

УДК 537.721:621.384.8

Измерение изотопных отношений в масс-спектрометрах с использованием непосредственного интегрирования ионных токов. Гольдин А. А., Гузиков Е. С., Исаков Ю. А., Либерман А. З., Манойлов В. В. — В кн.: Приборы для научных исследований и автоматизации эксперимента. Л., «Наука», 1982, с. 148—153.

Рассмотрены вопросы измерения изотопных отношений в масс-спектрометрии и показана возможность повышения точности путем применения метода непосредственного интегрирования ионных токов. Описан оригинальный интегрирующий электрометр с бесконтактным разрядом измерительного конденсатора. Даны результаты экспериментальной проверки электрометра в составе масс-спектрометра МИ1320. Приведена структурная схема управляющей измерительно-вычислительной системы для изотопных масс-спектрометров на базе мини-ЭВМ. Лит. — 8 назв., ил. — 5.

IV. АВТОМАТИЗАЦИЯ НАУЧНЫХ ПРИБОРОВ И ЭКСПЕРИМЕНТА

*А. А. Гольдин, Е. С. Гузиков, Ю. А. Исаков,
А. З. Либерман, В. В. Манойлов*

ИЗМЕРЕНИЕ ИЗОТОПНЫХ ОТНОШЕНИЙ В МАСС-СПЕКТРОМЕТРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕПОСРЕДСТВЕННОГО ИНТЕГРИРОВАНИЯ ИОННЫХ ТОКОВ

Актуальной задачей изотопной масс-спектрометрии является повышение точности измерения изотопных отношений, которая в значительной степени зависит от метрологических характеристик канала измерения ионных токов. В современных изотопных масс-спектрометрах измерение ионных токов осуществляется электрометрическим усилителем, подключенным к детектору ионов в виде цилиндра Фарадея либо вторично-электронного умножителя. Точность измерения ионных токов существенно зависит от качества высокоомного измерительного резистора, включенного в цепь обратной связи электрометрического усилителя. Высокоомным резисторам, используемым в электрометрических усилителях, присущи серьезные недостатки [1, 2]: большой температурный коэффициент; низкая точность; большой коэффициент зависимости сопротивления от напряжения; токовые шумы.

Указанные недостатки высокоомных резисторов ограничивают точность, чувствительность, динамический диапазон измеряемых токов.

Интегрирование ионных токов позволяет получить более высокую точность, чувствительность и расширить динамический диапазон измеряемых токов, так как в используемых вместо резисторов конденсаторах не возникает токовый шум, зависимость от напряжения пренебрежимо мала, а температурный коэффициент очень низкий [3]. Однако метод интегрирования ионных токов не нашел распространения в изотопной масс-спектрометрии из-за трудности разряда измерительного конденсатора. Существующие классические способы разряда измерительного конденсатора (механическими контактами, электронными ключами или от источников тока [4]) вносят погрешность в измерения вследствие низкого сопротивления изоляции разрядного устройства, большой проходной емкости, генерации паразитных зарядов и т. д. Осуществление в электрометрическом интеграторе разряда измерительного конденсатора сеточным током входной электрометрической лампы [5] не оказывает влияния на погрешность измерения, сохраняя преимущества метода интегрирования. Функциональная схема такого интегратора приведена на рис. 1. Как следует из рисунка, при подключении электрометрического интегратора к источнику тока начинается заряд конденсатора 2 измеряемым током и напряжение на выходе интегратора линейно возрастает. При замыкании

переключателя 3 выходное напряжение электрометрического интегратора через вспомогательный усилитель 4 запускает преобразователь напряжение—частота 5, генерирующий импульсы большой скважности. Частота следования импульсов пропорциональна величине выходного напряжения электрометрического интегратора. Импульсы преобразователя поступают на катод входной лампы 1 электрометрического интегратора и вызывают

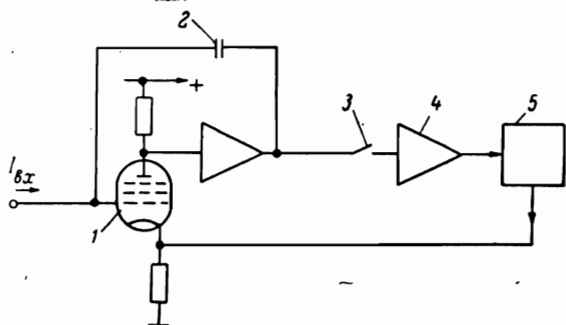


Рис. 1. Функциональная схема электрометрического интегратора.

1 — электрометрическая лампа; 2 — измерительный конденсатор; 3 — переключатель; 4 — вспомогательный усилитель; 5 — преобразователь напряжение—частота.

импульсы электронной составляющей сеточного тока лампы, разряжающие измерительный конденсатор. По мере разряда конденсатора частота следования импульсов преобразователя уменьшается и при напряжении на выходе электрометрического интегратора, близком к нулю, происходит срыв колебаний преобразователя и прекращение разряда измерительного конденсатора.

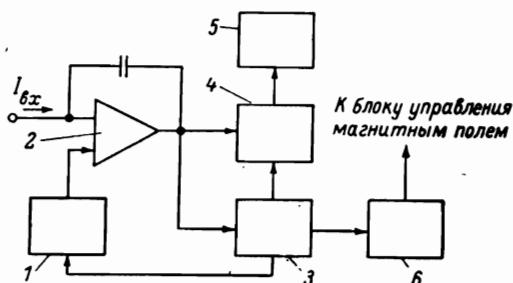


Рис. 2. Структурная схема системы измерения ионных токов изотопных масс-спектрометров.

1 — разрядное устройство; 2 — электрометрический интегратор; 3 — устройство автоматического управления; 4 — цифровой вольтметр; 5 — печатающее устройство; 6 — устройство дискретной развертки.

Рассматриваемый электрометрический интегратор входит в состав системы измерения ионных токов изотопных масс-спектрометров, структурная схема которой приведена на рис. 2. Центральным узлом системы является устройство автоматического управления 3. Оно управляет работой всех узлов системы и задает необходимое время измерения в зависимости от величины измеряемого ионного тока. По его команде выходное напряжение электрометрического интегратора 2 измеряется цифровым вольтметром 4 и регистрируется печатающим устройством 5. Кроме того, устройство автоматического управления осуществляет запуск разрядного устройства 1 и устройства дискретной развертки 6, которое переключает магнитное поле в соответствии с массовым числом анализируемого изотопа. Принцип работы устройства автоматического управления поясняется его функциональной схемой (рис. 3) и временными диаграммами (рис. 4).

В начальный момент времени t_0 цифровой вольтметр измеряет выходное напряжение электрометрического интегратора U_0 , соответствующее разряженному состоянию измерительного конденсатора, после чего начи-

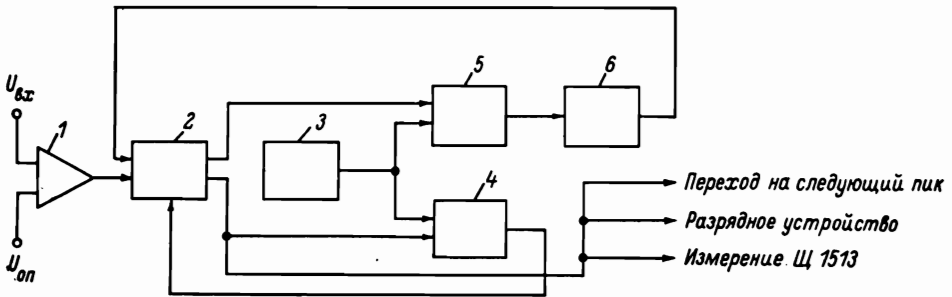


Рис. 3. Функциональная схема устройства автоматического управления.

1 — компаратор; 2 — релейный элемент; 3 — генератор; 4 — счетчик времени разряда; 5 — счетчик времени интегрирования; 6 — элемент выбора.

нается заполнение счетчика времени интегрирования *СВИ* импульсами генератора с периодом повторения 1 с. Счетчик времени интегрирования связан с элементом выбора *ЭВ*, на выходе которого появляются импульсы

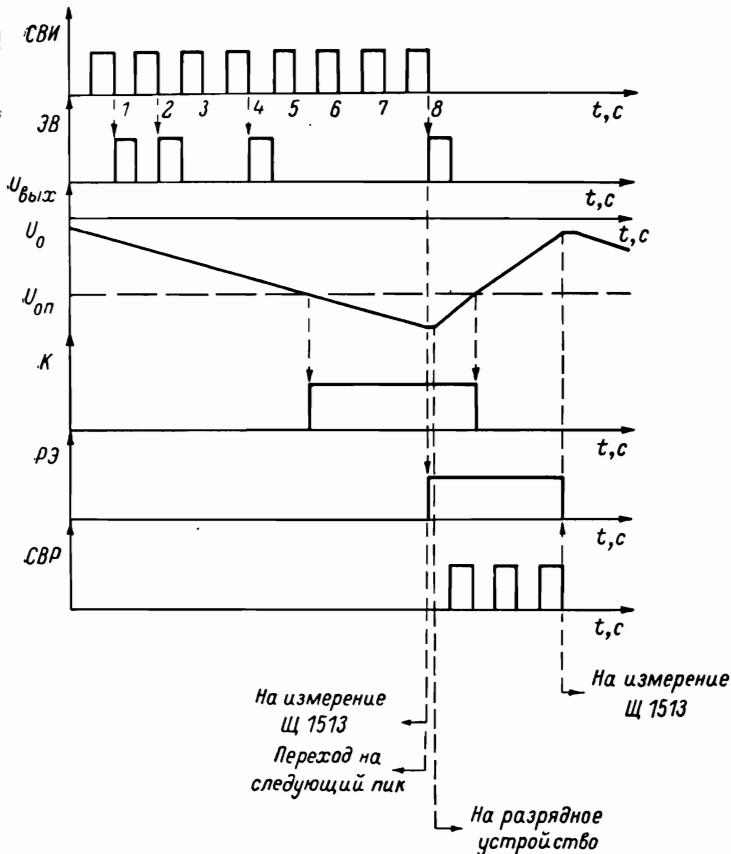


Рис. 4. Временные диаграммы работы устройства автоматического управления.

во временном интервале 1—64 с с кратностью, равной 2. Импульсы элемента выбора поступают на релейный элемент *РЭ*, который при срабатывании выдает команду на измерение выходного напряжения интегратора

$U_{\text{вых}}$ и установку нового значения магнитного поля, после чего включается разрядное устройство и начинается заполнение импульсами генератора счетчика времени разряда *СВР*. Импульс элемента выбора вызывает срабатывание релейного элемента в том случае, если последний предварительно подготовлен разрешающим выходным сигналом компаратора *К*. Сигнал на выходе компаратора появляется при равенстве выходного напряжения интегратора и напряжения опорного источника, близкого к половине максимального выходного напряжения интегратора ($U_{\text{оп}} \leq U_{\text{вых, макс}}/2$). Так как выходное напряжение интегратора нарастает по линейному закону, то за время между появлением разрешающего сигнала компаратора и приходом очередного импульса элемента выбора оно не увеличивается более чем в 2 раза, т. е. будет находиться в диапазоне $0.5U_{\text{вых, макс}} - U_{\text{вых, макс}}$. Этот диапазон соответствует второй половине шкалы используемого в системе цифрового вольтметра, что снижает вклад основной погрешности вольтметра в общую погрешность измерений.

Таким образом, в системе реализуется автоматический выбор времени интегрирования при измерении ионных токов различной интенсивности. Максимальная длительность интегрирования ограничена временем, определяемым положением переключателя ручной установки. Длительность разряда измерительного конденсатора определяется счетчиком времени разряда. После заполнения счетчика выдается команда на выключение разрядного устройства и запуск цифрового вольтметра. К этому времени устанавливается новое значение магнитного поля, и система готова к очередному циклу измерения.

Описываемая система прошла лабораторные испытания и испытания в составе масс-спектрометра МИ1320 с целью определения основных технических характеристик, в том числе сходимости измерений отношений интенсивности пиков изотопов ^{238}U и ^{235}U стандартного образца с природной распространенностью изотопов ($^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.78$ [6]). Сходимость вычислялась как среднеквадратичное отклонение разовых измерений от средних значений отношений $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$.

В результате испытаний были получены следующие технические характеристики:

Порог чувствительности (среднеквадратичное значение шумовой составляющей паразитного тока), А	$5 \cdot 10^{-17}$
Динамический диапазон измеряемых токов при изменении времени интегрирования в пределах 1—64 с	10^6
Сходимость измерений $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$, %	0.03
Максимальное выходное напряжение, В	—200
Временной дрейф, А/ч	$6 \cdot 10^{-17}$
Температурный дрейф, А/К	$5 \cdot 10^{-18}$
Нестабильность времени интегрирования	10^{-6}

Полученные результаты показывают, что как измеритель ионного тока электрометрический интегратор по своим параметрам превосходит известные отечественные и зарубежные приборы аналогичного назначения.

Дальнейшее повышение точности достигается с помощью автоматизированной системы измерения и регистрации изотопных отношений с использованием ЭВМ. Организация такой системы показана на рис. 5. Система построена на базе неавтономной ЭВМ, которая производит обработку информации, поступающей от электрометрического интегратора через магистраль устройств ввода—вывода. Процессор ЭВМ через магистраль и интерфейсы выдает управляющие сигналы электрометрическому интегратору и другим устройствам масс-спектрометра.

Важнейшей составной частью системы является методико-математическое обеспечение. В нем отражен опыт проведения анализа различных проб, накопленный во многих лабораториях, занимающихся изотопным

анализом. Методика проведения анализа отражается в виде программ, хранящихся в запоминающем устройстве, подключенном к магистрали. Программы проведения анализа различных проб вызываются для выполнения с помощью определенного набора команд на пульте управления в режиме диалога с оператором. Специальная программа ЭВМ позволяет осуществить оптимальный выбор времени интегрирования и поддиапазона АЦП в зависимости от интенсивности ионного тока, количества пробы и условий анализа. Кроме того, в набор программ входят программы управления разверткой масс-спектрометра, программы первичной и вторичной обработки выходных сигналов изотопных масс-спектрометров.

Основной задачей первичной обработки является определение с минимальной дисперсией оценок математического ожидания изотопов,

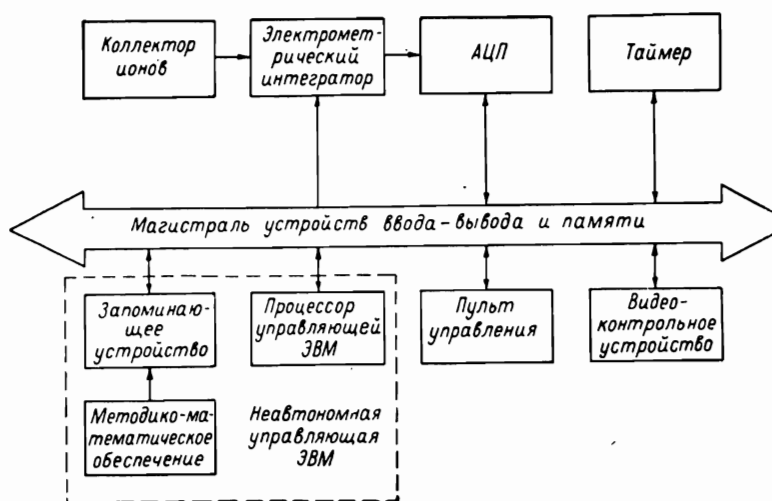


Рис. 5. Структурная схема системы измерения и регистрации с использованием ЭВМ.

представляющих при дискретной развертке спектр, состоящий из прямоугольных пиков. Оценки математических ожиданий, получаемые при обычном усреднении, могут быть сильно искажены «сорными» данными, присутствующими в выборке, например из-за действия помех, возникающих при передаче сигнала от масс-спектрометра к измерительной системе.

Значительное повышение помехоустойчивости оценок математических ожиданий может быть достигнуто с помощью алгоритмов, основанных на выборочной медиане. Под медианой понимается средний член вариационного ряда, т. е. ряда данных, расположенных в порядке возрастания варьирующего признака. Помехоустойчивые свойства этой оценки обеспечиваются тем, что присутствующие в выборке «сорные» представители оказываются в начале или в конце вариационного ряда и на средний член его, т. е. медиану, не оказывают влияния. Результаты исследования алгоритмов, основанных на выборочной медиане при обработке масс-спектрометрических сигналов, приведены в работах [7, 8].

Другой задачей первичной обработки является приведение амплитуд ионных токов к одному моменту отсчета внутри единичного спектра. Решение этой задачи необходимо для снижения погрешности определения изотопных отношений, вызванной влиянием изменения амплитуд ионных токов во времени вследствие выгорания пробы. Для решения этой задачи применяются различные алгоритмы интерполяции, модифицированные для работы на мини-ЭВМ, имеющих ограниченную разрядную сетку [8].

Задачей вторичной обработки является вычисление изотопных отношений и статистическая обработка этих отношений. При вычислении изотоп-

ных отношений большое значение имеет корректировка различного рода погрешностей, обусловленных рядом явлений, происходящих в масс-спектрометре при анализе: изменение изотопных отношений во времени вследствие дискриминации масс; фракционирование пробы; влияние фона рассеянных ионов и др.

Наличие в методико-математическом обеспечении системы программ коррекции такого рода погрешностей позволяет повысить точность окончательного результата анализа. Среди этих программ важной является программа, позволяющая автоматически находить параметры кривой, аппроксимирующей изменение изотопных отношений во времени.

Таким образом, использование метода непосредственного интегрирования ионных токов изотопных масс-спектрометров с применением неавтономной управляющей ЭВМ и комплекса программ первичной и вторичной обработки в сочетании с автоматическим управлением ходом анализа дает возможность добиться существенного повышения точности измерения изотопных отношений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Илюкович А. М.* Техника электрометрии. М., 1976.
2. *Willey J. F., Taylor J. W.*, Anal. Chem., 1978, v. 50, p. 1930.
3. *Джэксон, Юнг*, Приборы для научных исследований, 1973, № 1, с. 37.
4. *Карлащук В. И.*, ПТЭ, 1974, № 6, с. 127.
5. *Гольдин А. А., Гузинов Е. С., Исаков Ю. А., Павленко В. А.* Устройство для измерения малых токов. Авт. свид. № 620901. — Бюл. изобр., 1978, № 31.
6. *Kienitz H.* Massenspektrometrie. Weinheim, 1968.
7. *Манойлов В. В., Русинов Л. А., Мозильницкий А. М., Гуревич А. Л.*, Изв. вузов, «Приборостроение», 1977, т. 20, № 7, с. 22.
8. *Манойлов В. В., Русинов Л. А.*, в кн.: Информационно-измерительная техника. Межвузовский сборник научных трудов. Вып. 7. Пенза, 1977, с. 65.