

УДК 621.384.668.8

© Л. Н. Галль, А. Г. Кузьмин, В. Н. Кудрявцев, А. А. Семенов, Н. Р. Галль

**СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ ИЗОТОПНЫХ
МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ ДЛЯ АНАЛИЗА ЭЛЕМЕНТОВ
ЛЕГКИХ МАСС (ОБЗОР)**

Обсуждаются особенности изотопной масс-спектрометрии легких элементов. Рассмотрены ее основные области применения и проблемы, возникающие при изотопном анализе элементов с малой массой. Изложены некоторые пути преодоления обозначенных проблем, в частности разработка бездискриминационных источников ионов. Проведен сравнительный анализ коммерчески доступных изотопных масс-спектрометров. Предложен подход к формированию изотопного масс-спектрометра для анализа легких масс на основе постоянных магнитов.

Кл. сл.: изотопные отношения, легкие элементы, дискриминации по массе, статический масс-анализатор

ВВЕДЕНИЕ

Направление масс-спектрометрии, в котором объектом масс-спектрометрических измерений являются газообразные и твердые образцы природного (геология) или техногенного происхождения, а решаемой задачей — определение изотопного (или элементного) состава этих образцов, носит название изотопной (элементной) масс-спектрометрии. Оно характеризуется относительно небольшим диапазоном масс (до 500 Да), очень высокими требованиями к изотопической чувствительности (чувствительности к микропримесям, пики которых в масс-спектре лежат рядом с пиками мажорных компонент) и к точности измерения относительного содержания элементов или изотопов [1, 2]. Требуемая разрешающая способность, как правило, невелика и находится в пределах от сотен до нескольких тысяч. При изотопном анализе газов в качестве метода ионизации обычно используют электронный удар. Среди используемых масс-анализаторов преобладают: для изотопного анализа — статические магнитные масс-анализаторы с одинарной и двойной фокусировкой, а для элементного анализа — двухкаскадные статические анализаторы с двойной фокусировкой или при снижении требований к точности и изотопической чувствительности — квадрупольные масс-анализаторы [3].

В изотопной масс-спектрометрии особую группу составляют задачи, связанные с анализом элементов начала Периодической таблицы. В масс-спектрометрии их обычно объединяют термином "изотопия легких масс". Эти задачи разделяются на две различные группы. К первой, наиболее из-

вестной задаче традиционной для ядерной физики, относится определение состава водородно-гелиевых смесей. Ее главной особенностью является наличие изотопных мультиплетов, для разделения которых требуется высокая разрешающая способность [4, 5]. Например, для природной смеси протия и дейтерия массовые числа, дублеты анализируемых ионов и требуемое для анализа разрешение представлены в табл. 1.

Как видно из таблицы, на пик молекулярного протия накладывается диссоциативный ион дейтерия, на молекулярный пик HD^+ — вторичный ион H_3^+ , а на пик молекулярного дейтерия — вторичный ион H_2D^+ . Для их масс-спектрометрического разделения требуется достаточно высокая разрешающая способность, достижимая только в масс-спектрометрах с двойной фокусировкой. В системах с одинарной фокусировкой необходимо учитывать эти интерференции различными методическими ухищрениями. В частности, интенсивность

Табл. 1. Требуемая разрешающая способность для разделения компонентов природной смеси протия и дейтерия

Масса	Ионы	Разрешающая способность
1	H^+	1
2	$\text{D}^+ - \text{H}_2^+$	1320
3	$\text{HD}^+ - \text{H}_3^+$	1950
4	$\text{D}_2^+ - \text{H}_2\text{D}^+$	2600

Табл. 2. Требуемая разрешающая способность для разделения компонентов водородно-гелиевой смеси

Масса	Ионы	Разрешающая способность
1	H^+	1
2	$\text{D}^+ - \text{H}_2^+$	1320
3	$^3\text{He}^+ - \text{T}^+$ $\text{T}^+ - \text{HD}^+$ $\text{HD}^+ - \text{H}_3^+$	150650 510 1950
4	$^4\text{He}^+ - \text{HT}^+$ $\text{HT}^+ - \text{D}_2^+$ $\text{D}_2^+ - \text{H}_2\text{D}^+$	190 930 2600
5	$\text{DT}^+ - \text{H}_2\text{T}^+$ $\text{H}_2\text{T}^+ - \text{D}_2\text{H}^+$	3250 1160
6	$\text{T}_2^+ - \text{HDT}^+$ $\text{HDT}^+ - \text{D}_3^+$	1020 1400
7	$\text{T}_2\text{H}^+ - \text{D}_2\text{T}^+$	1630
8	T_2D^+	—
9	$\text{T}_3^+ - (\text{H}_2\text{O})_2^+$	230

вторичных ионов H_3^+ и H_2D^+ может быть существенно снижена ограничением давления в области ионизации, а вклад иона H_3^+ можно рассчитать на основе измерений диссоциации, присущей данному масс-спектрометру, на чистом молекулярном протии. Если же необходимо одновременно измерять изотопный состав всех трех изотопов водорода, включая и тритий, в водородно-гелиевой смеси, то изотопные интерференции очень усложняются. Для их разделения обычно применяют масс-спектрометры высокого разрешения на базе двухкаскадных статических анализаторов с двойной фокусировкой, обеспечивающие разрешающую способность не менее 3500–5000 (табл. 2). При этом, естественно, дублет $^3\text{He}^+ - \text{T}^+$ масс-спектрометрически не разделяется, и для контроля содержания ^3He необходимо контролировать и поддерживать на постоянном уровне диссоциацию трития.

Другая группа задач "легких масс" — это в первую очередь прикладные исследования в области атомной физики, изотопной химии, геологии, медицины и криминалистики. При этом определяют состав стабильных изотопов, имеющих важное прикладное значение, таких как Li и B, или же изотопов наиболее распространенных элементов земной коры и биоты: H, C, O, Si, S, Cl [6], причем, как правило, масс-анализ проводят для веществ в газовой фазе, для чего с помощью сложных систем пробоподготовки переводят про-

бу в простые летучие молекулы. Изотопные отношения в этих задачах должны определяться с высокой точностью, вплоть до 10^{-2} % в медицине и до 10^{-3} % в криминалистических задачах [7]. В настоящее время такие параметры по точности определения достигаются только на статических магнитных масс-спектрометрах в многоколлекторном режиме, т. е. при одновременной регистрации всех ионных токов на стационарные коллекторы.

В криминалистике крайне важным является установление происхождения органических материалов и продуктов, индикаторами которого являются вариации состава стабильных изотопов в четвертом и даже пятом знаке. Обычно ограничиваются совместным определением изотопного состава углерода $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$, водорода H/D и кислорода $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ в пробе, в которой углерод для анализа газифицируется по сложным методикам пробоподготовки.

Для всех веществ, относящихся к группе легких масс (легких — по абсолютной величине массового числа), характерной особенностью являются большие величины относительных разностей масс $\Delta M / M$ как между соседними изотопами одного элемента, так и при переходе от одного элемента к другому. Действительно, массы изотопов водорода, протия и дейтерия отличаются в 2 раза (на 100 %), а массы протия и хлора — в 35 раз! При анализе на статических масс-спектрометрах с постоянной дисперсией по массе это автоматически приводит к большим линейным расстояниям между пучками регистрируемых ионов уже в пределах диспергирующего магнитного поля. При необходимости регистрировать одновременно большую группу масс на стационарные коллекторы это приводит к существенному увеличению размеров магнита по сравнению с приборами с магнитной разворткой. Проблема "дискриминации по массе", определяемая в основном ионно-оптической системой источника ионов, в том числе — организацией области ионизации и отбора образовавшихся при ионизации ионов, для масс-спектрометрии легких масс также важна, значительно более чем для других видов масс-анализа. И наконец, третьей весьма серьезной проблемой масс-спектрометрии легких масс является обеспечение высокой изотопической чувствительности, определяемой физическими процессами рассеяния ионов на их пути от источника до детектора. При этом если для тяжелых ионов основной вклад в "хвосты пиков" дает рассеяние на твердых поверхностях (стенках камеры анализатора и кромках коллимирующих щелей), то для ионов с массой, сравнимой или даже меньшей массы молекул остаточного воздуха, основной вклад дает рассеяние на остаточном воздухе. Это определяет дополнительные требования к высокому вакууму в ионно-оптическом тракте масс-спектрометра.

Таким образом, для масс-спектрометрии легких масс требуется решение сразу целой группы сложных ионно-оптических задач, к которым относятся задача снижения до минимума дискриминации по массам в источнике ионов и задача одновременной регистрации ионных пучков, разделенных в статическом масс-анализаторе, при большой разности их масс.

АТОМАРНЫЕ ИЛИ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ИОНЫ?

В настоящее время все коммерческие приборы для изотопного анализа легких элементов ориентированы на молекулярные ионы, образующиеся в источнике с электронным ударом. Альтернативой могло бы служить использование атомарных ионов, создающихся либо непосредственно в источнике, либо с помощью атомизатора. На первый взгляд второй подход предпочтительней, т. к. он позволяет непосредственно измерять изотопные соотношения, не заботясь о возможных интерференциях, присущих молекулярным ионам. Такой подход, действительно, использовался, но в основном для выявления природы химических реакций в Surface science и в гетерогенном катализе за счет атомизации молекул на поверхности нагретых металлов [8]. Однако он не нашел широкого использования по трем причинам.

1) Атомарные ионы, рождающиеся при диссоциативной ионизации в источнике с электронным ударом, обладают большим разбросом по энергии и неудобны для масс-анализа на однокаскадных магнитных приборах из-за большой хроматической абберации, приводящей к уширению пика на низких уровнях интенсивности.

2) Использование атомарных ионов не решает проблему интерференций, т. к. они способны интерферировать с молекулами и их осколками из остаточного вакуума, например, вследствие изотопного замещения $^{18}\text{O}^+$ и $\text{H}_2^{16}\text{O}^+$.

3) Пока не разработан надежный источник ионов, совмещающий предварительную атомизацию пробы с ионизацией полученных атомов.

Использование молекулярных ионов свободно от перечисленных выше недостатков, но создает свои проблемы. В частности, атомы водорода, кислорода, углерода, хлора и т. д. способны находиться в различных летучих молекулах в комбинации друг с другом, что не позволяет получить данные об изотопном составе, например кислорода, только путем измерения масс-спектра в интервале $m/z = 32\text{--}36$ а.е.м. Это заставляет создавать сложные методики подачи пробы и вторичной обработки данных, особенно важные в криминалистических задачах, когда желательно определение изотопного состава сразу трех (Н, О, С), а лучше и большего числа элементов.

Отметим, что в стандартных методиках обычно не значится определение изотопного состава азота, представленного в природе двумя стабильными изотопами ^{14}N и ^{15}N . Это связано вовсе не с отсутствием научного интереса к изотопии азота, а с очень большими аппаратными трудностями, которые стоят на пути определения его изотопного состава. Дело в том, что молекулярный азот во всех своих изотопных модификациях интерферирует с ионами CO^+ , а для разделения соответствующих дуплетов на массах 28 и 29 требуется высокое разрешение, недостижимое в современных коммерческих однокаскадных масс-спектрометрах. Использование атомарных ионов могло бы дать результат, но пока оно наталкивается на технические препятствия, описанные выше.

ИСТОЧНИКИ ИОНОВ

Большой интервал массовых чисел налагает значительные ограничения на источник ионов с электронным ударом, используемый в изотопном анализе легких элементов [9–11]. Сложность таких задач особенно хорошо видна на примере изотопов водорода — дейтерия и протия. Действительно, массы протия и дейтерия отличаются в 2 раза (на 100 %), и при одновременном их измерении для снижения дискриминаций по массе в источнике ионов с электронным ударом должны быть приняты специальные меры. Дискриминации по массе — это приборный артефакт, состоящий в различном отборе ионов разных масс из области ионизации из-за влияния магнитных полей, как используемых в источнике ионов для стабилизации положения пучка ионизирующих электронов, так и прочих паразитных магнитных полей прибора в целом. Условия выхода ионов различных масс из щели ионизационной камеры могут быть при этом существенно разными [10]. В немногих работах, посвященных данной проблеме, показано, что даже небольшие магнитные поля приводят к заметным искажениям формы границ и величины аксептанса источника ионов, и это искажение тем больше, чем больше линейная длина ионно-оптической системы источника и чем меньше ширина его выходной ионной щели [12]. На рис. 1 и 2 показано различие в фокусировке ионов массы 1 и 28 из области ионизации типового источника ионов с электронным ударом, вызванное полем стабилизирующего магнита источника. Величина магнитного поля в области ионизации составляла при моделировании 200 Э. Магнитное поле считалось однородным и не выходящим за пределы ионизационной камеры источника ионов. Потенциалы на электродах источника ионов в обоих случаях были одинаковыми и оптимальными для отбора ионов массы 28. Из рис. 1, 2 хорошо видно, что

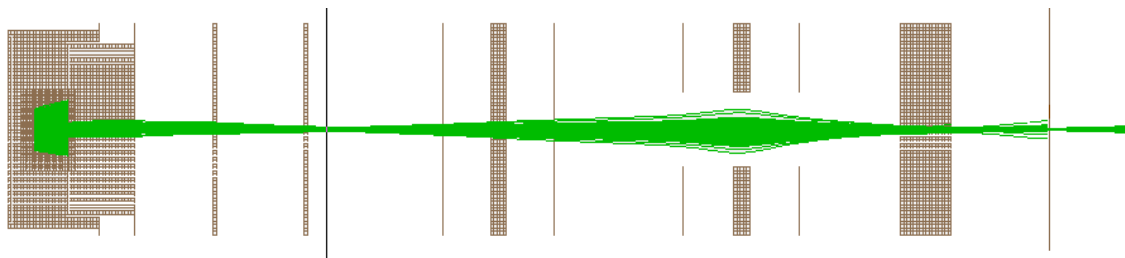


Рис. 1. Сечение пространственной модели источника ионов в горизонтальной плоскости для ионов с $m/e = 28$

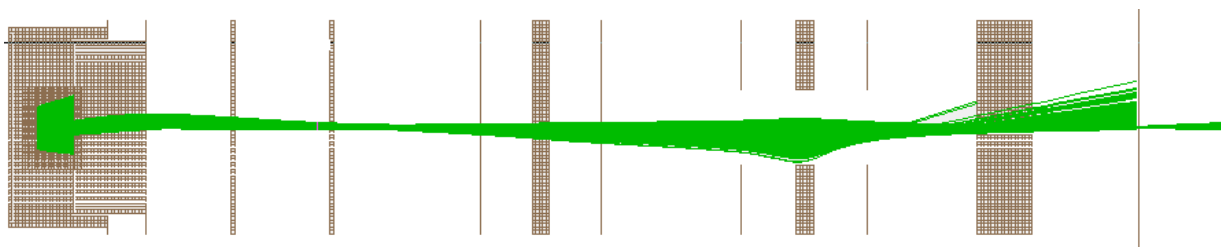


Рис. 2. Сечение пространственной модели источника ионов в горизонтальной плоскости для ионов с $m/e = 1$

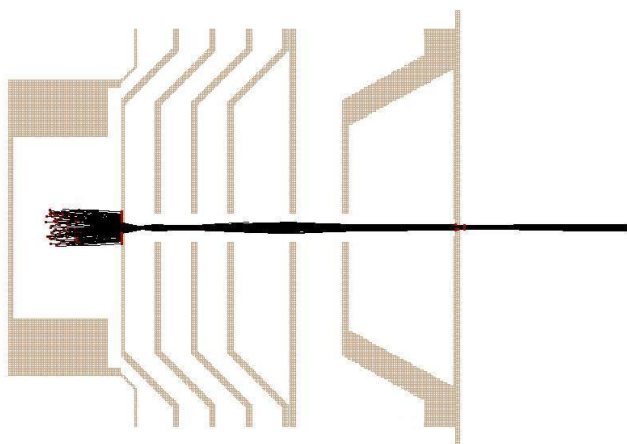


Рис. 3. Ионно-оптическая схема источника ионов с электростатической фокусировкой электронного пучка с однородным вытягивающим полем

отклонение ионных траекторий в ионизационной камере от оси имеет место и для ионов массы 28, и для ионов массы 1. Для ионов массы 28 это отклонение скомпенсировано коррекцией на вытягивающем (первом) электроде, и ионный пучок при этом выравнивается и ведет себя как почти полностью симметричный. Однако для ионов массы 1 эта корректировка недостаточна, пучок отклоняется от оси и почти не проходит в ионную щель. Повысить пропускание для этого случая можно, увеличив корректирующее напряжение, но тогда

ухудшится пропускание для ионов массы 28. Как показывает расчет, для данного источника переход от иона с массовым числом $m = 28$ к иону $m = 1$ приводит к потерям в интенсивности примерно в 100 раз. Для изотопов водорода эти различия в фокусировке приведут к различиям в регистрируемой интенсивности для ионов с массой $m = 1$ и $m = 2$ не менее чем в 4 раза.

Разработка источника ионов с малыми дискриминациями по массе, способного работать в диапазоне от водорода до нескольких десятков а.е.м., является трудной научно-технической задачей, не решенной в полной мере ни одной из ведущих приборостроительных фирм мира. Это заставляет для обеспечения высоких аналитических параметров прибегать к различным ухищрениям, которые обычно не декларируются пользователями коммерческих приборов. Для уменьшения дискриминаций по массе в источнике ионов в [12] предложен ряд ионно-оптических и технических решений, которые в совокупности позволяют регистрировать весь спектр масс от 1 до 100 без перестройки напряжений на электродах источника ионов. Остаточные дискриминации при этом можно учесть в виде поправочных коэффициентов, введенных в программы обработки масс-спектрометрической информации для данной технической реализации источника ионов. Это позволяет практически без приборных ошибок и с высокой точностью определять изотопные отношения для ионов с большой относительной разностью масс.

Другим решением проблемы снижения дискриминации представляется использование при измерении изотопных отношений, особенно легких газов (водорода и гелия), источника ионов электронного удара с электростатической фокусировкой электронного пучка. На основе таких представлений, дополненных требованием согласования эмиттанта пучка с аксептансом анализатора, путем компьютерного моделирования была разработана ионно-оптическая схема источника ионов с однородным вытягивающим полем, представленная на рис. 3. Отношение числа ионов с массой 1 к ионам массы 28 на выходе источника ионов при одинаковых условиях составляет величину около 93÷95 %, что является вполне приемлемым для изотопного анализа.

МАСС-АНАЛИЗАТОРЫ И СИСТЕМЫ РЕГИСТРАЦИИ В ИЗОТОПНОМ АНАЛИЗЕ ЛЕГКИХ МАСС

Особенности масс-спектрометрии при анализе водородно-гелиевых смесей

Как уже говорилось, при анализе водородно-гелиевых смесей диапазон разделяемых масс очень мал: от $m = 1$ до $m = 9$, но разрешающая способность, требуемая для разделения мультиплетов масс, составляет 3500. Анализ всегда производится в режиме магнитной развертки с регистрацией на цилиндр Фарадея. Для обеспечения требуемой разрешающей способности практически единственным техническим решением является двухкаскадный масс-спектрометр с двойной фокусировкой, габариты которого всегда достаточно значительны, а предельная разрешающая способность в несколько раз превышает требуемую для разделения масс "первой девятки". Длинный ионно-оптический тракт двухкаскадного масс-анализатора делает очень сложным получение высокой изотопической чувствительности для легких масс. Альтернативой такому построению масс-анализатора может служить масс-анализатор с двойной фокусировкой с "вложенными" полями, в котором электростатический каскад размещается в поле магнитного анализатора. В таком масс-анализаторе сложно получить очень высокое разрешение, но для данной задачи он позволяет создать компактный прибор с параметрами, необходимыми и достаточными для разделения компонентов водородно-гелиевой смеси с высокой чувствительностью и достаточной точностью определения изотопных отношений.

Особенности масс-спектрометрии при решении задач криминалистики

Одной из актуальных современных задач, ре-

шаемых методами масс-спектрометрии, является задача криминалистической экспертизы, связанной с правонарушениями. В этой задаче для формирования доказательной базы в процессе проведения экспертиз крайне важным является установление происхождения органических материалов и продуктов, которое может быть проведено масс-спектрометрически путем точного и совместного определения изотопного состава углерода $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$, водорода H / D и кислорода $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ и $^{17}\text{O} / ^{16}\text{O}$ в газовой фазе. Для решения этой задачи разработаны методики пробоподготовки и масс-спектрометрического анализа, позволяющие проводить такие измерения в одном эксперименте. Измерения проводятся на молекулярных ионах с массами 2 и 3 для водорода, 32, 33 и 34 для кислорода и 44, 45 и 46 для углерода в виде CO_2 (в последнем случае приходится учитывать мультиплет $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ на массе 45). Очень высокие требования к точности определения изотопных отношений не позволяют проводить измерения путем развертки масс-спектра или использовать ВЭУ в системе регистрации. Во всех случаях используется только одновременная регистрация ионов, несущих информацию об изотопном составе одного элемента, на отдельные коллекторы (цилиндры Фарадея), т. е. реализация режима масс-спектрографа.

Поскольку все перечисленные выше элементы относятся к группе легких, представляется весьма привлекательным для их масс-спектрометрического анализа использование масс-анализатора на постоянном магните как существенно более компактного, очень надежного и не нуждающегося в дорогом высокостабильном электрическом питании. Однако если учесть, например, что двуокись углерода CO_2 в 22 раза тяжелее иона H_2^+ (а это означает, что радиус поворота H_2^+ в постоянном магнитном поле масс-анализатора почти в 5 раз меньше радиуса поворота иона двуокиси углерода в том же поле при их одинаковой энергии), то становится ясна сложность соответствующей ионно-оптической задачи, связанной с нахождением оптимального масс-анализатора, использующего постоянный магнит для формирования анализирующего магнитного поля.

Альтернативным решением является скачкообразный переход между диапазонами, относящимися к измерениям водорода, кислорода и углерода, причем внутри каждого диапазона измерения производятся в режиме масс-спектрографа. Переход между диапазонами требует либо изменения энергии ионов, либо скачкообразного изменения величины магнитного поля. В любом случае при смене диапазона и переходе к измерению изотопных отношений новой пары веществ расстояние между ионными пиками оказывается иным, так что необходимо использовать подвижные перестраиваемые коллекторы либо нетривиальную геометрию их

расположения. В связи со сложностью этой задачи в настоящее время масс-анализаторы на постоянных магнитах используются практически только в достаточно специализированных масс-спектрометрах на относительно небольшой диапазон масс. После первых таких заманчивых попыток уменьшить вес масс-анализатора путем использования постоянных магнитов большинство фирм-разработчиков прецизионных приборов на малые массы вернулись к стандартным полеобразующим электромагнитам.

АНАЛИЗ КОММЕРЧЕСКИ ДОСТУПНЫХ ПРИБОРОВ

Если квадрупольные масс-спектрометры для молекулярного анализа легких масс выпускаются в настоящее время десятками масс-спектрометрических фирм как крупных и известных, так и небольших, то статические прецизионные приборы, существенно более дорогие, сложные в расчете и менее массовые, в модификации "для легких масс" представляют собой очень небольшую группу.

Наиболее известным представителем этой группы является масс-спектрометр Дельта+ фирмы Thermo Electron (США) — признанный лидер в решении целого класса задач прецизионного анализа легких масс [13]. Дельта+ — однокаскадный магнитный прибор с полеобразующим электромагнитом, позволяющим перестраивать магнитное поле на различные массовые диапазоны. Прибор, по существу, является сложным аналитическим комплексом, в котором значительную часть составляют прецизионные устройства пробоподготовки. Все последние годы усовершенствование масс-спектрометра Дельта+ шло по пути расшире-

ния областей его применения, т. е. повышения его универсальности в решении самых разных задач, где требуется изотопный анализ легких масс. Это очень расширило его возможности, но одновременно увеличило сложность и стоимость всего масс-спектрометрического комплекса.

Более специализированными являются другие масс-спектрометры, которые можно отнести к группе приборов для анализа легких масс. Это — Helix и Argus фирмы GV (Великобритания), ориентированные в первую очередь на определение изотопного состава инертных газов He и Ar соответственно [14]. Из отечественных масс-спектрометров к этой группе наиболее близко прилегают два недавно разработанных прибора. Это — специализированный масс-спектрометр МТХ-350 ГС для обеспечения сублиматного производства гексафторида урана, пятиколлекторный, с измерением масс в диапазоне от 20 а.е.м. до 40 а.е.м., уже серийно выпускаемый ЭЗАН РАН (г. Черноголовка), и магнитный масс-спектрометр МИ-150, разработанный фирмой ТЕХНАН для измерения изотопного отношения углерода $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$. Высокий уровень технологической проработки, автоматизации и надежности делает масс-спектрометр МТХ-350 ГС одним из лучших современных статических приборов для анализа легких масс [15]. Масс-спектрометр МИ-150 пока выпущен в единственном экземпляре, он весьма компактен и удобен в работе, и на его основе может быть достаточно легко построен специализированный прибор прецизионного измерения изотопных отношений веществ в заданном диапазоне легких масс [16]. Сравнительные параметры всех перечисленных масс-спектрометров приведены в табл. 3.

Табл. 3. Сравнительные характеристики изотопных масс-спектрометров для анализа легких масс

Параметр	Argus	Helix	Delta+	МТИ-350 ГС	МИ-150
Диапазон масс (а.е.м.)	1–150	1–50	1–70	1–50	10–150
Коллектор	5	9+9	8	5	3
Разрешение	200	700	100	100	150
Изотоп. чувств.	5 ppm	1 ppb (He)	10 ppm	10 ppm	10 ppm
Радиус магнита	—	350 мм	180 мм	125 мм	125 мм
Доп. возможности	Рабочий объем 400 см ³	Раздельные каналы для 3 и 4 а.е.м.	—	—	—
Полеобразующий магнит	Электромагнит	Электромагнит	Электромагнит	Постоянный магнит	Постоянный магнит

У всех приведенных в таблице масс-спектрометров точность измерений изотопного состава обеспечивается одновременным приемом ионов изотопов на стационарные коллекторы, положение которых перестраивается в зависимости от разности масс измеряемых изотопов.

Общим недостатком всех приборов, используемых в настоящее время для изотопного прецизионного анализа легких масс, является отсутствие в них фокусировки по энергии (двойной фокусировки), которая могла бы позволить применять в них кроме электронного удара новые методы ионизации веществ, в том числе спрей-методы. Стандартные ионно-оптические решения для масс-спектрометров с двойной фокусировкой являются крайне громоздкими и сложными в настройке и работе, а соответствующие статические приборы еще и дорогие. Именно это и поддерживает технические решения для всех вышеперечисленных задач с использованием чисто магнитных однокаскадных масс-анализаторов. Возрастающий в последнее время интерес к решению задач "легких масс" методами масс-спектрометрии стимулирует поиск новых ионно-оптических решений для статических масс-анализаторов легких масс, в том числе и с двойной фокусировкой, поэтому можно ожидать, что такие новые масс-анализаторы будут созданы.

ОПТИМАЛЬНЫЙ ПРИБОР ДЛЯ ИЗОТОПИИ ЛЕГКИХ МАСС

Рассмотрим, как должен выглядеть оптимальный прибор для изотопного анализа легких элементов в свете перечисленных задач и современных возможностей масс-спектрометрии.

В последние годы появились постоянные магниты с очень высокой остаточной намагниченностью, способные создавать магнитные поля с индукцией более 1 Тл, так что использование постоянного диспергирующего магнита в масс-спектрометре представляется оправданным.

Ионно-оптическая схема масс-спектрометра должна обеспечивать одновременную регистрацию изотопных соотношений в трех основных диапазонах: $2 \div 3$; $32 \div 34$, $44 \div 46$ а.е.м. Схожую компоновку и все необходимые аналитические характеристики имеет отечественный масс-спектрометр МТИ-350 ГС, регистрирующий одновременно пять ионных токов на пять независимых коллекторов. Этот прибор с небольшими переделками может быть использован в качестве прототипа для изотопного масс-спектрометра легких масс.

Заметим при этом, что при анализе водорода массы молекул H_2 и HD отличаются в 1.5 раза, в то время как при анализе $^{13}C / ^{12}C$, измеряемых в составе газа CO_2 (массы 45 и 44), отличие составляет

чуть более 2 %. В первом случае расстояние между коллекторами даже при небольшой дисперсии масс-анализатора оказывается весьма значительным, и если масс-анализатор строится только для анализа водорода, его ионно-оптическая схема должна выбираться так, чтобы уменьшить дисперсию по массе. Во втором случае дисперсия масс-анализатора по массе, наоборот, должна быть достаточной для физического размещения трех изолированных друг от друга коллекторов ионов, размеры которых трудно сделать меньше 2–3 мм. Требуемое для размещения всех коллекторов пространственное разделение ионных пучков (и их фокусировка) определяет размеры диспергирующего магнитного поля и всего масс-анализатора в целом, который при этом перестает быть малогабаритным.

Источник ионов масс-спектрометра для изотопного анализа элементов легких масс должен иметь минимальные дискриминации по массе. Решение проблемы дискриминации — использование при измерении изотопных отношений, особенно легких газов (водорода и гелия), источника ионов с ионизацией электронным ударом с электростатической фокусировкой электронного пучка и однородным вытягивающим полем.

Авторы признательны МНТЦ за поддержку в рамках проекта № 3716 от 10.08.2008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сысоев А.А., Артаев В.Б., Кащеев В.В. Изотопная масс-спектрометрия. М.: Энергоатомиздат, 1993 г.
2. Галль Л.Н., Кузьмин А.Г. Масс-спектрометрический элементный и изотопный анализ: особенности приборной реализации // Научное приборостроение. 2002. Т. 12, № 3. С. 26–30.
3. Галль Л.Н., Баженков А.Н., Кузьмин А.Г., Галль Н.Р. Сравнительные возможности масс-анализаторов разных типов в решении аналитических задач масс-спектрометрическими методами // Масс-спектрометрия. 2008. Т. 5, № 4. С. 295–300.
4. Галль Л.Н., Кузьмин А.Г., Манойлов В.В. и др. Пути трансформации ионно-оптической системы статического масс-спектрометра МСД-650 для повышения достоверности и точности результатов изотопного анализа водородно-гелиевых смесей // Атомная энергия. 2006. Т. 96, № 3. С. 228–236.
5. Галль Л.Н., Саченко В.Д., Соколов Б.Н. и др. Принципы и методы расчета ионно-оптических схем масс-спектрометров для изотопно-химического анализа // Научная аппаратура. 1988. Т. 3, № 4. С. 3–17.

6. Хефс Й. Геохимия стабильных изотопов. М.: МИР, 1983. 198 с.
7. Семенов А.А., Кудрявцев В.Н., Галль Л.Н. Исследование возможностей масс-спектрометрического метода определения изотопных соотношений для идентификации объектов при проведении экспертиз // Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции по криминалистике и судебной экспертизе. 2009. 4–5 марта. Москва. С. 317.
8. Агеев В.Н., Ионов Н.И. Исследование хемосорбции азота на поликристаллическом вольфраме методом вспышки // ФТТ. 1970. Т. 12. С. 1573.
9. Coggeshall N. The Initial Kinetic Energy Discrimination Effects in Crossed Field Ion Sources // Journ. Chem. Phys. 1962. V. 36, N 6. P. 1646–1647.
10. Галль Л.Н. Об отборе ионов из источника ионов масс-спектрометра // ЖТФ. 1977. Т. 47, № 10. С. 2198–2203.
11. Галль Л.Н., Лебедев Г.В. Искажение аксептанса ионизационной камеры под влиянием магнитного поля источника ионов // ЖТФ. 1978. Т. XLVIII. С. 608–610.
12. Галль Л.Н., Хасин Ю.И. О проблеме дискриминаций по массе в источнике ионов с ионизацией электронным ударом // Научное приборостроение. 2006. Т. 16, № 2. С. 66–72.
13. URL: (www.thermo.com).
14. URL: (www.gvinstruments.co.uk).
15. Штань А.С., Кирьянов Г.И. и др. Комплекс специализированных масс-спектрометров МТИ-350 для решения задач ядерно-топливного цикла // Тезисы докладов 3-й Всероссийской конференции "Аналитические приборы. 2008". Санкт-Петербург, 22–26 июня 2008. С. 24.
16. Блашенко Н.М., Соловьев С.М., Галль Л.Н. и др. HelicoMass — специализированный статический масс-спектрометр для неинвазивной диагностики инфицированности человека *Helicobacter pilory* // Тезисы докладов 3-й Всероссийской конференции "Аналитические приборы. 2008". Санкт-Петербург, 22–26 июня 2008. С. 20.

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург (Галль Л.Н., Кузьмин А.Г.)

Всероссийский институт неорганических материалов им. А.А. Бочвара, Москва (Кудрявцев В.Н., Семенов А.А.)

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург (Галль Л.Н.)

Материал поступил в редакцию 17.07.2009.

CONTEMPORARY APPROACHES TO LOW MASS ISOTOPIC MASS SPECTROMETERS DEVELOPMENT (review)

L. N. Gall¹, A. G. Kuzmin¹, V. N. Kudriavtsev²,
A. A. Semenov², N. R. Gall³

¹*Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg*

²*A.A. Bochvar Russian Institute for Inorganic Materials, Moscow*

³*A.F. Ioffe Phys.-Tech. Institute RAS, Saint-Petersburg*

Features of the low mass isotopic mass spectrometry discussed. It's main applications and problems are considered. Some ways to overcome is stating, particularly nondiscriminational ion source application. Comparative analysis of commercial isotopic mass spectrometers carried out. The approach to low mass isotopic mass spectrometers construction on the base of permanent magnet suggested.

Keywords: isotopic ratio, light elements, mass discrimination, static mass analyzer