

Оптимизация выбора электронно-оптической схемы статического масс-спектрометра для одновременного изотопного и химического анализа

© Л.Н. Галль,^{1,3} С.В. Масюкевич,^{1,2} В.Д. Саченко,¹ Н.Р. Галль^{1,2,3}

¹ Институт аналитического приборостроения РАН,
190103 Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
194021 Санкт-Петербург, Россия,
e-mail: lngall@narod.ru

(Поступило в Редакцию февраля 2015 г. В окончательной редакции 6 мая 2015 г.)

Предложен и обсужден новый подход к управлению линейными размерами аналитических электрофизических систем на основе использования линзовых свойств электронно-оптических элементов с криволинейной осью. Показано, что такой подход может быть плодотворен, в частности, для синтеза ионно-оптических систем (ИОС) статических магнитных масс-спектрометров и реализуем благодаря введенным ранее одним из авторов внесосевым фундаментальным точкам — „полюсам“ электронно-оптической системы. Возможности нового подхода продемонстрированы на примере синтеза ИОС специализированного статического масс-спектрометра, предназначенного для задачи изотопно-химического анализа с повышенными требованиями к разрешающей способности. Новая ионно-оптическая схема не только реализует необходимые высокие ионно-оптические параметры при уменьшенных габаритах масс-спектрометра в целом, но и позволяет принципиально снизить требования к точности изготовления основных элементов ИОС.

Введение

Электрофизические установки, предназначенные для управления пучками заряженных частиц и для аналитических исследований их параметров, как правило, представляют собой сложные системы из последовательно расположенных электронно-оптических элементов: фокусирующих, транспортирующих, отклоняющих и диспергирующих эти пучки по одному или нескольким координатам их фазовых объемов. Создание любой новой электронно-оптической системы всегда включает в себя два этапа: синтез системы в первом порядке из набора ее элементов („нулевой вариант“) с использованием простейших геометрических подходов построения изображения и последующую компьютерную оптимизацию системы по ее целевой аберрационной функции в случае, когда синтезированный вариант удовлетворяет поставленной задаче. При этом синтезированный „нулевой вариант“ представляет собой практически законченный вариант системы, далее реализуемой в реальной конструкции, поскольку компьютерная оптимизация не изменяет ни числа элементов оптической схемы, ни их последовательности, изменяя лишь внутренние геометрические и электрические параметры элементов и системы в целом.

При построении изображений электронная оптика вслед за оптикой световой для любых электронно-оптических систем с прямолинейной осью использует вместо самих электронно-оптических элементов их оптические параметры: фокусные расстояния и координаты

главных плоскостей. Знание этих параметров позволяет вводить элементы в построение нулевого варианта оптической схемы и манипулировать ими для того, чтобы схема обеспечивала сформулированные при ее синтезе требования как оптические, так и не менее важные геометрические: общие габариты, удобство конструктивного расположения и т.д. В современных анализаторах масс-спектрометров всех типов, являющихся типичными представителями класса электрофизических установок, активно используются всевозможные электростатические линзы с прямолинейной осью, позволяющие повышать ионно-оптические возможности приборов и сокращать размеры анализаторов путем подбора фокусных расстояний основных элементов ионно-оптической схемы.

Однако ионно-оптические новшества в масс-спектрометрии практически не коснулись статических масс-анализаторов, хотя до настоящего времени статические магнитные масс-спектрометры продолжают оставаться основными инструментами прецизионного изотопно-химического анализа. Они активно используются как в фундаментальных физико-химических исследованиях и геохронологии, так и в большом круге научных и прикладных исследований ядерно-топливного цикла вследствие удобства проведения высокоточных измерений и высокого качества спектральной линии, позволяющей проводить прецизионные измерения на соседних массах, не опасаясь перекрытия „хвостов“ линий. Центральным диспергирующим элементом масс-анализаторов таких приборов является секторное маг-

нитное поле — диспергирующе-фокусирующая система с криволинейной осью. Для компенсации хроматической aberrации магнитного поля в таких масс-анализаторах используется также система с криволинейной осью — электростатический тороидальный конденсатор с тороидальностью от 0 (цилиндрический конденсатор) до 1 (сферический конденсатор). Как ни удивительно, но сложности графического построения изображения для систем, включающих электронно-оптические элементы с криволинейной осью, практически исключают возможность манипуляций элементами внутри схемы, сократили типы используемых схем статических масс-анализаторов до нескольких простейших вариантов. Это варианты, для которых известны правила геометрического построения изображения (правило Барбера [1] для магнитного секторного поля с входом и выходом пучка заряженных частиц перпендикулярно границе поля), или алгебраические выражения, предложенные в свое время Герцогом [2]. Однако эти выражения описывают только схемы, идеологически идентичные системам световой оптики с последовательно расположенными диспергирующе-фокусирующими элементами, что на долгие годы предопределило построение ионно-оптических схем и конструктивные решения для всех известных на сегодня типов статических масс-спектрометров [3]. Внесение в эти схемы дополнительных элементов — ионно-оптических линз с прямолинейной осью, практикуемое в последние годы, облегчая настройку приборов и увеличивая устойчивость их работы, не изменяет принципа построения самой схемы, но делает статические масс-анализаторы еще более громоздкими и сложными, чем их „классические“ прототипы. Синтезированный „по правилам“ нулевой вариант ИОС статического масс-спектрометра затем компьютерно оптимизируется с целью уменьшения суммарных aberrаций изображения, однако эта оптимизация, как уже говорилось, не затрагивает ни самого присутствия введенных в нее элементов, ни их размещения, а лишь позволяет, изменяя их оптические параметры, добиваться улучшения суммарных параметров ИОС. Такой путь выбора ИОС статических масс-спектрометров, став традиционным, не изменяется уже много десятилетий, что привело к постоянному следованию созданным ранее стереотипам, сложившимся на начальном этапе развития масс-спектрометрии, когда возможности выбора ИОС ограничивались достаточно простыми аналитическими расчетами в первом порядке фокусировки с учетом одной-двух aberrаций изображения. Благодаря этому в статической масс-спектрометрии до настоящего времени реализуются варианты ионно-оптических схем, предложенных еще в первой половине прошлого века: громоздкие, сложные в изготовлении, в управлении и настройке и для целого ряда специальных задач — избыточные по своим потенциальным возможностям. На фоне масс-спектрометров с динамическими масс-анализаторами, развившихся уже в „компьютерный“ век, эти недостатки статических масс-спектрометров по существу остановили их дальнейшее

развитие, ограничив их применение только лишь задачами прецизионного изотопного анализа. Тем не менее для задач, отклоняющихся от чисто традиционных и лежащих на стыке аналитических направлений, вопрос о выборе ионно-оптической схемы зачастую остается по-прежнему открытым.

Новый подход к управлению линейными размерами статического масс-анализатора на основе использования линзовых свойств электронно-оптических элементов с криволинейной осью

Новые возможности в усовершенствовании ионно-оптических схем статических масс-спектрометров возникают, если для регулирования фокусного расстояния магнитного секторного анализатора воспользоваться линзовыми свойствами какой-либо электростатической системы с криволинейной осью. Такая возможность стала реальностью на основе недавно предложенного одним из авторов (В.Д. Саченко) геометрического принципа построения изображения для произвольных ионно-оптических элементов на основе введенных им внеосевых фундаментальных точек, названных главными оптическими полюсами [4,5]. Универсальный метод построения изображения с использованием главных оптических полюсов применим к любым произвольным статическим оптическим системам с поворотной осью, оптическая сила которых отлична от нуля, а угол поворота отличен от значений πn , где $n = 0, 1, \dots$. Главные оптические полюса таких систем (внеосевые) определяются однозначно и имеют такое же важное значение, как и традиционные осевые кардинальные точки. Зная их расположение, для любого объекта на оптической оси путем биполярного соответствия (БПС) [4] можно легко определить местоположение его оптического изображения, что предоставляет свободу в выборе необходимых элементов и их размещении в ИОС. Использование главных оптических полюсов дает возможность манипулировать элементами с криволинейной осью столь же свободно, как и элементами с осью прямолинейной, что позволяет создавать ионно-оптические схемы статических масс-спектрометров, освобожденные от необходимости „вписываться“ в каноны классических ионно-оптических решений. В этом подходе легко выдвигать в качестве критериев синтеза ИОС наряду с традиционными ионно-оптическими параметрами также требования геометрические, а значит, строить новые ИОС, более компактные и функционально соответствующие решаемой масс-спектрометрической задаче.

Стратегия свободной манипуляции оптическими элементами как с криволинейной, так и с прямолинейной осями позволяет на этапе выбора исходной ИОС ввести в рассмотрение такие геометрические параметры,

как общие габариты, положение объекта (источника) и изображения (приемника), удобство размещения элементов схемы. При проектировании конкретной ИОС масс-спектрометра, действуя по алгоритмам, описанным в [4,5], и исходя из требований задачи, для решения которой масс-спектрометр предназначен, строится исходный вариант ИОС, обеспечивающий в первом порядке выполнение всех ионно-оптических (разрешающая способность, дисперсия, пропускание и т.д.) и геометрических условий. И уже после этого проводится оптимизация ИОС по абберационной целевой функции.

Главным отличием новой стратегии построения ИОС масс-спектрометра является возможность использования ионно-оптических элементов с криволинейными осями в качестве линзовых элементов ИОС. Достоинством таких линзовых элементов наряду с простотой манипулирования плечами фокусировки масс-анализатора является однотипность их абберационных коэффициентов с абберационными коэффициентами основных диспергирующих элементов масс-анализатора. Это означает, что для криволинейных линз не только их параметры первого порядка, но и абберационные коэффициенты могут быть использованы для улучшения свойств изображения масс-анализатора, в частности — для снижения хроматической абберации секторного магнитного поля. Схемы с частичной (не полной) компенсацией хроматической абберации магнитного сектора, не являясь схемами с двойной фокусировкой, тем не менее могут снизить эту абберацию на порядок, оставаясь в то же время свободными от жестких конструктивных ограничений, характерных для ИОС с двойной фокусировкой.

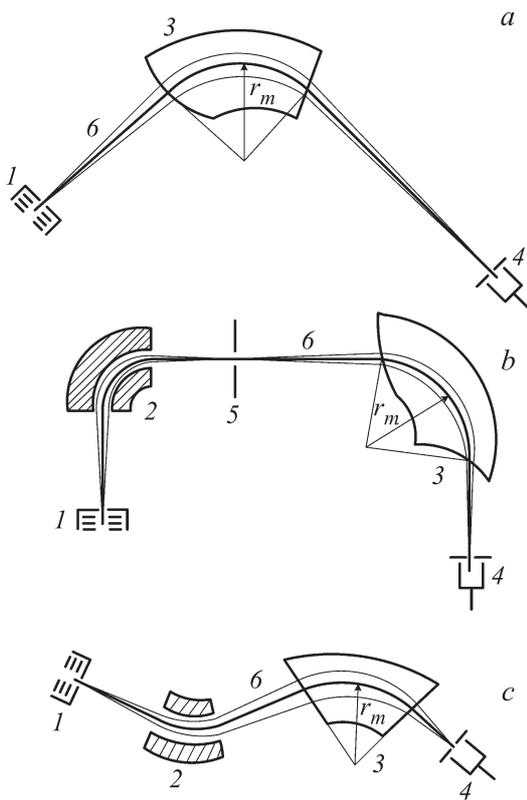
Пример применения предложенного подхода и его обсуждение

В качестве примера использования нового подхода рассмотрим синтез ИОС статического магнитного масс-спектрометра, нацеленного на решение одной из наиболее распространенных масс-спектрометрических задач: химический анализ газовой смеси одновременно с изотопным анализом отдельных компонентов этой смеси. Такие задачи, в частности, часто встречаются в комплексе проблем ядерно-топливного цикла в технологиях получения и изотопного разделения UF_6 и хорошо известны [6]. Наиболее сложно выполнимым в изотопном анализе урана в газовой фазе является обеспечение высокой точности измерения изотопных отношений — от 0.2 до 0.02% в условиях низкой концентрации отдельных измеряемых компонентов пробы и характерного для изотопного анализа большого динамического диапазона величин ионных токов соседних масс — до $1:10^5$. Изотопный анализ урана упрощает то, что массы всех изотопов заранее хорошо известны и их точное измерение не требуется, число измеряемых пиков — не более пяти, а предельное измеряемое массовое число — не более 350 amu [7].

Однако если кроме изотопного необходим еще и химический анализ смеси, то упрощающие положения, характерные для изотопного анализа урана, снимаются, и более того, требования к масс-спектрометрической системе дополняются новыми, характерными для химического анализа, существенно усложняя четкую изотопную задачу. При химическом анализе возможно появление в анализируемой смеси неизвестных веществ в диапазоне массовых чисел до 1000 amu, в том числе в виде микропримесей с концентрацией порядка единиц ppm, причем эту концентрацию желателно измерить с точностью не 10–15%. Очевидно, что выполнение означенной задачи невозможно с использованием того же масс-анализатора, который обеспечивает изотопный анализ, поскольку для химических измерений необходимы и более высокая разрешающая способность, и больший диапазон масс. Также очевидно, что обеспечение требуемых более высоких параметров прямым увеличением размера магнитного поля, т.е. размеров и веса полеобразующего магнита, является неприемлемым. В самом деле, компактность и не слишком большой вес масс-спектрометра, не являясь аналитическими параметрами, тем не менее остаются крайне важными, так как создают удобство его эксплуатации. Одновременно уменьшение габаритов масс-спектрометра снижает требования к механической жесткости его конструкции и повышает его маркетинговый потенциал как лабораторного прибора.

Для того чтобы показать возможности нового подхода к формированию ИОС статического масс-спектрометра, рассмотрим традиционные общепринятые ионно-оптические решения и сравним их с возможностями новой ионно-оптической схемы универсального масс-анализатора. Сравнение схем проведем для радиуса поворота ионов в магнитном поле $r_m = 200$ mm.

Традиционный на сегодня подход к решению изотопной задачи для урана в газовой фазе (ион UF_5^+ , имеющий массу для изотопа ^{238}U , равную 333 amu) состоит в использовании секторного магнитного масс-спектрометра с одинарной фокусировкой, радиусом поворота ионов в магнитном поле $r_m \geq 200$ mm и дисперсией по массе D , увеличенной в 2–3 раза за счет длины выходного плеча магнитного анализатора (рисунке, *a*). Именно такие ионно-оптические решения, позволяющие установить в приемнике ионов блок отдельных коллекторов, использованы в отечественном масс-спектрометре МТИ-350Г [8,9] или в приборах MAT-281 и „Triton“ компании Thermo Scientific [10,11] для прецизионного изотопного анализа. Такие приборы коммерчески доступны, хоть и очень дороги. Кроме того, они громоздки, а для многих изотопных задач избыточны в отношении точности изотопных измерений и в то же время недостаточны для определения химического состава смеси из-за малого диапазона масс и недостаточной разрешающей способности. Для магнитных анализаторов разрешающая способность ограничена в основном хроматической абберацией $A_{chrom} = D^* \Delta U / U_{acc}$, пропорциональной



Ионно-оптические схемы статических масс-анализаторов, применяемых в изотопном анализе. *a* — для масс-спектрометра МТИ-350Г, *b* — для прибора по схеме Нира–Джонсона, *c* — для масс-спектрометра МТИ-350АВ. 1 — источник ионов, 2 — электростатический конденсатор, 3 — магнитный секторный анализатор, 4 — приемник ионов, 5 — энергощель, 6 — ионные траектории.

разбросу по энергии в пучке ионов ΔU и обратно пропорциональной ускоряющему напряжению U_{acc} . Она определяется устройством и стабильностью работы источника ионов, обеспечить которую в условиях анализа фторидов урана крайне сложно. Как следует из формулы для A_{chrom} , снижение хроматической aberrации при заданной величине дисперсии масс-анализатора D возможно только при увеличении энергии ионов eU_{acc} . Так обычно и делается, и увеличение ускоряющего напряжения U_{acc} позволяет в масс-спектрометре с однокаскадным магнитным анализатором удовлетворить все требования изотопного анализа урана высокого уровня. При этом, как правило, требуется использование максимального практически достигаемого уровня магнитного поля, обычно ~ 2 Тл. Однако такой режим не позволяет в том же приборе проводить химический анализ смесей в расширенном диапазоне масс без перекалибровки.

Для полной компенсации хроматической aberrации традиционно используются электростатические секторные поля, в комбинации с секторными магнитными полями обеспечивающие полную компенсацию хроматической aberrации первого порядка (двойную фокусировку). Подобные масс-анализаторы позволяют получать

высокую разрешающую способность до десятков и даже сотен тысяч при диапазоне анализируемых массовых чисел до нескольких тысяч аму, что и определяет их успешное использование в химическом анализе. Они не требуют работы на предельных энергиях ионов и имеют достаточно свободных параметров для компенсации всех значительных aberrаций масс-анализатора. Наиболее удачной схемой такого типа является схема Нира–Джонсона (рисунке, *b*). Однако масс-спектрометр становится существенно более громоздким, поскольку линейные размеры плеч фокусировки и радиусов поворота ионов в электрическом и магнитном полях связаны условием двойной фокусировки. Кроме того, сложности прецизионного исполнения и настройки такой ИОС делают прибор очень дорогим и сложным в эксплуатации, что экономически нецелесообразно для задач, в которых высокая разрешающая способность не требуется.

Таким образом, ни одно из традиционных масс-спектрометрических решений не является оптимальным для решения смешанной изотопно-химической задачи наиболее распространенного типа: проведения на одном приборе как изотопного, так и химического анализа для средних, наиболее востребованных параметров. Для ее решения по описанной ранее методике была оптимизирована ионно-оптическая схема, представленная на рисунке, *c*. Схемы такого типа известны в литературе и использовались, в частности в [12] для построения компактного масс-анализатора. В схеме использована криволинейная линза, установленная в первом плече магнитного анализатора, и позволяющая не только сократить размеры масс-анализатора в целом, но и примерно на 95% скомпенсировать хроматическую aberrацию магнитного масс-анализатора. Однако эта компенсация очень незначительно изменяется при нарушении точности установки линзы: так, ошибки в ее позиционировании в направлении оси в интервале $\pm 50 \mu m$ ухудшают степень компенсации с ~ 96 до $\sim 92\%$. Это существенно снижает требования как к ее установке, так и к точности установки остальных оптических элементов по сравнению со схемами 1, *a* и 1, *b*.

Кроме того, использованная схема позволяет компоновать прибор существенно компактнее схемы Нира–Джонсона. Более того, из-за значительной компенсации хроматической aberrации в этой схеме разрешающая способность, требуемая для изотопно-химического анализа, достигается уже при $r_m = 160$ mm и величине U_{acc} порядка 4 KeV, т. е. существенно меньше, чем для чисто магнитного анализатора (обычно ~ 8 KeV).

Благодаря этому общие размеры ИОС оказываются компактнее, чем для схемы 1, *a*, с сохранением возможности проводить как прецизионный изотопный анализ в режиме развертки, так и химический анализ для расширенного диапазона масс.

Сравним роли хроматической aberrации в рассматриваемых схемах, так как она единственная носит принципиально неустранимый характер: все геометрические aberrации могут быть существенно минимизированы

оптимальным выбором параметров. Для однокаскадного магнитного анализатора (схема 1, а) коэффициент хроматической aberrации A_{chrom} равен дисперсии прибора. При минимизации разброса по энергии в источнике ионов она составит $\Delta U \sim 1 \text{ eV}$ и использовании высокого ускоряющего напряжения ($\sim 8 \text{ KeV}$) эта aberrация составит не менее 0.4 mm , определяя разрешающую способность прибора в целом. Для схемы Нира–Джонсона $A_{\text{chrom}} = 0$ в первом порядке, но за это, как уже говорилось, приходится платить очень высокими требованиями к изготовлению и установке элементов прибора. В рассматриваемой нами схеме A_{chrom} составляет величину порядка $30 \mu\text{m}$, т.е. является просто одним из aberrационных членов и притом не самым значимым.

Таким образом, использование криволинейной линзы расширило возможности ионно-оптической схемы и позволило создать не только весьма компактную ионно-оптическую схему, но и решить одновременно обе масс-спектрометрические задачи как изотопного, так и химического анализов, необходимые для поставленной задачи — исследования процесса получения и изотопного разделения гексафторида урана.

Выводы

Предложен новый подход к синтезу ионно-оптических схем статических масс-спектрометров и других электрофизических систем, управляющих пучками заряженных частиц и использующих элементы с криволинейными осями, основанный на свободном манипулировании размещением таких элементов путем применения принципа биполярного соответствия. Для статических многокаскадных масс-спектрометров развиваемый подход позволяет сочетать высокие ионно-оптические характеристики с малыми габаритами прибора, снижает требования к стабильности работы источников ионов и существенно упрощает конструктивное выполнение прибора в целом.

Список литературы

- [1] Barber N.F. // Proc. Leeds Philos. Soc. 1933. Vol. 2. P. 427–434.
- [2] Herzog R. // Z. Physik. 1934. Vol. 89. P. 447–473.
- [3] Paul D, Skrzypek G, Förlis I. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2007. Vol. 21. N 18. P. 3006–3014.
- [4] В.Д.Саченко // Научное приборостроение. 2012. Т. 22. Вып. 2ю С. 66–73,
- [5] Sachenko V.D., Gall L.N., Gall N.R. // Proc 19th IMSC, Kyoto 17–22 September 2012. P. 348.
- [6] Лебедев В.М. Ядерный топливный цикл. Технологии, безопасность, экономика. М.: Энергоатомиздат, 2005. 316 с.
- [7] Галль Р.Н. // ЖТФ. 1969. Т. 39. Вып. 2. С. 360–365.
- [8] Галль Л.Н., Саченко В.Д., Леднев В.А., Бердников А.С., Васильев В.А., Иванов А.П. // Научное приборостроение. 2001. Т. 11. № 4. С. 21–27
- [9] Кузелев Н.Р., Штань А.С., Кирьянов Г.И., Галль Л.Н., Кнутарев А.П., Соловьев Г.С., Сапрыгин А.В., Калашиников В.А., Новиков Д.В., Малеев А.Б., Бородин В.А., Горбунов В.Г., Савина Ж.А., Иванов А.П. // Масс-спектрометрия. 2009. Т. 6. № 4. С. 253–258.
- [10] Handbook of Nuclear Chemistry: Vol. 1: Basics of Nuclear Science / Ed. by Attila Vértes, Sándor Nagy, Zoltán Klencsár, Rezso György Lovas, Frank Rösch, Springer Science & Business Media, 2010, 3049 p.
- [11] Tuttas D., Schwieters J.B. Advances in High Precision Isotope Ratio Measurements of Calcium Using TI-MS, Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany, Application Note: 30018. 2012. P. 1–16.
- [12] Коган В.Т., Гладков Г.Ю., Викторова О.С. // ЖТФ. 2001. Т. 7. Вып. 4. С. 130–132.