

УДК 537.534.3

Расчет ионно-оптической системы малогабаритного масс-спектрометра для анализа легких газов. Саченко В.Д., Туртия С.Б., Щербаков А.П., Милешкин Ю.А., Рязанцева Н.Н.//Научное приборостроение. Л.: Наука, 1990. - С. 99-105.

Проведен расчет ионно-оптической системы двухкаскадного статического масс-спектрометра с фокусировкой по направлению и энергии. Сравнительный анализ результатов расчетов и параметров серийного масс-спектрометра МИ201В показал, что предлагаемая схема значительно превосходит схему МИ201В по чувствительности, разрешающей способности, изотопической чувствительности и имеет меньшие габариты. На базе рассчитанной ионно-оптической схемы может быть создан малогабаритный масс-спектрометр для изотопного и химического анализа легких газов, позволяющий в режиме "*in-line*" обеспечить все требования к контролю технологических газовых смесей. Лит. - 10 назв., ил. - 2.

В.Д.Саченко, С.Б.Туртца, А.П.Щербаков (НТО АН СССР),
Ю.А.Милешкин, Н.Н.Рязанцева (ВНИИ неорганических материалов им.А.А.Бочвара)

РАСЧЕТ ИОННО-ОПТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ МАЛОГАБАРИТНОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА ДЛЯ АНАЛИЗА ЛЕГКИХ ГАЗОВ

Технологические системы регенерации и очистки газовой топливной смеси и изотопов водорода термоядерного реактора предусматривают контроль за изотопным и химическим составом газовых смесей. Изотопный анализ предполагает определение содержания изотопов водорода (H_2, D_2, T_2), гелия ($^3He, ^4He$). Химический анализ предполагает в смесях изотопов водорода и гелия определение примесных газов, таких как пары воды, метан, оксид и диоксид углерода, аммиак, азот, кислород и т.п. Одним из универсальных методов для решения подобных задач является масс-спектрометрический метод. Особенности масс-спектрометрического анализа указанных газов заключаются в том, что для прецизионного изотопного анализа и идентификации примесей требуются высокая разрешающая способность (табл.1); сравнительно высокая абсолютная и изотопическая чувствительность; учет или сведение к минимуму дискриминационных эффектов в ионно-оптической, напускной и откачной системах; исключение влияния радиоактивного трития на работоспособность систем откачки, регистрации ионного тока и т.п. [1, 2].

В настоящее время выпускаются или разработаны специализированные масс-спектрометры лабораторного типа для анализа легких газов: *GASAB* фирмы *Micromass*, *MAT271/45* фирмы *MAT*, *MI3305*, *MI3302* [3-6]. Однако из публикаций, рекламных проспектов и сообщений зарубежных фирм известна единственная работа об использовании масс-спектрометра (квадрупольного типа) в режиме "*in-line*" в системах, содержащих тритий [7]. Масс-спектрометр использовался в технологической системе очистки трития и обеспечивал лишь суммарное количественное определение примесей, не решая всего комплекса задач по прецизионному изотопному анализу и идентификации примесей.

Целью настоящей работы являлся расчет ионно-оптической схемы масс-анализатора, обеспечивающей создание на ее основе малогабаритного масс-спектрометра, позволяющего в режиме "*in-line*" обеспечить все требования к контролю газовых смесей в тритиевых технологических системах.

В качестве составляющих элементов ионно-оптической системы (ИОС) масс-анализатора выбраны секторные электростатический тороидальный конденсатор и магнит с плоскопараллельными полюсными наконечниками (рис.1). Для увеличения чувствительности за счет обеспечения условий максимальной пропускающей способности масс-анализатора тороидальный конденсатор расположен между источником ионов и магнитным каскадом. Такой порядок расположения элементов ИОС позволяет не только оптимально согласовать источник ионов и магнитный каскад и обеспечить тем самым оптимальную транспортировку ионов через последний, но также создать необ-

Масс-спектр в области легких масс

Массовое число	Ионы	Необходимая разре- шающая способность
	I-9 а.е.м.	
1	H^+	-
2	$D^+ H_2^+$	1300
3	$^3He^+ HD^+ T^+ H_3$	150000, 500, 1950
4	$^4He^+ D_2^+ HT^+ H_2D^+$	189, 930, 2668
5	$DT^+ D_2H^+ H_2T^+$	3249, 1163
6	$T_2^+ D_3^+ HDT^+$	1020, 1395
7	$T_2H^+ D_2T^+$	1626
8	T_2D^+	-
9	$T_3^+ HON^+$	225
	I4-24 а.е.м.	
14	$CO^{++} N^+ CD^+ CH_2^+$	2494 1270 9009
15	$NH^+ CT^+ CHD^+ CH_3^+$	2899 2558 9709
16	$O^+ ND^+ NH_2^+ CHT^+ CD_2^+$ $CH_2D^+ CH_4^+$	718 10417 3115 3704 10416 10416
17	$OH^+ NT^+ NHD^+ NH_3^+ CDT^+$ $CH_2T^+ CHD_2^+ CH_3D^+$	1038 2899 11111 4739 11111 3937 11111
18	$CD^+ N_2O^+ NT^+ ND_2^+ CT_2^+$ $H_2D_2^+ CHDT^+ CH_3T^+ CD_3^+$ $CH_2D_2^+$	11765 1100 4167 22222 25000 2509 11905 6542 11765
19	$CT^+ NH_2T^+ NH_2D_2^+ CHT_2^+$ $CD_2T^+ CH_2DT^+ CHD_3^+$	799 4405 23256 4405 12346 4405
20	$D_2O^+ NT_2^+ HDT^+ ND_3^+$ $CDT_2^+ CN_2T_2^+ CHD_2T^+ CD_4^+$	1661 3413 4630 25000 12987 4651 4651
21	$NHT_2^+ ND_2T^+ CT_3^+ CHDT_2^+$ CD_3T^+	3355 26316 3584 4878
22	$CO_2^+ T_2O^+ NDT_2^+ CHT_3^+ CD_2T_2^+$	685 990 3300 5102
23	$NT_2^+ CDT_3^+$	2092
24	CT_4^+	-

ходимые условия для достижения двойной фокусировки и, в конечном счете, обеспечить высокопрецизионное разделение пучка ионов по массам.

Вычисление геометрических размеров электростатического и магнитного каскадов, отвечающих условиям оптимальной транспортировки и коррекции aberrаций, обуславливающих размытие масс-спектральной линии, проводилось на ЭВМ путем оптимизации одновременно по двум условиям - пропусканию и разрешающей способности.

Варьируемыми параметрами при оптимизации являлись: φ_e - угол поворота ионов в электрическом поле; r_e - радиус осевой орбиты в электрическом поле; α_e - аксиальный радиус кривизны электрического поля; ℓ' - расстояние от выходной щели источника ионов до электродов конденсатора (входное плечо электростатического каскада); ℓ_e'' - выходное плечо электростатического каскада (расстояние между промежуточным фокусом анализатора и электродами конденсатора); ℓ_m' - входное плечо магнитного анализатора (расстояние от промежуточного фокуса до границы магнитного поля); φ_m - угол поворота ионов в магнитном поле; r_m - радиус кривизны осевой траектории в магнитном поле; ε' , ε'' - углы наклона нормалей входной и выходной границ магнитного поля к оптической оси; ℓ_m'' - выходное плечо магнитного каскада (расстояние между выходной границей магнитного поля и приемной щелью детектора).

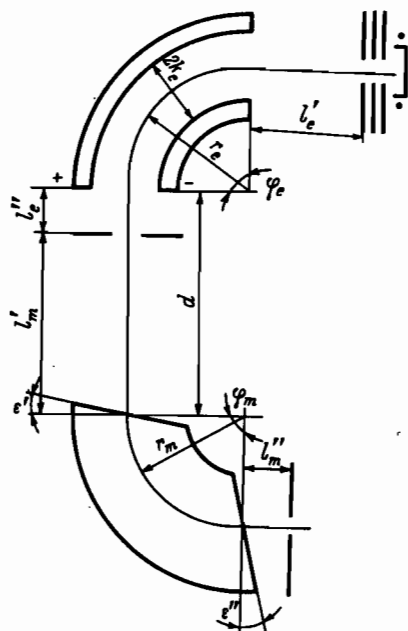


Рис.1. Ионно-оптическая система масс-спектрометра

В качестве оцениваемых величин принимались во внимание все факторы, влияющие на величину разрешающей способности: D - коэффициент дисперсии по массе; M - коэффициент оптического линейного увеличения изображения объектной щели; D/M - коэффициент приведенной дисперсии по массе; $\Delta_{\alpha\alpha}$ - коэффициент угловой aberrации второго порядка; $\Delta_{\alpha\varepsilon}$, $\Delta_{\varepsilon\varepsilon}$ - коэффициенты хромоугловой и хроматической aberrации; $\Delta_{\beta\beta}$ - коэффициент аксиальной aberrации второго порядка; $\Delta_{\beta h}$, Δ_{hh} - коэффициенты aberrаций, обусловленные конечными линейными размерами пучка ионов в аксиальном направлении; $S_{\alpha\beta}$ - aberrационная ширина пучка в плоскости приемной щели детектора; R_s - разрешающая способность масс-анализатора. Последние две величины определяются через перечисленные факторы следующими соотношениями:

$$S_{\alpha\beta} = \max y(\alpha, \beta, \varepsilon, \bar{h}) - \min y(\alpha, \beta, \varepsilon, \bar{h});$$

$$R_s = \frac{D \cdot r_m}{M \cdot S_n + S_{np} + S_{\alpha\beta}}, \quad (1)$$

$$y(\alpha, \beta, \varepsilon, \bar{h}) = (\Delta_{\alpha\alpha} \cdot \alpha^2 + \Delta_{\alpha\varepsilon} \cdot \alpha \cdot \varepsilon + \Delta_{\varepsilon\varepsilon} \cdot \varepsilon^2 + \Delta_{\beta\beta} \cdot \beta^2 + \Delta_{\beta h} \cdot \beta \cdot \bar{h} + \Delta_{hh} \cdot \bar{h}^2) \cdot r_m.$$

где S_n, S_{np} – линейные горизонтальные размеры щелей источника и детектора, соответственно; α, β – половины тангенсов угловых апертур пучка, соответственно в горизонтальном и вертикальном направлениях; $2\bar{h}$ – вертикальный линейный размер пучка, отнесенный к величине r_m . Расчет абберационных коэффициентов Δ_{ij} и величин D, M проводился по формулам, аналогичным приведенным в работе [8] с полным учетом действия краевых полей обоих каскадов. Под границами электрического и магнитного полей подразумевались эффективные границы Герцога [9]. Размеры заземленных экранов электростатического каскада, установленных у торцов электродов конденсатора со стороны входа и выхода ионного пучка, принимались из условия совпадения эффективной границы электродов. Это условие связывает размеры отверстия соответствующего экрана, его положение и межэлектродный зазор конденсатора. Как частный случай выбрано соотношение

$$b_e = 0,5 \cdot k_e, \quad d_e = 0,4 \cdot k_e, \quad (2)$$

где b_e – половина ширины отверстия экрана; d_e – расстояние между экраном и электродами конденсатора; k_e – половина межэлектродного расстояния.

Ограничения, накладываемые на параметры ИОС (в основном, из конструктивных соображений), учитывались заданием верхнего и нижнего пределов возможных изменений варьируемой переменной, причем в случае, когда варьируемая переменная вычислялась из условий фокусировки по направлению или энергии, ограничение ее вариаций осуществлялось методом штрафной функции, вводимой в качестве дополнительного слагаемого и минимизируемой функции в виде следующей структуры:

$$V_j = x_{aj}^2 [1 - \text{sign}(x_j - a_j)] + x_{bj}^2 [1 + \text{sign}(x_j - b_j)],$$

где a_j, b_j – нижний и верхний пределы допустимых изменений зависимой переменной x_j ; x_{aj}, x_{bj} – "штрафные" коэффициенты, регулирующие "жесткость" налагаемых ограничений.

Таким образом, разрешающая способность и штрафные функции представлены в целевой функции в следующем виде:

$$F(\vec{x}) = \frac{D \cdot r_m}{M \cdot S_n + S_{np} + S_{as}} (\sum V_j - 1),$$

где $\vec{x} = \{x_j\} = \{\varphi_e, r_e, l'_e, l''_e, \Omega = r_e/\alpha_e, \varphi_m, r_m, l'_m, l''_m, \varepsilon', \varepsilon''\}$, $a_j \leq x_j \leq b_j$.

В качестве метода оптимизации использовался метод ветвящегося адаптивного случайного поиска (ВАСП) [10].

Выбор метода оптимизации диктовался тем обстоятельством, что функция $F(\vec{x})$ имеет чрезвычайно сложную осциллирующую структуру, и поэтому градиентные методы оказались бы неэффективными. Метод ВАСП позволяет получить достаточно представительную выборку перспективных решений и дает определенную свободу в выборе наиболее оптимального из них.

В результате оптимизации и последующего анализа получаемых решений выбрана следующая ионно-оптическая система:

$$\begin{aligned} \varphi_e &= 90^\circ; r_e = 98,6 \text{ мм}; 2k_e = 7,5 \text{ мм}; l'_e = 134,5 \text{ мм}; \\ l''_e &= 21,0 \text{ мм}; d = 165 \text{ мм}; \varphi_m = 90^\circ; r_m = 100,0 \text{ мм}; \\ l'_m &= 144,0 \text{ мм}; l''_m = 40,9 \text{ мм}; \varepsilon' = -12,1^\circ; \\ \varepsilon'' &= -19,8^\circ; L = 651 \text{ мм}; 2k_m = 5 \text{ мм}, \end{aligned} \quad (3)$$

где L – полная длина осевой траектории от источника до детектора, d – межкаскадное расстояние. Представление о величине абберационных коэффициентов дает табл.2.

Таблица 2

Значения абберационных коэффициентов

ИОС	D	M	D/M	$\Delta_{\alpha\alpha}/M$	$\Delta_{\alpha\epsilon}/M$	$\Delta_{\epsilon\epsilon}/M$	$\Delta_{\rho\rho}/M$	$\Delta_{\rho h}/M$	Δ_{hh}/M
Рассчитанная	0,638	0,326	1,957	0,0	0,2	0,4	0,46	0,613	9,785
Масс-спектрометр- ра МИ201В	2,0	1,0	2,0	4,0	4,0	2,0	6,0	3,6	1,1

Из табл.2 видно, что выбранная ИОС обладает достаточно хорошей фокусировкой по параметрам α , ϵ и ρ , однако коэффициент абберации, обусловленной высотой пучка, весьма заметен. Следует отметить, что минимизация указанного коэффициента сопряжена в рассмотренном случае с ухудшением фокусировки по перечисленным параметрам и приведенная величина является оптимальной. В нижней строке табл.2 помещены данные масс-спектрометра МИ201В, так как в настоящее время в основном только этот серийно выпускаемый масс-спектрометр используется для изотопного анализа водорода и гелия. Отметим, что фокусировка по энергии в варианте МИ201В отсутствует.

Оценим параметры пучка на выходе из источника, обеспечивающие достижение разрешающей способности 25000. Примем следующие соотношения между размерами щелей источника и детектора:

$$M \cdot S_u = S_{pr}.$$

В этом случае из формулы (1) находим

$$R_s = \left(\frac{D}{M} \right) \frac{r_m}{2S_u + S_{as}/M}. \quad (4)$$

Применительно к анализируемой ИОС из формулы (4) получаем следующую связь:

$$S_u + \frac{1}{2} (S_{as}/M) = 100000/R_s,$$

где S_u , S_{as}/M , r_m выражены в микронах.

На рис.2 указанная связь иллюстрируется соответствующими графиками. В частности, если принять $S_{as}/M = \frac{1}{3} S_u$,

то для $R_s = 25000$ необходимо использовать щель источника шириной 3 мкм, при этом щель приемника должна быть порядка 1 мкм, $S_{as}/M = 2$ мкм. Последняя величина определяет оптимальные соотношения между величинами β и h . Применительно к варианту, указанному в табл.2 и формуле (3), который назовем для удобства в дальнейшем "новым", получим $\beta = 4,4 \cdot 10^{-3}$; $h = 10^{-3}$, что означает, что угловая апертура в

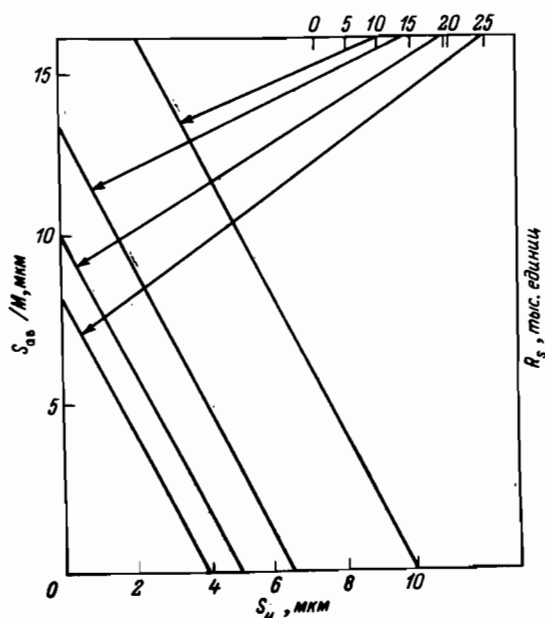


Рис.2. Зависимость значений S_u и S_{as} от величины R_s

аксиальном направлении составит величину порядка $8,8 \cdot 10^{-3}$, а высота щели источника $2h = 2\bar{h} \cdot r_m = 0,2$ мм. В варианте МИИ201В в тех же условиях находим

$\beta = 0,7 \cdot 10^{-3}$; $2h = 0,6$ мм; при этом величина α составит $2,2 \cdot 10^{-3}$. Заметим, что "новый" вариант ИОС освобожден от угловой аберрации второго порядка ($\Delta_{\alpha\alpha} = 0$), следовательно, величина α ограничена лишь условием пропускания через электростатический каскад и определяется лишь размерами входной заземленной диафрагмы b_e . Учитывая соотношение (2), находим

$$\alpha = b_e / \ell'_e = 0,5 \cdot b_e / \ell'_e \approx 0,015.$$

Эмиттанс пучка, при котором может быть обеспечена разрешающая способность $R_s = 25000$, в новом варианте ИОС превышает соответствующий параметр для масс-анализатора МИИ201В в 28 раз. Однако и это не окончательный итог, поскольку не учитывался фактор отсутствия в МИИ201В фокусировки по энергии. Коэффициент дисперсии по энергии в варианте МИИ201В равен величине D , то есть $\Delta_\varepsilon = 2,0$. Это означает, что при энергетическом разбросе порядка 0,03 эВ (тепловой разброс) и ускоряющем напряжении $V = 5$ кВ абберационный вклад составит

$$2 \cdot \Delta_\varepsilon \cdot (0,03/3000) \cdot r_m = 8 \text{ мкм},$$

то есть для достижения разрешающей способности 25000 потребовалось бы практически использовать нулевые апертуры и размеры щели источника, что можно представить лишь теоретически.

Сравним параметры обоих вариантов в режиме $R_s = 2000$ с плоской вершиной пика, ширина которой составляет одну треть от основания пика. В этом случае ширина приемной щели детектора должна быть вдвое больше изображения:

$$S_{np} = 2(M \cdot S_n + S_{aB}).$$

Следовательно,

$$R_s = \frac{1}{3} \left(\frac{D}{M} \right) \frac{r_m}{S_n + S_{aB}/M}.$$

Отсюда, полагая $R_s = 2000$, $D/M = 2$, $r_m = 100$, получаем следующую связь:

$$S_n + S_{aB}/M = 33,$$

(S_n и S_{aB} выражены в микронах).

В рассматриваемой ситуации максимум ионного тока будет достигнут при условии $S_{aB}/M = S_n$. Поскольку уширение изображения, вызванное дисперсией по энергии при относительном разбросе $\Delta\varepsilon/\varepsilon_0 = 10^{-5}$ в случае варианта МИИ201В составит 8 мкм, то с учетом того, что в указанном варианте $r_m = 200$ мм, находим $S_{aB} + S_n = 58$ мкм. Таким образом, в варианте МИИ201В рассматриваемый режим реализуется при условиях $S_n = 29$ мкм и $S_{aB} = 29$ мкм. С учетом величин абберационных коэффициентов это дает следующие параметры пучка: $\beta = 2 \cdot 10^{-3}$, $\alpha = 6,2 \cdot 10^{-3}$, $h = 0,8$ мм. В "новом" варианте при тех же условиях и учитывая, что $r_m = 100$ мм, находим $S_n = 17$ мкм, $\beta = 1,2 \cdot 10^{-2}$, $h = 0,3$ мм, $\alpha = 1,5 \cdot 10^{-2}$.

Сравнение варианта МИИ201В с "новым" в режиме $R_s = 2000$ с плоской вершиной показывает, что выигрыш по ионному току в "новом" варианте составляет около 40 раз. Отметим также, что "новый" вариант имеет меньшую длину пролета ионов от ис-

точника до детектора (примерно в два раза), что создает благоприятные предпосылки и для выигрыша по изотопической чувствительности.

Таким образом, оптимизированная ионно-оптическая система может обеспечить разрешающую способность анализатора до 25000-30000 при малых габаритах. Это дает возможность использовать масс-спектрометр, созданный на базе рассчитанной ИОС в режиме "*in-line*" для изотопного и химического анализа в технологических системах термоядерного реактора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеенко С.А. и др./Масс-спектрометрический анализ изотопов водорода и гелия//Атомная энергия, 1981. - Т.51. - Вып. 1. - С. 27.
2. Ненарокова В.Т. и др./Специализированный масс-спектрометр для анализа легких газов//ВАНТ, 1986. Вып. 1. - Сер.Радиационная техника. - С. 39.
3. High precision GAS analysis mass spectrometers. Проспект фирмы VG Micromass, 1980.
4. Масс-спектрометр MAT271/45. Проспект фирмы Finnigan MAT, 1987.
5. Ганзбург-Преснов В.С. и др./Автоматизированный изотопный масс-спектрометр МИ3305 для анализа легких газов. Тез.докл. Л., 1981. 3-й Всес.конф. по масс-спектрометрии.
6. Масс-спектрометр МИ9303. Проспект НТО АН СССР, 1986.
7. Chastagner Ph. An in-line analyser for monitoring gas composition in tritium purification process design. Analytical Spectroscopy. Elsevier Science Publishers B.V. - Amsterdam, 1981.
8. Сысоев А.А., Чупахин М.С. Введение в масс-спектрометрию. - М.: Атомиздат, 1977.
9. Herzog R./Phus.Z. - 1940. - Т. 41. - P. 18.
10. Туртия С.Б./Об одном способе решения многокритериальных задач//АСУ и приборы автоматики. - Харьков, 1986, № 77. - С. 16-21.

А.М.Подкладенко, В.Н.Чечевичкин (НТО АН СССР)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ В БИОТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ ПРОСТРАНСТВЕННО-ГЛОБУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

В научно-исследовательской практике все более широкое распространение получают полимеры пористой глобулярной структуры (ПГС) и мембраны на их основе. Нацеленное изначально применение этих материалов для промышленной очистки технологических растворов и сточных вод [1-8] в настоящее время все более сдвигается в область препаративных фильтрационно-сорбционных операций очистки биологических объектов (белков, вирусов и т.д.), а также аналитических задач хроматографического разделения биологических и биохимических смесей. Преимущества ПГС-полимеров:регулярная структура и низкое гидродинамическое сопротивление потоку, возможность придания любой формы изделию из полимера без существенного ухудшения сорбционно-фильтрационных свойств, дешевизна и доступность компонентов, исполь-