

УДК 621.384.8

Новый масс-спектрометр для измерения изотопного состава твердофазных веществ. Леднев В.А., Дмитриев А.М., Захарова Г.Н., Либерман А.З., Саченко В.Д., Семенов В.В., Соколов Б.Н., Чернышев И.В. // Научное приборостроение. Методы и приборы биотехнологии. Л.: Наука, 1988, с.69.

Описана ионно-оптическая схема, состав, конструкция, технические характеристики масс-спектрометра МИ 3306. Лит. - 16 назв., ил. - 3.

НОВЫЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ТВЕРДОФАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ

Появление в изотопной геологии и атомной энергетике таких задач в области изотопного анализа, как измерение изотопного состава стронция и неодима, природные вариации концентраций изотопов которых не превышают нескольких десятых долей процента, значительное повышение требований к точности анализа урана и трансурановых элементов (до 0,05), включая анализ микроколичеств этих элементов, стимулировали разработку нового масс-спектрометра для изотопного анализа твердофазных веществ. Разработанный в НТО АН СССР масс-спектрометр МИ-3306 предназначен также для изотопных исследований в ядерной физике и производстве особоочистых веществ.

И о н н о - о п т и ч е с к а я с х е м а

Основными требованиями, предъявляемыми к ионно-оптической схеме (ИОС) масс-спектрометра, были

хорошая форма вершин пиков в рабочем режиме (неплоскостность не должна превышать 0,01 % в диапазоне $\Delta m/m = \pm(1-1,5) \cdot 10^{-4}$ при ширине пика по основанию $\Delta m/m = 2 \cdot 10^{-3}$;

достижение низкого порога изотопической чувствительности – не хуже $2 \cdot 10^{-7}$ по соседним массам урана;

высокое (не ниже 70 %) пропускание масс-анализатора;

высокая (не менее 300 мм на весь диапазон) дисперсия по массам. Последние требования обеспечивали высокую чувствительность к изотопным микропримесям и высокую общую чувствительность прибора.

Как известно [1], снижение фона рассеянных ионов ниже уровня $(1-2) \cdot 10^{-6}$ требует применения электростатического или второго магнитного каскада масс-анализатора. Однако, как показывает многолетняя практика расчетов ИОС [2-5], оптимальное сочетание всех указанных требований можно осуществить в ионно-оптических схемах с последовательным расположением секторного магнитного анализатора (МА) с однородным полем и наклонными к осевой орбите границами полюсных наконечников и секторного цилиндрического электростатического анализатора (ЭСА). Указанная комбинация магнитного и электрического полей позволяет осуществить одновременную фокусировку ионного пучка по направлению и энергии; при этом использование наклонного режима входа и выхода ионов из магнитного поля дает воз-

возможность достичь одновременно и высокого пропускания анализатора и достаточно большой дисперсии по массе. Отметим, что неоднородное магнитное поле обладает большей дисперсионной способностью, чем однородное поле, однако, наряду с высокой дисперсией оно характеризуется более худшими абберационными характеристиками [6], и в сочетании с электростатическим каскадом образует неустойчивую к допускам систему, что приводит к сложности юстировки прибора и ухудшению точности и воспроизводимости результатов измерений. Кроме того в случае неоднородного магнитного поля остается достаточно сложным и, в известной мере, нерешенным вопрос о формировании, учете и коррекции краевого магнитного поля. Все это предопределило выбор ИОС на основе однородного магнитного поля. Выбор электростатического каскада на основе цилиндрического секторного конденсатора был обусловлен относительной простотой его реализации по сравнению с тороидальным, дает возможность более точного его исполнения и более низкую стоимость его изготовления.

Расчет схемы производился в два этапа. На первом этапе схема оптимизировалась по ионно-оптическим характеристикам, на втором рассчитывался порог изотопической чувствительности при задаваемых вакуумных условиях. Если по какому-либо из этих параметров схема не удовлетворяла планируемым требованиям, расчет повторялся.

Оптимизация геометрических размеров ИОС. На рис.1 показан общий вид ионно-оптической схемы масс-спектрометра. Угол поворота центральной траектории ионного пучка в магнитном поле φ_m был выбран равным 90° , а радиус ее кривизны r_m был задан величиной 220 мм, что было продиктовано габаритными соображениями.

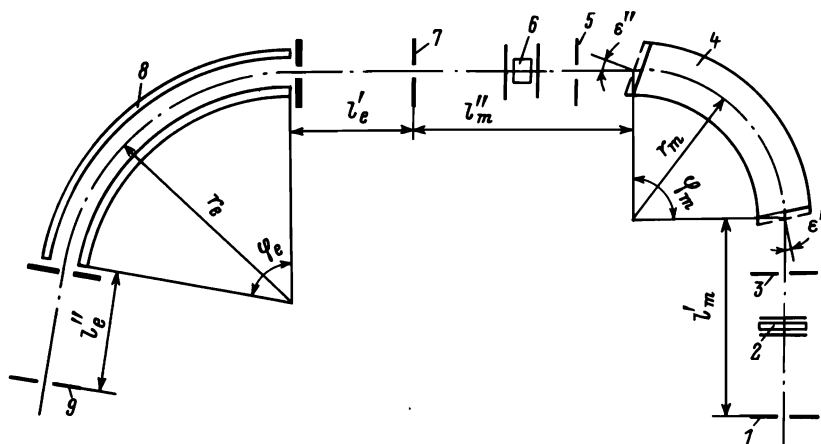


Рис.1. Ионно-оптическая схема масс-спектрометра МИ-3306: I - выходная щель источника ионов; 2, 6 - собирающие в вертикальной плоскости линзы на входе и выходе магнитного анализатора; 3, 5 - диафрагмы, ограничивающие ионный пучок; 4 - магнитный анализатор; 7 - диафрагма в промежуточном фокусе; 8 - энергоанализатор; 9 - входная щель приемника ионов

Обозначения и численные значения параметров схемы в табл.1

ми и требованиями обеспечения заданного диапазона анализируемых масс изотопов. Остальные параметры схемы определялись в процессе оптимизации.

Математическая формулировка задачи оптимизации ИОС и структура целевой функции приведены в работе [7]. При этом аналитические выражения, описывающие

ионно-оптические и абберационные характеристики магнитного каскада, были изменены в связи с учетом наклонного расположения входной и выходной границ магнитного поля. Методика получения соответствующих уравнений приведена в работах [8].

Ниже выписаны расчетные формулы применительно к рассматриваемому случаю с использованием принятой в работе [7] структурной формы записи ионно-оптических и абберационных коэффициентов:

$$\mu_{1a} = \sin \varphi_m; \mu_{1b} = \frac{\cos(\varphi_m - \varepsilon')}{\cos \varepsilon'}; \mu_1 = \mu_{1a} + \lambda'_m \mu_{1b};$$

$$\mu_3 = \mu_{1b}; \mu_5 = \mu_6 = \frac{1}{2}(1 - \cos \varphi_m); \mu_{2a} = \varphi_m;$$

$$\mu_{2b} = 1 - \varphi_m \operatorname{tg} \varepsilon'; \mu_2 = \mu_{2a} + \lambda'_m \mu_{2b}; \mu_4 = \mu_{2b};$$

$$\mu_{11a} = \frac{\mu_{1a}^2}{2 \cos^2 \varepsilon''} - \mu_6; \mu_{11b} = \mu_{1b} \left(\frac{\mu_{1a}}{\cos^2 \varepsilon''} + \operatorname{tg} \varepsilon' \right) - \operatorname{tg} \varepsilon';$$

$$\mu_{11c} = - \frac{\mu_{1b}^2}{2 \cos^2 \varepsilon''} + \frac{1}{2 \cos^2 \varepsilon'}; \mu_{33} = \mu_{11c};$$

$$\mu_{11} = \mu_{11a} + \lambda'_m \mu_{11b} + (\lambda'_m)^2 \mu_{11c};$$

$$\mu_{13} = \mu_{11b} + 2 \lambda'_m \mu_{11c}; \mu_{15a} = \frac{\mu_{1a} \cdot \mu_b}{\cos^2 \varepsilon''};$$

$$\mu_{15b} = \mu_{1b} \left(\frac{\mu_6}{\cos^2 \varepsilon''} - \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2};$$

$$\mu_{15} = \mu_{1b} = \mu_{15a} + \lambda'_m \mu_{15b}; \mu_{35} = \mu_{36} = \mu_{15b};$$

$$\mu_{55} = \mu_{66} = \frac{1}{2} \mu_6 \left(\frac{\mu_6}{\cos^2 \varepsilon''} - \frac{3}{2} \right); \mu_{56} = 2 \mu_{66} + \mu_6;$$

$$\mu_{22a} = - \frac{\mu_{2a}^2}{2 \cos^2 \varepsilon''} - \mu_6; \mu_{22b} = - \frac{\mu_{2a} \mu_{2b}}{\cos^2 \varepsilon'} + \operatorname{tg} \varepsilon' (1 - \mu_{1b});$$

$$\mu_{22c} = - \frac{\mu_{2a}^2}{2 \cos^2 \varepsilon''} + \mu_{1b} \left(\operatorname{tg}^2 \varepsilon' + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \operatorname{tg}^2 \varepsilon';$$

$$\mu_{22} = \mu_{22a} + \lambda'_m \mu_{22b} + (\lambda'_m)^2 \mu_{22c};$$

$$\mu_{24} = \mu_{22b} + 2 \lambda'_m \mu_{22c}; \mu_{44} = \mu_{22c};$$

$$\begin{aligned}
v_{1a} &= \frac{\cos(\varphi_m - \varepsilon'')}{\cos \varepsilon''}; & v_{1b} &= -\frac{\sin(\varphi_m - \varepsilon' - \varepsilon'')}{\cos \varepsilon' \cdot \cos \varepsilon''}; \\
v_1 &= v_{1a} + \lambda'_m v_{1b}; & v_3 &= v_{1b}; & v_5 &= v_6 = \frac{1}{2} \left(\operatorname{tg} \varepsilon'' + \frac{\sin(\varphi_m - \varepsilon'')}{\cos \varepsilon''} \right); \\
v_{2a} &= 1 - \varphi_m \operatorname{tg} \varepsilon''; & v_{2b} &= \varphi_m \operatorname{tg} \varepsilon' \operatorname{tg} \varepsilon'' - \operatorname{tg} \varepsilon' - \operatorname{tg} \varepsilon''; \\
v_2 &= v_{2a} + \lambda'_m v_{2b}; & v_4 &= v_{2b}; \\
v_{11a} &= -\frac{1}{2} \operatorname{tg} \varepsilon'' v_{1a}^2 - v_6 + \frac{1}{2} \operatorname{tg} \varepsilon''; & v_{11b} &= v_{1b} (\operatorname{tg} \varepsilon' - \operatorname{tg} \varepsilon'' \cdot v_{1a}); \\
v_{11c} &= -\frac{1}{2} \operatorname{tg} \varepsilon'' \cdot v_{1b}^2; & v_{11} &= v_{11a} + \lambda'_m v_{11b} + (\lambda'_m)^2 \cdot v_{11c}; \\
v_{13} &= v_{11b} + 2\lambda'_m v_{11b}; & v_{33} &= v_{11c}; & v_{15a} &= -\operatorname{tg} \varepsilon'' \cdot v_6 \cdot v_{1a}; \\
v_{15b} &= -v_{1b} \left(\operatorname{tg} \varepsilon'' \cdot v_6 + \frac{1}{2} \right); & v_{15} &= v_{1b} - v_{15a} + \lambda'_m v_{15b}; \\
v_{35} &= v_{36} = v_{15b}; & v_{55} &= v_{66} = -\frac{1}{2} v_6 (\operatorname{tg} \varepsilon'' \cdot v_6 + \frac{3}{2}); \\
v_{56} &= 2v_{66} + v_6; & v_{22a} &= -\frac{1}{2} \operatorname{tg} \varepsilon'' v_{2a}^2 - v_6 + \frac{1}{2} \operatorname{tg} \varepsilon''; \\
v_{22b} &= -\operatorname{tg} \varepsilon'' \cdot v_{2a} v_{2b} - \operatorname{tg} \varepsilon' \cdot v_{1b}; \\
v_{22c} &= -\frac{1}{2} \operatorname{tg} \varepsilon'' v_{2b}^2 + v_{1b} \left(\operatorname{tg}^2 \varepsilon' + \frac{1}{2} \right); & v_{44} &= v_{22c}; \\
v_{22} &= v_{22a} + \lambda'_m v_{22b} + (\lambda'_m)^2 v_{22c}; & v_{24} &= v_{22b} + 2v_{22c} \cdot \lambda'_m;
\end{aligned}$$

В приведенных формулах $\lambda'_m = \ell'_m / r_m$.

При оптимизации ИОС налагались следующие ограничения на переменные целевой функции:

а) ограничения, задающие область поиска экстремума и вытекающие из конструктивных требований возможности размещения вакуумных узлов и элементов ионно-оптической схемы; указанные ограничения задавались в виде неравенств

$$a_i \leq x_i \leq b_i, \quad i = \overline{1, N},$$

где x_i — варьируемая переменная целевой функции, N — количество варьируемых переменных; границы a_i, b_i изменялись в соответствии с конструктивной проработкой получаемых в процессе оптимизации решений, после чего поиск экстремума целевой функции повторялся в новых границах;

б) ограничения, вытекающие из требования обеспечения максимального пропускания ионно-оптической системы; указанные ограничения задавались в виде дополнительного слагаемого к целевой функции, выражающего площадь пересечения аксептанса масс-анализатора и эмиттанса ионного пучка [10]. Весовой множитель, придаваемый указанному слагаемому, изменялся в процессе оптимизации в зависи-

мости от получаемых результатов;

в) ограничения, вытекающие из требования обеспечения двойной фокусировки, т.е.одновременной фокусировки по направлению и энергии, а также ограничения, вытекающие из требования обеспечения высокой дисперсии анализатора по массе, и общегабаритные ограничения.

Указанная группа ограничений задавалась в виде неравенств

$$c_j \leq g_j(x) \leq d_j, \quad j = 1, \bar{M},$$

при этом границы c_j и d_j изменялись в процессе оптимизации в зависимости от получаемых результатов и конструктивной их проработки.

В качестве метода оптимизации был использован случайный поиск [11] глобального экстремума целевой функции [7] в выделенной указанными выше ограничениями области. Результаты оптимизации с учетом конструктивной проработки ИОС представлены в табл.1.

Таблица 1

Геометрические размеры ионно-оптической системы МИ-3306

Наименование и размерность	Обозначение	Численное значение
Угол отклонения центрального ионного луча в ЭСА, град	φ_e	80,00
Радиус центральной траектории ионов в ЭСА, мм	r_e	340,00
Длина входного плеча ЭСА, мм	l'_e	140,00
Длина выходного плеча ЭСА, мм	l''_e	181,30
Угол отклонения центрального ионного луча в МА, град	φ_m	90,00
Радиус центральной траектории ионов в МА, мм	r_m	220,00
Длина входного плеча МА, мм	l'_m	289,57
Длина выходного плеча МА, мм	l''_m	321,58
Угол наклона границы МА со стороны входа луча, град	ε'	11,00
Угол наклона границы МА со стороны выхода луча, град	ε''	20,00
Длина осевой траектории от выходной щели источника ионов до входной щели приемника, мм	g	1750,00
Разрешающая способность МА	$R_s^{(M)}$	5000
Разрешающая способность двухкаскадного анализатора	$R_s^{(M+\varepsilon)}$	16000

Значения разрешающей способности, приведенные в табл.1, рассчитаны для щелей источника и приемника ионов шириной по 3 мкм и энергетическим разбросом в пучке 0,5 эВ. Светосила оптической системы составляет по расчету не менее 80 % для $R_{10\%} = 500$ и эмиттанса ионного пучка 4,5 мм·мрад, линейная дисперсия 3,564 мм на 1 % изменения $\Delta m/m$.

Высокое значение разрешающей способности двухкаскадного анализатора обеспечивает дополнительную возможность отделения фоновых линий примесей, которые

наблюдаются в твердофазном анализе, например, при анализе свинца [12], и имеют, по-видимому, органическое происхождение. Отделение примесей, оценка их вклада в основной измеряемый ток и корректировка конечного результата позволяет повысить точность анализа. Переход из режима рабочей разрешающей способности в режим высокой разрешающей способности в МИ-3306 осуществляется автоматически путем переключения (электромагнитный привод) диафрагм на выходе источника ионов, в месте промежуточного фокуса и на входе в приемник ионов.

С о с т а в и к о н с т р у к ц и я м а с с - с п е к т р о м е т р а

На рис. 2 представлена структурная схема масс-спектрометра МИ-3306. Источ-

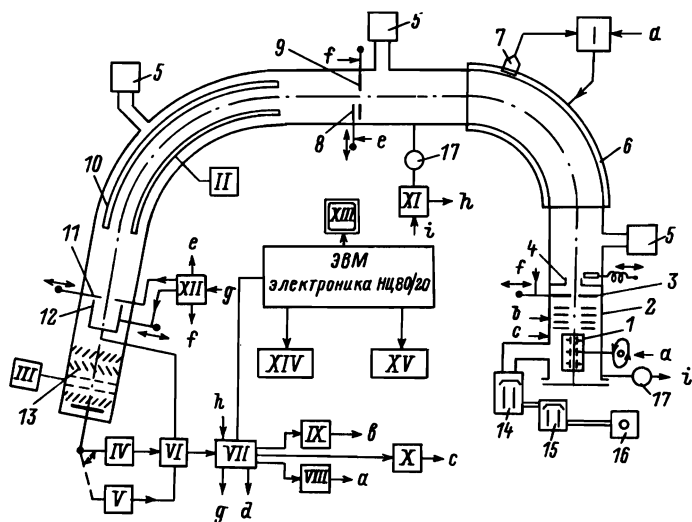


Рис. 2. Структурная схема масс-спектрометра МИ-3306: 1 - источник ионов с магазином для анализируемых проб; 2 - ионно-оптическая система источника ионов; 3 - выходная щель источника ионов; 4 - клапан, отсекающий область камеры источника ионов; 5 - ионно-геттерные насосы орбитронного типа; 6 - магнитный анализатор; 7 - датчик Холла; 8 - выдвижной коллектор; 9 - щель в месте промежуточного фокуса; 10 - энергоанализатор; 11 - входная щель приемника ионов; 12 - цилиндр Фарадея; 13 - вторично-электронный умножитель типа ВЭУ-2А; 14 - насос НИМ-07; 15 - бустерный насос; 16 - форвакуумный механический насос типа НВР-5Д; 17 - датчик высокого вакуума

горизонтальном и вертикальном направлениях.

Для повышения чувствительности и снижения порога изотопической чувствительности ускоряющее напряжение в масс-спектрометре МИ-3306 увеличено до 10 кВ; диапазон массовых чисел составляет от 1 до 350, что полностью перекрывает обычно используемый диапазон изотопных измерений. Предусмотрена возможность снижения ускоряющего напряжения до 8 кВ.

Для повышения производительности масс-спектрометра в источнике ионов применен магазин с 13 установленными на нем пробами. Подведение анализируемой пробы

ник ионов с поверхностной ионизацией двухленточного типа; ионизатор (решет 0,8x0,03 мм) и испаритель (вольфрам 0,8x0,02 мм) расположены параллельно и симметрично оптической оси источника. По желанию исследователя испаритель и ионизатор могут быть установлены одинаково (например, оба из решетки). Предусмотрен одноленточный вариант, в котором ионизатор устанавливается перпендикулярно оптической оси и параллельно силовым линиям магнитного поля. Ионно-оптическое согласование источника ионов с анализатором масс-спектрометра производится сложной оптической системой, включающей совокупность иммерсионных и одиночных линз, формирующих ионный пучок на выходе источника ионов в

в рабочее положение осуществляется автоматически с приводом от шагового двигателя; имеется также возможность ручного перемещения магазина. Параллельно с проведением анализа одной из тринадцати проб возможно обезгаживание и тренировка следующей пробы. Достаточно большое газовыделение при одновременном нагреве четырех лент и требование высокого — не хуже $(2-3) \cdot 10^{-7}$ Па — вакуума в анализаторе приводит к необходимости высокой скорости откачки из области источника ионов и максимально возможного снижения газовой проводимости в область магнитного анализатора.

Скорость откачки из источника ионов в МИ-3306 составляет ~ 220 кВт, перепад давлений между источником и анализатором 100. Область анализатора откачивалась тремя насосами орбитронного типа; такая мощная откачка, а также полностью металлическая система анализатора, включая клапан на выходе источника ионов, позволили получить практически независимость вакуума на всей длине транспортировки ионов от газовыделения в источнике ионов. И хотя в источнике ионов предусмотрена азотная ловушка, установленная вблизи области ионизации, ее влияние не было заметным даже при очень тщательных экспериментах. Высокая скорость откачки из источника ионов не только обеспечивала высокий вакуум при нагреве лент, но и позволяла при смене магазина с пробами начинать анализ практически через 30 мин. после установки нового магазина.

Основным параметром приборов для изотопного анализа является погрешность измерений изотопных соотношений, следовательно, высокие требования предъявляются к системе регистрации масс-спектрометра. В МИ-3306 коллектор выполнен в виде цилиндра Фарадея с антидинаatronным электродом. Сигнал с коллектора подается на вход электрометрического интегратора, с выхода которого на преобразователь напряжения в частоту (рис.2).

Специально разработанный интегратор ионного тока [13] имеет следующие собственные характеристики:

- сила паразитного тока интегратора $(2-4) \cdot 10^{-16}$ А;
- дрейф нулевого уровня (изменение силы паразитного тока) в течение часа $(6-8) \cdot 10^{-17}$ А;
- среднеквадратическое значение шумовой составляющей силы паразитного тока $(2-4) \cdot 10^{-17}$ А;
- нелинейность в диапазоне измерений силы токов от $2 \cdot 10^{-13}$ до $2 \cdot 10^{-10}$ А 0,008-0,01 %.

При подключении к коллектору масс-спектрометра шумовая составляющая силы паразитного тока (шум нуля интегратора) увеличивается, но обычно при хорошей изоляции коллектора от камеры приемника ионов не превышает $8 \cdot 10^{-17}$ А.

В одном корпусе с интегратором смонтирован электрометрический усилитель. Переключение измерительного конденсатора на резистор производится вручную и, как правило, является контрольной операцией, так как основной измерительный процесс осуществляется с использованием интегратора. Среднеквадратическое значение шума нулевой линии электрометрического усилителя с $R_{вх} = 10^{11}$ Ом составляет $(5-7) \cdot 10^{-16}$ А, а так как эта величина прямо входит в случайную составляющую погрешности измерений ионного тока, то для точных измерений предпочтительнее интегратор, у которого шум нуля на порядок меньше.

Для измерений малых токов за коллектором установлен вторично-электронный множитель (ВЭУ); для пропускания ионного пучка на множитель цилиндр Фарадея имеет выдвижное дно. Смена режима измерений коллектор-умножитель производится автоматически от ЭВМ или дистанционно оператором с пульта прибора. Измерение

особо малых токов производится в режиме счета ионов, для чего в составе прибора имеется счетчик ионов (рис.2). Собственный шум канала счета составляет $\sim 1 \text{ с}^{-1}$, таким образом, полный диапазон измерений ионных токов с автоматическим переключением устройств регистрации (коллектор-ВЗУ) превышает 10^9 . Наличие счетчика ионов дает возможность анализировать чрезвычайно малые пробы (до 1-5 пикомолей), уменьшает погрешность умножителя, связанную с его дискриминациями по массам.

В фокальной плоскости масс-анализатора установлен дополнительный коллектор, выполняющий контрольные функции. Экспериментально показано, что светосила первого каскада практически совпадает со светосилой всей ионно-оптической системы (максимально наблюдаемое расхождение составило 5-10 %, включая различие в номиналах измерительных резисторов электрометрических усилителей промежуточного и оконечного канала измерений).

Как известно, погрешность измерений изотопных масс-спектрометров в значительной степени зависит от стабильности электрических и магнитных полей, и особенно от стабильности токов накала лент испарителей и ионизаторов [14]. Нестабильность блоков питания в масс-спектрометре МИ-3306 составила:

- блоков накала лент испарителей и ионизаторов - $(1-2) \cdot 10^{-5}$ за 20 мин ;
- блока питания электромагнита масс-анализатора - $1 \cdot 10^{-5}$ за 30 мин ;
- блока питания энергоанализатора - $5 \cdot 10^{-6}$ за 30 мин.

Нестабильность ускоряющего напряжения не вносит значительной погрешности из-за компенсации хроматических aberrаций первого порядка в системах с двойной фокусировкой. Влияние нестабильности питания фокусирующих и корректирующих электродов в источнике ионов устранено применением общего делителя блока ускоряющего напряжения (рис.2).

Результаты испытаний масс-спектрометра

Максимальная разрешающая способность масс-спектрометра составила $R_{10\%} = 1,6 \cdot 10^4$ по калию и $R_{10\%} = 1,2 \cdot 10^4$ по неодиму и урану. Снижение разрешающей способности во втором случае объясняется увеличением энергетического разброса ионов, вызванного двумя причинами - увеличением падения напряжения на ионизаторе в зоне ионообразования при повышении его температуры и уширением Максвелловского распределения ионов по энергиям. Коэффициент смешанной хромато-сферической aberrации примененной ионно-оптической системы составляет $\Delta_{15} = 4,13$, что при увеличении энергетического разброса ионов уже вносит заметный вклад в разрешающую способность масс-спектрометра.

При рабочей разрешающей способности $R_{10\%} = 500$ неплоскостность вершин пиков составила 0,01-0,02 % в пределах $+1 \cdot 10^{-4}$ от центра пика (в единицах $\Delta m/m$). Таким образом, сумма нестабильностей электрических и магнитных полей может привести за время анализа к колебаниям ионного тока не более 0,01 %. Неплоскостность вершин пиков при регистрации вторично-электронным умножителем составила менее 0,1 %.

Величина фона рассеянных ионов на разных расстояниях от наиболее интенсивного пика масс-спектра проверялась по масс-спектру урана; регистрация проводилась на умножителе и в области $M_1 = 237$ а.е.м. и $M_2 = 239$ а.е.м. порог изотопической чувствительности составил $< 1 \cdot 10^{-7}$ (рис.3). Такой порог изотопической чувствительности практически исключает необходимость введения поправок при измерениях природного изотопного состава твердofазных веществ и обеспечивает возможность измерения примесей в изотопно-чистых веществах на уровне $(1-2) \cdot 10^{-5}$ %.

Чувствительность (коэффициент использования пробы) проверялся по урану из навесок $5 \cdot 10^{-8}$ г до полного испарения пробы. Для этого готовились растворы уранилнитрата с нормированной концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ г/см³ в пересчете на уран и проба наносилась с помощью калиброванного микрошприца (табл.2).

Таблица 2

Результаты измерения коэффициента использования пробы

КИП		
Номер опыта	Кл/г	(ион/атом)
1	$8 \cdot 10^{-1}$	$(2 \cdot 10^{-3})$
2	$9 \cdot 10^{-1}$	$(2,2 \cdot 10^{-3})$
3	$3,6 \cdot 10^{-1}$	$(0,9 \cdot 10^{-3})$
4	$8 \cdot 10^{-1}$	$(2 \cdot 10^{-3})$
5	$5,6 \cdot 10^{-1}$	$(1,5 \cdot 10^{-3})$
среднее	$6,84 \cdot 10^{-1}$	$(1,7 \cdot 10^{-3})$

Высокое значение чувствительности и применение метода счета ионов

в МИ-3306 позволяет применять его при анализе микроколичеств естественного урана вплоть до навесок $1 \cdot 10^{-9}$ г, а для элементов с соотношением концентраций от 1:1 до 1:10 вплоть до 10^{-11} г. Кроме того, высокая чувствительность необходима для снижения статистических флуктуаций ионного тока и повышения точности измерений. Например, при требованиях к сходимости измерений $\leq 0,01$ % ионный ток наименее распространенного из измеряемых изотопов должен быть не менее 10^{-11} А.

Погрешность измерений проверялась по стандартным образцам стронция и урана. Аттестация стандартных образцов была выполнена ВНИИМ им.Д.И.Менделеева (разработчик С.А.Алексеев) [15] путем тщательного измерения изотопного состава партии карбоната стронция марки ОСЧ выпуска 1981 г. (ТУ 6-09-4744-79) и партии уранилнитрата марки ЧДА (ТУ 95-7070-74). Измерения выполнялись кроме ВНИИМ им. Д.И.Менделеева независимо в нескольких институтах АН СССР на отечественных и импортных масс-спектрометрах, предварительно проверенных по стандартам SRM-987, Eimer and Amend [16] и стандартам урана.

Аттестованные изотопные отношения составили

$$\text{по урану: } \frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}} = 137,89 \pm 0,05$$

$$\frac{^{235}\text{U}}{^{234}\text{U}} = 135,32 \pm 0,11$$

$$\text{по стронцию: } \frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} = 0,70801 \pm 0,00002.$$

При всех измерениях проводилось нормирование результатов на значение $\frac{^{86}\text{Sr}}{^{88}\text{Sr}} = 0,1194$.

Результаты изотопного анализа урана на масс-спектрометре МИ-3306 приведены в табл.3.

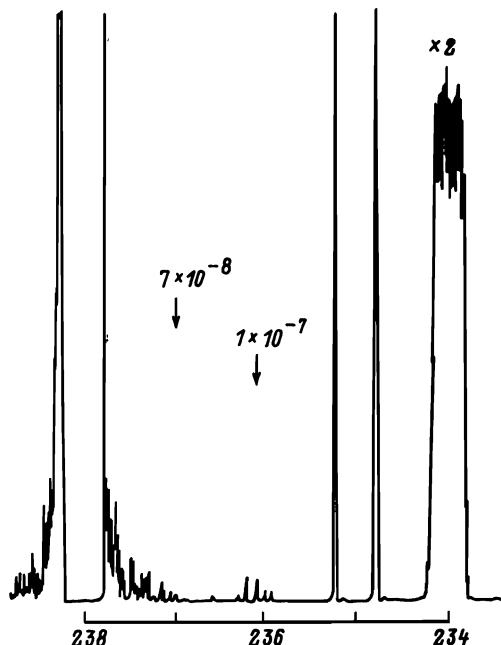


Рис.3. Масс-спектр естественного урана на низких уровнях интенсивности пиков. Пик $^{234}\text{U}^+$ записан с двухкратным уменьшением. Величина фона рассеянных ионов на $m = 237$ а.е.м. составляет $7 \cdot 10^{-8}$ от интенсивности пика $^{238}\text{U}^+$

Таблица 3

Результаты измерений изотопного отношения $^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}$ в одном опыте

$^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}$	Средняя величина	σ
0,00726655	$\bar{R}_{\text{ср}} = 0,00726827$	$\sqrt{\frac{\sum (R_i - \bar{R}_{\text{ср}})^2}{N(N-1)}} \times \frac{100}{R_{\text{ср}}}$
0,00726752		
0,00726279		
0,00726681		
0,00726749		
0,00726920		
0,00726770		
0,00726874		
0,00726896		
0,00727670*		
	$\sigma = 0,01 \%$	
	$\sigma^* = 0,008 \%$	

*Исключенное значение отношения $^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}$ по критерию Диксона и соответствующие исправленные значения $R_{\text{ср}}$ и σ

Таблица 4

Результаты измерений изотопного отношения $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ в одном опыте

$^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$	Средняя величина	σ
0,708044	$\bar{R}_{\text{ср}} = 0,708015$	$\sqrt{\frac{\sum (R_i - \bar{R}_{\text{ср}})^2}{N(N-1)}} \cdot \frac{100}{R_{\text{ср}}}$
0,707963		
0,708032		
0,708102*		
0,707992		
0,708083		
0,707901		
0,708039		
0,708008		
0,707983		
	$\bar{R}_{\text{ср}}^* = 0,708005$	$\sigma = 0,0026 \%$
		$\sigma^* = 0,0003 \%$

*Исключенное значение R_i и исправленное значение $R_{\text{ср}}$ и σ

Результаты анализа стронция представлены в табл.4. Каждое представленное в таблице разовое значение отношения $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ является средним арифметическим по серии из 8 измерений.

Результаты серии анализов стронция представлены в табл.5. Каждое разовое значение отношения $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ является средним арифметическим по одному опыту, подобному представленному в табл.4.

Типичные количества пробы, используемой для анализа: 2 мкг U, 1 мкг Sr.

Результаты анализов Nd аналогичны результатам по Sr.

ЛИТЕРАТУРА

1. Elliot M. Abundance Sensitivity. Publication O2,272,VG Micromass, 1977.
2. Хинтенбергер, Кёниг//Успехи масс-спектрометрии. М.: Ин.лит. 1963, с.26.

3. Сысоев А.А., Чупахин М.С. Введение в масс-спектрометрию. М.: Атомиздат, 1977.

4. Wolnik H. Nucl. Instrum. Meth. 1967, V.53, P.197.

$^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$	Средняя величина	σ
0,708016	$\bar{R}_{\text{ср}} = 0,7079939$	$\sqrt{\frac{\sum (R_i - \bar{R}_{\text{ср}})^2}{N(N-1)}} \times \frac{100}{R_{\text{ср}}}$
0,708017		
0,707976		
0,707982		
0,707985		
0,707992		
0,707980		
0,708001		
0,708029		
0,707961		

5. Саченко В.Д., Фридлянский Г.В.//ЖТФ, 1960, Т.50, № 9, с.1974.
6. Тасман//Успехи масс-спектрометрии. М.: Ин.лит., 1963, с.46.
7. Александров М.Л., Галль Л.Н., Саченко В.Д.//Научные приборы, 1976, № 12, с.26-33.
8. Enge H.A., // Focusing of Charged Particles, Ed. Septier, V.2, Acad. Press, 1967, p.203.
9. Matsuda H., Wolnik H. Nucl. Instr. Meth. 1976, v.77, N2, P. 283.
10. Бендорф А. Транспортировка пучков заряженных частиц. М.: Атомиздат, 1969.
11. Сушков Ю.А.//Исследование операций и статистическое моделирование. Л.: Изд-во ЛГУ, 1972, вып.1, с.180-185.
12. Чернышев И.В., Троицкий В.А., Агапова А.А., Сердюк Н.И., Щербинина Н.К.// Масс-спектрометрия и изотопная геология. М.: Наука, 1983, с.16-29.
13. Гольдин А.А., Гузяков Е.С., Исаков Ю.А., Либерман А.З., Манойлов В.В.// Приборы для научных исследований и автоматизации эксперимента. Л.: Наука, 1982, с.148-153.
14. Соколов Б.Н.//Научные приборы, 1981, № 24, с.16-27.
15. Алексеенко С.А., Ивлев С.Л.//Геохимия, 1986, № 1, с.104.
16. Чернышев И.В., Сердюк Н.И., Журавлев Д.З., Костицын Ю.А.//Масс-спектрометрия и изотопная геология. М.: Наука, 1983, с.30-43.