

УДК 621.383.8 + 621.384.668.83

© И. В. Чубинский-Надеждин, Ю. В. Куликов

ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКИЙ МНОГОКАНАЛЬНЫЙ ДЕТЕКТОР ИОНОВ ДЛЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА С МАГНИТНЫМ АНАЛИЗАТОРОМ

Разработан шестнадцатиканальный детектор — счетчик ионов, в состав которого входят: сборка микроканальных пластин (МКП), люминесцентный экран, объектив и линейный 16-анодный ФЭУ. Применение ФЭУ позволило расширить динамический диапазон в режиме счета до 10^6 имп. / канал. Темновая скорость счета составляет не более 0.1 имп. /с на канал. Перекрестные помехи незначительны благодаря цифровой обработке сигнала от каждого иона. С помощью детектора возможно одновременное измерение изотопов актинидов и фона в промежутке между спектральными пиками. Описаны устройство и возможности детектора.

ВВЕДЕНИЕ

Принципиальным фактором, осложняющим проведение масс-спектрометрических анализов актинидов в ультрамалых пробах окружающей среды при концентрациях определяемых элементов менее 10^{-9} , может явиться непредсказуемость состава и концентрации матричных компонентов, самих анализируемых компонентов и соотношения содержания как изотопов, так и элементов, например урана и плутония (которое может достигать до 10^5). При анализе с использованием метода термической ионизации при поднятии температуры испарителей ионные токи и спектральный фон могут резко возрасти на порядки величины и затем спадают за десятки–сотни секунд как $\exp(-t)$. Пробоподготовку (радиохимический анализ образцов) можно лишь частично адаптировать к заранее неизвестному составу ультрамалых проб [1].

В этой связи для проведения измерений изотопных отношений в ультрамалых пробах желательно обеспечить одновременную регистрацию ионных токов в спектральных пиках изотопов актинидов с динамическим диапазоном не менее 10^6 при характерном времени трансформации состава спектров порядка единиц секунд. Очевидным решением можно считать использование многоканальных детекторов (МКД) ионов, работающих в режиме счета ионов (т. н. счетчиков ионов). Однако МКД ионов, построенные по обычным схемам, не обеспечивают требуемый динамический диапазон. Расширить динамический диапазон детектора ионов на полтора–два порядка можно путем построения многоканального детектора на базе современных электронно-оптических устройств — многоанодных ФЭУ (МФЭУ).

Основное содержание данной работы состояло, во-первых, в создании макета многоканального детектора ионов на базе МФЭУ и исследовании его характеристик как масс-спектрометрического детектора. Во-вторых, были оценены аналитические возможности масс-спектрометрической методики определения изотопного состава следовых количеств веществ при использовании нового многоканального детектора.

ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЕСТНЫХ СХЕМ МНОГОКАНАЛЬНЫХ ДЕТЕКТОРОВ ИОНОВ

Рассмотрим уровень параметров МКД, которые могут применяться для регистрации потоков ионов на выходе масс-анализаторов с пространственной дисперсией. В масс-спектрометрии достаточно давно применяются МКД в виде набора цилиндров Фарадея, а для построения счетчиков ионов используются МКД с внутренним усилением, например, на базе вторично-электронных умножителей (ВЭУ) и микроканальных пластин (МКП) [2–4]. Необходимое число каналов детектора и пространственное разрешение определяются конкретными аналитическими задачами, устройством спектрометра, алгоритмами измерений спектров и т. п.

Динамический диапазон, один из важнейших параметров детекторов частиц, — отношение максимального регистрируемого сигнала к минимальному (или фону) при одновременном измерении. При рассмотрении динамического диапазона МКД предполагается также сохранение пространственного разрешения и отсутствие перекрестных помех при измерении значительно различающихся по интенсивности сигналов в разных каналах.

Верхняя граница динамического диапазона в режиме счета определяется падением эффективности регистрации при больших нагрузках МКД из-за деградации усиления детектора и уменьшения амплитуды выходных импульсов детектора ниже порога чувствительности радиоэлектронной схемы счетчика импульсов, а также из-за просчетов импульсов счетчиком (или самим детектором) с конечным значением мертвого времени.

Использование микроканальных пластин обеспечивает достаточно высокое пространственное разрешение и компактность. Для построения таких детекторов применяются два подхода. Первый — многоанодный детектор: МКП + система независимых анодов. Аноды могут быть интегрированы (в т. ч. на полупроводниковом чипе) с радиоэлектронными схемами предварительной обработки импульсов. Второй — схема позиционно-чувствительного детектора. К позиционно-чувствительным детекторам с кодированием положения относятся детекторы с принципом работы: а) МКП + анод в виде линии задержки; б) МКП + резистивный анод; в) МКП + анод с делением заряда на системе электродов [3, 4].

Параметры различных схем детекторов на базе МКП близки; ограничения динамического диапазона обычно связаны с предельной нагрузкой МКП на спектральном пике (по плотности выходного тока), взаимным влиянием каналов (для многоанодных детекторов), с мертвым временем электронных схем кодирования (не менее 1 мкс) при большой средней нагрузке по всей поверхности детектора. При больших нагрузках детекторов с кодированием положения могут также появляться ложные сигналы в виде спектральных "духов", дополнительно снижающие динамический диапазон в спектре, и нарушается пространственная линейность.

Для детекторов на современных специальных МКП с расширенным динамическим диапазоном (EDR Long-Life MCP) деградация усиления наблюдается при нагрузках порядка 10^4 имп./ (с мм^2) . Это значение приведено с учетом требования к исходному коэффициенту усиления МКП 10^6 – 10^7 при работе в режиме счета ионов; необходимость такого высокого усиления определяется ограничениями чувствительности и точности радиоэлектронных схем на выходе детектора.

Создаются также многоканальные детекторы ионов в виде набора миниатюрных канальных электронных умножителей (КЭУ) [5]. При этом минимальный интервал пространственной дискретизации уже ограничивается размерами КЭУ (около 2 мм). Коэффициент усиления миниатюрных КЭУ заметно снижается при нагрузке 10^5 имп./с. Соображения долговечности вынуждают ограничивать реальную нагрузку на канал в пределах $5 \cdot 10^4$ имп./с.

Известна еще одна схема построения многока-

нального детектора частиц на базе МКП, несколько более сложная по сравнению с уже рассмотренными. Это так называемый электронно-оптический детектор (ЭОД), который, на наш взгляд, при использовании в спектрометрах заряженных частиц обладает рядом преимуществ над альтернативными схемами МКД [6]. Электронно-оптический детектор представляет собой схему с последовательным преобразованием сигнала, в состав которой входят сборка двух МКП, люминесцентный экран, объектив и многоэлементный фотоприемник, например матричный фоточувствительный прибор с зарядовой связью (ФПЗС). Электроны или ионы при выходе из анализатора попадают на входную поверхность сборки МКП. Пакеты электронов с выхода МКП (каждый пакет соответствует входной частице) преобразуются люминофором в световые вспышки на люминесцентном экране, которые отображают пространственное распределение падающих на вход детектора частиц. Это изображение переносится объективом на оптический вход ФПЗС, выходной регистр которого ориентирован вдоль направления дисперсии анализатора спектрометра. Выходной сигнал детектора формируется при опросе элементов выходного регистра ФПЗС. Таким образом, геометрической структурой фоточувствительных элементов ФПЗС (с учетом изменения масштаба изображения объективом) осуществляется однозначная пространственная дискретизация распределения потока регистрируемых частиц на входной поверхности ЭОД.

В ИАНП РАН был реализован принцип обнаружения центра световых вспышек на ФПЗС в реальном времени при работе детектора в режиме счета частиц. Это существенно улучшает пространственное разрешение ЭОД, поскольку оно ограничивается уже не размерами световых вспышек, а погрешностью определения положения их центра [6].

Преимущества ЭОД перед МКД с кодированием и многоанодными состоят в том, что положение каналов детектора жестко фиксировано относительно фокальной плоскости анализатора, число каналов детектора может составлять сотни–тысячи при использовании сравнительно простых радиоэлектронных систем, различные участки ЭОД работают независимо друг от друга и локальная перегрузка ограниченной области рабочей поверхности детектора может практически не отразиться на работоспособности других областей ЭОД. Кроме того, простая перестройка алгоритма регистрации сигналов ФПЗС позволяет переходить из режима счета частиц в аналоговый режим измерений.

Однако современным ЭОД также присущи ограничения динамического диапазона на уровне около $10 \cdot 10^3$ имп./ (с мм^2) , характерные для всех детекторов с высоким пространственным разрешением на базе МКП.

ТРЕБОВАНИЯ К НОВОЙ СХЕМЕ ДЕТЕКТОРА И ОБЩИЙ ПОДХОД К ЕЕ ПОСТРОЕНИЮ

В ходе данной работы МКД с большим динамическим диапазоном создавался для термоионизационного масс-спектрометра (ТИМС) типа МИ 1320 с магнитным анализатором с целью использования при исследованиях методики анализа ультрамалых проб актинидов.

Для правильной регистрации ионных потоков МКД должен обладать следующими характеристиками:

- 1) максимальная допустимая скорость счета ионов — до 10^6 на спектральный пик;
- 2) темновая скорость счета — менее 0.1 с^{-1} на спектральный пик;
- 3) минимальное число каналов детектора — 8 при анализе изотопов урана и плутония.

Масс-спектрометр МИ 1320 имеет дисперсию около 0.85 мм на 1 Да в области масс актинидов, сечение ионных пучков на входе детектора приблизительно 0.25×8 мм (ширина \times высота) при разрешающей способности $M / \Delta M = 800$. Обычные МКД на базе МКП не могут работать на требуемых скоростях счета при данных сечениях пучков из-за перегрузки МКП. С другой стороны, небольшая дисперсия анализатора не позволяет использовать даже и миниатюрные КЭУ (их размер около 2 мм).

В качестве многоэлементного фотоприемника в схеме ЭОД использован многоанодный ФЭУ. Структурой анодов МФЭУ поток регистрируемых ионов дискретизируется через относительно крупные интервалы, и в их пределах поток интегрируется в режиме счета частиц. Это в точности аналогично работе массива миниатюрных КЭУ или многоканального детектора с дискретными анодами на МКП.

Принципиально важно, что в схеме используется появившийся в конце 1990-х годов МФЭУ с "металлоканальными" диодами. Этот прибор позволяет работать с выходными токами до 0.5 мкА на 1 мм², т. е. приблизительно в 50 раз большими, чем EDR-МКП. Соответственно расширяется верхняя граница динамического диапазона при заданном полном усилении МКД в режиме счета частиц.

Была создана компьютерная модель многоканального детектора ионов, построенного по электронно-оптической схеме, содержащей сборку микроканальных пластин, люминесцентный экран, линзовый объектив и 16-канальный ФЭУ. Данная модель и программа на ее основе позволяют симулировать работу детектора с учетом практически всех физических эффектов, происходящих при регистрации частиц и формировании сигналов, а также технических и конструктивных параметров устройства. Программа работает с использо-

ванием статистического моделирования регистрации ионов многоканальным детектором. Это позволило выбрать оптимальные конструктивные и режимные решения при разработке детектора. Главной целью расчетов было достижение максимального динамического диапазона регистрации в режиме счета ионов при обеспечении необходимого пространственного разрешения. В нашем случае для проведения измерений изотопных отношений актинидов в ультрамалых пробах с учетом нестабильного спектрального фона требовалось пространственное разрешение не хуже приблизительно 0.8 мм при регистрации потоков ионов на выходе магнитного статического анализатора масс-спектрометра МИ 1320.

На основе полученных результатов компьютерного моделирования были разработаны: 1) конструкция многоканального детектора ионов; 2) специализированное радиоэлектронное обрамление детектора для обработки сигналов детектора в реальном времени и для передачи данных в компьютер.

УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП РАБОТЫ МНОГОКАНАЛЬНОГО ДЕТЕКТОРА

Новая схема построения МКД представлена на рис. 1. Здесь использована сборка МКП на приборах фирмы BURLE диаметром 18 мм с расширенным динамическим диапазоном (тип EDR). Коэффициент усиления сборки, в отличие от обычных детекторов, не превышает 10^5 , что предотвращает перегрузку и увеличивает срок службы даже на максимальных скоростях счета. На выходе сборки МКП установлен люминесцентный экран на базе люминофора КО-425 с коротким временем высвечивания (менее 200 нс) и без послесвечения. Эффективность экрана достигает 100 фотонов / электрон при ускоряющем напряжении 6 кВ. Вне вакуумной камеры детектора установлен объектив с фокусным расстоянием 50 мм и относительным отверстием 1 : 2.8. Он обеспечивает неискаженную передачу изображений с увеличением около $2.35\times$ (при измерениях масс-спектров актинидов) с общим светопропусканием около 1 %. Изображение фокусируется на входе многоэлементного фотоприемника, в качестве которого использован линейный 16-анодный МФЭУ R5900-00-16 фирмы HAMAMATSU. Этот прибор имеет т. н. "металлоканальные" диоды и полосковые аноды размером 0.8×16 мм, расположенные на расстоянии 1 мм друг от друга. При работе МКД в режиме счета ионов усиление МФЭУ составляет 10^4 – 10^5 , и темновой ток фотоумножителя никак не отражается на параметрах МКД в целом. Поскольку допустимый анодный ток МФЭУ составляет 10 мкА / анод, проблема перегрузки отсутствует даже при скоростях счета 10^6 с^{-1} на анод.

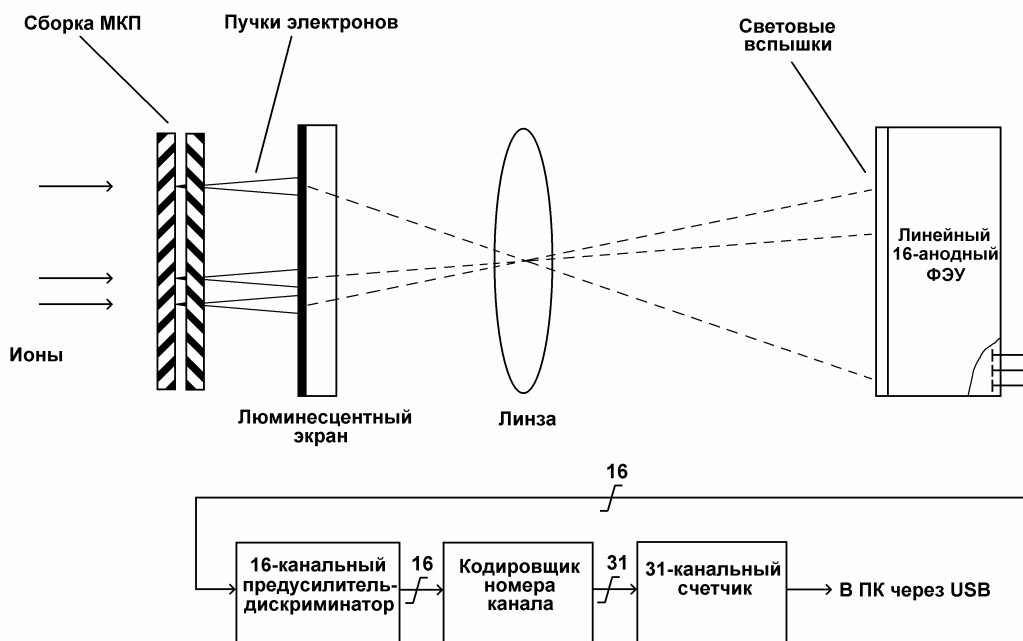


Рис. 1. Схема построения МКД на базе многоанодного ФЭУ

На рис. 1 представлена также функциональная схема электронного обрамления МКД (за исключением источников питания).

Мертвое время дискриминаторов составляет около 200 нс, индивидуальная регулировка их чувствительности позволяет компенсировать неоднородность чувствительности каналов МФЭУ.

Многоанодные ФЭУ имеют принципиальный недостаток, препятствующий их непосредственному использованию в многоканальных детекторах с большим динамическим диапазоном. Он заключается в наличии перекрестных наводок между анодами на уровне единиц процентов. С учетом широкого амплитудного распределения импульсов МКП нетрудно определить, что отдельные события обнаружения ионов весьма часто будут регистрироваться сразу в нескольких соседних каналах. Соответствующее резкое снижение разрешения и изотопической чувствительности практически не позволяет полноценно использовать детектор в масс-спектрометрах, в особенности для изотопных измерений.

Рассмотренная проблема решается в специальном электронном модуле МКД — кодировщике номера канала. Подробное рассмотрение принципа работы модуля выходит за пределы темы данной работы, ниже дано краткое пояснение. В кодировщике обнаруживается совпадение по времени (в окне 10–15 нс) сигналов соседних каналов (ано-

дов). Только один отсчет приписывается центральному каналу из этой группы каналов, и выработывается соответствующий логический сигнал для записи в модуль счетчика. При четном числе сработавших соседних каналов "центральным каналом" является промежуток между анодами, поэтому для исключения ошибок определения положения число логических "каналов" вдвое больше реального числа анодов. Канал № 1 соответствует аноду № 1 МФЭУ; канал № 2 соответствует наличию сигналов от анодов № 1 и 2; канал № 3 соответствует наличию сигналов либо только от анода № 2, либо от анодов № 1, 2, 3 одновременно; канал № 4 соответствует наличию сигналов либо от анодов № 2 и 3, либо от анодов № 1, 2, 3 и 4 одновременно и так далее. Максимальное число анализируемых сигналов в группе равно 5. Данная обработка занимает менее 150 нс и происходит одновременно для обнаруженных сигналов всех шестнадцати анодов.

Модуль счетчика имеет 31 канал, накопленные результаты счета передаются в ПК по шине USB. Спектры накапливаются непрерывно под управлением программы регистрации с временным разрешением 1 с.

В программе регистрации производится процедура, обратная аппаратной обработке в кодировщике номера канала. Число импульсов, накопленное в каждом четном виртуальном канале, делится

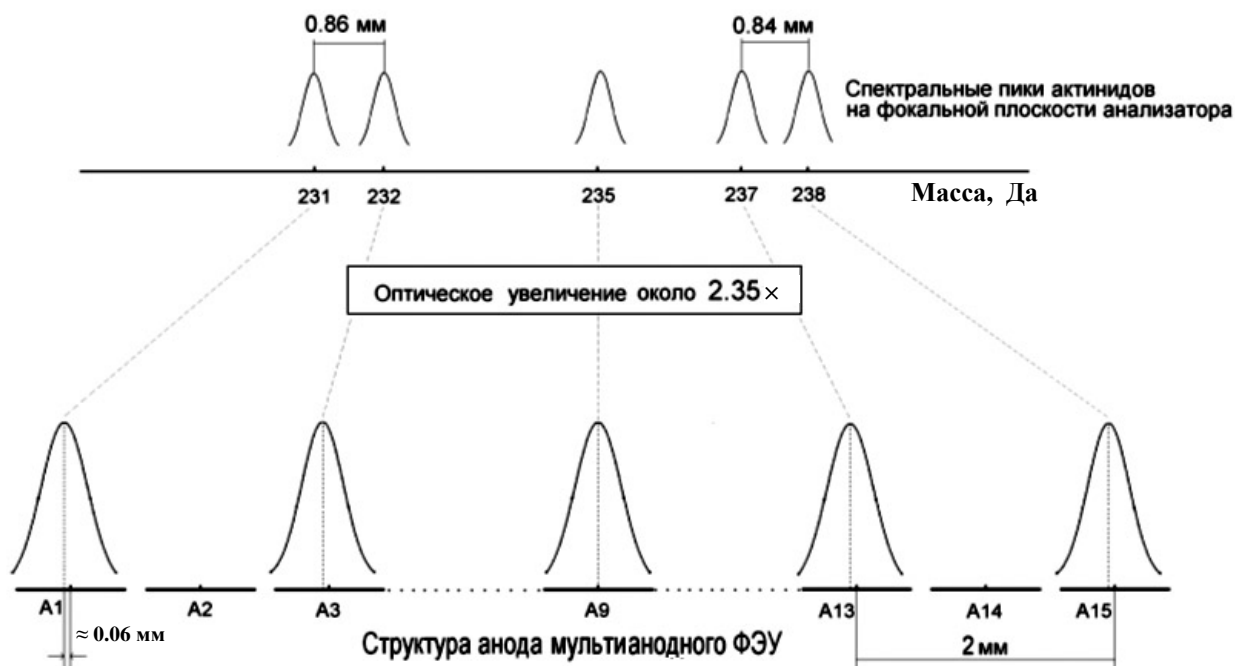


Рис. 2. Принцип подстройки структуры анодов относительно положения спектральных пиков в фокальной плоскости анализатора

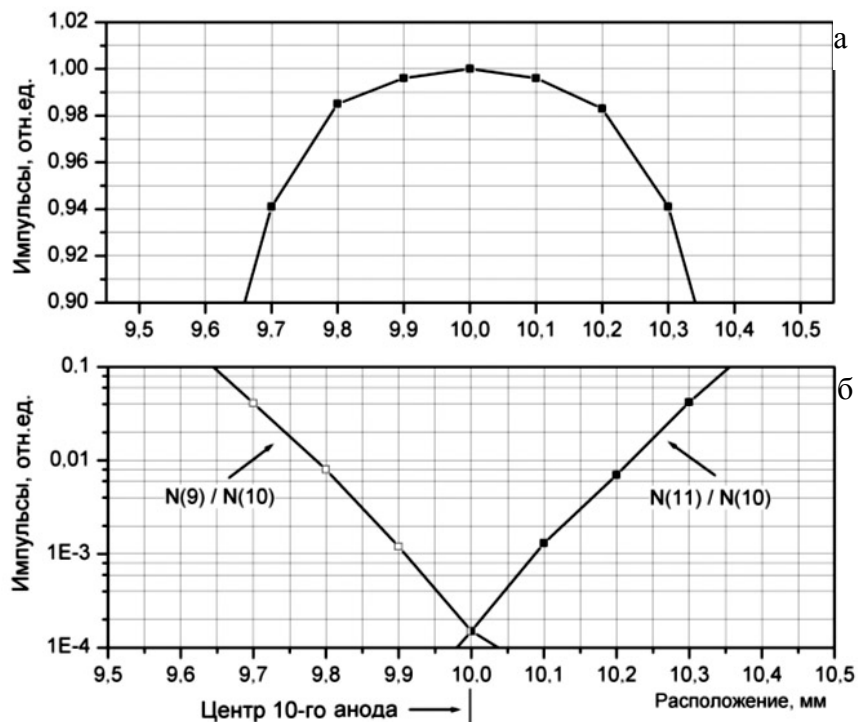


Рис. 3. Сигналы в каналах, соседних 10-му каналу детектора, в зависимости от расстройки положения пика относительно центра 10-го канала.
а — относительное число импульсов, регистрируемых в 10-м канале; б — относительное число импульсов, регистрируемых в 9-м и 11-м каналах, в долях от числа импульсов в 10-м канале

между соседними нечетными пропорционально их собственному содержанию. В результате остается 16 реальных каналов в измеренном спектре. Естественно, общее число импульсов остается равным общему числу зарегистрированных ионов, за исключением просчетов из-за мертвого времени усилителей-дискриминаторов. Поправки на мертвое время осуществляются программой регистрации.

УСТАНОВКА ДЕТЕКТОРА В ФОКАЛЬНОЙ ПЛОСКОСТИ МАСС-АНАЛИЗАТОРА

Объектив и многоанодный ФЭУ установлены вне вакуумной камеры. Их положение может быть механически юстировано таким образом, чтобы обеспечить необходимую фокусировку, увеличение и расположение анодов относительно пучков ионов спектральных пиков, например, чтобы шаг анодов соответствовал половине дисперсии на единицу массы в выбранном диапазоне масс (рис. 2). Тогда можно измерять как пики изотопов, так и фон между пиками. Фактически все пики актинидов можно измерять, не меняя юстировку, а только перестраивая магнитное поле.

Плавное изменение магнитного поля используется для тонкой подстройки положения центров спектральных пиков относительно структуры анодов ФЭУ. На рис. 3 показана зависимость измеряемой скорости счета от положения пика. Отметим,

что даже при разрешающей способности анализатора $M / \Delta M = 600$ (т. е. при ширине пика большей, чем рабочая) эти результаты компьютерного моделирования свидетельствуют о малости ошибок, которые могли бы возникнуть при нарушении положения пика в пределах ± 50 мкм на аноде ФЭУ. Относительная величина сигналов помехи на соседних анодах в этом случае порядка 10^{-4} .

ИСПЫТАНИЯ ДЕТЕКТОРА ПРИ РЕГИСТРАЦИИ МАСС-СПЕКТРОВ

На рис. 4 показана форма пика ^{187}Re при разрешающей способности $M / \Delta M = 800$ и скорости счета, достигающей 5×10^4 имп./с. Видно, что сигнал помех на каналах, соседних с центральным каналом, относительно мал; на расстоянии, соответствующем единичной дисперсии анализатора (через 2 канала), он составляет величину порядка 10^{-5} . Это приблизительно соответствует значению изотопической чувствительности собственно масс-анализатора прибора МИ 1320. Таким образом, предлагаемая новая схема электронно-оптического детектора с использованием многоанодного ФЭУ и специальной аппаратной обработки сигналов в реальном времени действительно пригодна для применения в составе масс-спектрометров при регистрации спектров в широком динамическом диапазоне.

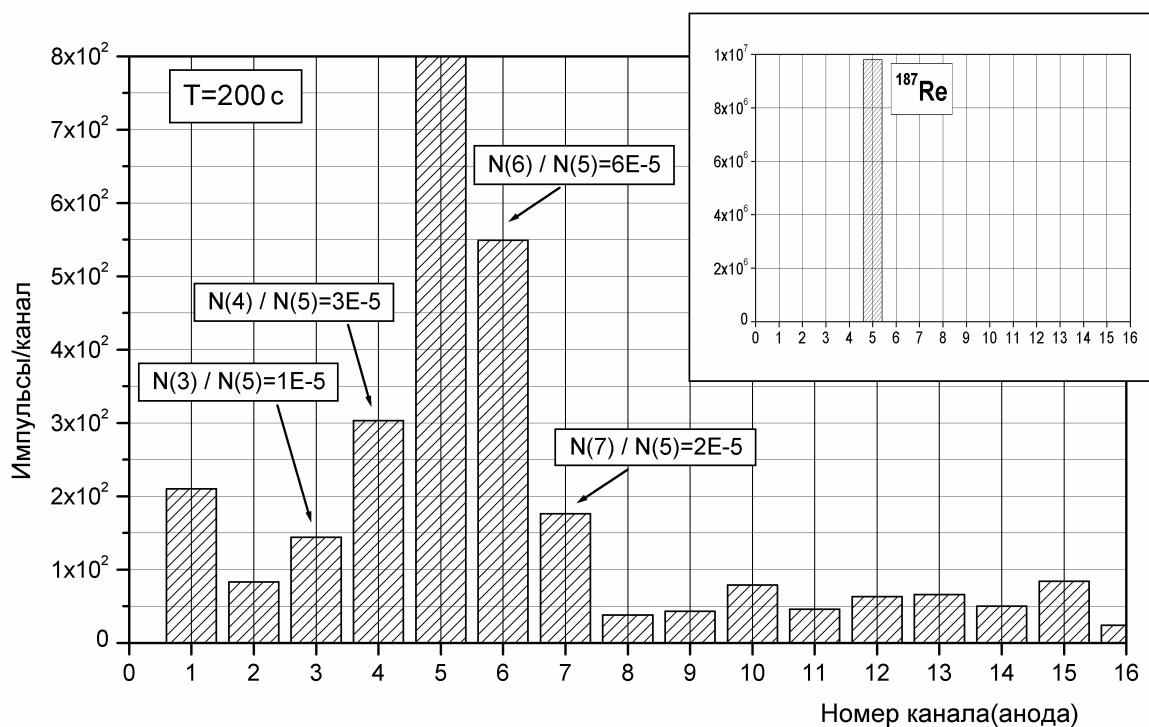


Рис. 4. Регистрация пика рения для оценки взаимовлияния каналов детектора

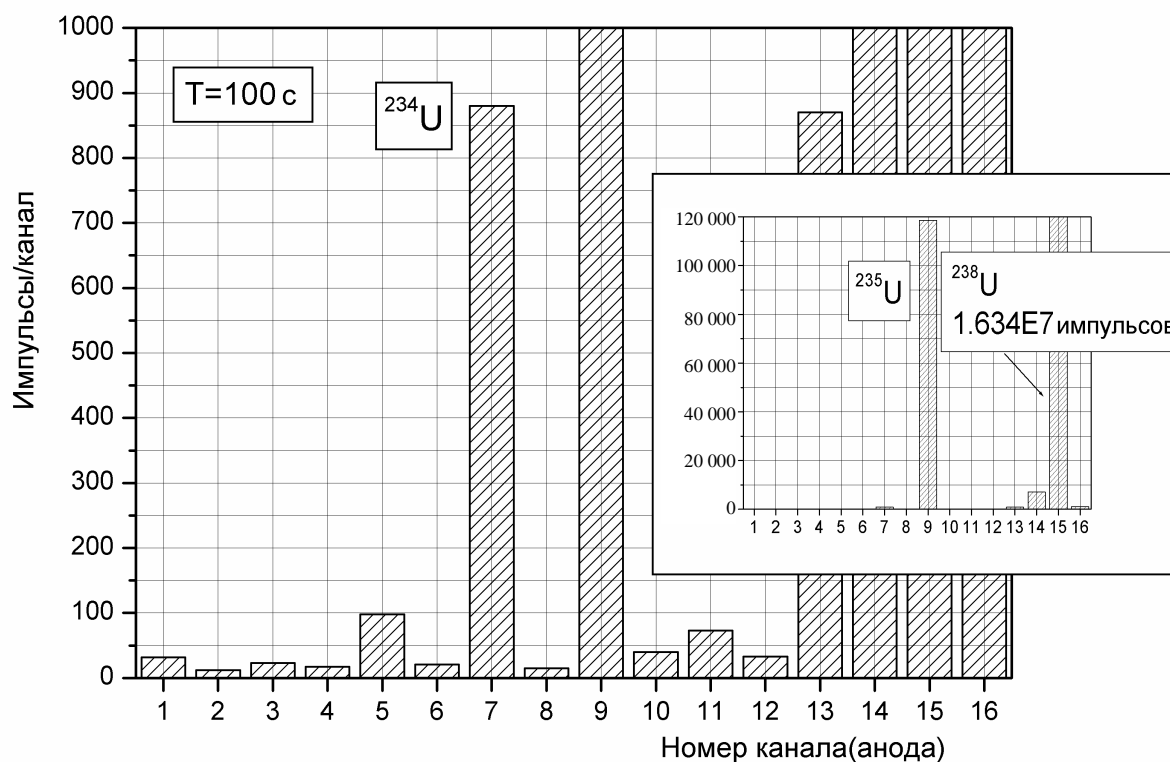


Рис. 5. Масс-спектр стандартного образца урана

На рис. 5 показан зарегистрированный масс-спектр стандартного образца урана при разрешающей способности $M/\Delta M = 800$. Навеска урана на лентах испарителей источника ионов составляла около 0.1 нг (как при анализе реальных ультрамалых проб). Образец имел природный изотопный состав. Использован метод т. н. полного выгорания пробы.

Среднее число импульсов в каналах № 1–4, 6, 8 использовано для оценки уровня спектрального фона.

Измеренное изотопное отношение $^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}$ составило 0.00722, относительное отклонение от предполагаемого значения (0.00725) составляет 0.4 %. Величина отклонения находится на уровне относительных ошибок измерения, определяемых статистикой счета импульсов. Отношение $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ составило 5.2×10^{-5} , т. е. достаточно близко к стандартному значению.

ВЫВОДЫ

Разработанный МКД ионов с предельной скоростью счета до 10^6 с^{-1} на спектральный пик и с малым уровнем собственных шумов ($< 0.1 \text{ с}^{-1}$) может быть использован для реализации методик измерений изотопных отношений актинидов

в ультрамалых пробах. Ошибки измерений на уровне 10^{-4} , связанные с взаимным влиянием каналов детектора, в данных условиях не влияют на погрешность измерений изотопных отношений, т. к. основным фактором оказывается статистика счета импульсов в спектральных пиках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степанов А.В., Макарова Т.П., Домкин В.Д. и др. Определение изотопного состава и содержания ультрамалых количеств U и Pu в пробах окружающей среды методом ИРМС // Радиохимия. 2004. Т. 46, № 5. С. 464–470.
2. Wieser M.E., Schwieters J.B. The Development of Multiple Collector Mass Spectrometry for Isotope Ratio Measurements // Int. J. Mass Spectrom. 2005. V. 242. P. 97–115.
3. Birkinshaw K. Fundamentals of Focal Plane Detectors // J. Mass Spectrom. 1997. V. 32. P. 795–806.
4. Barnes IV J.H., Hieftje G.M. Recent Advances in Detector-Array Technology for Mass Spectrometry // Int. J. Mass Spectrom. 2004. V. 238. P. 33–46.
5. Richter S., Ott U., Begemann F. Multiple Ion Counting in Isotope Abundance Mass Spectrometry // J. Mass Spectrom. 2004. V. 39. P. 100–105.

try // Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. 1994. V. 132. P. 91–110.

6. Каменев А.Г., Чубинский-Надеждин И.В. Применение детекторов ионов с большим динамическим диапазоном в масс-спектрометрах // Научное приборостроение. 2000. Т. 10, № 1. С. 57–64.

*Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург*

Материал поступил в редакцию 11.10.2007.

AN ELECTRO-OPTICAL MULTICHANNEL ION DETECTOR FOR MAGNETIC SECTOR MASS SPECTROMETER

I. V. Chubinskiy-Nadezhdin, Yu. V. Kulikov

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

A new 16-channel ion counter has been developed; the detector comprises a microchannel plate (MCP) assembly, phosphor screen, magnifying lens, and linear 16-anode photomultiplier (PM). The multi-anode PM allowed the dynamic counting range to be expanded to 10^5 pulse/channel. The dark noise does not exceed 0.1 pulse/s per channel. Cross interference is negligible due to digitally processing each ion signal. The detector makes it possible to concurrently measure actinide isotopes and background in the intervals between spectral peaks. The paper considers the detector design and performance.