

02;03;15

Особенности атомизации бериллия в газодинамическом масс-спектрометрическом интерфейсе

© А.Н. Баженов¹, Л.Н. Галль², С.В. Масюкевич^{1,2},
А.С. Бердников², Н.Р. Галль^{1,2,3}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

² Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

³ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

E-mail: gall@ms.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 28 октября 2014 г.

Рассмотрены физические процессы, протекающие при использовании электроспрейной масс-спектрометрии с управляемой фрагментацией и атомизацией ионов в источнике для определения следовых количеств бериллия и приводящие к наблюдаемой форме масс-спектра. Снятые масс-спектры содержат только атомарный ион бериллия с массовым числом 9 а.е.м., лежащий в области отсутствия химического фона, что обеспечивает возможность высокочувствительной регистрации элемента. Форма масс-спектра воспроизводится в широком интервале концентраций и условий снятия спектра.

Бериллий является важным промышленным материалом, используемым в металлургии как легирующая добавка, в современной микроэлектронике и в атомной промышленности. Его производство в значительной мере сосредоточено в России и Казахстане и составляет несколько десятков тонн в год [1].

Однако бериллий — один из самых токсичных элементов периодической таблицы, и его производство связано с риском для здоровья участников производственного процесса. В России приняты весьма жесткие ПДК, допускающие концентрацию бериллия в воздухе не более 10^{-6} г/м³ [2], причем он обычно существует в виде окиси или солей, адсорбированных на частичках пыли. Принятые на сегодня методики не позволяют осуществить экспрессный инструментальный контроль за его концентрацией, так как предполагают концентрирование пробы и химическое выделение бериллия [3]. В связи с этим представляется

актуальным внедрение методов контроля, основанных на современной приборной базе, в первую очередь масс-спектрометрической.

Традиционные оптические методы с использованием индуктивно связанной плазмы (ICP OS) или искрового возбуждения относительно малоэффективны для обнаружения следов бериллия из-за сильного перекрытия его оптических линий с линиями других элементов: из-за матричных эффектов концентрации бериллия ниже $\sim 30\text{--}50$ ppb обнаруживаются с трудом.

Масс-спектрометрическое обнаружение и количественное измерение концентрации бериллия, наоборот, очень благоприятно, так как химический фон практически полностью отсутствует в области масс-спектра, где располагается его атомарная линия (9amu). В то же время коммерческие масс-спектрометры с индуктивно связанной плазмой (ICP MS), использующие охлаждающую столкновительную ячейку, оказываются относительно неэффективными в отношении бериллия, так как из-за малости его атомного веса имеются очень значительные потери в ионах [4]. В связи с этим нами было предложено использовать источник ионов ЭРИАД (электроспрей с управляемой фрагментацией и даже атомизацией ионов в источнике) в сочетании с масс-спектрометром с двойной фокусировкой и без столкновительной ячейки. Целью данной работы является обсуждение физических процессов, приводящих к появлению атомарных ионов бериллия в газодинамическом интерфейсе ЭРИАД.

В традиционных коммерческих приборах с электроспрейным источником при распылении нитратов металлов обычно наблюдаются пики вида MeA^+ или MeA_2^+ , где Me — атом металла, а A — кислотный остаток или его фрагмент [5,6]. Аналогичный спектр наблюдается и в источнике ионов ЭРИАД без фрагментирующего напряжения, а при его приложении типичны спектры, содержащие атомные металлические ионы [7]. Ранее было показано, что метод ЭРИАД продемонстрировал высокие аналитические характеристики в отношении широкого набора элементов: щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных металлов, U и трансуранов, некоторых ряда *sр*-элементов третьей, четвертой и даже пятой групп [8,9]. Для проведения измерений требуются минимальные количества пробы, порядка $3\text{--}5\text{ }\mu\text{l}$, а пределы детектирования в рутинных анализах лежат в интервале десятков ppb [9].

В то же время для ряда металлов, таких как Ca, Ba, Sr, U и редкоземельные металлы (РЗМ), масс-спектр включал, кроме атомарного,

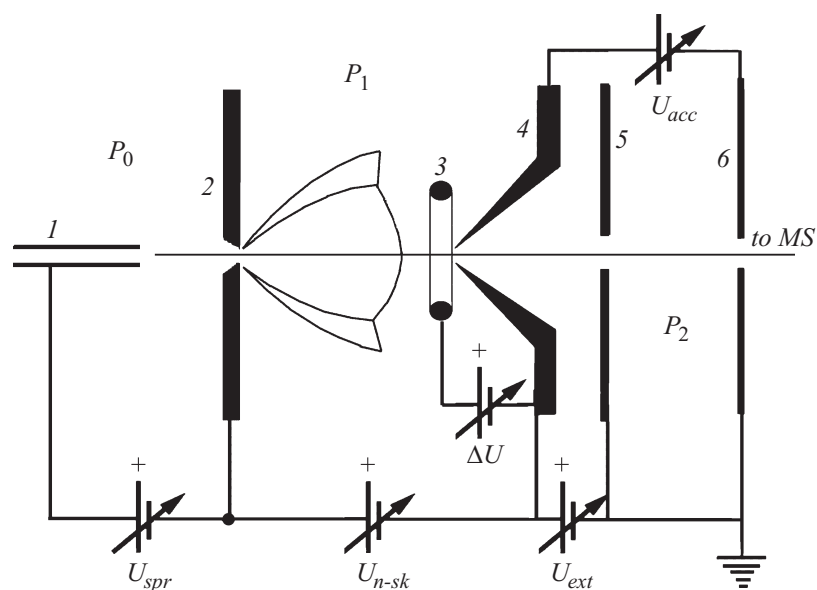


Рис. 1. Схема газодинамического интерфейса ЭРИАД, используемого для атомизации молекулярных ионов: P_0 — область атмосферного давления, P_1 — газодинамический интерфейс, P_2 — высоковакуумная область; 1 — распылительный капилляр, 2 — сопло, 3 — фрагментирующий электрод, 4 — скиммер, 5 — вытягивающий электрод, 6 — щель источника.

еще и оксидные ионы, видимо образующиеся в интерфейсе в результате вторичных процессов. В случае бериллия оксидный ион с массой 25 а.е.м. попадает в область, где уже значим химический шум, что может существенно ухудшить предел детектирования и точность. Необходимо было экспериментально проверить возможность его образования.

Для подготовки пробы навеску бериллия размером $1 \times 3 \times 0.02$ мм и массой $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ г растворили в 1 мл горячей азотной кислоты. После остывания пробы она разбавлялась бидистиллированной водой, а затем метанолом до концентрации $\sim 10^{-5}$ М нитрата бериллия при соотношении вода/метанол 2:8.

Измерения проводили используя статический масс-спектрометр MX3303 с двойной фокусировкой, на котором был установлен источник

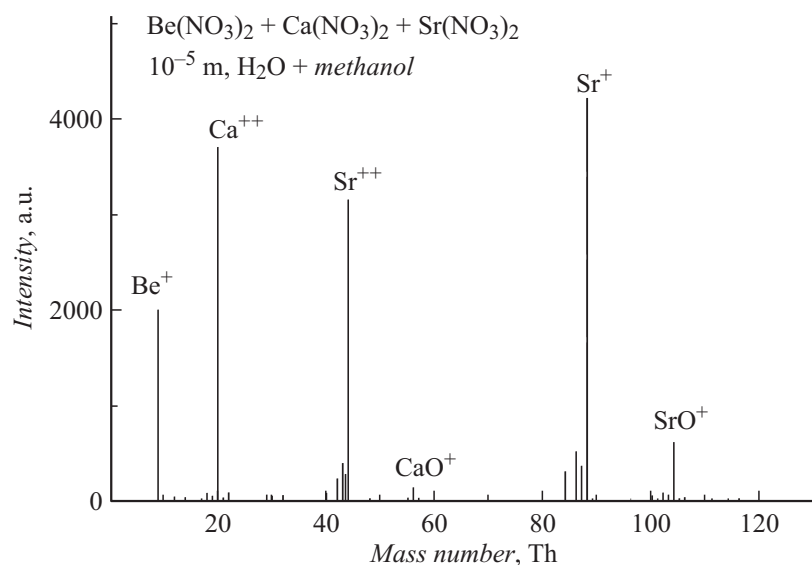


Рис. 2. Масс-спектр изомолярной смеси нитратов бериллия, кальция и стронция, снятый при фрагментирующем напряжении $\Delta U = 120$ V.

ионов ЭРИАД. Газодинамический интерфейс прибора был построен по схеме Конторовица–Грея с дополнительным кольцевым фрагментирующим электродом [10], расположенным на расстоянии 3 mm от носика выходного скиммера (рис. 1). Скиммер раскрывался непосредственно в высоковакуумный объем прибора, а ионы, проходящие сквозь него, подхватывались полем вытягивающего электрода и фокусировались на щель источника. Область интерфейса данного типа, в которой происходит фрагментация, обсуждается в работе [10], а роль давления в интерфейсе — в работе [11]. Спектр записывали в сканирующей моде, а для регистрации использовали вторичный электронный умножитель ВЭУ-2 в токовом режиме.

На рис. 2 представлены масс-спектры бериллия, кальция и стронция, полученные при одинаковых давлениях в интерфейсе. Время записи спектра в интервале массовых чисел 4–140 amu составило ~ 2 min, скорость распыления составляла 1 ul/min, концентрация пробы в пересчете на элемент — 10^{-5} M.

Как видно, в случае Ca и Sr спектры очень похожи: они содержат двухзарядные и однозарядные атомарные ионы, а также оксидные ионы вида CaO^+ и SrO^+ . Природа образования двухзарядных ионов обсуждена нами ранее [9] и является следствием того факта, что вторые потенциалы ионизации этих элементов ниже, чем потенциалы ионизации молекул, составляющих атмосферный воздух: азота, кислорода, воды, углекислого газа. Что же касается оксидных ионов, то, как показали эксперименты с изотопно-меченым кислородом, эти ионы образуются в интерфейсе, видимо, в скиммере, в результате окисления атомарных ионов кислородом воздуха или газа-носителя [9].

Наоборот, в случае бериллия в масс-спектре имеется только один пик пробы с массовым числом 9 amu, который соответствует атомарному иону Be^+ . Гипотетически возможный ион BeO^+ с массовым числом 25 amu не наблюдался: его интенсивность как минимум в 200–250 раз ниже, чем интенсивность основного пика. Соотношение сигнал–фон для рассматриваемого спектра составляет примерно 5000. Пики лития с массовыми числами 6 и 7 и цезия с массовым числом 133 amu использовались в качестве внутренних стандартов. Форма спектра бериллия сохраняется неизменной при изменении его концентрации в пробе в диапазоне 10^{-3} – 10^{-7} М, в этом же диапазоне имеется линейность между интенсивностью пика и концентрацией с точностью не хуже 10%.

Обсудим получающиеся результаты. В соответствии с экспериментальными данными [4–7] и представлениями, сформулированными нами в работах [9–11], можно предположить, что исходными ионами являются молекулярные фрагменты вида MeA^+ и MeA_2^+ , где Me — исследуемый металл, а А — кислотный остаток или его фрагмент. Распад исходных ионов и их атомизация происходят в области между кольцевым электродом и носиком скиммера: именно подача потенциала на этот электрод вызывает атомизацию и появление спектров типа представленных на рис. 1. На этом участке ион проходит траекторию длиной ~ 3 мм при давлении $P_1 \sim 400$ Па и испытывает порядка нескольких десятков тысяч столкновений. Полагая в первом приближении поле однородным, можно оценить, что энергия ΔE , набираемая ионом в промежутках между столкновениями, составляет в среднем

$$\Delta E \sim \eta \Delta U L / d, \quad (1)$$

где ΔU — поданное фрагментирующее напряжение, L — длина свободного пробега, d — расстояние между электродами, а η — коэффициент,

зависящий от соотношения масс иона и газа и характера столкновения. При $\Delta U = 120 \text{ V}$, $L = 0.015 \text{ mm}$ (для $P = 300 \text{ Pa}$), $d = 3 \text{ mm}$ и полагая $\eta = 1$, $\Delta E \sim 0.6 \text{ eV}$, т.е. примерно в 10 раз больше, чем тепловая энергия при комнатной температуре, и примерно в 5–6 раз меньше, чем энергия диссоциации молекулы. В реальности $\eta < 1$ в нашем случае может лежать в интервале $\sim 0.05\text{--}0.3$. При движении на этом участке ион испытает порядка 200 столкновений, так что полученной им энергии, даже с учетом коэффициента η , заведомо хватит на фрагментацию и атомизацию.

Время прохождения ионом участка фрагментации может быть оценено в приближении представления о подвижности, т.е. о выполнении соотношения $v = K \cdot E$, где v — дрейфовая скорость иона, K — подвижность, а E — электрическое поле. В работах [12–15] обсуждены физические пределы применимости этого приближения и показано, что при данных условиях оно выполняется плохо, но для качественных оценок приемлемо. Считая, что среднее поле $E = \Delta U/d \sim 400 \text{ V/cm}$, а подвижность ионов $K = K_0 P_0/P_1 \sim 600 \text{ cm}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$, где величины с индексом ноль относятся к атмосферному давлению, легко оценить среднюю скорость $v \sim 2500 \text{ m/s}$ и среднее время прохождения участка $\sim 10^{-6} \text{ s}$. Этого времени заведомо достаточно, чтобы накопленная энергия распределилась по молекулярным степеням свободы и привела к чисто термическому распаду молекулярного иона, так как частоты колебаний радикалов имеют величины порядка $10^{12}\text{--}10^{13} \text{ Hz}$ [16].

Оксидные ионы, видимо, образуются позже, уже после попадания атомных ионов в скиммер. Внутри скиммера они движутся в практически бесполевого пространстве, так как силовые линии поля вытягивающего электрода почти не проникают внутрь конуса. Там формируется изокINETическая струя, и можно оценить, что до завершения ее формирования ион испытает порядка нескольких сотен столкновений. При использовании атмосферного воздуха и описанного выше режима электрораспыления каждое пятое столкновение будет с молекулой кислорода, а ориентировочно каждое двадцатое — с молекулой воды.

Замена воздуха на сухой азот или, наоборот, на чистый кислород, приводит к закономерной трансформации масс-спектров Ca и Sr: в первом случае доля оксидных ионов уменьшается в $\sim 2.5\text{--}3$ раза по сравнению с воздухом, во втором — возрастает примерно в 2 раза. Однако в отношении бериллия этого эффекта не наблюдается: даже при использовании кислорода в качестве газа-носителя в масс-спектре

остается только линия атомарного бериллия. Видимо, это связано с существенно меньшей реакционной способностью атомарного иона бериллия по сравнению с ионами щелочно-земельных металлов.

Оценим величину абсолютной чувствительности, достигаемой в нашем эксперименте. Для записи спектра в интервале 4–140 а.е. было распылено ~ 2 мл пробы, содержащей $\sim 6 \cdot 10^{-8}$ г бериллия в пересчете на элемент. При соотношении сигнал/шум ~ 5000 , как имело место в эксперименте, это позволяет рассчитывать, что предельно детектируемое количество бериллия при соотношении сигнал/шум ~ 10 составит $\sim 1 \cdot 10^{-11}$ г. Это, в свою очередь, означает, что при концентрации бериллия в воздухе, составляющей ПДК, требуется использовать не более 10 μ л воздуха, чтобы зарегистрировать наличие элемента, и порядка 1 мл для надежного измерения его концентрации. При замене сканирующего режима на оконный или спектрографический требуемое количество бериллия понизится соответственно на 1 или 2 порядка.

При распылении бланкового раствора, не содержащего бериллия, фон в области 9-й массы составил не более 0.01% от величины пика, приведенного на рис. 2. Дело в том, что из атмосферных газов только дважды ионизованная вода подходит для этого массового числа, а выживание двухзарядных ионов в электроспрее в условиях интенсивной столкновительной перезарядки практически невозможно. Единственные исключения — Ca, Sr, Ba и некоторые РЗМ, имеющие второй потенциал ионизации ниже, чем первый потенциал ионизации для атмосферных газов.

Прототипом масс-спектрометра для измерения содержания бериллия может выступить масс-спектрометр МИ-350АВ, разработанный в Институте аналитического приборостроения РАН при участии ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН для Курчатовского центра [17]. Масс-спектрометр показал хорошие ионно-оптические и эксплуатационные параметры; он идеально пригоден для оснащения специализированным высокоэффективным источником ионов ЭРИАД с низкохроматичной линзовой системой, ориентированным на анализ бериллия.

Таким образом, проведенные исследования показали, что масс-спектрометрия ЭРИАД является перспективным инструментом для создания методики экспрессного определения следовых концентраций бериллия, в том числе в диапазоне, соответствующем требованиям ПДК. Физика процессов атомизации обеспечивает устойчивое воспроизведение масс-спектра, содержащего только атомарный ион бериллия в широких пределах изменения внешних условий снятия спектра.

4* Письма в ЖТФ, 2015, том 41, вып. 7

Список литературы

- [1] *Haynes W.M.*, ed. // CRC Handbook of Chemistry and Physics (92nd ed.). Boca Raton, 2011. FL: CRC Press. P. 14–48.
- [2] International Programme on Chemical Safety. „Beryllium: Environmental Health Criteria 106“. NY World Health Organization, 1991. Retrieved 10 April 2011. P. 11–63.
- [3] *Силина Г.Ф., Зарембо Ю.И., Бертина Л.Э.* Бериллий, химическая технология и металлургия. М.: Металлургия, 1960. 340 с.
- [4] Inductively coupled plasma mass spectrometry / Ed. A. Montaser. London: Wiley VCH Inc., 1998. P. 342–438.
- [5] *Yamashita M., Fenn J.B.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 88. N 20. P. 4451–4459.
- [6] *Kebarle P., Verkerk U.H.* // Mass-spectrometry Review. 2009. V. 28. P. 898–917.
- [7] *Александров М.Л., Вереничиков А.Н., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Шкуров В.А.* // Научное приборостроение. 1991. Т. 1. № 2. С. 2–36.
- [8] *Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Николаев В.И., Павленко В.А., Шкуров В.А.* // ДАН СССР. 1984. Т. 277. № 2. С. 379–383.
- [9] *Галль Л.Н., Баженов А.Н., Шкуров В.А., Бабаин В.А., Галль Н.Р.* // Масс-спектрометрия. 2007. Т. 4. В. 1. С. 11–18.
- [10] *Баженов А.Н., Булович С.В., Галль Л.Н., Кретицина А.В., Лапушкин М.Н., Галль Н.Р.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 33. В. 7. С. 45–53.
- [11] *Булович С.В., Баженов А.Н., Галль Н.Р.* // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 10. С. 28–34.
- [12] *Бердников А.С., Галль Н.Р.* // Масс-спектрометрия. 2012. Т. 9. № 2. С. 93–102.
- [13] *Tolmachev A.V., Chernushevich I.V., Dodonov A.F., Standing K.G.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. B. 1997. V. 123. P. 112–119.
- [14] *Raznikov V.V., Kozlovsky V.I., Dodonov A.F., Raznikova M.O.* // Rapid Communications of Mass Spectrometry. 1999. V. 13. P. 370–375.
- [15] *Ender A.Ya., Ender I.A.* Collision integral of the Boltzmann equation and the moment method. St-Petersburg: Nauka, 2003. 224 p.
- [16] *Кондратьев В.Н.* Кинетика химических газовых реакций. М.: Наука, 1975. С. 149–213.
- [17] *Masukevich S.V., Sachenko V.D., Fomina N.S., Gall L.N., Gall N.R.* // Proc. of Int. Mass-spectrometry Conf. on Petrochemistry and Environmental, Petromass-2014. 1–4 Sept. 2014. Tbilisi, Georgia. P. 56–57.