
**ИССЛЕДОВАНИЯ, ПРИБОРЫ, МОДЕЛИ
И МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

УДК 621.384.668.8 + 53.08

© А. Ф. Кузьмин, Э. А. Шевачёва, Д. Ф. Клещевников

**ВЫСОКОТОЧНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ НА КВАДРУПОЛЬНОМ
МАСС-СПЕКТРОМЕТРЕ**

Рассмотрены результаты измерения соотношения ионных пиков с молекулярными весами 131 *m/e* и 132 *m/e* при соотношении интенсивностей (площадей) пиков 1: 0.03 в масс-спектре перфтортрибутиламина с σ в пределах 0.005÷0.008 % по отношению малого пика к большому. Рассмотрены условия получения указанной точности измерения соотношения этих пиков. Измерения выполнены на квадрупольном масс-спектрометре МС7303 с модифицированной электронно-вычислительной частью. Непосредственной целью данной работы была наработка технических предпосылок создания для НТЦ "Центротех-ЭХЗ" квадрупольного масс-спектрометра для особо высокоточного (0.002 %) измерения изотопного состава кремния в SiF₄ в связи с Международным проектом по созданию Нового эталона массы. В Проекте участвуют Германия, Великобритания, Франция, Япония, США, Австралия и Россия, от которой исполнителями являются Филиал ФГУП "ПО ЭХЗ" НТЦ "Центротех-ЭХЗ" (ведущая организация), ФТИ РАН, ИХВВ РАН и Радиевый институт.

ВВЕДЕНИЕ

При проведении изотопных масс-спектрометрических измерений требуются два важнейших параметра — высокая точность измерения соотношения изотопных пиков и высокое качество ("глубина") разделения этих пиков, т. н. "изотопическая чувствительность", т. е. получение очень крутых фронтов пиков, исключая в пределах 5÷6 порядков взаимное наложение соседних пиков.

Непрерывная круглосуточная эксплуатация двух квадрупольных масс-спектрометров МС7303 в НТЦ "Центротех-ЭХЗ" в режиме изотопных измерений с 1994 г. по настоящее время показала, что при определенных условиях изотопическая чувствительность порядка 10⁻⁵ обеспечивается до 200÷250 *m/e* в зависимости от типа газообразного вещества, а сами масс-спектрометры обеспечивают по меньшей мере годовой ресурс непрерывной работы на агрессивных веществах, обычно фторидах. Электроды квадрупольного анализатора этого масс-спектрометра показывают ресурс работы более 10 лет на указанных веществах без какой-либо чистки или промывки, а источник ионов требует чистки некоторых электродов примерно 1 раз в год. При этом за счет разработанных методик, специальной системы ввода проб и модернизации некоторых электронных систем масс-спектрометра точность измерений достигает сотых долей процента для малых изотопов (не менее 1 % интенсивности по отношению к основному изотопу). Точность измерения соотношения изотопов ⁸²K_r и ⁸³K_r, указанная заводом-изготовителем, не превышает 3 %, хотя реально в масс-спектрометрах МС7303 это соотношение всегда не более

±(0.2÷0.3)%. Однако в ряде случаев требуется существенно более высокая точность измерения изотопных отношений. С этой целью были проведены работы по изучению возможности повышения точности этих измерений. Эксперименты проводились на модельном веществе, в качестве которого был использован перфтортрибутиламин.

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

В качестве аппаратуры использовался серийный квадрупольный масс-анализатор прибора МС7303 [1], выпущенный экспериментальным заводом научного приборостроения (пос. Черноголовка Московской области), работавший с модернизированной малогабаритной компьютеризированной электроникой, ранее разработанной ИАнП РАН для комплекса "Концентрирующая центрифуга—масс-спектрометр" [2, 3] для НТЦ "Центротех-ЭХЗ". Несмотря на то, что малогабаритная электроника (рис. 1) имеет стабильность, превышающую стабильность по питающим напряжениям серийной электроники МС7303 примерно вдвое, первая в проводимых экспериментах питалась дополнительно от отдельного помехоустойчивого стабилизатора напряжения сети СН2000: 220 В, 50/60 Гц, 2000 ВА. В связи с тем, что степень диссоциации молекул перфтортрибутиламина зависит от температуры зоны ионизации, с точностью до 0.01% контролировался ток катодов ионизационной камеры.

Было изучено поведение фоновых пиков в точках шкалы масс 131 *m/e* и 132 *m/e* после режимов длительного обезгаживания камеры анализатора (недели) при 200 °С и ежедневного профилактического



Рис. 1. Малогабаритный электронный блок питания квадрупольного масс-спектрометра

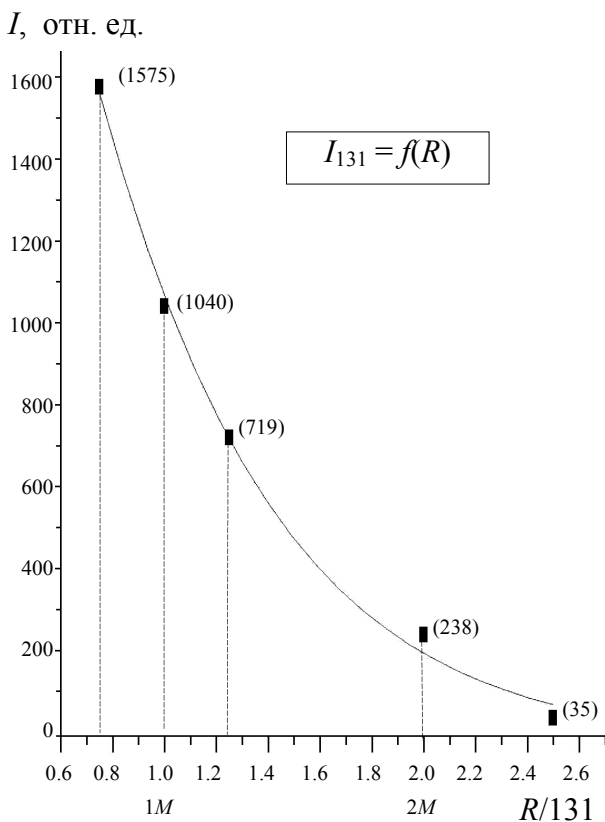


Рис. 2. Зависимость интенсивности ионного пика с массой 131 m/e от величины разрешающей способности анализатора ($M=131$)

обезгаживания в течение $1.5 \div 2$ ч при одновременном форсированном обезгаживании ионизационной камеры в течение $1 \div 1.5$ ч повышенной мощностью питания катодов (4 катода, общая мощ-

ность при обезгаживании ~ 20 Вт). Затем осуществлялся переход в стандартный режим работы катода с выдержкой перед измерениями примерно в течение 1 ч. Особое значение придавалось стабильности газового потока через масс-спектрометр, что достигалось частичным дросселированием откачки диффузии НПП-07 и применением специального натекавателя (патентуется), обеспечивающего высокостабильное натекание в молекулярном режиме при значительном давлении в области напуска. При этом рабочее давление в анализаторе составляло обычно $2 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст., что практически не вызывало "выдавливаний" фона с внутренних поверхностей камеры анализатора.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Для исключения наложений фронта пика 131 m/e на малый ионный пик 132 m/e была снята зависимость интенсивности указанных пиков от разрешающей способности, представленная на рис. 2. За рабочее значение разрешающей способности в данных экспериментах выбрано $R = 1.25 M$ на уровне $1 \cdot 10^{-5}$, что означало, что ширина просвета на нулевой линии между задним фронтом пика 131 m/e и передним фронтом пика 132 m/e составляла $1/4$ ширины основания пика 131 m/e . При регистрации масс-спектров использовался 17-разрядный АЦП, единица младшего разряда составляла $\sim 1 \cdot 10^{-5}$.

Программа развертки и обработки измеряемых ионных токов осуществляла пошаговую развертку — 80 точек на пик; причем каждая точка измерялась 12 раз, и усредненное значение выводилось на дисплей компьютера. Программа "сглаживания" позволяла наблюдать форму пиков на дисплее компьютера. Одновременно программа обработки осуществляла измерение площадей пиков 131 m/e и 132 m/e от нулевой линии и выдавала значение их отношения. Задавалось число циклических измерений указанных пиков на одну серию измерений, и по результатам обработки каждой серии программа выдавала среднее значение величины отношения пиков и значение σ .

В таблице приведены результаты семи серий высокоточных измерений (по 10 измерений на серию). Буквой a обозначено соотношение пиков 132 m/e и 131 m/e в каждой серии, а буквой \bar{a} — среднее значение этого соотношения по 7 сериям и соответствующее среднее значение σ . Время измерения одной серии составляло 10 мин.

Из полученных результатов следует, что на квадрупольном масс-спектрометре МС7303 (масс-анализатор с электродами $\varnothing 15$ мм, длиной 270 мм, точностью изготовления и установки электродов 1 мкм и 5°) при соблюдении определенной методики по откачке камеры анализатора, обезгаживанию

Результат 7 серий высокоточных измерений соотношения ионных пиков 131 *m/e* и 132 *m/e* в перфтортрибутиламине

№ серии	Время начала измерения	Величина <i>a</i> соотношения пика 131 <i>m/e</i> и 132 <i>m/e</i> в серии, %
1	17 ³⁵	3.200 ± 0.007
2	18 ¹⁰	3.206 ± 0.005
3	18 ³⁰	3.197 ± 0.008
4	18 ⁴⁵	3.192 ± 0.007
5	19 ¹⁰	3.197 ± 0.007
6	19 ³⁰	3.197 ± 0.006
7	20 ³⁰	3.200 ± 0.006
По 7 сериям среднее $\bar{a} = (3.200 \pm 0.007) \%$		

и вводу анализируемой пробы, а также с использованием модернизированной электронно-цифровой части масс-спектрометра может достигаться точность изотопных измерений, равная тысячным долям процента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных результатов показывает, что дальнейшее повышение точности измерения отношения ионных токов на примененной аппаратуре возможно путем повышения стабильности напряжений, питающих электроды масс-анализатора, а также переходом к более совершенной методике компьютерной обработки результатов измерений и принятию мер к снижению следов "памяти" масс-спектрометра от предыдущих проб.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галль Р.Н., Кузьмин А.Ф., Раков Ю.Н., Павленко В.А. Комплекс аппаратуры с квадрупольным

масс-спектрометром высокого класса для молекулярно-кинетических исследований // Сб. "Кинетическая масс-спектрометрия и ее аналитические применения". Изд. АН СССР, 1979. С. 62.

2. Калитеевский А.К., Кузьмин А.Ф., Лисейкин В.П., Годисов О.Н. // Наука в России. 1997. № 6. С. 40.
3. Кузьмин А.Ф., Арсеньев Д.И., Белов Н.С. и др. Приборный комплекс "Концентрирующая центрифуга—масс-спектрометр" // Научное приборостроение. 1999. Т. 9, № 3. С. 111–115.

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

Материал поступил в редакцию 20.11.2006.

HIGH-ACCURACY MEASUREMENTS WITH A QUADRUPOLE MASS SPECTROMETER

A. F. Kuzmin, E. A. Shevacheva, D. F. Kleschevnikov

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

The paper considers measured ratios between the 131 m/e and 132 m/e ion peaks with intensity (area) ratio of 1 : 0.03 in the perfluorotributylamine mass spectrum with σ varying within the range of 0.005÷0.008 % (the small peak with respect to the large peak). Conditions under which the said measurement accuracy of those peaks ratio have been analysed. The measurements has been performed by quadrupole mass spectrometer MC7303 with the modified computer system. The direct goal of this investigation was to acquire technical information necessary to construct, for Research-Engineering Center NTT "Tsentrotekh-EHZ", a quadrupole mass spectrometer suitable for high-accuracy (0.002 %) measurement of silicon isotopic composition in SiF₄ in the scope of the International Project aimed at creation of a New Mass Standard. The Project participants are Germany, Great Britain, France, Japan, USA, Australia, and Russia; on the part of Russia, the investigation is performed by NTT "Tsentrotekh-EHZ", branch of FGUP "PO EHZ" (leading organization), A.F. Ioffe PTI RAS, IHVV RAS and Radium Institute.