

УДК 537.534.1. /8 : 621.384.668.8

© Л. Н. Галль, К. И. Лохов, Ю. И. Хасин

ИСТОЧНИК ИОНОВ ДЛЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА ГАЗОВ.

I. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИСТОЧНИКОВ ИОНОВ МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ ДЛЯ ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА ГАЗОВ

На основании литературных и экспериментальных данных рассматриваются основные аналитические характеристики самых распространенных ионных источников, входящих в состав магнитных изотопных масс-спектрометров, предназначенных для изотопного анализа веществ в газовой фазе.

ВВЕДЕНИЕ

Длительное время и ионно-оптические устройства "источник ионов", и "ионная пушка" считались синонимами, что нашло свое отражение в методах их расчета и экспериментальной проверки: и ионные пушки, и источники ионов экспериментально обрабатывались на стендах как законченные изделия. После того как было сформулировано представление о ионно-оптической системе (ИОС) масс-спектрометра как о едином целом, включающем как масс-анализатор, так и источник ионов [1], последний потерял свою ионно-оптическую самостоятельность. Разработка количественного критерия оптимизации ИОС, основанного на концепции фазового пространства, позволила по-новому отнестись к синтезу и оценке свойств источника ионов как ионно-оптической системы, однако многие важные качества источника напрямую не связаны с его ионной оптикой и зависят от специфических требований решаемой задачи, априорных знаний об объекте анализа и от удачности принятых конструктивных решений.

Задача изотопного анализа газов не является однородной, а распадается по крайней мере на три независимые задачи: изотопный анализ газов при неограниченных количествах пробы, изотопный анализ микроколичеств газовой пробы (статический режим — режим без откачки) и изотопный анализ пара агрессивных веществ (например, гексафторида урана), сформированных в виде молекулярного пучка. Специфика изотопного анализа газов выражается в требованиях высокого коэффициента использования пробы, минимально возможных дискриминаций по массе, низкой "памяти" о предыдущем анализе, высокой изотопической чувствительности и высокой стабильности

ионного тока, являющихся основой прецизионных измерений изотопных отношений. В значительной степени возможность удовлетворить этим требованиям (или невозможность при самых лучших остальных элементах и системах масс-спектрометра) определяется источником ионов. В свою очередь специфичность масс-спектрометрического источника ионов определяется двумя главными факторами: начальным эмиттансом ионов, образующихся при ионизации, и требованиями к конечному эмиттансу ионного пучка, сформированного ионно-оптической системой источника. При изотопном анализе гексафторида урана ионизация анализируемого вещества проводится электронным ударом (ЭУ), и основное отличие начального эмиттанса источника от других газовых источников ЭУ связано с вводом анализируемого вещества в виде молекулярного пучка. Специфические химические и физические свойства гексафторида урана (ГФУ) требуют конструктивных решений, исключающих его соприкосновение с внутренней поверхностью ионизационной камеры источника ионов, что достигается с помощью специальной системы ввода пробы, использующей элементы, охлаждаемые жидким азотом.

Требование ввода ГФУ в ионизационную камеру источника ионов в виде хорошо сформированного потока молекул приводит к уменьшению эквивалентного давления пробы в области ионизации, т. е. количества ионов, образующихся при ионизации. Изменяются (увеличиваются) размеры ионизационной камеры, для хорошей откачки фоновых газов ее делают практически открытой, но при этом с неизбежностью изменяются величины, градиенты и протяженности электрических и магнитных полей в области ионизации. Здесь уместно заметить, что в области ионизации не бывает

несущественных изменений — все они по своим последствиям для параметров источника оказываются существенными! Например, для источника ионов, отражающего специфику анализа гексафторида урана, можно проследить такую цепочку взаимосвязанных особенностей.

- Не соприкасающийся с ионизационной камерой пучок ГФУ требует больших входного и выходного отверстий в ионизационной камере.

- Электростатическое поле, проникающее в ионизационную камеру через эти отверстия, влияет на вытягивание образовавшихся ионов и требует применения более сильных вытягивающих полей для формирования пучка образовавшихся ионов.

- Это в свою очередь приводит к увеличению разброса ионов в пучке по кинетической энергии.

- Увеличение длины пучка ионизирующих электронов приводит к увеличению промежутка между фокусирующими электронным пучком магнитами.

- Следствием этого является увеличение напряженности магнитного поля в ионизационной камере источника ионов.

- Магнитное поле влияет на процесс формирования пучка ионов, в частности оно является одной из главных причин дискриминации ионов по массе.

- Недопустимость соприкосновения молекулярного пучка ГФУ со стенками ионизационной камеры не позволяет приблизить область образования ионов к выходной щели с целью увеличения выхода образовавшихся ионов.

Таким образом, этот далеко не полный перечень специфических условий показывает, что даже в решении, казалось бы, одной задачи — изотопном анализе газов, три его основных направления должны решаться тремя различными источниками ионов, каждый из которых является результатом оптимизации совокупности множества специфических требований и параметров.

Рассмотрим основные характеристики, происходящие из свойств источников ионов, входящих в лучшие масс-спектрометры, предназначенные для изотопного анализа газов.

ОБЗОР ХАРАКТЕРИСТИК ИСТОЧНИКОВ ИОНОВ ИЗОТОПНЫХ МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ

Рассмотрим изотопные масс-спектрометры МИ1201АГМ, МИ1320 с модифицированным источником ионов ЭИ26, МАР215, VG5400 и МАТ281. Все перечисленные приборы являются статическими магнитными спектрометрами с одинарной фокусировкой и имеют сравнимые по ве-

личине анализирующие магниты и ускоряющие напряжения.

Масс-спектрометр МИ1201АГМ

МИ1201АГМ — масс-спектрометр, разработанный в СКБ Сумского завода электронных микроскопов и масс-спектрометров специально для решения задачи анализа гексафторида урана и широко используемый в технологиях ядерно-топливного цикла. В настоящее время в модифицированном виде МИ1201АГМ-01 выпускаются фирмой SELMI (Украина). Длительное время именно этот прибор обеспечивал все аналитические потребности разделительных производств. Масс-спектрометры МИ1201АГ и МИ1201АГМ достаточно широко распространены в изотопных лабораториях многих институтов России, где накоплен большой опыт их эксплуатации при решении различных изотопных задач. Приборы обладают рядом принципиально неустранимых недостатков, обусловленных в основном источником ионов и его плохим согласованием с масс-анализатором. Эти недостатки в меньшей степени сказываются при анализе гексафторида урана, но проявляются в полной мере при попытках использования прибора в широком спектре изотопных задач:

Чувствительность приборов (около $(1-2) \times 10^{-4}$ А/торр) достигается при тщательной периодической юстировке магнитов, фокусирующих пучок ионизирующих электронов.

Приборы обладают высокой дискриминацией по массе. Изотопная дискриминация для масс выше 100 а.е.м., не менее 0.5 % на единицу массы, стабильность изотопной масс-дискриминации не выше 30 %. Элементная масс-дискриминация при неизменной настройке источника в диапазоне масс 3–130 — порядка 100–300 % со стабильностью не выше 25 %.

Для этих приборов характерны низкая линейность по давлению, высокая степень зависимости чувствительности и масс-дискриминации от вакуумных условий в анализаторе, большие эффекты памяти и высокий уровень фона в остаточном масс-спектре.

Источники ионов этих приборов выполнены по классической схеме Нира. Их отличительная особенность — высокая степень коллимации ионного пучка на выходе источника. Для коллимации используются две щели 0.05 мм (1201В) или 0.1 мм (1201АГ/ИГ) на расстоянии 10 мм друг от друга. Между коллимирующими щелями располагается корректирующий электрод, допускающий корректировку ионного луча в горизонтальной плоскости. Фокусировка и вытягивание ионов из области ионизации достигается блоком из двух линз, находящихся непосредственно вблизи выходной щели ионизационной камеры.

Применяется внешний массивный юстируемый магнит для фокусировки ионизирующих электронов, и характерна весьма высокая чувствительность параметров ионного пучка к его положению, в связи с чем любые изменения электронной эмиссии и полей в области ионизации требуют юстировки этого магнита для получения оптимальной чувствительности и формы пика.

Основным недостатком ИОС источников ионов масс-спектрометров МИ1201 является невозможность оптимально согласовать эмиттанс формируемого пучка с аксептансом масс-анализатора.

Масс-спектрометр МИ1320 с источником ионов ИЭ26

Масс-спектрометр МИ1320 для изотопного анализа твердых проб был разработан в СКБ аналитического приборостроения АН СССР, модифицирован для изотопного анализа газов и длительное время являлся основным отечественным изотопным масс-спектрометром для научных исследований.

Отличительными особенностями источника ионов ИЭ26 этого масс-спектрометра являются следующие.

- Параметры прибора крайне чувствительны к положению катода в источнике ионов.
- Для достижения оптимальной чувствительности масс-спектрометра с этим источником требуется тщательная установка и предварительная формовка катода.
- Изотопная дискриминация для масс выше 100 а.е.м. невысока и составляет не более 0.1 % на единицу массы, ее воспроизводимость не более 10 %.
- Элементная масс-дискриминация при неизменной настройке источника в диапазоне масс 3–130 не более 10 %.
- Источник ионов характеризуется высокой линейностью по давлению, но значительной "памятью" и высоким уровнем остаточного спектра.

Этот источник выполнен по схеме, принципиально отличной от схемы источника Нира. Его отличительная особенность — отсутствие верхней крышки камеры, ее роль выполняет иммерсионная линза с шириной входной щели около 1 мм. Внутри камеры создано однородное электрическое поле с градиентом около 3 В/мм за счет подачи на эту линзу потенциала около –30 В.

Конструктивно источник ионов выполнен на основе несущей массивной ионизационной камеры (материал — нержавеющая сталь), к которой крепятся все узлы источника. С одной стороны, это обеспечивает лучший, чем в МИ1201, теплоотвод, с другой стороны, закрытая конструкция узла крепления катодов и фокусирующих магнитов, а также наличие несущих керамических

пластин в непосредственной близости горячего катода как раз и являются причинами того, что данный источник характеризуется большими, чем у МИ1201, остаточными фонами и большей памятью.

Источник ионов этого типа несколько проигрывает в чувствительности источникам ионов, выполненным по схеме Нира, но зато обладает заметно меньшими величинами дискриминации по массе.

Источники ионов масс-спектрометров MAP215 и VG-5400

Эти два источника ионов с электронным ударом были разработаны английскими специалистами на основе непараксиального анализа движения ионов в источнике ионов типа Нира [2].

Для уменьшения эффектов памяти и масс-дискриминаций в этих источниках предпринята попытка согласовать ширину области ионизации с шириной формируемого ионного пучка, с тем чтобы практически отказаться от его коллимации. Как показали расчеты, проведенные в [2], для достижения этого ширина области ионизации, определяемая шириной электронного луча в ионизационной камере, должна быть не более чем в 7 раз шире выходной щели источника ионов. Это условие и выполнено как в приборе MAP215 (ширина выходной щели — 0.12 мм, ширина области ионизации — 0.7 мм), так и в приборе VG5400, использующем источник "VG Bright source" (ширина выходной щели — 0.22 мм, ширина области ионизации — 1.5 мм).

В настоящее время указанные приборы используются главным образом для изотопных анализов благородных газов в статическом режиме, поэтому в конструкции источников ионов не предусмотрен ввод пробы непосредственно в ионизационную камеру. Приборы VG5400 и MAP215/217 с такими источниками ионов характеризуются следующими параметрами.

- Чувствительность приборов: $1 \cdot 10^{-3}$ А/торр — для VG5400 и $6 \cdot 10^{-4}$ А/торр — для MAP215 при разрешении около 1000.
- Изотопная масс-дискриминация в диапазоне масс 20–40 — около 0.4 % на 1 а.е.м. и менее 0.2 % на 1 а.е.м. в диапазоне масс 100–150, долговременная стабильность масс-дискриминации не хуже 1 %.
- Элементная масс-дискриминация при неизменных настройках источника в диапазоне масс 3–130 — не более 25 % со стабильностью не хуже 5 %.

Для этих приборов характерны высокая линейность по давлению в диапазоне рабочих давлений 10^{-6} – 10^{-9} торр и низкий уровень остаточного масс-спектра.

Еще одной особенностью источников данного типа является наличие в ионизационной камере дополнительного электрода, заменяющего заднюю стенку камеры. Потенциал этого электрода может регулироваться в пределах ± 20 В относительно камеры. Традиционно он называется отражателем ионов, хотя в данной схеме его функция принципиально иная: задание низкоградиентной зоны в области прохождения ионизирующего электронного луча, что определяет малый разброс по начальным энергиям вытягиваемых ионов в этом источнике. При правильной настройке потенциал отражающего электрода должен иметь небольшое отрицательное значение относительно камеры: $-1 \dots -5$ В, при таком режиме достигается высокая чувствительность и высокая моноэнергетичность ионного пучка.

Эти источники отличаются сравнительно большой угловой расходимостью ионного пучка и заметной реакцией на даже слабое загрязнение источника ионов, особенно его ионизационной камеры.

Источник ионов масс-спектрометра MAT281

Масс-спектрометр MAT281 фирмы Finnigan MAT, как и MI1201, разработан специально для анализа гексафторида урана и является одним из лучших приборов этого назначения. Источник ионов этого масс-спектрометра построен по схеме источника Нира: ионизационная камера источника ионов имеет верхнюю крышку с тем же потенциалом, что и вся ионизационная камера, и вытягивающее поле проникает в камеру через ионную щель. Но ионизационная камера имеет очень большие отверстия ($15 \times 3.6 \times 2$) для ввода и вывода молекулярного пучка, и в этом смысле ионизационная камера значительно более открытая, чем в источнике Нира. В ионизационной камере имеется выталкивающий электрод.

Катод сложный, с использованием танталовой подложки и эмиттирующей поверхности из гексаборита лантана. Длина катода около 5 мм, ширина около 1 мм, расположен горизонтально. Применение такого катода, работающего при более низкой температуре, позволяет уменьшить разогрев ионизационной камеры и снизить термическую деструкцию гексафторида урана. Ионно-оптическая система обеспечивает хорошее пропускание пучка через масс-анализатор. Однако введение выталкивающего электрода в ионизационную камеру

в данном случае, по-видимому, не оправдано: его потенциал не влияет сколько-нибудь заметно на параметры ионного пучка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ показывает, что все изученные источники ионов в значительной степени схожи друг с другом и хорошо отвечают задаче изотопного анализа газов. Одновременно из сравнения особенностей проведения изотопных измерений на приборах рассмотренных типов следует, что отличия методик работы на разных приборах, вытекающие из специфики целей анализа и свойств анализируемых веществ, приводят не только к различиям в построении ИОС источников ионов, но и к различиям в требованиях к согласованию сформированного источником пучка ионов с анализатором. Тонкие различия в согласовании эмиттанта пучка с аксептансом масс-анализатора в этом случае определяют не только пропускание (чувствительность), но и "память", изотопическую чувствительность, запас разрешающей способности — характеристики, в значительной степени определяющие точность и воспроизводимость измерений изотопных отношений — основной цели изотопного анализа.

Для проведения количественного сравнения возможностей источников ионов различных типов при решении задачи анализа гексафторида урана будет проведено их численное моделирование.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галль Л.Н. О критерии оптимизации источников ионов с ионизацией электронным ударом // ЖТФ. 1982. Т. 52, № 10. С. 2086–2092.
2. Wallington M.J. The focal properties of electron bombardment ion sources for mass spectrometers // J. Phys. E: Scientific Instrum. 1971. V. 4. P. 1–8.

*Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург (Л. Н. Галль, Ю. И. Хасин),
Институт геологии и геохронологии докембрия РАН
(К. И. Лохов)*

Материал поступил в редакцию 15.10.2001.

ION SOURCE FOR MASS SPECTRAL ISOTOPIC ANALYSIS OF GASES.

I. COMPARATIVE STUDY OF EXPERIMENTAL CHARACTERISTICS OF ION SOURCES USED IN MASS SPECTROMETERS FOR ISOTOPIC ANALYSIS OF GASES

L. N. Gall, K. I. Lokhov¹, J. I. Khasin

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg;

¹Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS

Based on the literature and experimental data, the main analytical characteristics of the most popular ion sources of magnetic isotope mass spectrometers used for isotopic gas phase analysis are considered.