

УДК 621.384.8.002.56

© Л. Н. Галль, А. Г. Кузьмин

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗЫ: ОСОБЕННОСТИ ПРИБОРНОЙ РЕАЛИЗАЦИИ

В статье кратко прослеживается история возникновения и развития двух видов масс-спектрометрического анализа — элементного и изотопного. Указаны их общие черты и отличия. Рассматриваются требования к их реализующей масс-спектрометрической аппаратуре. Анализируются аппаратные тенденции.

ВВЕДЕНИЕ

Два основных признака объединяют элементный и изотопный масс-спектрометрические анализы: ограниченный диапазон масс и предсказуемость масс-спектра. Действительно, в отличие от молекулярного анализа с безграничным диапазоном масс и проблемой идентификации исследуемых соединений, при элементном анализе образцов, как и при изотопном анализе веществ, диапазон масс определен таблицей Менделеева, а все возможные пики в масс-спектре заранее известны. И тем не менее проблемы, стоящие перед этими видами масс-спектрометрического анализа, сложны и по-прежнему неисчерпаемы, поскольку и элементный, и изотопный анализы являются количественными прецизионными масс-спектрометрическими методами определения состава анализируемых образцов. При этом и в элементном, и в изотопном анализе измеряемые компоненты, отстоящие друг от друга всего на одну массу, могут отличаться по интенсивности на семь, восемь и более порядков.

Масс-спектрометрический элементный анализ — это количественное определение элементного состава образца, природного, технологического, биологического или какого-либо другого. Масс-спектрометрический изотопный анализ — это количественное определение содержания изотопов вещества в исследуемом объекте, являющемся специально подготовленным химическим соединением анализируемого элемента.

ИЗ ОНТОЛОГИИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Мощный толчок развитию изотопной масс-спектрометрии в мире в конце 40-х годов XX века дала активная разработка "ядерного проекта", приведшая к появлению вначале — атомной бомбы, а впоследствии — ядерной энергетики. Средства, вложенные в этот период в разработку изо-

топных технологий, дали возможность в достаточно короткие сроки разработать новую высокоточную и высокочувствительную аналитическую масс-спектрометрическую технику, на базе которой были развиты изотопные масс-спектрометрические методики для решения многочисленных задач в самых разных областях науки и техники. В настоящее время масс-спектрометрический изотопный анализ применяют:

— Во множественных направлениях наук о Земле: в геологии при оценке месторождений и условий рудообразования; гео- и космохронологии при установлении происхождения и возраста пород и минералов; в геохимии и космохимии при изучении ядерных реакций и их продуктов в радиоактивных минералах, в породах Луны и в метеоритах.

— В фундаментальной химии при изучении кинетики и термодинамики изотопного обмена, механизмов химических реакций.

— В фундаментальной физике при определении физических констант: распространенности изотопов элементов, периодов полураспада, дефектов масс ядер и др.

— В ядерной технологии при контроле работы ядерных реакторов, при технологическом контроле процессов производства продуктов ядерно-топливного цикла и их сертификации.

— В медицинских исследованиях и медицинской диагностике.

— В фундаментальной биологии при исследовании процессов межклеточного обмена.

— В криминалистике при исследовании происхождения органических материалов и продуктов.

Масс-спектрометрический элементный анализ развивался параллельно изотопному. Его появление и развитие инициировались потребностями многих научных и промышленных направлений: геологии (элементный состав геологических об-

разцов), горной промышленности (элементный состав руды и контроль ее переработки), черной и цветной металлургии (элементный состав металлов и сплавов), микро- и наноэлектроники (получение сверхчистых материалов), ядерных, космических и оборонных технологий. В последнее время существенный интерес к масс-спектрометрическому элементному анализу проявляют науки о Жизни: биология, медицина, экология. В частности, установление связи между элементным статусом живого организма и элементным составом окружающей среды позволило пролить свет на многие так называемые "региональные" заболевания.

ИОНИЗАЦИЯ В ЭЛЕМЕНТНОМ АНАЛИЗЕ

Исследуемый образец при масс-спектрометрическом элементном анализе — это, как правило, твердый образец, ионизируемый без пробоподготовки. Только в последнее десятилетие в связи с интенсивным развитием метода ионизации в индуктивно-связанной плазме (ICP) для нужд масс-спектрометрического (MS) элементного анализа появился промежуточный этап пробоподготовки: растворение твердого образца в смеси сильных кислот с последующим анализом раствора. Однако у метода ICP MS наряду с выдающимися достоинствами также имеются существенные недостатки: сложность пробоподготовки, снижение чувствительности из-за разбавления, влияние собственных загрязнений растворителей. Поэтому для прецизионного элементного анализа предпочтительными являются традиционные методы прямой ионизации исходных твердых образцов, такие как разного рода искровые и лазерные, поскольку в этих методах происходит непосредственная ионизация образцов в чистом виде.

ИОНИЗАЦИЯ В ИЗОТОПНОМ АНАЛИЗЕ

Исследуемый образец при масс-спектрометрическом изотопном анализе — это газ (или пар легко летучей жидкости) или твердое вещество (соли или окислы анализируемого элемента). Основным отличием изотопного анализа от анализа элементного является почти полная идентичность всех физических и химических свойств изотопов одного элемента, в том числе потенциалов ионизации, причем эта идентичность возрастает с увеличением номера элемента. В этом смысле из важнейших объектов масс-спектрометрического изотопного анализа наиболее отличаются друг от друга изотопы водорода, наиболее схожи между собой изотопы урана и трансуранов.

Близость физико-химических свойств и потенциалов ионизации изотопов одного элемента пре-

доопределила выбор методов ионизации, используемых в изотопном анализе. Практически для изотопного анализа идеальными являются: электронный удар — для газовых проб и поверхностная термоионизация — для твердых проб (окислов и солей элементов).

При ионизации газовых проб (газы и пары летучих жидкостей) электронным ударом энергия ионизирующих электронов выбирается в диапазоне 70–100 эВ, что обеспечивает не только высокую эффективность, но и равную вероятность ионизации для всех изотопов элемента. При поверхностной термоионизации твердых проб равная вероятность ионизации изотопов одного вещества обеспечивается самим методом ионизации, а для увеличения эффективности ионизации выбирают материал ионизатора с возможно более высокими работой выхода и температурой плавления. Как электронный удар, так и поверхностная ионизация при правильной организации электронно-оптической системы и области ионизации источника ионов позволяют формировать ионные пучки с очень незначительным начальным разбросом энергий ионов и в дальнейшем использовать для разделения ионов по массе простые, но весьма совершенные по ионно-оптическим свойствам однокаскадные магнитные секторные анализаторы.

При элементном анализе твердых образцов существенным является не только равновероятно, несмотря на существенную разницу в физико-химических свойствах, ионизовать все элементы, входящие в образец, но перед этим равновероятно испарить эти элементы, разрушив решетку образца и (или) все составляющие его химические соединения. Такая сложная совокупность процессов по силам только высокоэнергетичному методу ионизации, и, действительно, основным методом атомизации и ионизации в элементном анализе являются высокоэнергетичные разряды: дуговой, высокочастотной искровой, тлеющий, скользящий поверхностный, а также гигантский лазерный импульс (мощность в импульсе $> 10^9$ Вт/см²), вторичная ионно-ионная эмиссия (ВИМС) и уже упоминавшаяся индуктивно-связанная плазма. Для всех перечисленных методов ионизации (кроме ВИМС) характерно образование плазменного сгустка, в котором и происходят процессы, приводящие к образованию ионов элементов, образующих образец (включая их изотопы), причем, как правило, каждый изотоп каждого элемента может быть представлен рядом ионов различной зарядности, и этот ряд зависит от условий появления и распада плазменного сгустка в области ионизации. Столь сложный ионный состав в области ионизации создает в масс-спектрах многочисленные наложения многозарядных ионов разных элементов, для масс-спектрометрического разделения которых необходима гораздо более высокая разрешающая способ-

ность, чем при изотопном анализе. При этом, поскольку при всех высокоэнергетичных методах ионизации получаемые ионные пучки имеют ширину энергораспределения в десятки эВ, для реализации высоких аналитических параметров элементного анализа масс-анализаторы должны иметь фокусировку по энергии более высокого порядка, чем пространственная фокусировка ионного пучка. Именно с этим связаны характерные для настоящего времени попытки использовать в элементном анализе времяпролетные масс-анализаторы с фокусировкой по энергии — масс-рефлектроны.

ТРЕБОВАНИЯ ПО ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И КОНСТРУКТИВНЫЕ МЕРЫ ПО ИХ ОБЕСПЕЧЕНИЮ

Основными аналитическими параметрами масс-спектрометра, необходимыми и достаточными для решения абсолютного большинства задач масс-спектрометрического изотопного анализа, например, урана являются: абсолютная чувствительность на уровне 10^{-12} – 10^{-15} г измеряемого изотопа, изотопическая чувствительность (определяемая величиной фона интенсивного пика на массе, соседней с ним) на уровне 10^{-6} – 10^{-8} и точность определения изотопных отношений 0.01–0.001 %. При элементном анализе аналитические параметры очень близки к перечисленным, хотя точность определения отдельных элементов, как правило, существенно выше (до 10^{-7} %). При этом необходимо одновременно регистрировать практически все элементы таблицы Менделеева, что приводит к большой сложности вторичной обработки масс-спектров.

Одним из главных физических факторов, ограничивающих возможности анализа микропримесей как в изотопном, так и в элементном анализе, является рассеяние ионов интенсивных линий масс-спектра на остаточном газе и стенках камеры масс-анализатора [1]. Это рассеяние создает фон вблизи интенсивных линий ("хвосты" пиков — в изотопном анализе), величина которого определяет "фоновую" (изотопическую — в изотопном анализе) чувствительность масс-спектрометра. В масс-анализаторах с пространственным разделением ионов как в элементном, так и в изотопном анализе это рассеяние можно существенно уменьшить, используя оптимальную организацию вакуумной откачки всех областей масс-анализатора, а также обеспечив 100 % пропускание ионного пучка с помощью правильно рассчитанной ионно-оптической схемы масс-анализатора. Если различия в интенсивности соседних пиков превышают 10^6 , и при изотопном, и при элементном анализе используются масс-анализаторы с двойной фоку-

сировкой с обращенной геометрией М—Е. Впервые такой анализатор был предложен и реализован Р.Н. Галлем в начале шестидесятых годов для анализа микропримесей в микроколичествах урана [2].

Несмотря на очевидную схожесть большинства масс-спектрометрических параметров, обеспечивающих решение как элементных, так и изотопных задач, различия в методах ионизации определяют их совершенно разную приборную реализацию.

Источники ионов для изотопного анализа

При изотопном масс-спектрометрическом анализе роль источника ионов в обеспечении аналитических параметров анализа необычайно высока, в то время как требования к масс-анализатору относительно просты. Необходимость сформировать стабильный ионный пучок при высоком коэффициенте использования пробы при технической реализации превращается в ряд противоречащих друг другу требований, удовлетворить которым необычайно сложно. Например, для источника ионов с электронным ударом в число этих требований входят как очевидные физические и ионно-оптические факторы: достаточная интенсивность и стабильность пучка ионизирующих электронов при невысокой их энергии (порядка 70 эВ); правильное пространственное распределение и величина магнитного поля, стабилизирующего положение электронного пучка в области ионизации; величины, градиенты и пространственные распределения электрических полей, формирующих ионный пучок, и т.д., — так и неочевидные на первый взгляд, зачастую противоречивые требования: достаточная герметичность ионизационной камеры, но хорошая откачка области катода; выполнение заданного температурного режима электродов области ионизации, но простой и дешевый термокатод; простота сборки—разборки источника и замены катода, но высокая точность и воспроизводимость его ионно-оптической системы и т.д. Часть требований к источнику ионов определяется методикой конкретной изотопной задачи и предполагает весьма скрупулезное понимание ее специфики. Например, при изотопном анализе гексафторида урана — радиоактивного и токсичного вещества, являющегося основным продуктом делительного производства в ядерно-топливном цикле, существенным является его ввод в область ионизации в виде хорошо сформированного молекулярного пучка с последующим криогенным улавливанием неионизованной части пучка. При этом из-за малой разности масс изотопов урана в соединении UF_6 дискриминацию по массе при разработке источника ионов можно не принимать во внимание. В то же время при изотопном анализе водорода, где разность масс

доходит до 100 %, при расчете ионно-оптической системы источника ионов принимаются специальные меры для снижения эффекта дискриминации по массе.

При твердофазном изотопном анализе источник ионов с поверхностной ионизацией должен обеспечивать минимальные потери пробы при напылении с испарителя на ионизатор и минимальные дискриминации, связанные с выгоранием легких изотопов в процессе этого напыления. Чрезвычайно важными являются реализованные в источнике технологические решения, в основном связанные с правильным выбором материалов и обеспечивающие стабильность и воспроизводимость положения испарителей и ионизатора в многоленточном блоке, надежность их и контактов лент и высокую воспроизводимость их температурного поля. Важны удобство нанесения пробы на испаритель, воспроизводимость места нанесения пробы и т.д.

Источники ионов для элементного анализа

Источники ионов для элементного анализа до последнего времени отличались простотой конструкции электродов, разрядной камеры и ионно-оптической системы в целом [4]. При искровом анализе проводящих образцов роль одного из электродов разрядного промежутка играет образец, а расчеты ионно-оптической системы источника ведутся весьма приблизительно, поскольку хорошего теоретического описания динамики возникновения и разрушения плазменного сгустка, образующегося при разряде, до сих пор не существует. Для элементного анализа диэлектриков предложено использовать скользящий разряд [5], который инициируется вдоль поверхности непроводящего образца, формируя разрядную плазму, состоящую преимущественно из атомов и ионов материала поверхности. Для теоретического описания процесса ионизации в скользящем разряде предложен адекватный физический механизм [6], однако и он еще далек от завершения и не позволяет учитывать все факторы, влияющие на параметры разряда. Поэтому при элементном анализе в источниках ионов с искровой ионизацией преобладает эмпирический подход, когда к образцу каждого типа подходят "индивидуально". Описанию методик подготовки образца, позволяющих получить достоверные результаты при масс-спектрометрическом элементном анализе микропримесей, посвящены сотни статей и десятки монографий. Все эти работы содержат подробное описание "удачных" источников ионов, однако, в отличие от источников ионов для изотопного анализа, для источников ионов для элементного анализа еще не существует надежной теории, которая могла бы быть положена в основу их оптимизации. Это в большой степени связано

с тем, что вакуумный разряд формируется высокочастотными импульсами высокого напряжения и процесс вакуумного пробоя зависит от многих невоспроизводимых факторов, которые постоянно меняются в процессе формирования разряда. Таким образом, расчеты ионно-оптических систем масс-спектрометров для элементного анализа, оптимизация их пропускания для реализации необходимых аналитических параметров пока еще далеки от совершенства. Тем не менее, в настоящее время наблюдается возрождение интереса к искровой масс-спектрометрии (ИМС). Наибольший ее расцвет наблюдался в 70–80 годы, когда ИМС была фактически единственным методом элементного анализа. Недостатком ИМС всегда была фоторегистрация масс-спектров, поскольку из-за нестабильности вакуумного разряда приходилось производить накопление сигнала. Процедура обработки фотопластинок весьма трудоемка, однако пространственно-протяженных электронных детекторов в то время не существовало. В настоящее время появились качественно новые электронные устройства: микроканальные пространственно-протяженные детекторы и детекторы Дэйли, микропроцессоры высокого уровня, средства автоматизации и обработки данных, — которые легко решают проблемы, с которыми сталкивается искровой элементный анализ. Поэтому новый виток развития метода ИМС, вследствие его неоспоримого преимущества — прямой анализ образца без специальной пробоподготовки и ввода дополнительной газовой среды — в настоящее время весьма вероятен [7].

Масс-спектрометрические детекторы

Для выполнения одного из важнейших требований как изотопного, так и элементного анализов — высокой точности измерения распространенности (изотопных отношений) — возможностей секторных статических масс-анализаторов с одинарной либо с двойной фокусировкой оказалось вполне достаточно. Эти анализаторы создают пространственное разделение пучков ионов различных масс, что позволяет организовать их одновременное детектирование на отдельные стационарные коллекторы либо на пространственно-протяженный детектор без развертки. Эти анализаторы также позволяют легко изменять дисперсию по массе (расстояние между массами в плоскости фокусировки), увеличивая ее, если для детектирования нужно разместить отдельные коллекторы (изотопный анализ), и, уменьшая, если на пространственно-протяженный детектор нужно направить большой диапазон масс (элементный анализ). Для последнего случая обычно использовались масс-анализаторы типа Маттауха—Герцога с двойной фокусировкой для всех масс. Поскольку в последние два десятилетия разработки таких

приборов не велись, то параметры имеющихся у пользователей масс-спектрометров Маттауха—Герцога ограничены возможностями расчета ионно-оптических схем двадцатилетней давности. Использование современных методов расчета и оптимизации ионно-оптических схем и обеспечение транспортировки ионных пучков позволят реализовать на современных масс-спектрометрах для элементного анализа, основанных на статических масс-анализаторах типа Маттауха—Герцога, имеющийся у них резерв по крайней мере в два порядка по чувствительности при измерении микропримесей по сравнению с масс-спектрометрами предыдущего поколения.

Высокий уровень современной наносекундной электроники и создание новых времяпролетных масс-анализаторов с совершенной фокусировкой по энергии позволяет также надеяться на прогресс в области использования времяпролетной техники для элементного анализа. Использование времяпролетных масс-анализаторов полностью решает проблему детектора (но не детектирования) для любого диапазона масс, однако проблема устранения рассеянных ионов во времяпролетном масс-спектрометре пока не решена. Возможно, совокупность трех новейших достижений современной масс-спектрометрии: времяпролетного масс-анализатора с совершенной фокусировкой по энергии, детектора с линейностью регистрации ионных токов в диапазоне $1-10^8$ и динамической электронно-оптической системы, позволяющей отделять рассеянные ионы от основного пика, в соединении с хорошей теорией ионизации в разряде в недалеком будущем позволят создать новый совершенный масс-спектрометр для элементного анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изотопная и элементная масс-спектрометрия в настоящее время находятся на подъеме; можно ожидать появления новых приборов и возрождения искровой масс-спектрометрии как одного из основных инструментов элементного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галль Л.Н., Латыпов З.З. // Атомная энергия. 2002. Т. 92, № 2. С. 124–130.
2. Галль Р.Н. // ЖТФ. 1969. Т. XXXIX, № 2. С. 360–365.
3. Галль Л.Н., Лохов К.И., Хасин Ю.И. // Научное приборостроение. 2001. Т. 11, № 4. С. 16–20.
4. Чупахин М.С., Крючкова О.И., Рамендик Г.И. Аналитические возможности искровой масс-спектрометрии. М.: Атомиздат, 1972. 222 с.
5. Галль Л.Н., Кузьмин А.Г. // ЖАХ. 1995. Т. 50, № 5. С. 505–511.
6. Галль Л.Н., Кузьмин А.Г., Птицын В.Э. // Изв. АН, сер. физ. 1998. Т. 62, № 10. С. 2002–2008.
7. Сапрыкин А.И. // Сб. тезисов I Всероссийской конф. "Аналитические приборы". СПб., 18–21 июня 2002. С. 95.

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

Материал поступил в редакцию 22.07.2002.

MASS SPECTRAL ELEMENTAL AND ISOTOPIC ANALYSES: SPECIFIC FEATURES OF INSTRUMENTAL REALIZATION

L. N. Gall, A. G. Kuzmin

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

The history of emergence and development of mass spectral analysis and its two variations—elemental and isotopic mass spectrometry is briefly outlined. Their main common features and differences are pointed out. The requirements on the instrumentation for their realization are considered and main trends in mass spectrometric instrumentation are analyzed.