопного состава пробы,

4). При работе в спектрографическом режиме нет необходимости устанавливать выходные щели анализатора, благодаря чему регистрируемый ионный ток может быть выше, чем в спектрометрическом режиме, когда часть ионов теряется на выходной щели. Отсутствие потери сигнала на щели приемника также может привести к повышению точности изотопного отношения лития в пробе.

Из всего сказанного выше следует **вывод**: наилучшим решением было бы применение статического масс-анализатора с источником ионов ЭРИАД для изотопного анализа лития. Более того, из приведенных выше пунктов 3 и 4 следует, что при разработке и конструировании масс-спектрометра для данной

задачи следует использовать двухколлекторную регистрацию. При работе масс-анализатора в масс-спектрографическом режиме возможно одновременное детектирование ионов ${}^6\text{Li}^+$ и ${}^7\text{Li}^+$, что должно привести к дополнительному увеличению точности определения изотопного отношения лития в исследуемом образце за счет увеличения регистрируемых ионных токов (из-за отсутствия щелей приемника) и уменьшению влияния внешних факторов на соотношение между этими ионными токами (за счет того, что это влияние оказывается на оба интересующих ионных пучка).

Глава 3. Экспериментальный образец специализированного изотопного масс-спектрометра МИ-20 LowMass-M

Для того, чтобы разрабатываемый масс-спектрометр эффективно выполнял предписанные ему задачи, он должен соответствовать следующим запросам:

Метод ионизации – ЭРИАД;

Источник ионов – транспортирующая система с иммерсионными линзами для наилучшего сбора ионов;

Анализатор – магнитный сектор;

Метод регистрации ионов – два вторично-электронных умножителя для одновременной регистрации двух изотопов.

Исходя из них были разработаны, спроектированы и изготовлены масс-спектрометры МИ-20 LowMass и МИ-20 LowMass–M.

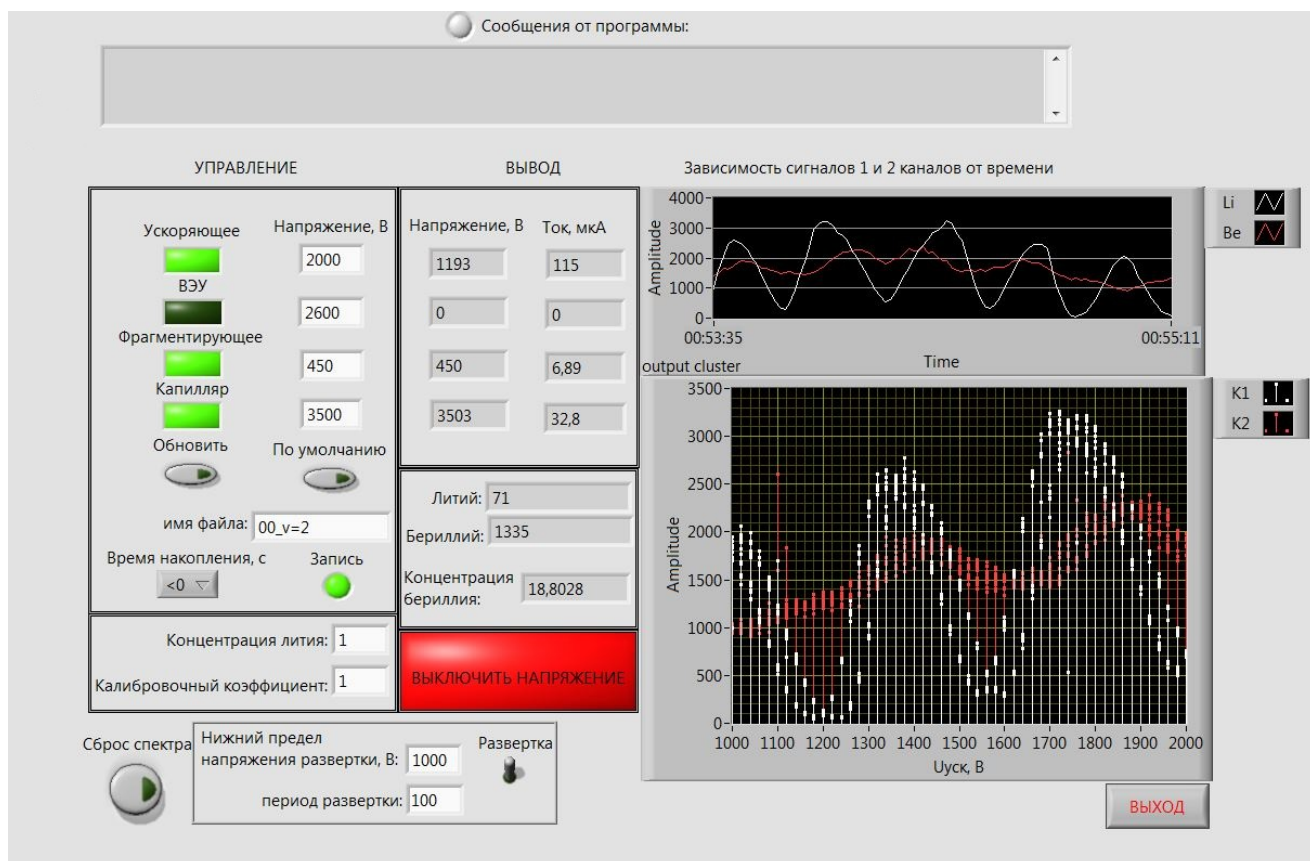
3.1. Общий план прибора, вакуумная камера, ПО

В соответствии с перечисленными выше требованиями был спроектирована вакуумная камера и система откачки масс-спектрометра. Вакуумная камера прибора сварная, изготовлена из нержавеющей немагнитной стали толщиной 5 мм. Размеры камеры: 370 мм на 340 мм на 140 мм. В камеру вварены 2 металлостеклянных четырехштырьковых герметичных ввода, используемые для питания вытягивающего электрода оптики ионного источника и для передачи сигнала с двухколлекторного приемника. На выходе металлостеклянного цоколя, предназначенного для вывода сигнала, установлена схема, шунтирующая измерительную линию. Такая система предназначена для того, чтобы в случае переключения коаксиального кабеля, ведущего от цоколя к счетчику импульсов, накопленный на коллекторах заряд не мог повредить счетчик. Также в камеру ведет четырехпиновый



высоковольтный ввод, выточенный из ПЭЭК, через который в камеру подаются высокие напряжения, которые могут быть использованы для питания ВЭУ, подачи ускоряющего напряжения, а также питания энергоанализатора или питания электродов ионного источника. Схема питания включает в себя высоковольтный делитель напряжения, на вход которого подается ускоряющее напряжение.

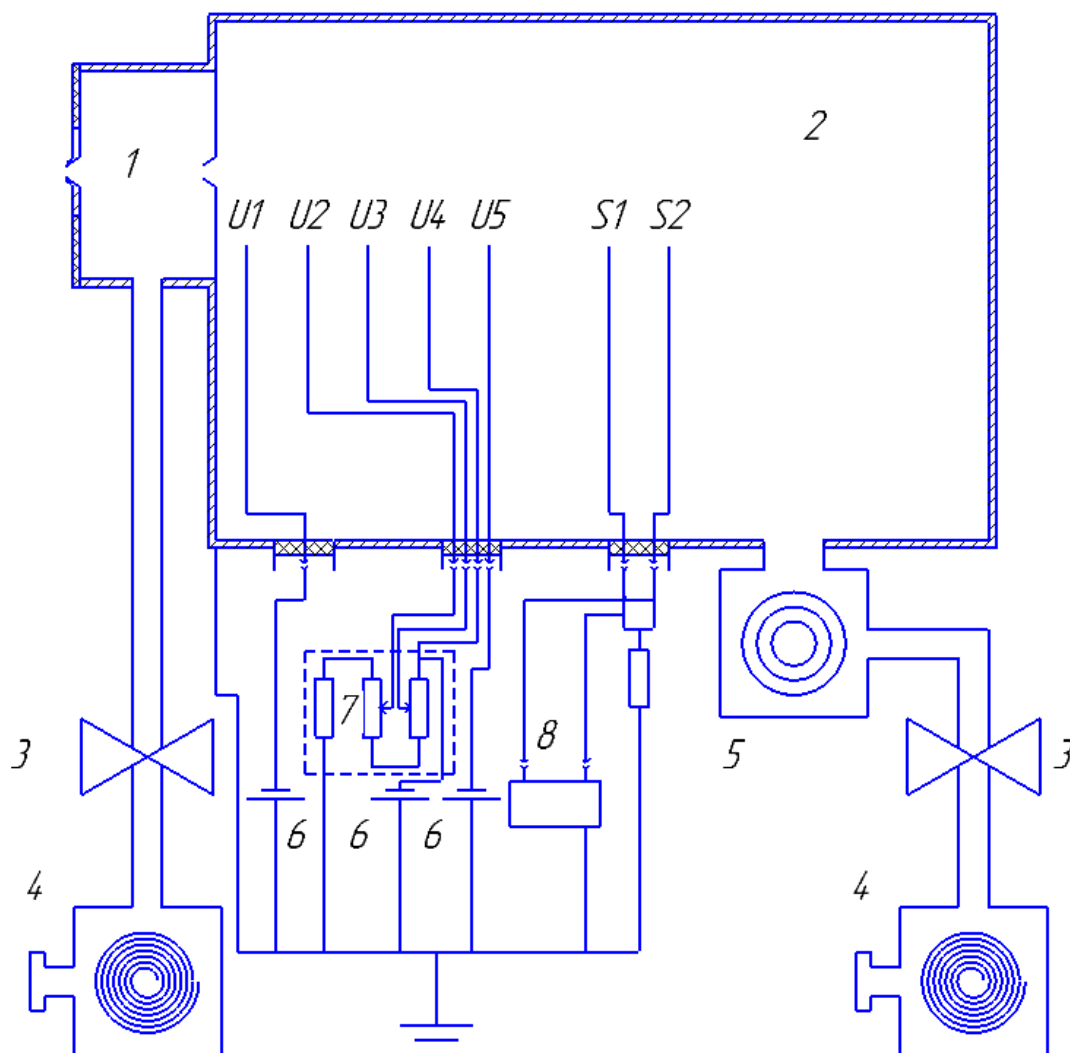
Управление высоковольтными источниками напряжения, счетчиком импульсов системы регистрации, а также отображение информации об



установленных значениях напряжений и сигнале с коллекторов осуществляется с помощью специализированного ПО. С помощью программы, написанной на языке LabVIEW, по эмулируемому последовательному порту высоковольтным источникам подаются команды для включения, выключения и изменения выходного напряжения до заданного значения, а также принимаются данные о выходных напряжениях и токе источников. Также через виртуальный СОМ-порт осуществляется управление работой счетчика импульсов системы регистрации: его запуск, выбор времени накопления и отключение. Сам счетчик возвращает количество полученных импульсов за 0,1, 1, 10 или 100 секунд (в зависимости от выбора пользователя). Программно же осуществляется обработка полученного сигнала (вычисление среднего и стандартного отклонения по последним ста измерениям или их общему числу, если оно не превышает сотни) и запись результатов экспериментов в файл в формате «ЧЧ:ММ:СС, I_{Be} , n_{Be} , I_{Li} , n_{Li} », где ЧЧ:ММ:СС — время измерения, I_{Be} , I_{Li} — интенсивности бериллиевого (дальнего, второго) и литиевого (ближнего, первого) каналов, n_{Be} , n_{Li} — соответствующие им концентрации. Для экспериментальной деятельности данная программа также имеет возможность работы в режиме развертки с заданием верхнего и нижнего пределов и периода, за который ускоряющее напряжение будет претерпевать изменение в указанных пределах.

Система откачки представлена двумя форвакуумными безмасляными спиральными насосами Anest Iwata 250, один из которых предназначен для откачки камеры, второй – для откачки газодинамического интерфейса. Оба форвакуумных насоса отсекаются от откачных магистралей электромагнитными клапанами. Вход форвакуумного насоса, откачивающего камеру, подсоединен к высоковакуумному турбомолекулярному насосу nEXT 240. Питание турбомолекулярного насоса, высоковольтной электроники и электромагнитных клапанов осуществляется через пускатель. Таким образом, при закрытии клапанов, вакуумная камера вместе с турбомолекулярным насосом отсекаются. Благодаря такой схеме питания (рис. 3.1.3) в случае аварийной остановки возможно одновременное отсечение камеры и высоковакуумного насоса от

«прорыва» атмосферы с выхода форвакуумных насосов, а также отключение высоковольтных источников. Вакуумная схема и схема питания масс-спектрометра представлены на рис. 3.1.3.

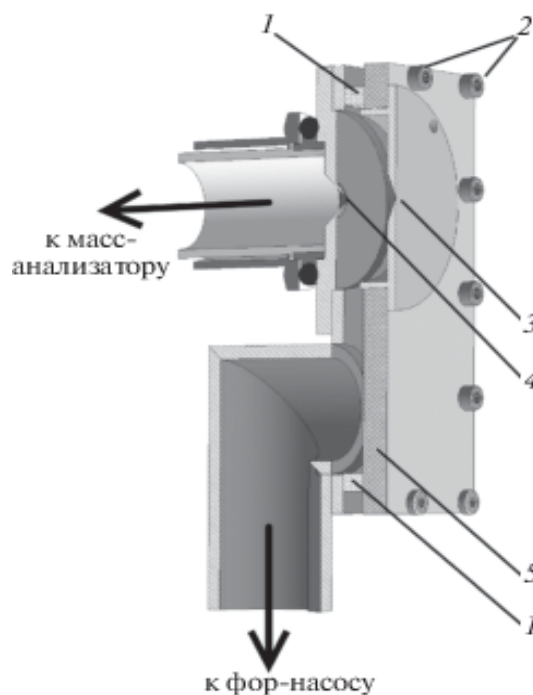


3.2. Разработка газодинамического интерфейса

Газодинамический интерфейс выполняет две основные задачи. Во-первых, он обеспечивает транспорт ионов от места их возникновения при атмосферном давлении через зону промежуточного давления в область высокого вакуума. Для создания вакуума в интервале 200–1000 Па (1.5–8 Торр) обычно используют форвакуумный насос. Вторая задача – фрагментация и атомизация возникающих при электрораспылении ионов за счет движения ионного пучка через остаточный газ в продольном электрическом поле, которое возникает при приложении напряжения между соплом и скиммером.

В качестве газодинамической схемы интерфейса была выбрана “длинная” схема типа Конторовица–Грея [8], в которой входное (сопло) и выходное (скиммер) отверстия расположены почти соосно, причем расстояние между ними много больше, чем длина образующейся “бочки Маха”. Ионы поступают из области атмосферного давления вместе с газом, и их распределение в пространстве координат и скоростей в первом приближении соответствует таковому для газа-носителя, по крайней мере, в бесполовом режиме.

Задача корректной численной симуляции поведения как “газовой”, так и “электрической” составляющей достаточно сложна и до сих пор не решена,



поэтому произведена грубая оценка с помощью выражения 2.3.2. Скорость газа в автотельной струе при давлении 500 Па лежит в интервале 200–250 м/с и возрастает до 300–350 м/с при 200 Па. Максимальная величина электрического поля ограничена возможностью возникновения газового пробоя. Экспериментально показано, что в области давлений, характерных для данного интерфейса, между соплом и скиммером, которые расположены на расстоянии ≥ 20 мм друг от друга, можно приложить напряжение до 1000 В. При этом напряженность поля составит $\sim 5 \cdot 10^4$ В/м. Поскольку подвижность иона обратно пропорциональна давлению в интерфейсе и составляет при этих давлениях $\sim (3-6) \cdot 10^{-2}$ м²/(В · с), а “электрическая” часть скорости иона равна 600–1000 м/с, электрическая составляющая скорости может в несколько раз превышать газовую. Это означает, что влияние электрического поля на движение заряженных частиц в интерфейсе должно быть существенным. Электрическое поле выполняет две функции: во-первых, фокусирует ионы в область оси скиммера, что увеличивает сигнал масс-спектрометра, и, во-вторых, вызывает атомизацию ионов, трансформируя масс-спектр. Именно поэтому невозможно раз и навсегда выбрать оптимальный режим работы интерфейса и желательно предоставить пользователю возможность его настройки для обеспечения максимальной чувствительности.

Одной из сложных проблем, возникающих при установке газодинамического интерфейса в масс-спектрометр, является необходимость подачи на скиммер высокого ускоряющего напряжения. Поскольку скиммер расположен в области форвакуумного давления, конструкция интерфейса должна обеспечивать условия, не допускающие зажигания разряда между скиммером и стенками вакуумной камеры, что является достаточно сложной задачей. Конструктивно разработанный для данного масс-спектрометра интерфейс типа “сэндвич” представляет собой вакуумный промежуток, ограниченный двумя плоскими стенками прямоугольной формы размером 120 × 70 мм: металлической, из нержавеющей стали – со стороны скиммера и диэлектрической (полиэтилентерефталат, толщиной 10 мм) – со стороны сопла, изготовленного из нержавеющей стали (рис. 3.2.1). Стенки

расположены на расстоянии 6 мм друг от друга и разделены фторкаучуковой прокладкой. Конусный скиммер с углом конуса 45° и отверстием $\varnothing 100$ мкм на конце впаян в стенку серебряным припоем. Стенка скиммера, отделяющая форвакуумную область от высоковакуумной, уплотнена фторкаучуковой прокладкой ДУ-40. Сопло, установленное на изолирующую стенку интерфейса, представляет собой металлический круг диаметром 50 мм и толщиной 2.5 мм с центральным отверстием диаметром 0.3 мм, уплотненный тонкой силиконовой прокладкой. Сторона диэлектрической стенки интерфейса, обращенная к скиммеру, покрыта аквадагом, электрически соединенным с соплом. Ось отверстия сопла не совпадает с осью скиммера, чтобы исключить возможность прямого попадания крупных капель в скиммер.

Область интерфейса откачивается форвакуумным насосом производительностью 250 л/мин через патрубок диаметром 38 мм, соединенный с насосом гибким шлангом через защитный электромагнитный клапан. С газодинамической точки зрения описываемый интерфейс при давлениях ниже 200 Па переходит от режима газодинамически “длинного”, т.е. такого, в котором расстояние между соплом и скиммером много больше длины “бочки Маха”, к промежуточному режиму. Действительно, при давлении 1000 Па длина “бочки Маха”, вычисленная по формуле 2.3.1., составляет 1.3 мм, что при общей длине интерфейса 6 мм заведомо обеспечивает формирование автомобильной струи. Однако при давлении 200 Па длина “бочки Маха” составит 3.1 мм, что уже не позволит сформироваться автомобильной струе. В этом случае возможно появление газодинамических неустойчивостей, которые заведомо возникнут при дальнейшем увеличении давления в интерфейсе.

Таким образом, газодинамический интерфейс описанной конструкции позволяет эффективно осуществлять атомизацию солей лития и управлять движением полученных ионов в области между соплом и скиммером и осуществлять фрагментацию ионных кластеров за счет их соударения с остаточным газом.

3.3. Разработка и изготовление масс-спектрометра LowMass

Первоначальный вариант ионно-оптической схемы представлял собой масс-спектрометр с двойной фокусировкой в геометрии типа Маттауха-Герцога (рис. 3.3.1.). Этот выбор обусловлен тем, что при такой конфигурации электростатического и магнитного полей достигается двойная фокусировка для всех анализируемых масс, причем линия фокусов является прямой. Таким образом, при подобной конфигурации масс-анализатора возможным было бы проводить регистрацию обоих изотопов лития в спектрографическом режиме, причем с использованием единого вторично-электронного умножителя на основе дублета МКП. Таким приемником ионов был выбран ВЭУ-7 с расположенными за ним двумя коллекторами, каждый из которых был предназначен для своего изотопа лития.

Для реализации данной схемы масс-анализатора был изготовлен электростатический цилиндрический конденсатор и магнитный сектор, геометрические параметры которых подобраны таким образом, чтобы, с одной стороны, обеспечить двойную фокусировку по углу и энергии на входном окне детектора, а с другой, насколько это возможно, минимизировать искажение формы пика, связанное абберациями второго порядка. Основные геометрические параметры системы: расстояние от источника ионов до входа в конденсатор $\sim 54,2$ мм, угол электростатического конденсатора – 27.87° , радиусы кривизны внешней и внутренней обкладок электростатического анализатора составляют $R_{\text{внеш.}} = 58$ мм, $R_{\text{внут.}} = 68$ мм. Угол магнитного сектора – 63.96° средний радиус полюсных наконечников магнита (рис. 3.3.1.) 60 мм.. Угол наклона линии фокусов составляет величину $\sim 60^\circ$ относительно траектории пучка

Энергоанализатор изготовлен из дюралюминия с помощью гидроабразивной резки. Каждая из обкладок этого конденсатора составлена из 3 одинаковых деталей, соединенных между собой и закрепленных через диэлектрические проставки на дюралюминиевой платформе энергоанализатора. Перед энергоанализатором и за ним на расстоянии 4 мм установлены электростатические экраны, находящиеся под ускоряющим

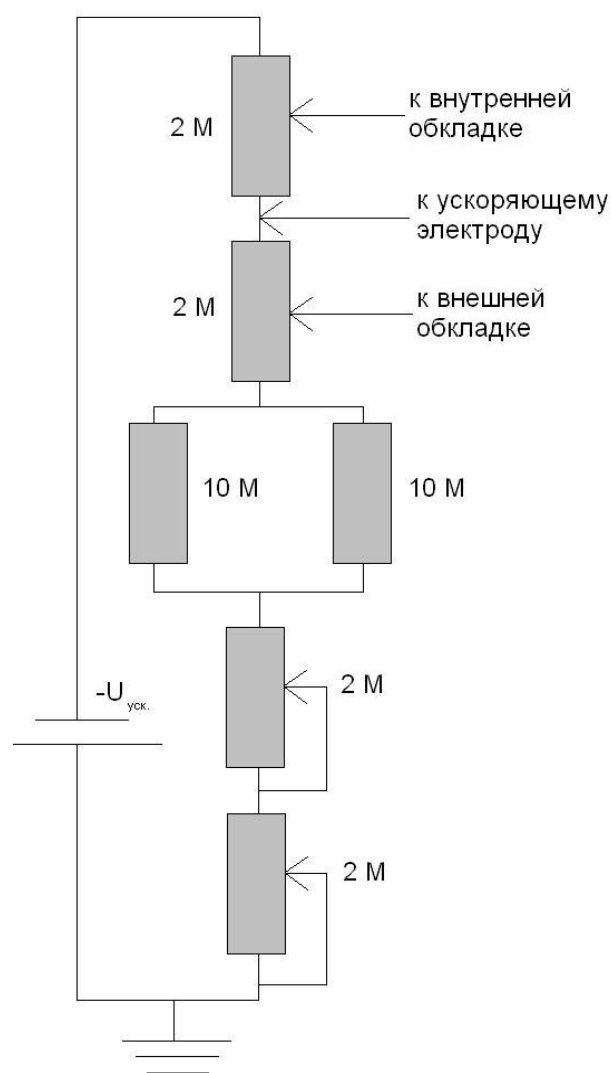


Рис.3.3.2. Схема питания энергоанализатора масс-спектрометра МИ-20 LowMass

напряжением. Постоянный магнит, состоящий из полюсных наконечников, магнитопровода и постоянных магнитов, создающих магнитное поле в зазоре. Высота зазора – 10 мм. Все элементы (кроме постоянных неодимовых магнитов) были изготовлены из магнитомягкой стали с помощью гидроабразивной резки, после чего их поверхности были обработаны, а сами детали были отожжены для снятия остаточной намагниченности, возникшей в результате механической обработки. Таким же образом были изготовлены и магнитные экраны, расположенные на удалении в 10 мм от физических границ магнита. Предполагается, что благодаря этому эффективная граница магнитного поля расположена на расстоянии 5 мм от физических границ полюсных наконечников магнита (см. рис. 3.3.1.). На энергоанализатор подается напряжение через делитель, представленный на рис. ..., благодаря чему соотношение потенциалов на обкладках и ускоряющего напряжения при развертке остается постоянным. Напряжение на обкладках может быть подстроено с помощью реостатов.

На выходе магнитного сектора была расположена система регистрации, а именно ВЭУ-7 на основе двух микроканальных пластин, и два коллектора. Приемник расположен на расстоянии 29,45 мм, поскольку линия фокусов наклонена, и ВЭУ был расположен так, чтобы оба изотопа попадали в него под прямым углом. Из-за этого пучок ионов Li немного

недофокусирован, а ионов Li – перефокусирован. Тем не менее, это уширение не оказывает влияния на отдельную регистрацию изотопов из-за их большой относительной разницы в массах и дисперсии магнита. Для достижения наибольшего коэффициента усиления применена схема включения,

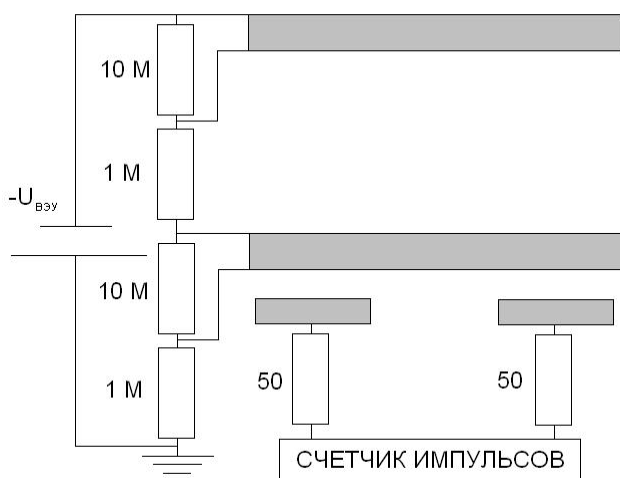
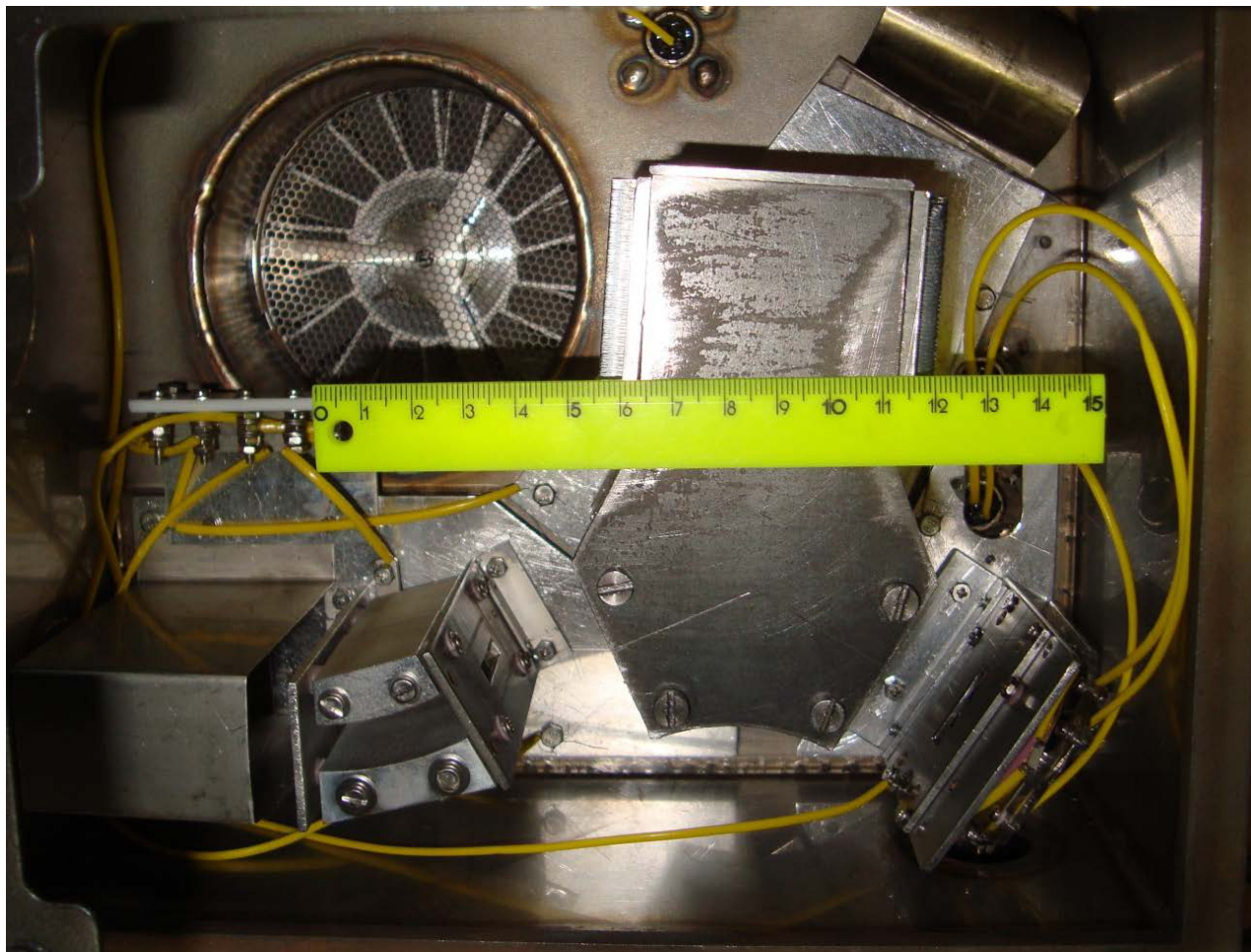


Рис.3.3.3. Схема системы регистрации и схема питания ВЭУ-7

представленная на рис. 3.3.3. Заявленный коэффициент усиления данного умножителя — не менее 10^7 . Недостатком примененной схемы является большое значение сопротивлений, из-за чего на работе ВЭУ могут сказываться наводки.



Счетчик импульсов, соединенный USB-кабелем с компьютером, обрабатывает до 10^5 импульсов в секунду и работает в режиме накопления импульсов за 0,1, 1, 10 и 100 секунд по выбору, по истечении времени накопления, составляющего 1, 1, 10 и 100 секунд соответственно, счетчик отправляет информацию о количестве импульсов с обоих каналов на компьютер.

Все ионно-оптические элементы установлены на дюралевых платформах, закрепленных друг относительно друга и расположенных на единой плите из оргстекла. Таким образом, все элементы анализатора могут находиться под высоким напряжением. По результатам разработки был изготовлен прибор, схематично представленный на рис. 3.5.1. Такой вариант компоновки ионно-оптической схемы представляет из себя в виде диэлектрической платформы с юстируемыми по своему положению дюралевыми платформами, на которых расположены цилиндрический конденсатор, магнитный сектор и приемник. дает, с одной стороны, возможность устанавливать все узлы аналитической части масс-спектрометра.

3.4. Модификация LowMass-M

В результате экспериментальных испытаний было выявлено, что дисперсии масс-анализатора по массам достаточно для того, чтобы масс-спектрометрические пики ионов ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$ были разделены несмотря на разброс ионов по энергиям. Благодаря большой дисперсии возможно проводить одновременную регистрацию обоих изотопов, исходя из чего было решено отказаться от энергоанализатора. Также, для получения более узкого пучка ионов, было решено разработать новую ионную оптику источника ионов.

3.4.1. Расчет и разработка ионной оптики источника ионов

К источнику были предъявлены следующие требования:

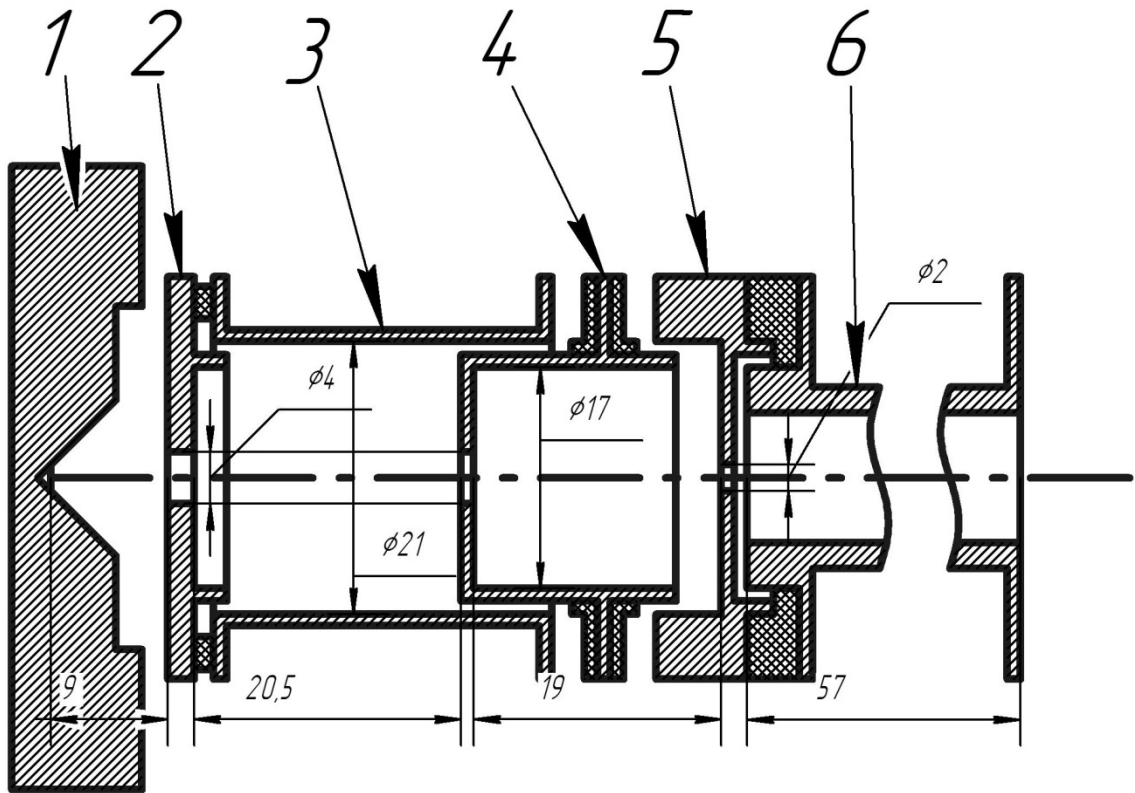
- Наилучший сбор ионов, прошедших через скиммер, для увеличения величины сигнала, а значит и точности определения изотопного отношения.
- По возможности, пучок ионов должен быть параллельным, либо слабо сходящимся.

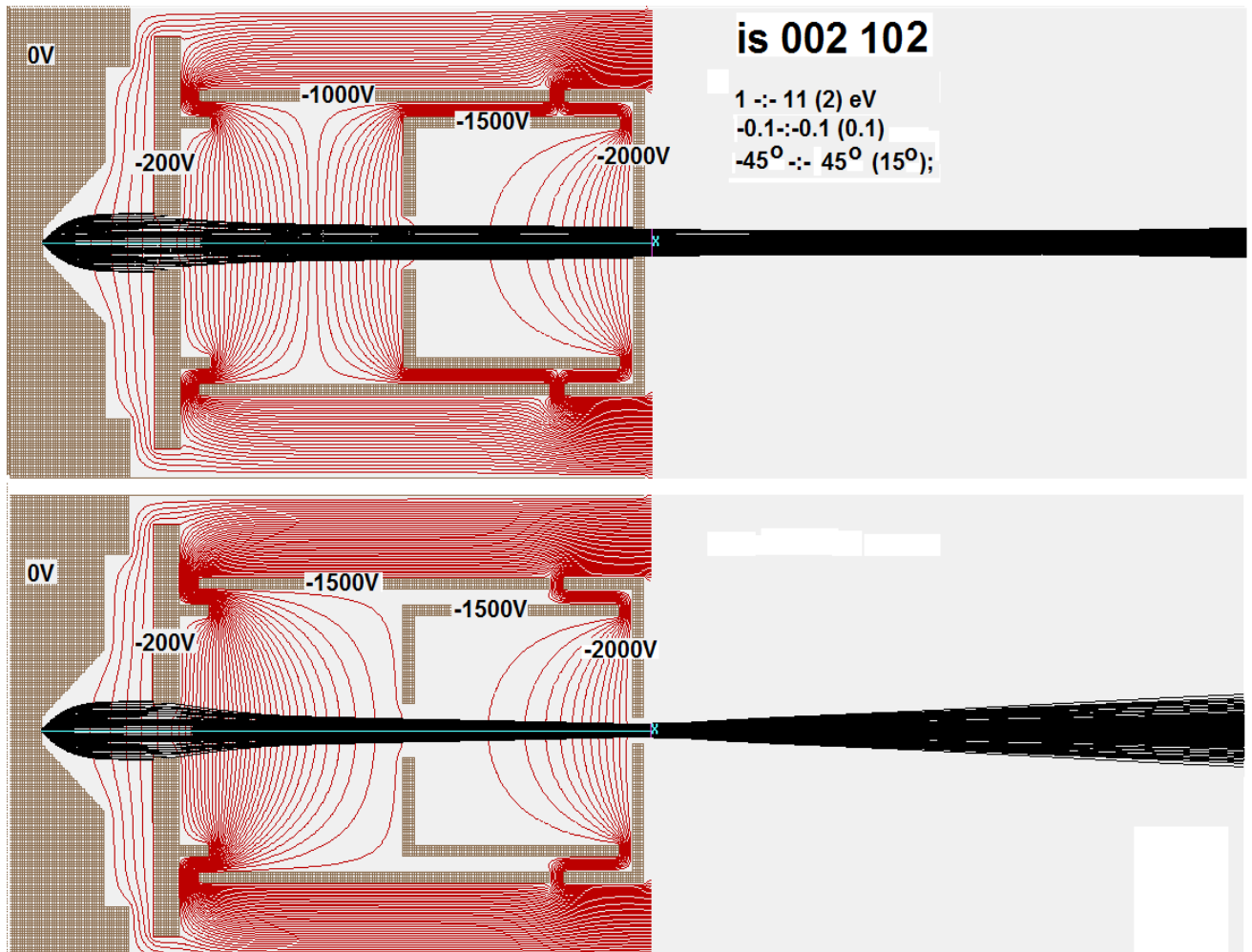
Была предложена конструкция источника, обладающая осевой симметрией. Эскиз ионного источника представлен на рис. 3.4.1.1. Входное отверстие этой аксиально-симметричной оптической системы – 4 мм. Выходное отверстие 1 мм, ограниченное вертикальной щелью шириной 0,3 мм и высотой 1

мм. Такая конструкция обусловлена тем, что источник ионов расположен в патрубке с внутренним диаметром 38 мм, соединяющем газодинамический интерфейс с основной вакуумной камерой. Из-за того, что источник составлен в виде вложенных друг в друга цилиндров, благодаря чему внешний потенциал патрубка, соединенного с заземленной вакуумной камерой, не оказывает влияния на движение ионов. Сами цилиндры имеют перфорацию вдоль своих стенок, поскольку иначе внутри ионного источника был бы заметно хуже, чем вне его, что привело бы к рассеянию ионов на остаточном газе, а значит и потерям ионного тока, и ухудшению фокусирующих свойств ионного источника. Схема питания ионно-оптической системы масс-спектрометра такова, что при развертке ускоряющим соотношением между потенциалами электродов источника остается постоянным, обеспечивая фокусировку ионов масс, выбранных с помощью ускоряющего напряжения.

Этот источник является транспортирующей системой с иммерсионным объективом и несколькими иммерсионными линзами. За основу его конструкции была взята ионная оптика трехленточного источника ионов, претерпевший ряд изменений. Благодаря моделированию в программе SimION 8 были подобраны потенциалы, подаваемые на электроды ионного источника. Из полученных вариантов было решено остановиться на представленном на рис. 3.4.1.2. На рисунке видно, что полученный режим работы ионного источника позволяет получить на выходе источника ионов почти параллельный пучок ионов. Также по рисунку можно оценить расходимость пучка в области входа в магнитный масс-анализатор.

Таким образом, можно сказать, что полученный источник ионов и, подобранный режим его работы вполне соответствует предъявленным требованиям.

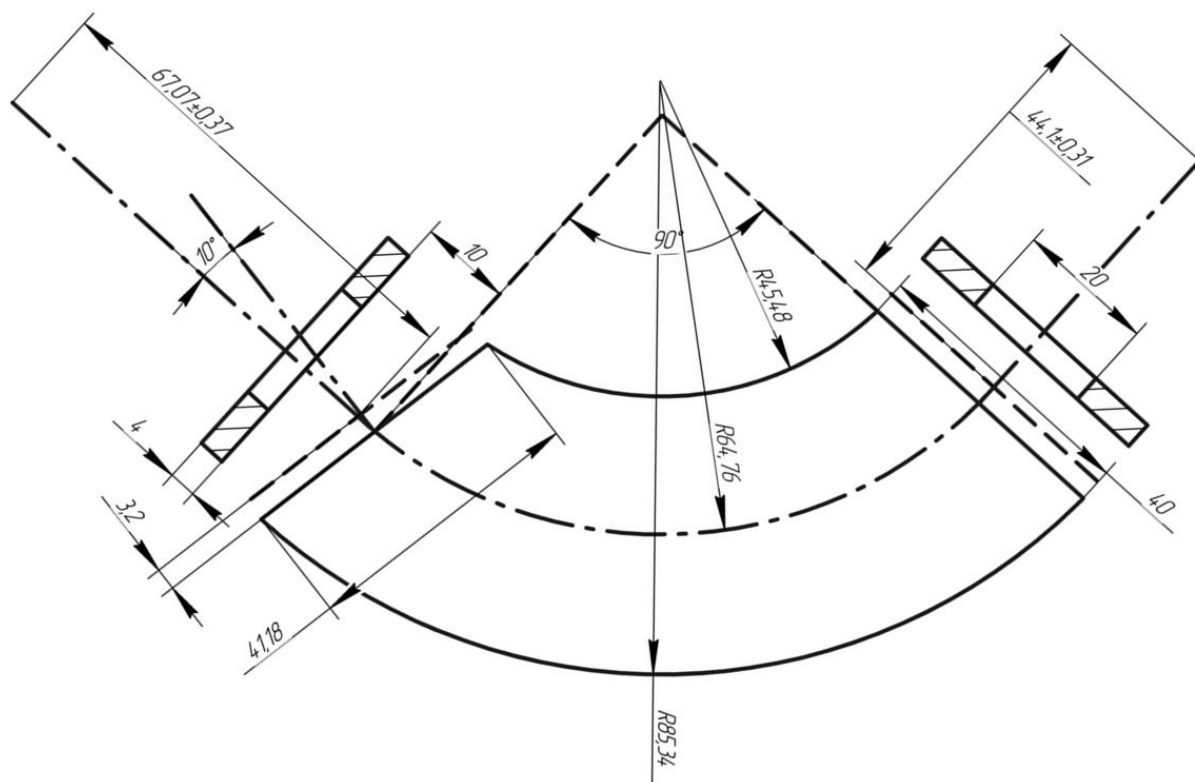




3.4.2. Расчет и разработка МС-платформы и масс-анализатора

После источника ионов и технологического цилиндра, на котором источник закреплен, следует магнитный экран и магнитный сектор. Его геометричес-

кие параметры представлены на рис. 3.4.2.1. Угол поворота ионов в этом секторе составляет 90 градусов. Напряженность магнитного поля в зазоре составляет 3050 Эрстед, высота зазора – 8 мм, ширина – 40 мм. Для сокращения длины выходного плеча, а значит и длинны траектории, было предложено сделать входную границу магнита наклонной с углом 10 градусов относительно нормального входа. Сам магнит постоянный, состоящий из трех основных частей: дюралевая кассета, наполненная ниодимовыми магнитами, формирующими магнитное поле анализатора; ярмо, изготовленное из магнитомягкой стали; полюсные наконечники, изготовленные из того же материала. Форма этих полюсных

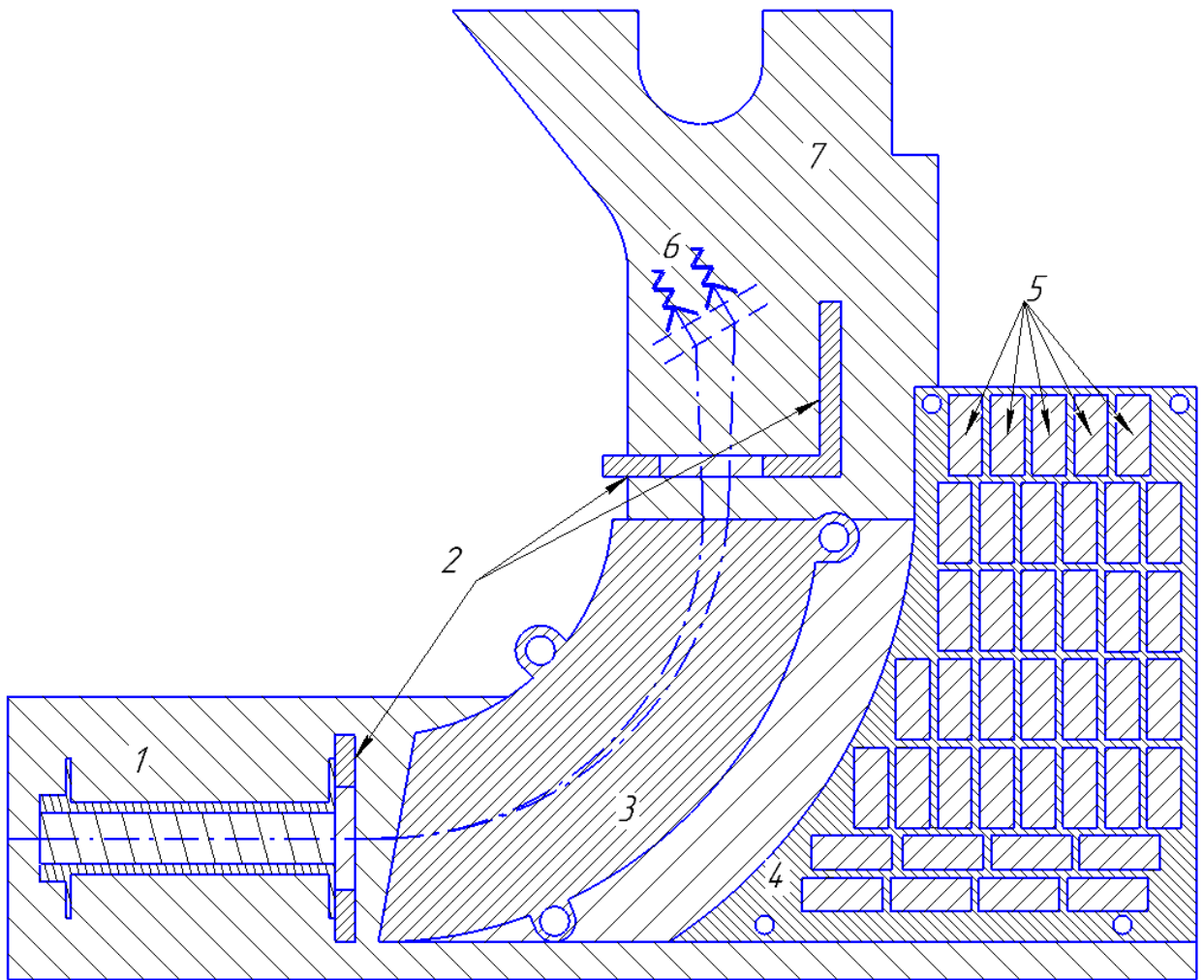


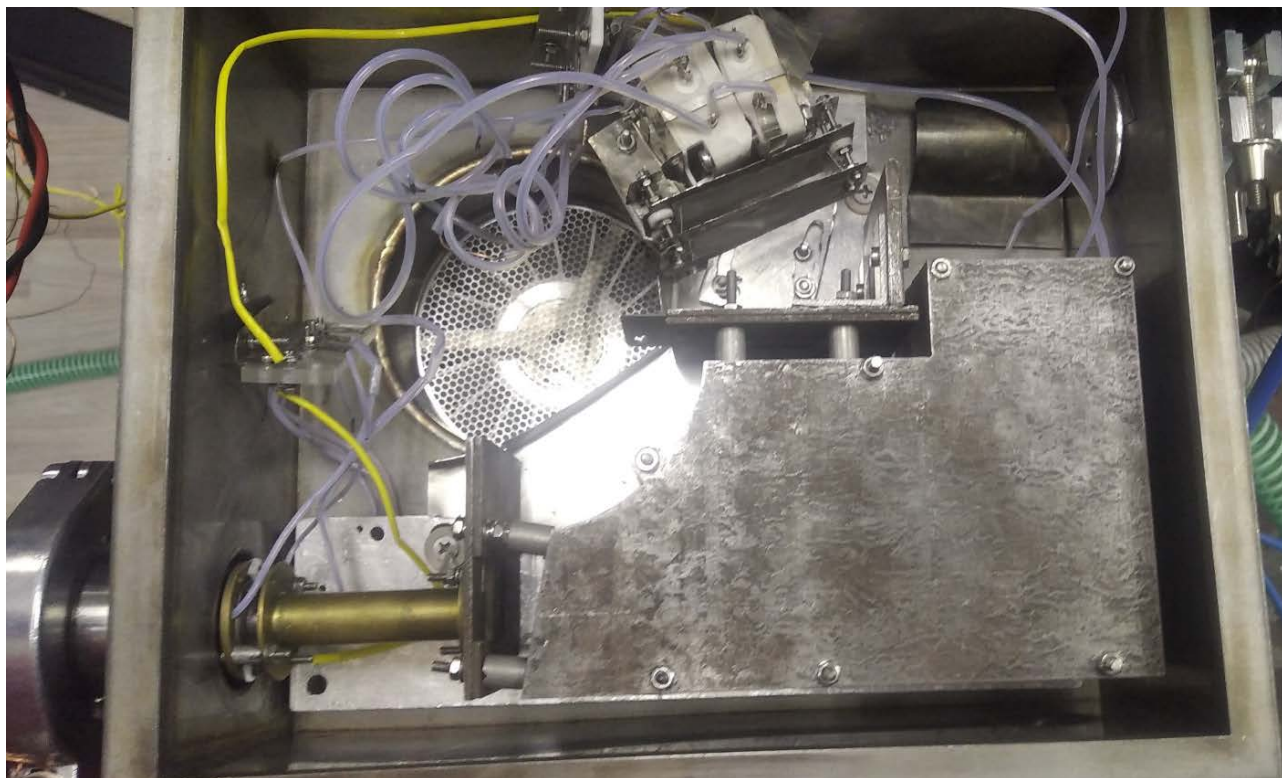
наконечников определяет форму магнитного поля зазора. На входе и выходе магнитного сектора расположены магнитные экраны толщиной 4 мм на расстоянии 10 мм. По расчетам эффективная граница магнитного поля расположена в 3,32 мм от физических границ магнита. Краевые поля магнита на входе и на выходе за магнитными экранами составляло менее 10 Эрстед. Для дополнительной экранировки области выходного плеча масс-анализатора и детектора установлен еще один экран (рис. 3.4.2.1).

Магнитный анализатор с установленным на нем источником ионов закреплен на дюралевой платформе толщиной 8 мм. Платформа изготовлена с помощью гидроабразивной резки. Сама платформа установлена на трех ножках, изготовленных из ПЭЭК (полиэфир эфир кетона), благодаря чему платформа и анализатор электрически развязана с заземленной камерой. Это необходимо, поскольку скиммер газодинамического интерфейса находится под потенциалом земли, поэтому масс-анализатор и приемник находятся под высокими напряжениями. Из-за этого также вся область прохождения ионного пучка экранирована для предотвращения влияния потенциала земли на траектории ионов.

На рис. 3.4.2.2. представлено схематичное изображение сборки магнита и платформы, на которой он установлен. Все элементы магнита и платформа представляют собой единую сборку, относительно которой устанавливаются источник ионов и приемник.

Внутреннее устройство камеры (технологический цилиндр источника ионов, магнитный сектор, магнитные и электростатические экраны, приемник) представлено на рис. 3.4.2.3. Такой подход к конструированию позволил упростить изготовление деталей ионно-оптической системы, а также заземлить скиммер газодинамического интерфейса. Благодаря этому потенциал распыления был существенно снижен (с 8 КВ относительно земли до 3,5-4 КВ).

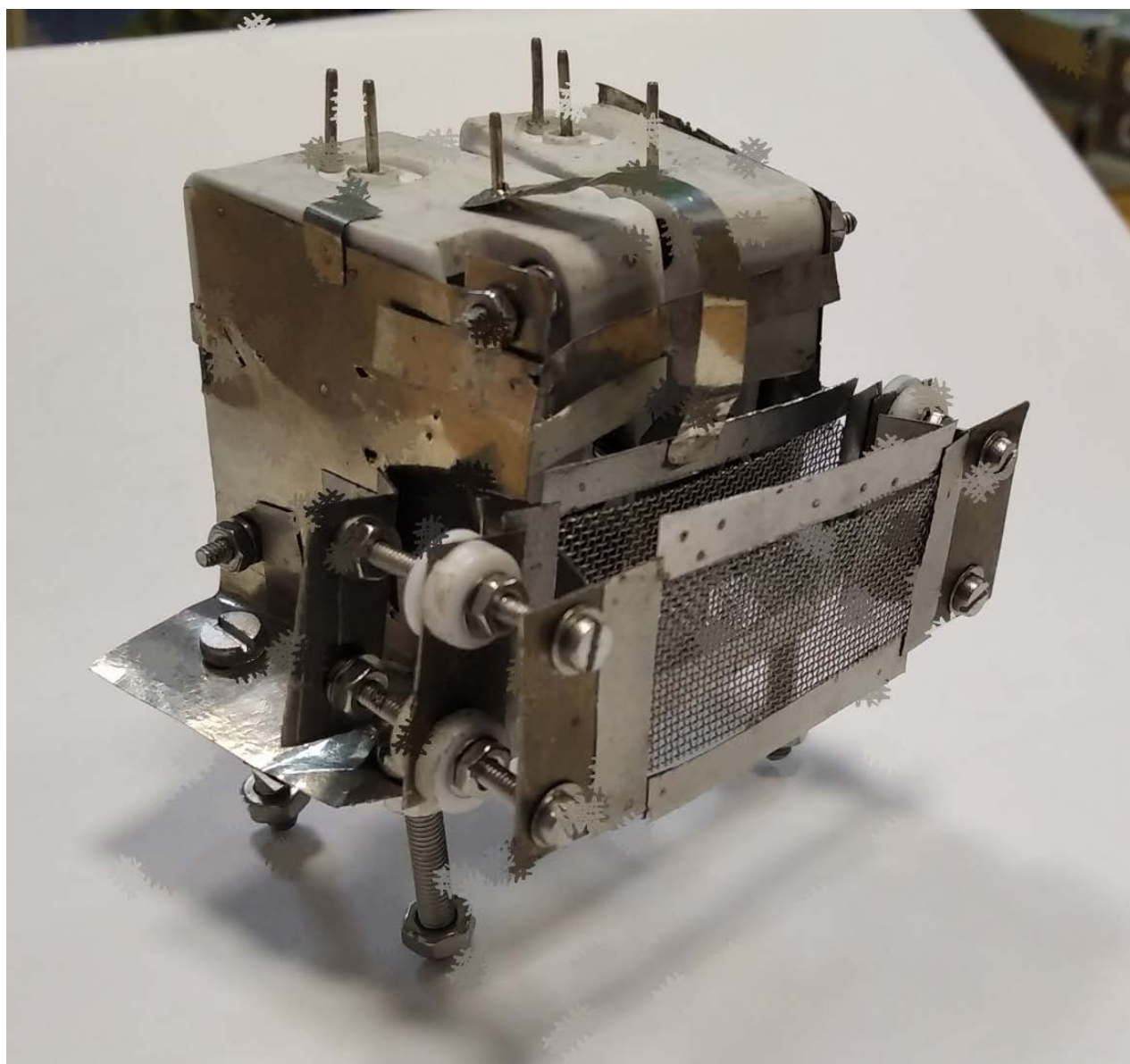




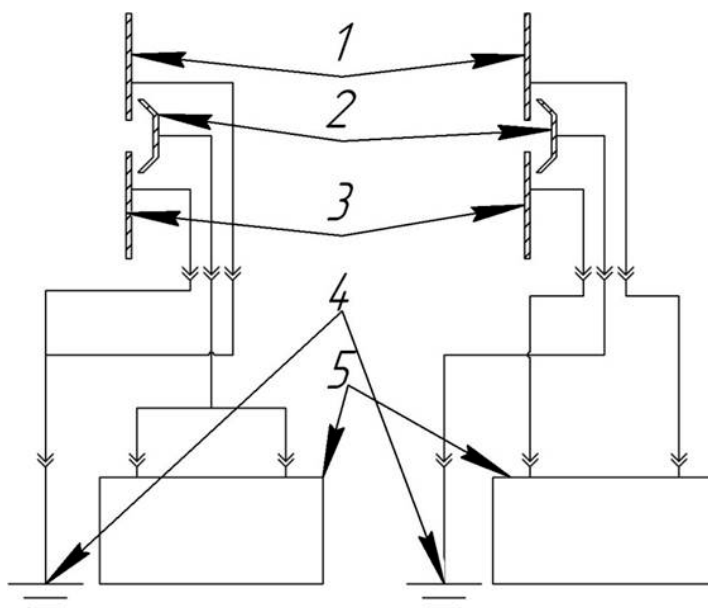
3.4.3. Разработка приемника ионов

Для увеличения точности измерения регистрацию ионов проводится с помощью двухколлекторного приемника. В качестве такого приемника было решено использовать 2 вторично-электронных умножителя ВЭУ-6. Эти ВЭУ модифицированы таким образом, чтобы керамический корпус не мог попасть под ионные пучки и зарядиться. Сами ВЭУ собраны в единую сборку (рис. 3.4.3.1.). Поскольку работа предполагалась в спектрографическом режиме, приемник был установлен без щелей. Благодаря тому, что приемник был установлен на расстоянии 40 мм вместо расчетных 32 мм, пучки ионов 6 и 7 массы расходились еще дальше и разделялись лучше. Их перефокусировка, не сказывалась на разрешении 6 и 7 масс и не сказывалась на измерении, поскольку входные окна ВЭУ-6 заведомо шире пучка: их диаметр 8 мм, в то время как уширение пучка из-

за перефокусировки по нашим оценкам составило 1.1 мм. Для того, чтобы изменение ускоряющего напряжения (для подстройки в режиме спектрографа или во время развертки) относительно потенциала ВЭУ не отклоняло ионы и не искажало спектр, перед вторично-электронным умножителем расположены два сеточных электрода: первый находится под потенциалом магнита, то есть под



ускоряющим напряжением, второй – под потенциалом ВЭУ. Благодаря этому поле, влияющее на ионы перед тем, как они попадут на приемник, параллельное, а после прохождения второй сетки ионы движутся в приемник в бесполевого пространстве.



Также был спроектирован и изготовлен детектор ионов на основе двух микроканальных пластин (рис. 3.4.3.1). Данная сборка также имеет сетку перед первой пластиной МКП для создания бесполевого пространства в выходном плече масс-анализатора, а также для создания однородного плоского поля перед входом в детектор. После второй микроканальной пластины установлена сборка, состоящая из трех коллекторов, позволяющая проводить измерение как в режиме развертки ускоряющим напряжением, так и в спектрографическом режиме (рис. 3.4.3.3). При работе в режиме развертки ускоряющим напряжением, первые два широких коллектора заземляются и играют роль щели приемника. Благодаря этому при снятии спектра появляется возможность оценить форму и ширину пучка, «вырезаемую» щелью приемника, что помогает при настройке источника ионов. Кроме того, благодаря тому, что в таком режиме оба канала счетчика импульсов присоединяются к одному коллектору, возможна более точная настройка каналов счетчика импульсов, поскольку на оба канала должен прийти одинаковый сигнал. Такая возможность позволяет также повысить точность измерения отношения интенсивности ионных пиков изотопов. Стандартный режим работы подразумевает подключение каждого коллектора к своему каналу счетчика импульсов. При этом ширина коллекторов заведомо больше ширины пучка, что позволяет детектировать его полный ионный ток. Переключение между режимами работы приемника не требует остановки прибора и делается в атмосферной части. Предложенная конструкция позволяет реализовать сразу несколько задач:

- Коэффициент умножения такого ВЭУ одинаков для обоих изотопов, и все флуктуации работы ВЭУ сказываются одновременно на обоих регистрируемых сигналах, сохраняя их соотношение;
- Возможность работать в режиме развертки ускоряющим напряжением с щелью приемника позволяет более тонко настроить источник ионов;
- Возможность получать сигнал с обоих коллекторов детектора ионов на оба канала счетчика импульсов позволяет точнее настраивать этот счетчик,

дополнительно повышая точность определения отношения сигналов, а значит и изотопное отношение в пробе.

Краткие результаты и выводы

В результате расчета, моделирования, проектирования и изготовления был изготовлен масс-спектрометр МИ-20, обладающий следующими характеристиками:

- Методы ионизации: сменные источники ЭРИАД и одноленточный источник с поверхностной ионизацией;
- Ионная оптика источника ионов: транспортирующая система с иммерсионной линзой;
- Тип анализатора: с двойной фокусировкой типа Маттауха-Герцога с возможностью развертки спектра ускоряющим напряжением;
- Метод детектирования: двухканальная система регистрации, состоящая из ВЭУ-7, двух коллекторов и двухканального счетчика импульсов;
- Компьютерные управление, регистрация сигнала, обработка результатов, представление результатов в виде спектра масс или таблицы.

Для него был разработан, изготовлен и протестирован газодинамический интерфейс в комплекте с ионной оптикой для определения элементного состава проб с высокой чувствительностью за счет атомизации ионов, непосредственно в газодинамическом интерфейсе. Интерфейс испытан в комплекте с экспериментальным лабораторным статическим масс-спектрометром с двойной фокусировкой по схеме Маттауха–Герцога, предназначенным для определения концентраций легких элементов (Li, Be, Na, Mg). Все элементы аналитической части масс-спектрометра расположены в одной камере и установлены на единой диэлектрической платформе. Отдельные узлы установлены на своих платформах, положение их отъюстировано друг относительно друга. Эта платформа служит базой, относительно которой юстируются все элементы ионно-оптической системы масс-спектрометра. Также такой подход упрощает точную юстировку всех аналитических узлов внутри камеры относительно друг друга.

Также была рассчитана и спроектирована модификация МИ-20 LowMass-M, отличающийся бóльшим углом поворота ионов в магнитном поле и тем, что все ионно-оптические элементы (выходная щель источника, магнитный сектор, приемник) расположены на одной дюралюминиевой платформе в расчётном положении. Все содержимое вакуумной камеры смонтировано на платформе в предварительно рассчитанном положении и помещено в вакуумную камеру.

Общим у этих двух версий масс-спектрометра являются откачка и камера, а также газодинамический интерфейс. Отличаются они тем, что у одной модификации диэлектрическая платформа, выполненная из органического стекла, и дюралевые подставки с элементами, на которых все элементы юстируется друг относительно друга, а во второй – дюралевая платформа с пиковыми ногами, на которой все предварительно устанавливается. На платформе находится разметка для расположения ионно-оптических элементов, ионно-оптическая система рисуется на платформе и по ней элементы устанавливаются.

Выводом отсюда является то, что такой подход к конструированию упрощает юстировку, поскольку требования предъявляются не к положению камер и к положению элементов относительно камеры, а к положению лишь самих элементов. Второй прибор показывает, что возможен и другой подход: проектирование и моделирование ионно-оптической системы с последующим нанесением разметки на платформу, на которой узлы ионно-оптической системы должны быть расположены.

Магнитный сектор масс-спектрометра LowMass-M 90-градусный (в отличие от 63-градусного LowMass), а значит он обладает большей дисперсией по массам. Также среди отличий стоит указать то, что у первого варианта масс-спектрометра источник простой, состоящий из вытягивающего и ускоряющего. У второго – более сложный, с вытягиванием, транспортировкой и фокусировкой. Благодаря изменению ионной оптики источника получен более узкий параллельный пучок ионов, что позволяет сохранить приемлемую разрешающую способность, несмотря на разброс по энергиям. Таким образом, для изотопного анализа лития возможно применение масс-спектрометра с чисто магнитным масс-анализатором

и методом ионизации ЭРИАД. Двухканальная система регистрации при этом позволяет добиться хорошей точности определения отношения интенсивностей пиков изотопов ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$.

Глава 4. Исследовательские испытания и опытная эксплуатация LowMass-M

После разработки, проектирования и изготовления масс-спектрометра, он прошел серию экспериментальных испытаний. Они позволили оценить соответствие этого прибора заложенным в него параметрам, а также оценить возможности его применения для других исследований. Результаты испытаний позволили сделать выводы, в том числе, о перспективах применения масс-спектрометрии ЭРИАД для изотопных анализов.

4.1. Изотопный анализ лития

Для оценки возможностей применения масс-спектрометра LowMass для определения изотопного состава лития было предложено использовать в качестве объекта исследования краун-эфир, включающие в состав литий. В качестве стандарта применялся хлорид лития с природным содержанием изотопов. Краун-эфир были выбраны из-за способности к изотопно-избирательной сорбции лития. Навески солей взвешивались на электронных весах и растворялись в бидистиллированной воде; полученные растворы разбавляли той же водой до концентраций $5 \cdot 10^{-4}$ М. Затем раствор разбавляли метанолом в соотношении 1:5, помещали в одноразовый шприц объемом 1 мл и устанавливали на шприцевой насос для распыления. Распыление проводилось при потенциале 2800-3200 В, ток распыления составлял 50-60 нА, скорость распыления составляла 5 мкл/с. Растворы краун-эфиров в хлороформе растворялись в изопропиловом спирте, а потом в водометанольном растворе до тех же молярных концентраций. Распыление оставалось стабильным в течении длительного времени, но периодически возникали кратковременные нестабильности.

Для недопущения контаминации исследуемого образца, а именно взаимного загрязнения стандартного образца хлорида лития следами краун-эфиров и наоборот, были подготовлены три комплекта химической посуды и три отдельных сосуда для растворителя. Такое решение было принято для того, чтобы возможные следы лития не могли попасть из образца в стандарт через

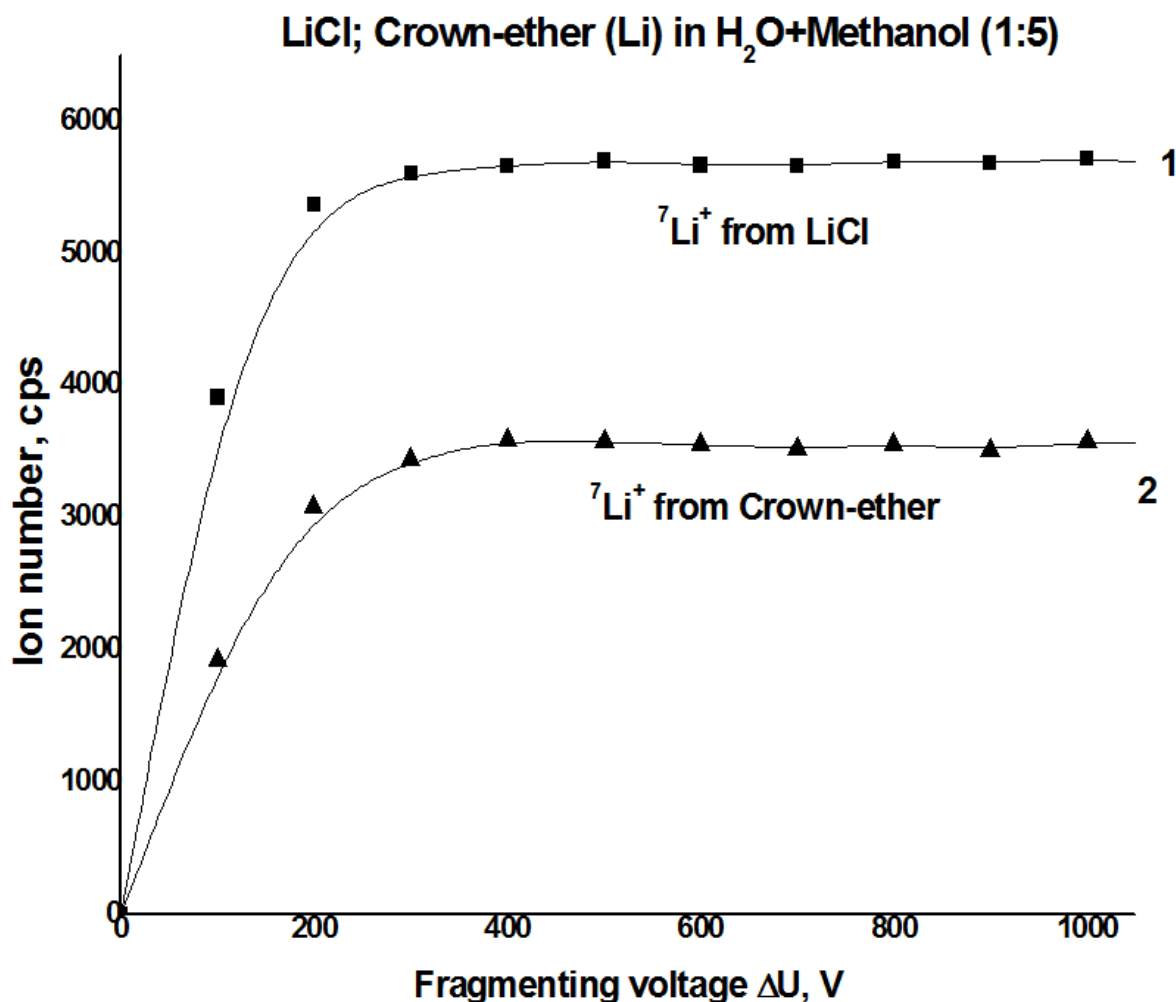
растворитель. Также, для недопущения влияния «памяти» распылительного капилляра, то есть возможных следов солей лития, сорбирующихся на его стенках, был подготовлен аналогичный по составу растворитель, хранящийся отдельно и используемый для промывания распылительной системы. Полученная последовательность проведения измерений была такова:

1. Проводилось контрольное измерение состава распыляемого растворителя, набираемого из первого сосуда. На этом этапе требовалось добиться полного отсутствия лития в масс-спектре, а значит и следов солей лития в распылительном капилляре;
2. Проводилось измерения изотопного состава лабораторного стандарта, хлорида лития, при этом для приготовления раствора-стандарта использовался растворитель, хранящийся во втором сосуде для растворителя;
3. Вместо лабораторного стандарта ионизации ЭРИАД вновь подвергался чистый растворитель, набираемый из первого сосуда. Получаемый при таком распылении спектр снимался до тех пор, пока в нем не пропадут следы лития;
4. Проводилось распыление раствора краун-эфира, содержащего литий, и определение изотопного состава включенного в его состав лития. При приготовлении раствора использовался растворитель из третьего сосуда;
5. Снова проводилась промывка распылительной системы до полного исчезновения следов лития в масс-спектре, растворитель набирался из второго сосуда.

После этого пункты 2-5 многократно повторялись. Благодаря такой методике проведения измерений удалось добиться чистоты как образцов, так и стандарта, от взаимного загрязнения и искажения определяемого изотопного состава. Также она позволила избавиться от возможной памяти распылительной системы и ее вклада в измеряемый изотопный состав.

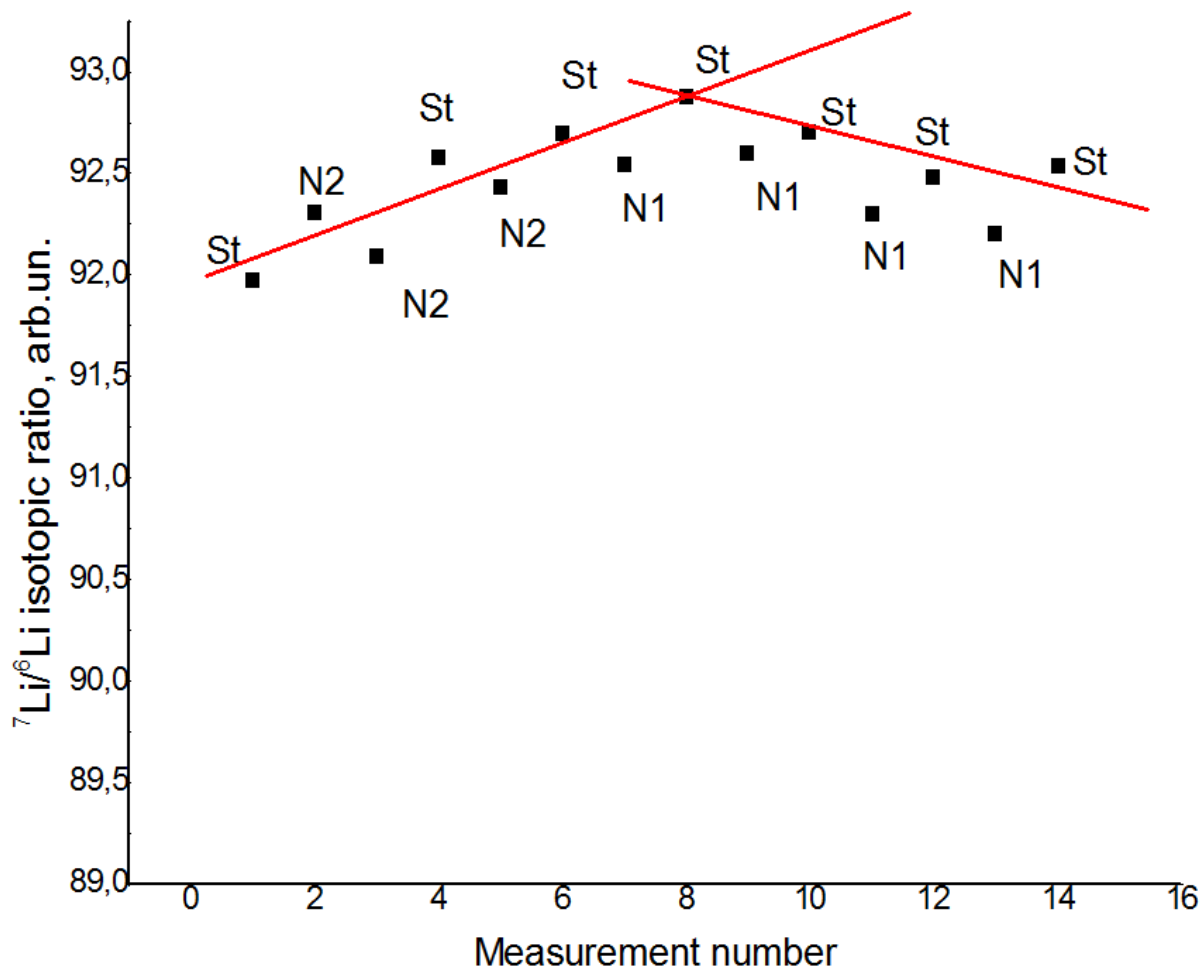
И соли лития, и краун эфиры хорошо фрагментировались в интерфейсе, давая на выходе атомарные ионы. На рис.4.1.1 представлены зависимости тока

иона ${}^7\text{Li}$ от фрагментирующего напряжения ΔU для LiCl и для краун- эфира; видно что при $\Delta U > 300$ В зависимость выходит на плато, что соответствует ожидаемым данным.[30]



При измерениях, для каждой точки проводилось накопление сигнала в течении 1000 сек с записью 1 раз в секунду. При этом данные отличающие от средних по абсолютной величине более чем на 20% автоматически выбрасывались, т.к. соответствовали моментам нестабильного распыления. Обычно, число таких точек составляло 10-12%. На рис. 4.1.2 представлена

типичная зависимость измеренных изотопных отношений в пробе и стандарте. На графике четко виден дрейф прибора, который хорошо аппроксимируется кусочно-ломанной линией. Время одного измерения составило 1000 с, время замены пробы и стандарта – 100с.



Относительная точность определения изотопного отношения для стандарта с учетом дрейфа прибора составила $\sim 0,03\%$. Для проб краун-эфиров, обозначенных N1 и N2 получены следующие данные:

$$N1; \delta = (R_{st} - R_{7Li})/R_{st} * 1000 = -3.04 \pm 0.23^{0/00}$$

Таким образом, видно что имеется статистически достоверное обеднение пробы изотопом 7Li на уровне $\sim 3^{0/00}$

$$N2 \delta = (R_{st} - R_{7Li})/R_{st} * 1000 = 0.2 \pm 0.8^{0/00}$$

Видно, что нет статистически значимой разницы со стандартом в пределах ошибки лучше, чем $1^{0/00}$.

Вышесказанное показывает, что масс-спектрометрия ЭРИАД является очень удачным решением для изотопного анализа лития, обеспечивая высокую точность и быстроту смены пробы. Скорость смены пробы положительно сказывается на точности, поскольку позволяет. Можно ожидать, что метод ЭРИАД будет столь же эффективен и для измерения изотопных составов других элементов.

Значимость полученного результата состоит также в том, что процесс фрагментации в газодинамическом интерфейсе протекает одинаково эффективно как для хлорида, использованного как стандарт, так и для краун-эфиров, поскольку зависимость интенсивности пиков лития, полученных из растворов этих соединений, очень близки.

Возможность получения масс-спектрометрических пиков изотопов лития при применении метода ионизации ЭРИАД также имеет большую практическую значимость, поскольку краун-эфиры обладают избирательной сорбцией к различным изотопам лития и применяются для его изотопного обогащения.

4.2. Определение концентрации бериллия

Бериллий является элементом, находящим широкое применение в самых разных областях промышленности: в металлургии, в авиационно-космической технике и в приборостроении, в атомной промышленности [31, 32]. Основное (более 70%) потребления бериллия приходится на технику, где этот металл применяется для легирования в сплавах на основе меди, никеля, алюминия и других цветных металлов. Такие сплавы обладают рядом полезных свойств: высокая прочность, относительно высокая температура плавления, хорошая коррозионная стойкость. Малая плотность ($d=1850 \text{ кг/м}^3$) и высокий модуль

упругости ($E=290$ ГПа) обеспечивают бериллию превосходное значение удельного модуля упругости (E/d), который в шесть раз больше соответствующих параметров для сталей, титановых и алюминиевых сплавов. К этому стоит также добавить высокую теплопроводность, что, в конечном итоге, обеспечивает применение бериллия и его сплавов в качестве конструкционных материалов в авиа-, ракетостроении и космической технике. [33]

В атомной промышленности бериллий и его монооксид применяется в отражателях и замедлителях нейтронов, а также в качестве материалов для оболочек ТВЭЛов. В настоящее время в России происходит возрождение бериллиевых технологий, в связи с чем, особое значение приобретает аналитическое обеспечение процесса его получения и очистки [34].

Из-за высокой токсичности бериллия, в мировой и в Российской службе экологического надзора установлены достаточно жесткие нормы его нахождения в окружающей среде и, в частности, в воздухе рабочих помещений бериллиевых комбинатов [34-36, 41].

Несмотря на свою распространенность, эмиссионные оптические методы являются малопригодными для анализа бериллия из-за недостаточного числа значимых линий и их сильного перекрытия с молекулярными полосами воды. В тоже время масс-спектрометрическая регистрация бериллия крайне выгодна из-за отсутствия каких-либо других линий в том диапазоне массовых чисел, где находится ион Be^+ (9 а.е.м.). В работах [37, 39] было показано, что использование для регистрации бериллия масс-спектрометрии ЭРИАД, малогабаритной, низкоэнергетичной, не требующей высококвалифицированного обслуживания, при этом, тем не менее, обеспечивает высокую чувствительность, в том числе, в условиях анализа сложных смесей.

Однако использовавшийся в работе [37] нитрат бериллия с технологической точки зрения не является удобным, т.к. металлический бериллий и его оксид плохо растворяются в азотной кислоте. Традиционная пробоподготовка при анализе бериллия основана на вскрытии проб с помощью серной, реже – фтористоводородной кислоты, и она используется как для технологических, так и

для экологических проб. Целью настоящей работы было экспериментальное изучение использования масс-спектрометрии ЭРИАД в комплексе с традиционными методами пробоподготовки.

Возможность элементного анализа в такой системе реализуется за счет двух последовательных процессов. Во-первых, при электрораспылении на торце распылительного капилляра происходит разделение катионов и анионов, как присутствующих в растворе пробы, так и образовавшихся в результате захвата протонов; при этом торец распылительного капилляра работает как электрохимическая ячейка [30]. Положительные ионы в составе заряженных

капель уносятся в масс-спектрометр, а отрицательные нейтрализуются на стенках капилляра. После испарения капель положительные ионы, которые могут иметь молекулярную или кластерную форму, попадают в газодинамический интерфейс. В интерфейсе они движутся под совместным действием газовых потоков и приложенного электрического поля, возникающего за счет подачи значительного, до 1200 В, напряжения между соплом и скиммером. При таком движении происходит столкновительная атомизация ионов, и в масс-анализатор попадают атомарные ионы элементов, присутствовавших в пробе. Их регистрация происходила с помощью пространственно-протяженного вторичного электронного умножителя ВЭУ-7, на котором регистрируются одновременно две массовых линии: бериллия (9 а.е.м.) и лития (7 а.е.м.), причем литий выступает как внутренний стандарт. Использование единого ВЭУ обеспечило высокую точность относительных измерений. Для записи демонстрационного масс-спектра использовали развертку изменением ускоряющего напряжения.

Пробы приготавливались путем растворения изомолярных количеств солей бериллия и лития в бидистиллированной воде, последующего разбавления водой до концентрации 10^{-3} М; а затем водно-метанольной (объемное отношение воды к метанолу 1:4) смесью до концентрации 10^{-4} М. После этого проба набиралась в одноразовые шприцы объемом 1 мл которые устанавливались в шприцевой насос для подачи в распылительный капилляр. Скорость подачи составляла 2 мкл/мин, ток электрораспыления составлял 80-100 нА, напряжение 2400-2600 В. Использовались нитрат лития и соли бериллия с различными анионами.

Для недопущения попадания следов бериллия в стандарт, в роли которого выступал хлорид лития, использовалась методика проведения измерений, описанная в предыдущем параграфе: три отдельных сосуда с растворителем, последовательная промывка распылительной системы между экспериментами по ионизации и масс-спектрометрическому обнаружению лития и бериллия, многократное повторение экспериментов.

Масс-спектр смеси хлоридов Li и Be представлен на рисунке 4.2.1. Видно, что пики близки по амплитуде, свидетельствуя, в соответствие с более ранними

данными [25, 39], что абсолютные вероятности ионизации и сбора для разных элементов в методе ЭРИАД близки.

Эксперименты показали, что зависимость интенсивностей для лития и бериллия от фрагментирующего напряжения ΔU близки. При $\Delta U = 0$ не наблюдалось ионного тока ни для одного из элементов, затем он возникает и при приближении к $\Delta U=150\text{В}$ выходит на некоторые постоянные значения, причем интенсивность тока для бериллия на 15-20% превышает величину тока ионов лития для изомолярных концентраций. При дальнейшем увеличении ΔU интенсивность обоих пиков практически не меняются во всем диапазоне изменения фрагментирующего напряжения вплоть до 1000 В.

На наш взгляд, полученные результаты можно объяснить электрогазодинамическими процессами, протекающими между соплом и скиммером. Отсутствие элементарных пиков при $\Delta U = 0$ В означает, что ионы обоих элементов входят на границу раздела в молекулярной или кластерной форме. Фрагментация молекулярных ионов обоих элементов начинается при относительно низких напряжениях: это соответствует относительно слабым связям в исходных формах этих ионов, которые, весьма вероятно, ограничиваются только их гидратацией. Ситуация существенно меняется для сульфата бериллия. В качестве образца использовали стандартный раствор сульфата бериллия производства «Экоаналитика». Это решение используется в качестве стандарта для атомно-эмиссионной масс-спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Его последовательно разбавляли бидистиллированной водой и водно-метанольной смесью, как описано выше, до концентрации 10^{-4} моль/л. Однако при измерениях увеличение ΔU до 800 В не привело к появлению в спектре даже следов бериллия, наблюдались только пики лития.

Первоначально было решено, что напряжения фрагментации, подаваемого между соплом и скиммером, недостаточно для атомизации бериллия из раствора его сульфата (в опытах с нитратом бериллия для атомизации было достаточно 200 В). После принятия мер по предотвращению пробоя и зажигания слаботоchnого

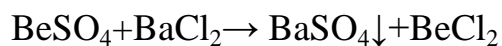
тлеющего разряда в интерфейсе, возможное фрагментирующее напряжение в нем было увеличено до 1500 В. Однако пиков бериллия в спектре не наблюдалось даже при максимальном допустимом напряжении фрагментации.

Это позволило сделать вывод, что сульфат бериллия не может быть использован в качестве анализируемого образца при применении метода ионизации ЭРИАД, хотя сульфаты многих других элементов (Na, K, Fe, Cu и др.) дают хороший сигнал. Полученный эффект мы связываем с особенностями растворения сульфата бериллия. Известно, что бериллий в сульфатных растворах склонен к образованию стабильного основного сульфата [40-42], при этом сильно гидролизуется. Гидролиз бериллия катионом происходит по уравнению [41]:



Связь между бериллием и ионом сульфата настолько прочна, что сохраняется даже в сильнощелочной среде. Так, для превращения основного сульфата бериллия в гидроксид требуется почти трехкратный избыток щелочи [40]. Кроме того, известно, что присутствие сульфат-иона приводит к тому, что бериллий даже в сильно разбавленных растворах образует многоядерные полимерные и коллоидные частицы [39]. По-видимому, этим и объясняется невозможность обнаружения бериллия ни в одной из его химических форм в положительно заряженных каплях при электрораспылении таких растворов бериллия при любом значении фрагментирующего напряжения.

Была предпринята попытка перевести сульфат бериллия в форму, способную давать масс-спектрометрический сигнал при ионизации ЭРИАД. Для этого было решено использовать в качестве исследуемого образца раствор хлорида бериллия, для чего была проведена реакция ионного обмена между хлоридом бария и сульфатом бериллия:



Эта реакция была выбрана, поскольку ее результатом является образование хлорида бериллия, остающегося в растворе, и нерастворимого сульфата бария. Изомолярные растворы хлорида бария и сульфата бериллия были перемешаны, была проведена реакция, в ходе которой образовался осадок. Реакционная смесь была пропущена через фильтровальную бумагу, нерастворимый осадок сульфата бария был удален из смеси. Полученный раствор прошел тот же процесс пробоподготовки, состоящий из разбавления бидистиллированной водой, а затем – водно-метанольной смесью. После пробоподготовки была проведена очередная серия экспериментов по электрораспылению анализируемого раствора и обнаружению пика ионов бериллия, образовавшихся при распылении и фрагментации. Однако в полученном таким образом растворе хлорида бериллия не удалось обнаружить масс-спектрометрический пик бериллия, несмотря на широкий диапазон приложенных фрагментирующих напряжений между соплом и скиммером. Это можно объяснить образованием сульфата бария, захватом им полимерных и коллоидных продуктов гидролиза соли бериллия и удалением бериллия из раствора вместе с осадком.

Был подготовлен раствор бериллия путем непосредственного растворения металлического бериллия в соляной кислоте. Навеска 9 мг металлического бериллия была растворена в 10 мл соляной кислоты с концентрацией 0.1 М. Полученный раствор прошел ту же пробоподготовку, что и все остальные исследуемые растворы. После обнаружения в масс-спектре пика бериллия, был подготовлен изомолярный раствор, включающий в себя хлориды бериллия и лития. В результате проведения серии экспериментов с данным раствором был получен спектр, представленный на рис. 4.2.1. В изомолярном растворе интенсивности масс-спектрометрических пиков лития и бериллия оказались близки.

Таким образом, стандартный раствор сульфата бериллия, широко применяемый в спектральных методах анализа с индуктивно-связанной плазмой, оказывается неприменимым в масс-спектрометрии ЭРИАД из-за особенностей его гидролиза. Аналогичная ситуация ожидается и с алюминием, который по своим

химическим свойствам близок к бериллию. По-видимому, в качестве стандартных растворов для масс-спектрометрии ЭРИАД следует использовать только нитраты или хлориды, которые дают пики всех элементов, используемых до настоящего времени методом ЭРИАД. [41] В то же время, хлориды бериллия и лития позволяют получить в масс-спектре пики ионов этих элементов, причем эффективности ионизации методом ЭРИАД этих элементов близки.

4.3. Обнаружение углерода в спектре при электрораспылении

До сих пор в методе ЭРИАД не наблюдалось ионов, отличных от элементных катионов пробы, за исключением ионов H_2O^+ и $\text{H}_2\text{O}-\text{H}^+$. Между тем модель ионообразования при атмосферной ионизации [11] показывает возможность появления таких ионов и в ЭРИАД. Цель настоящей работы состояла в изучении области масс-спектра, лежащей в области низких массовых чисел (< 18 a.m.u.), в широком диапазоне напряжений фрагментации. В газодинамическом интерфейсе типа Конторовица–Грея происходила атомизация [23]. Элементный анализ в такой системе реализуется за счет двух последовательно протекающих процессов: разделения положительно и отрицательно заряженных частиц пробы на торце распылительного капилляра (так называемого конуса Тейлора [20, 21]), работающего как электрохимическая ячейка [22]. При этом катионы в составе зараженных микро- и наночастиц направляются электрическим полем к соплу, а отрицательно заряженные ионы нейтрализуются. После испарения капель в процессе их движения к масс-спектрометру положительные ионы (обычно в молекулярной и кластерной форме) затягиваются в газодинамический интерфейс, работающий в области промежуточного вакуума, где атомизируются в столкновениях с нейтральным газом за счет подачи значительного напряжения между соплом и скиммером. Ионы регистрируются в спектрографическом режиме на ВЭУ-7 (вторичный электронный умножитель на основе микроканальных пластин). Использование единого ВЭУ с возможностью одновременной регистрации двух массовых линий ${}^7\text{Li}$ и Be на независимые коллекторы обеспечивает высокую точность относительных измерений. Для получения масс-

спектров перед одним из коллекторов устанавливалась щель, а развертка осуществлялась путем изменения ускоряющего напряжения. В качестве проб использовались изомолярные количества нитратов лития и бериллия, они получались путем растворения солей в бидистиллированной воде, последующего разбавления водой до концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ М, а затем разбавления метанолом в пропорции 1 : 5. Скорость подачи составляла 5 мкл/минуту, напряжение распыления 2400–2600 В, ток 50–60 нА, фрагментирующее напряжение изменялось в интервале от 0 до 1200 В. Фрагмент масс-спектра, полученный при приложении ускоряющего напряжения 1200 В, представлен на рис. 4.3.1. На нем видны пики ${}^7\text{Li}$ и Ве; они близки по амплитуде, что свидетельствует о том, что

абсолютные вероятности ионизации и сбора для разных элементов в методе ЭРИАД различаются незначительно [22]. В то же время в области 11–14 а.м.у. наблюдается широкий интенсивный пик, который не может быть отнесен ни к одному из элементов пробы. Центр пика соответствует массовому числу 12 а.м.у. В более ранних работах в этой области масс-спектра никаких пиков не наблюдалось [8,9]. По своему расположению в масс-спектре этот пик может соответствовать только иону C^+ . В самом деле, атом С имеет потенциал ионизации 10.8 eV [16], который ниже потенциалов ионизации всех молекул, входящих в состав спутного газа-носителя: азота, кислорода, аргона, паров воды и метанола, CO_2 . В случае образования в столкновительных процессах такой атом окажется в ионизованном состоянии, так как ему некому передать свой заряд.

Потенциально возможным кандидатом на массовое число 12 а.м.у. является еще двухзарядный ион Mg^{2+} , основной изотоп которого имеет атомную массу 24 а.м.у. Известно, что для ряда металлов, а именно Са, Ва, Sr и некоторых редкоземельных металлов, масс-спектр ЭРИАД включал кроме однозарядного еще и двухзарядные ионы, видимо образующиеся в интерфейсе в результате вторичных процессов. Механизм их ”выживания“ был объяснен в работе [42]. Он состоит в том, что второй потенциал ионизации этих элементов [43] ниже, чем первый потенциал ионизации воды [44, 28] — самого легкоионизируемого компонента спутного газа. Таким образом, двухзарядные ионы этих элементов не перезаряжаются при столкновениях в интерфейсе и попадают в масс-анализатор. Однако для магния второй потенциал ионизации, 15.0 eV [43], существенно выше, чем потенциалы ионизации всех компонентов газа [44]. Действительно, в известных нам работах по ЭРИАД ион Mg^{2+} никогда не наблюдался. Тем не менее для исключения этой возможности мы распылили пробы, содержащие кроме Li и Be также Na и Mg (оба в виде нитратов). В масс-спектре при этом наблюдаются ионы Na^+ и Mg^+ , но оказалось, что интенсивность пика при 12 а.м.у. никак не зависит от концентрации магния, и, видимо, магний не является причиной возникновения этого пика. Ион C^+ способен возникнуть в столкновительных процессах за счет распада молекулярного иона метанола,

скорее всего образующегося в области атмосферного давления. Известно, что основной канал распада иона метанола — отщепление метильного радикала [45], который сохраняет заряд и подвергается дальнейшей фрагментации до атомного иона C^+ . Зависимости интенсивностей пиков Li^+ и Be^+ , а также пика атомного углерода от фрагментирующего напряжения представлены на рис. 4.3.2. При отсутствии фрагментирующего напряжения нет ни одного пика. Однако уже при значениях потенциала порядка 200 вольт появляются пики Li^+ , Be^+ , а также пик C^+ , которые в дальнейшем меняются слабо, как это ранее и наблюдалось для Li и Be [22,45].

Данные для углерода хорошо коррелирует с тем фактом, что ионы метанола и других компонентов растворителя удавалось наблюдать лишь при почти

нулевых фрагментирующих напряжениях; при больших они полностью разваливались.

Пик при массовом числе 12 существенно уширен по сравнению с пиками катионов; на нем наблюдаются шумы и выбросы, не характерные для других частей масс-спектра. Это можно объяснить его происхождением вследствие распада метастабильных ионов – осколков метанола [7], которые вносятся в область высокого вакуума потоком газа-носителя из скиммера и окончательно распадаются уже на пути к масс-анализатору. То, что ранее таких ионов наблюдать не удавалось, можно связать с различиями в газодинамических свойствах интерфейсов и в режимах вытягивания ионов для МИ-20 и для более ранних масс-спектрометров [7, 22]: интерфейс в МИ-20 газодинамически более ”длинный“; вытягивание ионов осуществляется низким напряжением во избежание разряда на выходе скиммера. Наоборот, в масс-спектрометрах, использованных в работах [11, 22], применялись газодинамически ”короткие“ интерфейсы, а вытягивание ионов производилось приложением значительного (достигающего 30%) ускоряющего напряжения прямо за скиммером, т. е. в масс-спектрометре МИ-20 имеется область траектории, где возможен распад метастабильных ионов — осколков метанола с образованием ионов C^+ , которые затем будут зарегистрированы. В используемых ранее интерфейсах ионы C^+ , скорее всего, образовывались в области приложения высоких тянущих электрических полей и не регистрировались, а просто создавали фон. Для проверки этой гипотезы на фокусирующий электрод линзы источника ионов было подано значительное тянущее напряжение (300 V). При этом в спектре оставались только ионы, соответствующие Li, Be, Na и Mg, ионов в области масс-спектра 12–14 a.m.u. не наблюдалось.

После модификации масс-спектрометра и изменения его ионно-оптической схемы данная серия экспериментов было проведена повторно. В результате этой серии экспериментов в масс-спектре снова был обнаружен пик на 12 массе. Таким образом, ионы, представленные в масс-спектре на рис. 4.3.1, скорее всего, действительно являются продуктами метастабильного распада, образующимися в

области движения пучка в скиммере или сразу за ним. Впервые в электрораспылительном источнике наблюдались пики с массовыми числами 12 а.е.м., которые следует отнести к иону C^+ , образующемуся вследствие атомизации молекул растворителя (метанола) и ионизации фрагментов за счет перезарядки в газовой фазе с их последующим метастабильным распадом. Эффект открывает пути нового применения метода ЭРИАД для получения ионов элементов, способных "выживать" в потоке спутного газа, но не являющихся катионами в растворах.

Краткие результаты и выводы

В целях оценки возможностей применения масс-спектрометров МИ-20 LowMass для определения изотопного состава лития было предложено использовать в качестве объекта исследования краун-эфир, включающие в состав литий. В качестве стандарта применялся хлорид лития с природным содержанием изотопов. При этом исследовании были получены масс-спектры, в которых литий был представлен атомарным ионом, т.е. в газодинамическом интерфейсе, спроектированном для этого масс-спектрометра, осуществлялась фрагментация краун-эфиров, содержащих литий, с выделением этого элемента. Помимо этого, с применением масс-спектрометра МИ-20 была разработана и испытана методика проведения измерений изотопного состава лития сложных соединений лития, которая показала высокую точность измерения изотопного отношения. Таким образом показано, что масс-спектрометрия ЭРИАД является очень удачным решением для изотопного анализа лития, обеспечивая высокую точность и быстроту смены пробы. Скорость смены пробы к тому же положительно сказывается на точности, поскольку позволяет более точно отследить дрейф прибора и учесть его. Можно ожидать, что метод ЭРИАД будет столь же эффективен и для измерения изотопных составов других элементов.

Помимо этого, данные масс-спектрометры были испытаны для масс-спектрометрической регистрации бериллия в жидких пробах. Масс-

спектрометрическая регистрация бериллия выгодно отличается от, например, эмиссионно-оптических, из-за отсутствия каких-либо других линий в том диапазоне массовых чисел, где находится ион Be^+ (9 а.е.м.). В настоящей главе было показано, что масс-спектрометрия ЭРИАД хорошо справляется с этой задачей и обладает рядом привлекательных качеств: простота проведения измерения, быстрота получения результата, высокая чувствительность, возможность анализа сложных по состав образцов, потенциальная возможность проведения измерений в режиме реального времени.

Однако в случае бериллия правильный выбор исходной формы исследуемого образца оказался ключевым. Использование масс-спектрометрии ЭРИАД не позволяет получить информацию и содержания бериллия в растворе, если он представлен в виде сульфата. Этот результат может играть большое значение для применения масс-спектрометрии с распылительными методами ионизации в технологических целях. Стандартный раствор сульфата бериллия, широко применяемый в спектральных методах анализа с индуктивно-связанной плазмой, оказывается неприменимым в масс-спектрометрии ЭРИАД. Раскрытие причин этого эффекта может пролить свет на механизм образования ионов при электрораспылительной ионизации. Также, аналогичная ситуация ожидается и с алюминием, который по своим химическим свойствам близок к бериллию. По-видимому, в качестве стандартных растворов для масс-спектрометрии ЭРИАД следует использовать только нитраты или хлориды, которые дают пики всех элементов, используемых до настоящего времени методом ЭРИАД. [48]

До сих пор в методе ЭРИАД не наблюдалось ионов, отличных от элементных катионов пробы, за исключением ионов H_2O^+ и $\text{H}_2\text{O}-\text{H}^+$. Между тем модель ионообразования при атмосферной ионизации [lebedev] предсказывала возможность появления таких ионов и в ЭРИАД. Как было обнаружено в результате экспериментальных испытаний масс-спектрометров серии МИ-20, помимо пиков элементов, описанных в работе [48], также возможно образование и более экзотических ионов. В частности, впервые в электрораспылительном источнике наблюдались пики с массовыми числами 12 а.е.м., которые следует

отнести к иону C^+ , образуемому вследствие атомизации молекул растворителя (метанола) и ионизации фрагментов за счет перезарядки в газовой фазе с их последующим метастабильным распадом. Эти ионы были обнаружены на обеих модификациях масс-спектрометра МИ-20, имеющих различные ионно-оптические системы. Объединяет эти модификации газодинамический интерфейс. Таким образом, можно сказать, что обнаруженный пик ионов углерода не является артефактом работы источника ионов, а является именно результатом реакций в газодинамическом интерфейсе. Обнаруженный эффект открывает пути нового применения метода ЭРИАД для получения ионов элементов, способных "выживать" в потоке спутного газа, но не являющихся катионами в растворах.

Выводами из данной главы является ряд тезисов:

Масс-спектрометрия ЭРИАД может применяться для изотопного анализа даже в случае сложных исходных соединений. Хотя здесь и есть исключения (пример – сульфат бериллия), метод ЭРИАД позволяет проводить атомизацию и определение изотопного состава, например, краун-эфиров, потенциально обладающих изотопной избирательностью при образовании солей лития. Дальнейшее изучение возможностей масс-спектрометрии ЭРИАД обозначает новый круг задач, решение которых позволит составить более полную модель образования ионов при электрораспылении.

Также, исходя из того, что сульфат бериллия не дает при распылении положительно заряженного иона в спектре, можно заключить, что ионы, получаемые при электрораспылении, образуются в самом растворе, после чего с заряженными каплями вырываются из капилляра и попадают в газодинамический интерфейс. В случае же, если образующийся в результате диссоциации анализируемого вещества ион оказывается отрицательным, либо же диссоциация в растворе не происходит, исследуемое вещество не поддается анализу. Решением, в таком случае, может быть смещение химического равновесия в растворе таким образом, чтобы анализируемое вещество, по возможности, не переходило в форму электроотрицательного иона, либо же создавать условия для диссоциации интересующих молекул.

Газодинамический интерфейс «бутербродного» типа предложенной конструкции показал возможность использования ряда экспериментальных техник, существенно расширяющих арсенал возможностей исследователя. Возможность образования в интерфейсе такой конструкции ионов C^+ позволяет расширить представления о процессе фрагментации в условиях газодинамического интерфейса.

Общие выводы из диссертационной работы

Проведен обзор литературных данных, проанализирована специфика использования лития в современной атомной промышленности. Показано, что для обеспечения стабильности ВВЭР требуется изотопно чистый ${}^7\text{Li}$ и необходимо создание измерительных средств для определения его изотопной чистоты в целях аттестации и обогащения

Сформулированы основные факторы изотопного анализа лития исходя из его физико-химических свойств:

Наличие двух изотопов с большой относительной разницей в массах,

Значительная эффективность рассеяния ионов лития на остаточном газе вследствие их низкой массы.

Сформулированы основные требования к специализированному масс-спектрометру для изотопного анализа лития:

Использование магнитного секторного масс-анализатора с коротким ионно-оптическим трактом и одновременной двухколлекторной регистрацией,

Ионизация пробы методом ЭРИАД, обеспечивающим высокую экспрессность анализа, возможность работы с литием в различных химических формах и достаточную для анализа чувствительность

Впервые для изотопного МС использована технология «МС-платформа», состоящая в расположении всех элементов ИОС прибора: ИИ, МА и приемника на единой платформе в единой вакуумной камере. Технология МС платформа позволила резко упростить изготовление и юстировку прибора.

Разработан, рассчитан и изготовлен масс-спектрометр МИ-20 для определения изотопной доли ${}^7\text{Li}$ в пробе. В состав прибора входят:

- «Длинный» газодинамический интерфейс типа Канторовица-Грея для транспортировки и атомизации ионов лития (метод ЭРИАД);
- Ионно-оптическая часть источника ионов на базе транспортирующая система с иммерсионной линзой;

- Масс-анализатор с двойной фокусировкой типа Маттауха-Герцога, «подвешенный» под ускоряющее напряжение на постоянном диспергирующем магните;
- Система одновременной регистрации ионов ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$, состоящая из разделительной сетки, ВЭУ-7, двух коллекторов и двухканального счетчика импульсов, а также вторично-электронный умножитель, состоящий из двух микроканальных пластин, и трехколлекторной сборкой, позволяющей работать как в спектрографическом режиме, так и в режиме развертки ускоряющим напряжением;
- Масс-спектрометр полностью автоматизирован, включая управление блоками питания, регистрацию сигнала, представление результатов в виде масс-спектра или таблицы.

Разработан, рассчитан, спроектирован и изготовлен масс-спектрометр МИ-20 LowMass-M, использующий, в отличие от предыдущей модификации, чисто магнитный 90-градусный масс-анализатор и систему регистрации на двух ВЭУ-6 или сборку из двух микроканальных пластин с тремя коллекторами, позволяющими работать как в спектрографическом режиме, так и в режиме развертки ускоряющим напряжением.

Экспериментально показано, что точность измерения доли изотопа ${}^7\text{Li}$ в пробе составляет 0,3%.

Показано, что при ионизации методом ЭРИАД литий образует атомарные ионы, когда он присутствует в пробе как в виде электролита (хлорид лития, нитрат лития), так и в виде сложного, водонерастворимого краун-эфира. Практическая значимость этого результата состоит в том, что данный класс соединений обладает изотопной чувствительностью при сорбции лития и применяется в технологии изотопного обогащения этого элемента. Данная работа показывает, что масс-спектрометрия с методом ионизации ЭРИАД может быть использована для осуществления технологического контроля процесса изотопного обогащения лития.

Показано, что на масс-спектрометре МИ-20 возможно измерение концентрации бериллия в растворе, причем пик ${}^7\text{Li}$ используется как внутренний стандарт. Эффективность регистрации ионов лития и бериллия отличается на величину менее 15%. Показано, что возможность образования ионов бериллия в методе ЭРИАД существенно зависит от первоначальной его формы в растворе, в частности, такие ионы не получаются из общепринятых стандартов сульфата бериллия.

В интерфейсе МИ-20 впервые в методе ЭРИАД наблюдались атомарные ионы углерода, происходящие, предположительно, из фрагментов метанола. Обнаружение этих фрагментарных ионов позволяет составить более полное представление о процессах, проходящих в газодинамическом интерфейсе.

Благодарности

В заключение работы хотелось бы поблагодарить коллектив Института аналитического приборостроения РАН и Физико-технического института им А.Ф. Иоффе РАН за возможность проведения описанных конструкторских и экспериментальных работ. Также благодарности заслуживают сотрудники ВНИИНМ им. А.А. Бочвара, поставившие задачу по разработке и изготовлению специализированного масс-спектрометра для определения изотопного состава лития и обнаружения следовых концентраций бериллия в жидких пробах.

Также хотелось бы поблагодарить компанию ООО «МС-Био», поспособствовавшую проведению разработки.

Отдельной благодарности заслуживает научный руководитель проведенной работы, Н.Р. Галль, оказавший поддержку в оформлении основных результатов научной деятельности.

Список сокращений и условных обозначений

ЭРИАД – Экстракция растворенных ионов при атмосферном давлении;

ВВЭР – Водо-водяной энергетический реактор;

PWR – Pressurized water reactor, то же, что водо-водяной энергетический реактор;

МС – масс-спектрометрия, масс-спектрометрический;

ВМСО – Всероссийское масс-спектрометрическое общество;

ТВЭЛ – тепловыделяющий элемент

ТНПК – теплоноситель первого контура;

МС-TIMS – multicollector thermal ionization mass-spectrometry, многоколлекторная масс-спектрометрия с поверхностной термоионизацией;

МС-ICP-MS – Multicollector inductively coupled plasma mass-spectrometry, многоколлекторная масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой;

RPQ

ВЭУ – Вторично-электронный умножитель;

SEM – secondary electron multiplier, вторично-электронный умножитель;

МКП – микроканальная пластина;

МС-МС – тандемная масс-спектрометрия;

ИОС – ионно-оптическая система,

IRMS – isotopic ratio mass-spectrometry, изотопная масс-спектрометрия;

ПЭЭК – полиэфир эфир кетон

Список литературы

- [1]Алабышев А.Ф., Грачев К.Я., Зарецкий С.А., Лантратов М.Ф., «Натрий и калий», М., «Госхимиздат», 1959.-392с.
- [2]Александров А.Б., Бабушкин А.В., Белозёров И.М., Волощук А.В., Крицкий В.Г., Лях А.Г., Ляхов Н.З.,Магомедбеков Э.П., Муратов Е.П., Потапенко В.И., Семёнов А.А. «О корректировке водно-химического режима теплоносителя первого контура отечественных реакторов типа ВВЭР». // Безопасность, эффективность и экономика атомной энергетики. Москва. «Росэнергоатом», 2010. С.358-360.
- [3]Клемм А., «Литий в ядерной технике», пер. с англ. И.В.Шахно в сб. переводов «Литий», под ред. В.Е.Плющева, М., изд. ин.-лит., 1959.-332с.
- [4]Бродский А.И., «Химия изотопов», М., изд. АН СССР, 1957.-596с
- [5]Литий-6, Литий-7, физико-химические свойства. Ссылка на электронный ресурс: <https://www.ippe.ru/libr/pdf/03li.pdf>, 18.02.2022
- [6]Christopher G Herbert, Robert A.W. Johnstone. Mass-spectrometry basics. CRC Press, 2002 – 474 P. DOI: 10.1201/9781420040340
- [7]Сысоев А.А. Чупахин М.С. Введение в масс-спектрометрию. М.: Атомиздат, 1977. - 304 с.
- [8] Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Изд-во МГУ, 2003. 430 с.
- [9] Галль Л.Н. Физические основы масс-спектрометрии и ее применение в аналитике и биофизике. С-Пб, Издательство Политехнического университета, 2008. – 114 с.
- [10] С.А. Сергеев, Ю.Д. Пушкарев, К.И. Лохов, Д.С. Сергеев «Обзор современных методов изотопной геохронологии (составная часть Геохронологического

Атласа)», ссылка на электронный ресурс: http://idcommunity.ru/wp-content/uploads/2019/07/geoch-atlas_obzor.pdf (дата обращения: 10.10.2022)

[11] Бадун Г.А. «Производство изотопов и ядерная медицина», ссылка на электронный ресурс: <https://teach-in.ru/file/synopsis/pdf/isotope-and-medicine-M.pdf> (дата обращения: 10.10.2022)

[12] François L.H. Tissot et.al. $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ Measurement in Single-Zircon Crystals: Implications for the Hadean Environment, Magmatic Differentiation and Geochronology. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2019, 34, 2035-2052. DOI: 10.1039/C9JA00205G

[13] Поверка масс-спектрометра МАТ 262: <https://all-pribors.ru/opisanie/17302-98-mat-262-11196?ysclid=1524dpq7w176213090> , дата обращения: 27.03.2022

[14] Inductively coupled plasma mass spectrometry / Ed. A. Montaser. London: Wiley VCH Inc., 1998. P. 342–438

[15] Rae, J.W.B. Boron Isotopes in Foraminifera: Systematics, Biomineralisation, and CO₂ Reconstruction. In: Marschall, H., Foster, G. (eds) Boron Isotopes. Advances in Isotope Geochemistry. Springer, Cham. 2018 DOI: 10.1007/978-3-319-64666-4_5

[16] Misra, Sambuddha & Froelich, Philip. Measurement of lithium isotope ratios by quadrupole-ICP-MS: Application to seawater and natural carbonates. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry - J ANAL ATOM SPECTROM.* DOI: 24. 10.1039/b907122a.

[17] Поверка масс-спектрометра МТИ-350Г: <https://all-pribors.ru/opisanie/23457-02-mti-350g-20549>, дата обращения: 27.03.2022

[18] Поверка масс-спектрометра МАТ 253: <https://all-pribors.ru/docs/60027-15.pdf> , дата обращения: 27.03.2022

[19] Кондратьев В.Н. Кинетика химических газовых реакций. М.: Наука, 1975. С. 149–213

- [20] Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Николаев В.И., Павленко В.А., Шкуров В.А. Прямая стыковка микроколоночного жидкостного хроматографа с масс-спектрометром. *Биоорганическая химия*, 1984, т.10, с.710-711.
- [21] Yamashita M., Fenn J.B. Electrospray Ion Source. Another Variation on the Free-Jet Theme. // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 88. N 20. P. 4451–4459.
- [22] L.N.Gall, N.S.Fomina, R.Giles, S.V.Masukevich, O.A.Beliaeva, N.R.Gall, Electrospray mass spectrometry with controlled in-source atomization (ERIAD) as a promising elemental method: evaluation of analytical features. *Eur. J. Mass Spectrom.* 2015, Vol. 21, No. 4, pp 353-359
- [23] Kebarle P., Verkerk U.H. Electrospray: from ions in solution to ions in the gas phase, what we know now // *Mass Spectrom. Rev.* 2009. V. 28. N 6. P. 898–917. DOI: 10.1002/mas.20247
- [24] Баженов А.Н., Булович С.В., Галль Л.Н., Кретицина А.В., Лапушкин М.Н., Галль Н.Р., Механизм молекулярной фрагментации и атомизации ионов в газодинамической транспортирующей ячейке. // *Письма в ЖТФ.* 2010. Т. 36. В. 7. С. 45–53.
- [25] Н.С.Самсонова, Н.М. Блащенко, А.А. Дьяченко, А.А.Семёнов, А.В. Лизунов, Н.Р.Галль, Газодинамический интерфейс типа «сэндвич» для измерения элементного состава пробы методом ЭРИАД (электроспрей с атомизацией в источнике), ПТЭ, 2019, т.5, страницы: 65-70].
- [26]Булович С.В., Баженов А.Н., Галль Н.Р. Характер струйных течений в интерфейсах масс-спектров при различных давлениях и длинах камеры // *Письма в ЖТФ.* 2012. Т. 38. В. 10. С. 28–34.
- [27] Gall L.N., Fomina N.S., Giles R., Masukevich S.V., Beliaeva O.A., Gall N.R. Electrospray mass spectrometry with controlled in-source atomization (ERIAD) as a promising elemental method: evaluation of analytical features // *Eur. J. Mass Spectrom.* 2015. Vol. 21. No. 4. P. 353-359

- [28] Галль Л.Н., Баженов А.Н., Шкуров В.А., Бабаин В.А., Галль Н.Р. Масс-спектрометрия ЭРИАД как новый метод изотопного и элементного анализа. Масс-спектрометрия. 2007. Т. 4. № 1. С. 11.
- [29] Бердников А.С., Галль Н.Р. Влияние радиочастотных электрических полей на газодинамический транспорт ионов в масс-спектрометрических устройствах. Масс-спектрометрия. 2012. Т. 9. № 2. С. 93.
- [30] Schönbacher M. (2016) Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). In: White W. (eds) Encyclopedia of Geochemistry. Encyclopedia of Earth Sciences Series. Springer, Cham. DOI: 10.1007/978-3-319-39193-9_111-1
- [31] Masukevich S.V., Sachenko V.D., Fomina N.S., Gall L.N., Gall N.R. // Proc. of Int. Mass-spectrometry Conf. on Petrochemistry and Environmental. Petromass-2014. Georgia, Tbilisi, 1–4 Sept. 2014. P. 56.
- [32] Семенов А.А., Николаев Г.Н., Матясова В.Е. и др. Бериллий раскрывает свой потенциал. — Металлы Евразии, 2014, № 6, с. 28—32.
- [33] Силина Г.Ф., Зарембо Ю.И., Бертина Л.Э. Бериллий, химическая технология и металлургия. М.: Металлургия, 1960. 340 с.
- [34] Л.Н.Галль, А.Н.Баженов, В.А. Шкуров, В.А.Бабаин, Н.Р.Галль Масс-спектрометрия, 2007, т.4, В1, с.11-18
- [35] International Programme On Chemical Safety. “Beryllium: environmental health criteria 106”. NY.: World Health Organization, 1990. Retrieved 10 April 2011.
- [36] Harber, P., Bansal, S., and Balmes, J., Progression from beryllium exposure to chronic beryllium disease: an analytic model, Environ. Health Perspect., 2009, vol. 117, no. 6, pp. 970–974. <https://doi.org/10.1289/ehp.0800440>
- [37] Semenov A.A. Beryllium Technology at Bochvar All-Russia Research Institute for Inorganic Materials: Past, Present, Future // Atomic Energy March 2016, Volume 119, Issue 5, pp 313–318

- [38] Enghag, P., Encyclopedia of the Elements, Chichester: Wiley, 2004.
- [39] Novoselova, A.V. and Batsanova, L.R., Analiticheskaya khimiya berilliya (Analytical Chemistry of Beryllium), Moscow: Nauka, 1966
- [40] Harber, P., Bansal, S., and Balmes, J., Progression from beryllium exposure to chronic beryllium disease: an analytic model, Environ. Health Perspect., 2009, vol. 117, no. 6, pp. 970–974. <https://doi.org/10.1289/ehp.0800440>
- [41] Novoselova, A.V. and Batsanova, L.R., Analiticheskaya khimiya berilliya (Analytical Chemistry of Beryllium), Moscow: Nauka, 1966.
- [42] Галль Л.Н., Баженов А.Н., Шкуров В.А., Бабаин В.А., Галль Н.Р. // Масс-спектрометрия. 2007. Т. 4. № 1. С. 11– 18.
- [43] Таблицы физических величин / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. С. 419–420.
- [44] Радциг А.А., Смирнов Б.М. Параметры атомов и атомных ионов. М: Энергомашиздат, 1986. С. 106–132.
- [45] Заикин В.Г., Микая А.И. Химические методы в масс-спектрометрии органических соединений. М.: Наука, 1987. 200 с.