

Масс-спектрометр МИ1332 для прецизионных измерений малых вариаций изотопного состава водорода. Есиков А. Д., Мелешкин А. С., Нечаева Н. М., Орешкина З. В., Русецкая Я. А., Соколов Б. Н., Фуксман Б. Е., Цымберов М. Я., Рафальсон А. Э. — В кн.: Научное приборостроение. Теоретические и экспериментальные исследования. Л.: Наука, 1984, с. 92—98.

Описан масс-спектрометр МИ1332, с помощью которого из навесок воды массой не более 10 мг возможно выполнить изотопный анализ водорода воды с погрешностью относительно изменения изотопного отношения величины δD , не превышающей 0.5‰ при измерении образцов близкого изотопного состава и 1‰ для остальных образцов с природным содержанием дейтерия. Разработанный масс-спектрометр оснащен электронной вычислительной машиной на основе микроЭВМ «Электроника-60». В комплект прибора входит установка для конверсии воды в водород. Предусмотрены два варианта конверсии: на металлическом цинке при 400 °С в ампулах из стекла и на металлическом уране при 650 °С в реакторе из плавленного кварца. Масс-спектрометр имеет двухканальную систему ввода пробы с вязкостным течением газа из баллонов переменного объема, деформируемых электромеханическим приводом с шаговым двигателем. Регулирование величины потока пробы, переключение клапанов системы ввода пробы, обработка результатов измерения и другие операции осуществляются с помощью ЭВМ. Вклад ионов H_3^+ автоматически определяется в каждом опыте и соответствующая поправка вводится в результат измерения. Приводятся результаты испытаний макета масс-спектрометра. Лит. — 5 назв., ил. — 6.

*А. Д. Есиков, А. С. Мелешкин,
Н. М. Нечаева, Э. В. Орешкина,
Я. А. Русецкая, Б. Н. Соколов, Б. Е. Фуксман,
М. Я. Цымберов, А. Э. Рафальсон*

МАСС-СПЕКТРОМЕТР МИ1332 ДЛЯ ПРЕЦИЗИОННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ МАЛЫХ ВАРИАЦИЙ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ВОДОРОДА

подавляющее число процессов, происходящих на Земле, связано с участием в них значительных масс воды. Вода в этом смысле является уникальным минералом, встречающимся в большинстве природных образований.

В настоящее время для многих природных процессов твердо установлены факторы, влияющие на изменение изотопного состава кислорода и водорода молекул воды, и поэтому получение изотопных данных, характеризующих изучаемый процесс, является крайне важным, поскольку с их помощью нетрудно определить условия протекания процесса. Для геологических и гидрологических исследований большой интерес представляет содержание дейтерия в естественных водах. Оно очень мало и лежит в пределах между 118 млн^{-1} в океане и 96 млн^{-1} во льду Антарктики [1, 2]. В узкой же геологической области различие может составить несколько промилле.

Понятно, что решение проблемы массовых прецизионных измерений тесно связано с широкой автоматизацией измерительного процесса и стандартизацией процесса подготовки проб к изотопному анализу. Причем производительность устройств для подготовки проб должна быть согласована с производительностью масс-спектрометра. Очевидно, что эффективный путь решения проблемы состоит в создании комплекса масс-спектрометрических приборов с широкой автоматизацией рутинных измерительных операций и мощной системой для обработки экспериментальных данных.

В настоящей статье приводятся краткое описание, параметры и первые экспериментальные данные масс-спектрометра МИ1332 для прецизионных измерений изотопного состава водорода в естественных водах.

Масс-спектрометр МИ1332 (рис. 1) функционально объединяет следующие основные устройства: масс-анализатор с системой вакуумирования, электронные блоки питания анализатора, усиления ионных токов, 2-канальную систему ввода проб и систему автоматического управления и обработки информации с цифropечатающей машиной.

Масс-анализатор прибора магнитный со 180° -ной фокусировкой ионов первого порядка в однородном поле постоянного магнита. Преимущества этого анализатора в данном случае несомненны: простота конструкции, возможность одновременной регистрации второй и третьей массы, короткая траектория ионного пучка, удобство и простота эксплуатации.

Относительное содержание дейтерия δ в пробе определяется как отклонение от стандарта,

$$\delta = \frac{\left(\frac{I_{\text{HD}^+}}{I_{\text{H}_2^+}}\right)_{\text{пр}} - \left(\frac{I_{\text{HD}^+}}{I_{\text{H}_2^+}}\right)_{\text{ст}}}{\left(\frac{I_{\text{HD}^+}}{I_{\text{H}_2^+}}\right)_{\text{ст}}} \cdot 1000\text{‰}, \quad (1)$$

где $\left(\frac{I_{\text{HD}^+}}{I_{\text{H}_2^+}}\right)_{\text{пр}}$ и $\left(\frac{I_{\text{HD}^+}}{I_{\text{H}_2^+}}\right)_{\text{ст}}$ — отношение ионных токов пробы HD^+ и H_2^+ соответственно в пробе и стандарте.

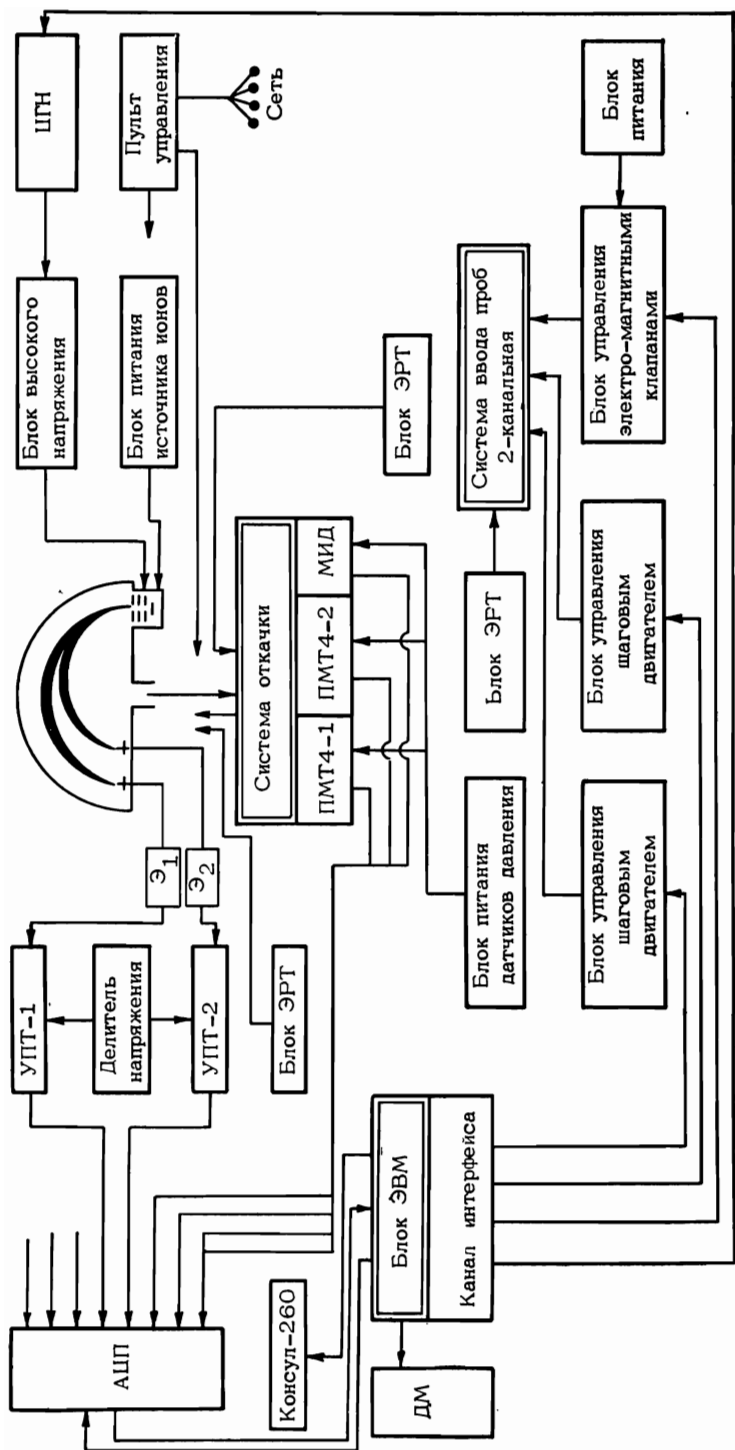


Рис. 1. Блок-схема масс-спектрометра МИ1332.

Однако при ионизации водорода возникают также мешающие ионы H_3^+ . Известно [3], что ионы H_3^+ образуются в результате ионно-молекулярных реакций. При этом ионный ток H_3^+ пропорционален квадрату давления, т. е. квадрату ионного тока H_2^+ :

$$I_{H_3^+} = \frac{Ql}{\varphi\tau} (I_{H_2^+})^2, \quad (2)$$

где Q — сечение соударений иона с молекулами; l — длина пути ионов, на котором проходит реакция; φ — коэффициент, характеризующий количество ионов H_2^+ , получаемых в 1 с при концентрации молекул, равной 1; τ часть от образованных в источнике ионов, дошедших до приемника.

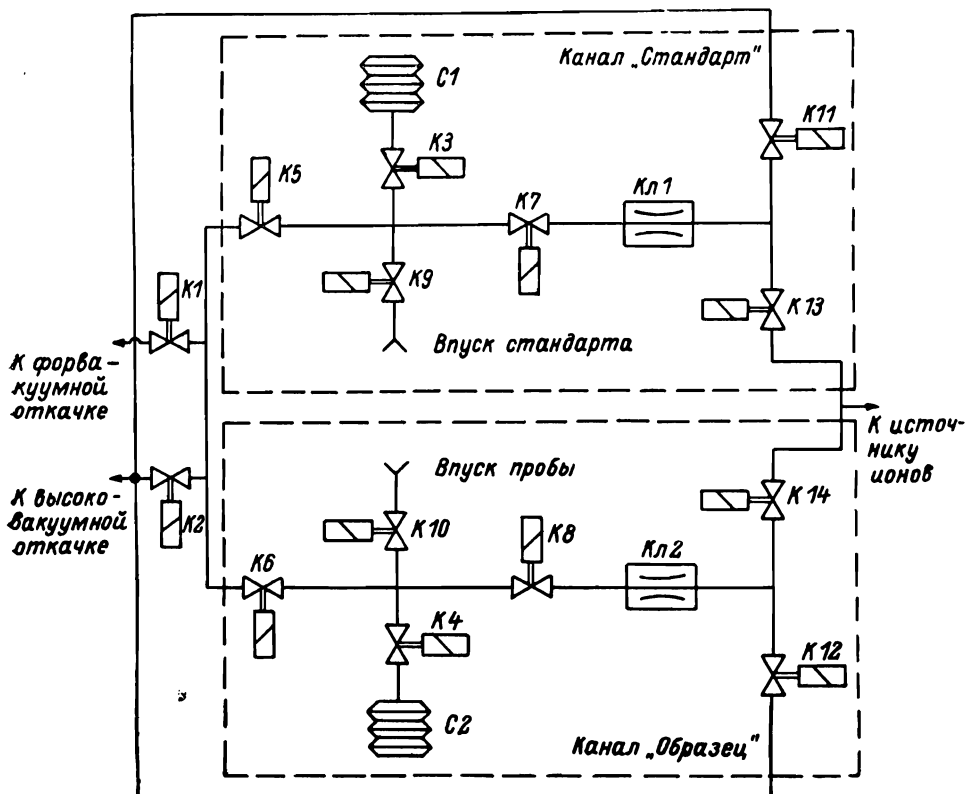


Рис. 2. Вакуумная схема 2-канальной системы ввода пробы.

К1—К14 — электромагнитные клапаны; С1, С2 — сильфоны; Кл1, Кл2 — капилляры.

Исходя из формулы (2), можно сделать вывод, что уменьшение ионов H_3^+ может быть обеспечено за счет уменьшения сечения соударений, уменьшения длины пути первичных ионов, увеличения количества образованных ионов и увеличения коэффициента передачи анализатора.

При разработке источника ионов были решены задачи, связанные со спецификой измерений изотопного состава водорода, основными из которых являются обеспечение высокой светосилы и уменьшение доли образования H_3^+ . Высокая светосила источника ионов необходима для обеспечения точных измерений изотопов водорода, прежде всего для измерения слабой линии HD^+ . Увеличение светосилы источника в свою очередь ведет к возможности работы при низких давлениях, что резко снижает долю H_3^+ в HD^+ .

В приборе применен источник ионов с электронной бомбардировкой. Катод изготавливается из вольфрамовой проволоки, отформованной под определенным углом, что обеспечивает стабильность работы электронной пушки источника ионов.

Приемник ионов разработан с учетом основных проблем, связанных с одновременной регистрацией масс 2 и 3 при хорошей форме пика; подавлением ионов, потерявших энергию и попавших вследствие этого на рабочую траекторию; подавлением вторичных заряженных частиц.

Основные характеристики масс-анализатора масс-спектрометра МИ1332: радиус центральной траектории для массы 3 — 60 мм; ускоряющее ионы напряжение — 5000 В. Высоковакуумная откачная система масс-анализатора — на базе парортутного диффузионного насоса Н-5ОР, выхлоп которого соединен с форвакуумным насосом через вспомогательный бустерный парортутный насос, что необходимо для улучшения стабильности откачки водорода.

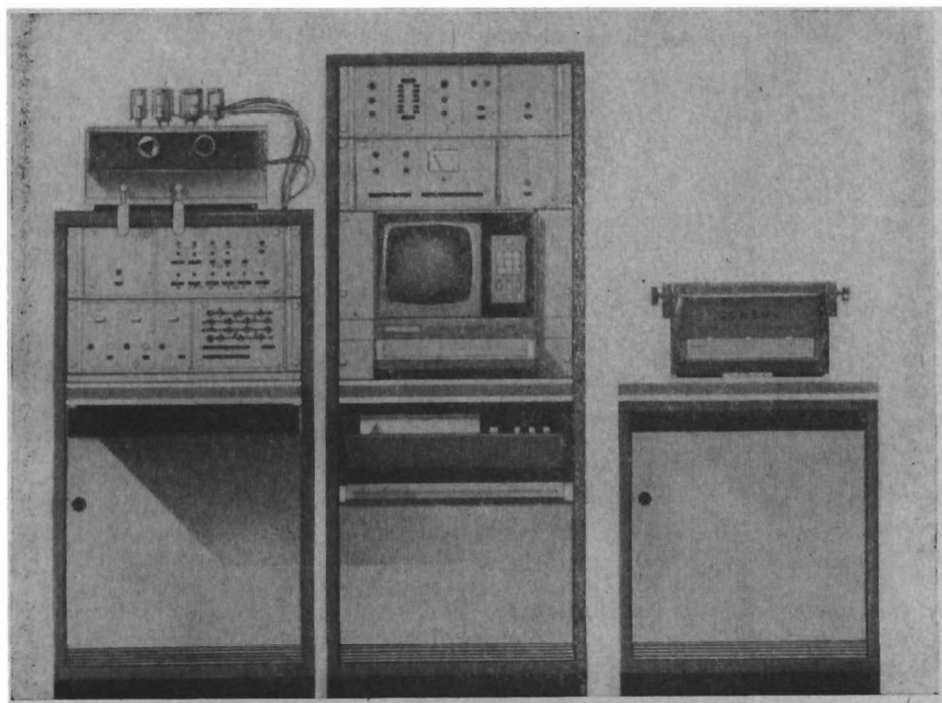


Рис. 3. Общий вид масс-спектрометра МИ1332.

В описываемом приборе впервые решены вопросы автоматического управления процессом анализа. Для этой цели создана и опробована новая 2-канальная система ввода проб (рис. 2), управляемая автоматически от ЭВМ в процессе анализа проб. Система ввода пробы разработана на электромагнитных клапанах, уплотняющими элементами которых являются фторопластовые втулки. В качестве натекателя, формирующего поток газа из объема напуска, применен капилляр с пережатием. Давление газа в объеме напуска изменяется с помощью сильфонов, которые приводятся в движение как вручную, так и автоматически с помощью шаговых двигателей. Сильфоны позволяют плавно изменять давление газа примерно в 5 раз. Для сохранения одинакового давления в объемах напуска обоих каналов схема системы ввода пробы построена таким образом, что во время измерения изотопных отношений в одном из каналов газ из другого канала с той же скоростью вытекает в систему откачки.

Масс-спектрометр МИ1332 снабжен автоматической системой управления прибором и обработки информации, разработанной на основе микропроцессора «Электроника-60».

Алгоритм системы управления разработан таким образом, что все операции по подготовке масс-спектрометра к анализу пробы осуществляются автоматически или контролируются ЭВМ. В частности, автоматизированы определение коэффициента коррекции по вкладу ионов H_2^+ , вакуумирование каналов напуска, дози-

рование пробы, управление попеременным впуском образца и стандарта в источник ионов масс-спектрометра и др.

Одним из существенных моментов работы автоматической системы управления является возложение на нее функции выравнивания интенсивностей ионных токов каналов стандарта и пробы в процессе анализа. Такая работа системы обеспечивает проведение анализа с высокой точностью и в том случае, когда количества газа пробы и стандарта сильно различаются.

Система обработки информации осуществляет накопление экспериментальных данных и по завершении измерительного процесса производит вычисление отношения HD^+/H_2^+ , величины относительного изменения изотопного отношения пробы и стандарта, а также погрешности анализа.

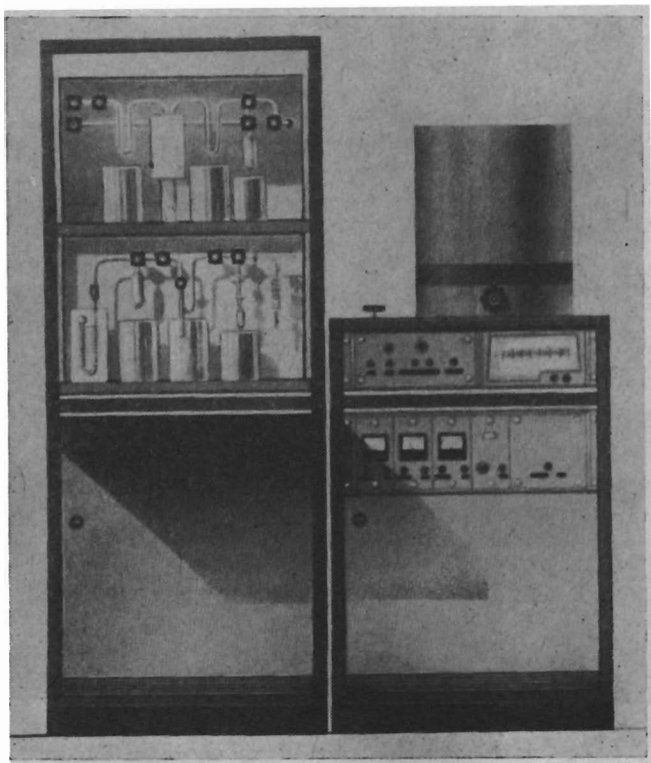


Рис. 4. Общий вид установки конверсии воды.

Вся необходимая информация о работе масс-спектрометра и системы управления и обработки данных отображается на экране видеотона и по желанию оператора может быть отпечатана на ленте цифрочатающего устройства. Кроме того, на экране видеотона отображается информация о диалоге оператора с ЭВМ и прохождении управляющих команд. Такая комплексная работа оборудования позволяет существенно повысить точность анализа по сравнению с точностью, достигаемой при использовании имеющихся установок для изотопного анализа водорода, обеспечить высокую производительность и надежность работы прибора.

Впервые в СССР создан масс-спектрометрический комплекс (рис. 3), в состав которого входит установка подготовки проб — установка конверсии воды в водород (рис. 4), обеспечивающая возможность использования двух методик: на горячем уране и на цинке.

Основанная на первом методе конверсии цельностеклянная система обладает рядом достоинств и, по мнению специалистов, обеспечивает более высокую точность и воспроизводимость измерений изотопных отношений $HD^+H_2^+$, но при этом имеет низкую производительность. Система снабжена кварцевым реактором, причем соединение его с системой осуществляется через витоновое

кольцо, обеспечивающее удобство замены реактора [4, 5]. Нагрев уранового реактора до 650 °С осуществляется электропечью, питающейся от регулятора температуры. Эта система снабжена устройствами ввода пробы с помощью микрошприца или капиллярломателя. Обеспечивается циркуляционная циклическая методика конверсии с двумя охлаждаемыми жидким азотом ловушками. При этом сосуды с жидким азотом надвигаются на ловушку и снимаются с них с помощью электроподъемников, управляемых с пульта. Полнота конверсии контролируется чувствительным ртутным индикатором.

Вторая методика реализуется цельнометаллической системой, обладающей несколько худшей точностью и воспроизводимостью результатов измерений, но обеспечивающей значительно более высокую производительность, так как одновременно конверсии подвергается несколько десятков ампул. В этой системе применено два реактора: в одном обеспечивается вакуумная очистка реагента в ампулах при высокой температуре, во втором — после запайки ампул при атмосферном давлении осуществляется конверсия. Температура

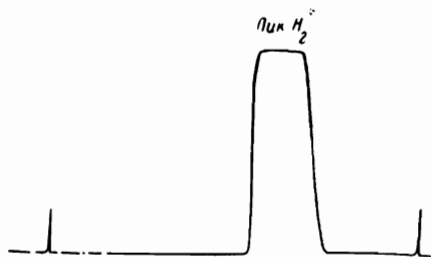


Рис. 5. Пик ионного тока H_2^+ .

$R_{вх} \approx 4.7 \cdot 10^8$ Ом; шкала 3 В; $I_{макс} \approx 3 \cdot 10^{-9}$ А; $P_a \approx 5 \cdot 10^{-3}$ торр.

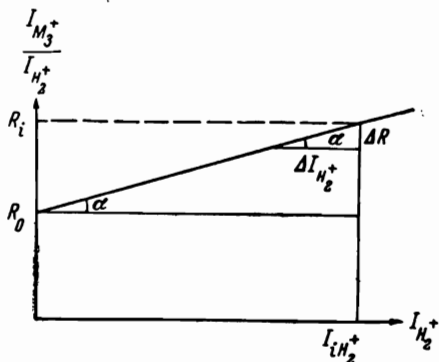


Рис. 6. Зависимость $\frac{I_{M_3^+}}{I_{H_2^+}} = f(I_{H_2^+})$.

в реакторах стабилизируется с помощью электронных регуляторов температуры и термостатов, в которые помещены реакторы. Система снабжена электропечью для отпайки ампул, а также устройствами для разбивания ампул и перепуска водорода в специальные контейнеры. Вакуумирование систем конверсии воды осуществляется с помощью высоковакуумной системы, коммутируемой эксцентриковыми клапанами.

Как первая, так и вторая методика конверсии обеспечивают уверенный анализ 10 мг воды.

Как следует из вышеизложенного, масс-спектрометр обеспечивает широкие возможности по исследованию малых вариаций изотопного состава водорода в естественных пробах воды с полным замкнутым циклом работы, исключая необходимость в дополнительном оборудовании по приготовлению и обработке пробы.

Основные технические параметры и возможности прибора проверялись на макете масс-спектрометра. Были проведены анализы нулевого сдвига водорода с естественной концентрацией дейтерия. Форма пика ионного тока H_2^+ (рис. 5) свидетельствует о том, что ширина пучка ионов на уровне фокальной плоскости составляет около 0.3 мм, что в 7 раз меньше ширины щели приемника ионов.

Были проведены многократные измерения вклада ионов H_3^+ в HD^+ в течение дня и ото дня ко дню. Зависимость

$$\frac{I_{M_3^+}}{I_{H_2^+}} = \frac{I_{H_3^+} + I_{HD^+}}{I_{H_2^+}} = f(I_{H_2^+}),$$

по которой определялся вклад ионов H_3^+ в HD^+ , представляет собой прямую линию (рис. 6), экстраполяция которой к началу координат, т. е. к давлению, равному нулю, дает величину отношения $I_{HD^+}/I_{H_2^+}$, используемую при расчетах δ по формуле (1).

В процессе экспериментальной работы была предложена методика автоматической компенсации ионов H_3^+ .

Обозначив

$$R_i = \frac{I_{\text{M}_3^+}}{I_{\text{H}_2^+}}, \quad R_0 = \frac{I_{\text{HD}^+}}{I_{\text{H}_2^+}},$$

угол наклона прямой α и

$$\text{tg } \alpha = \frac{\Delta R}{\Delta I_{\text{H}_2^+}},$$

получим $R_0 = R_i - I_{\text{H}_2^+} \text{tg } \alpha$.

Таким образом, определив предварительно коэффициент, обозначенный как $\text{tg } \alpha$, на пробе с любым изотопным составом водорода, изотопный сдвиг δ рассчитывают по формуле

$$\delta = \frac{R_0 \text{ пр} - R_0 \text{ ст}}{R_0 \text{ ст}} 1000 \%,$$

измеряя отношение токов R_i и величину тока $I_{\text{H}_2^+}$ при этом. Все указанные операции производятся автоматически.

Величина вклада H_3^+ в HD^+ не превышает 3–5%. Однако эта величина очень сильно зависит от условий работы масс-анализатора и, в частности, от источника ионов.

Расчет нулевого сдвига дал величину $0.098 \pm 0.28\%$ при сигналах ионного тока примерно 2 В на входных сопротивлениях усилителей постоянного тока $4.7 \cdot 10^8$ и 10^{12} Ом для 2-й и 3-й массы соответственно.

Создание масс-спектрометра МИ1332 явилось началом развития техники автоматического газового изотопного анализа. Очевидно, что дальнейшее совершенствование этого направления будет идти по пути расширения круга анализируемых веществ, а также более полной автоматизации измерений и методов подготовки проб.

ЛИТЕРАТУРА

1. Есиков А. Д. Масс-спектрометрический анализ природных вод. М., 1980.
2. Birkenfeld H. — Isotopenpraxis, 1976, Bd 12, N. 6, S. 237.
3. Bigl F. Dissertation. Leipzig, 1966.
4. Куршенбаум И. Тяжелая вода. М., 1953.
5. Birkenfeld H., Haase G., Zahn H. Massenspektrometrische Isotopenanalyse. Berlin, 1969.