

03

## Экстракция благородных газов из водяных проб для анализа на магнитном резонансном масс-спектрометре

© Н.Н. Аруев, Б.С. Болтенков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: aruev.mass@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 10 декабря 2009 г.

Разработана система экстракции и очистки благородных газов из водяных проб, позволяющая выделять более 90% растворенных в воде гелия и неона. Система работает в комплексе с магнитным резонансным масс-спектрометром (МРМС), с помощью которого измеряются массовые пики изотопов гелия и неона, производятся калибровочные измерения на эталонных газовых смесях, и на этой основе определяются абсолютные количества  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$  и  $^{20}\text{Ne}$ , а также изотопные отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$  и  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$  в пробах. Погрешности измерений обусловлены количествами выделенных газов, неточностью настройки потенциалов на электродах ионного источника при работе МРМС в двухлучевом режиме, а в случае измерений на статической ступени ионов неона еще одна составляющая погрешности связана со скачкообразным переключением ускоряющего напряжения.

Известно, что изотоп  $^4\text{He}$  является в основном продуктом распада трансурановых элементов, а изотоп  $^3\text{He}$  есть продукт или синтеза ядер дейтерия или  $\beta$ -распада ядер трития. Поэтому отношение изотопов  $^3\text{He}/^4\text{He}$  может дать информацию о процессах, происходящих в природе: в мантии и коре Земли, на Луне и на Солнце, в солнечном ветре, в илах, в сульфидах „черных курильщиков“, в железомарганцевых конкрециях со дна морей и океанов и в техногенных материалах.

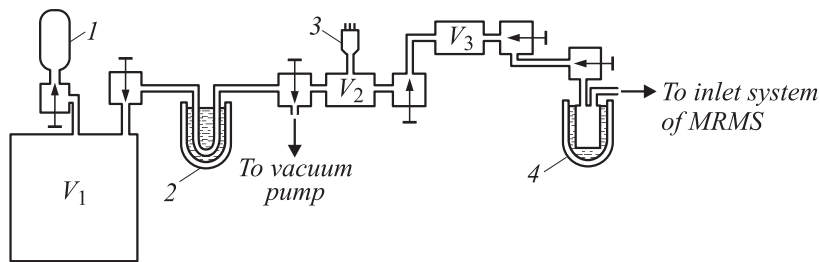
Изотопное отношение для атмосферного гелия, измеренное в ФТИ им. А.Ф. Иоффе [1], составляет  $^3\text{He}/^4\text{He} = (1.399 \pm 0.013) \cdot 10^{-6}$ , а используемое в [2] —  $^3\text{He}/^4\text{He} = 1.38 \cdot 10^{-6}$ . Во всех изотопных исследованиях гелия, вне зависимости от того, что представляют измеряемые образцы — лунный грунт или газ, выделяющийся из вулкана, в каком агрегатном состоянии они находятся и в какой части Земли или за ее

пределами эти образцы отобраны, сравнение получаемых изотопных отношений производится со значением  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} \sim 1.4 \cdot 10^{-6}$ , которое принимается как своеобразная мировая константа.

Для пород земной коры характерные величины  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  составляют  $10^{-7}$ – $10^{-8}$ , что обусловлено  ${}^4\text{He}$ , образующимся в процессе радиоактивного распада элементов семейства урана и тория. В породах с большим содержанием этих веществ отношение  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  достигает  $10^{-9}$ . Солнечному гелию, который содержится, к примеру, в лунном грунте, свойственны величины  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} \sim 10^{-4}$ , определяемые ядерными реакциями, идущими на Солнце. В космических объектах (например, метеоритах) изотопное отношение  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  может достигать величины  $\sim 1$ . Таким образом, диапазон изотопных отношений гелия, встречающийся в природе, лежит в пределах от 1 до  $10^{-9}$ .

Из вышесказанного вытекает, что требования к масс-спектрометрам, предназначенным для проведения анализов по изотопии гелия, являются очень высокими по разрешающей способности, абсолютной чувствительности, динамическому диапазону и по форме массовой линии. Всем этим требованиям полностью удовлетворяют магнитные резонансные масс-спектрометры (МРМС), разработанные в ФТИ [3]. Практически все анализы по изотопии гелия, выполненные в последние десятилетия в СССР и в России (а это тысячи измерений!), осуществлены с помощью этих приборов. Так как в МРМС используются ионные источники типа Нира, т.е. пучок электронов с определенной энергией ионизирует атомы или молекулы газа, то исследуемое вещество должно быть в газообразном состоянии.

Методика выделения и очистки изотопов гелия и неона, о котором речь пойдет ниже, из твердых образцов хорошо отработана и описана в литературе [3–5]. Что касается водяных проб, в которых могут содержаться разнообразные растворенные газы, в том числе и благородные, то методика их отбора и хранения достаточно полно дана, например, в [4]. Однако методика выделения, очистки, определения абсолютных количеств, схема и методика измерений благородных газов, экстрагированных из водяных проб, в литературе до сих пор детально не описаны. Возможной причиной такой ситуации является то, что определение абсолютных количеств выделяющихся газов требует абсолютных измерений объемов в системе экстракции, проведения калибровочных измерений с использованием эталонных проб, выполнения определенной последовательности измерений, в то время как



**Рис. 1.** Схема установки для экстракции газов из водяных проб.  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  — мерные объемы, 1 — сосуд с водяной пробой, 2 — охлаждаемая жидким азотом ловушка, 3 — манометрическая лампа МТ-6, 4 — угольная ловушка, охлаждаемая жидким азотом.

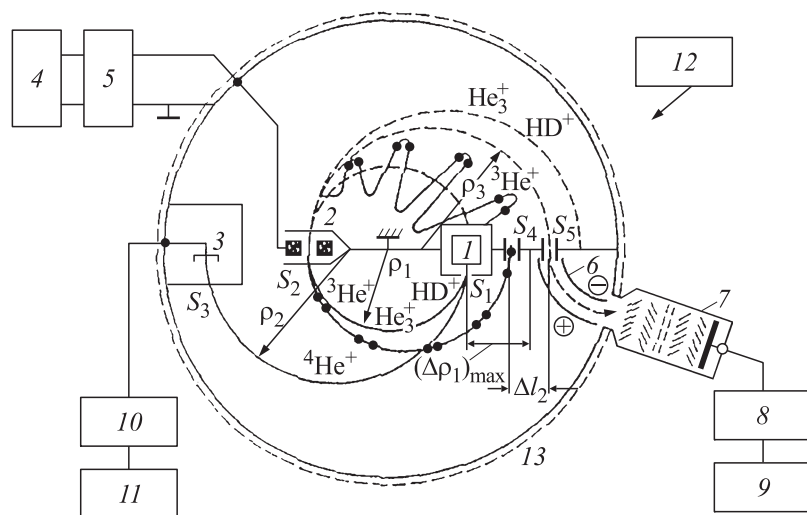
относительные значения  $^3\text{He}/^4\text{He}$  при использовании двухлучевого режима работы МРМС или другого масс-спектрометра могут быть получены в единичном измерении.

Схематическое изображение вакуумной установки для экстракции газов из воды приведено на рис. 1. Она имеет независимую высоковакуумную откачку и подсоединена к стационарной системе напуска МРМС, которая содержит набор эталонных проб с известными отношениями  $^3\text{He}/^4\text{He}$  и систему мерных малых емкостей с известными объемами. Это позволяет напускать в зону ионного источника МРМС определенную точно известную долю выделенных газов и сравнивать их с такой же по объему эталонной пробой. Сосуд с исследуемой пробой (бутылка емкостью 0.5 литра — 1 на рис. 1) подсоединяется к буферному объему  $V_1$  со всеми предосторожностями, чтобы не допустить контакта водяной пробы с атмосферным воздухом, в котором содержится  $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  vol.%  $^4\text{He}$ , и не внести ошибку в результаты измерений. Затем вся система экстракции откачивается форвакуумным и диффузионным насосами, в азотную ловушку 2 заливается жидкий азот, и исследуемая вода из бутылки выливается в буферный объем  $V_1$ . Обезгаживание воды происходит как из льющейся струи, так и с ее поверхности в буферном объеме, а выделившиеся газы распределяются по всей системе. Время обезгаживания воды было выбрано равным 5 min. Как показали контрольные опыты, за это время выделяется  $\geq 90\%$  газов и дальнейшая экспозиция в течение получаса увеличивает экстракцию газов на единицы процентов, но при этом значительно

увеличивается количество конденсированной воды и льда на азотной ловушке. Наш опыт работы с газовыми пробами показывает, что времени порядка 5–10 min достаточно для выравнивания давления и перемешивания газовой смеси в достаточно сложной по конструкции вакуумной системе. По прошествии этого времени буферный объем  $V_1$  с водой отсекался, а выделенный газ в объемах  $V_2$  и  $V_3$  подвергался дополнительной очистке от паров воды с помощью азотной ловушки.

Измерение объемов  $V_1$ ,  $V_2$  и  $V_3$  производилось путем заполнения системы водой с последующим выливанием и взвешиванием воды из измеряемых объемов. Было найдено, что объем  $V_1$  составляет 0.71 от полного объема системы,  $V_2$  составляет 0.257, а  $V_3$  всего 0.033. Доли газа, находящегося в объеме  $V_3$ , как правило, было достаточно для проведения всех измерений, поэтому она подвергалась дальнейшей очистке с помощью активированного угля (4 на рис. 1), охлаждаемого жидким азотом. При этом вымораживались остаточные пары воды, аргон, криптон и связывались все химически активные газы. Проба, состоящая только из изотопов гелия и неона, поступала в стационарную систему напуска МРМС, где расфасовывалась в малые емкости, из которых в дальнейшем напускалась в зону ионного источника МРМС для последующего масс-анализа. Мы не будем вдаваться в подробности, но отметим, что существует генетическая связь первичных  $^4\text{He}$  и  $^{20}\text{Ne}$ , свидетельствующая об их едином источнике происхождения в Солнечной системе [4], поэтому измерение отношения  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$  дает дополнительную информацию о происхождении образцов, в частности, об источниках и процессе насыщения газами водяных проб.

Магнитный резонансный масс-спектрометр при измерениях изотопных отношений  $^3\text{He}/^4\text{He}$  работает в двухлучевом режиме [3,4], и из ионного источника одновременно выходят ионы как  $^3\text{He}^+$ , так и  $^4\text{He}^+$ . Выражение для радиуса движения ионов с массой  $M$  и зарядом  $q$  в магнитном поле  $B$  имеет вид:  $\rho = (2UM/q)^{1/2}/B$ , где  $U$  — ускоряющее ионы напряжение. Из него следует, что чем больше масса иона, тем больше радиус его движения. В нашем случае радиус вращения ионов  $^4\text{He}^+$  больше, чем  $^3\text{He}^+$ , что дало возможность установить в камере МРМС дополнительный коллектор для ионов  $^4\text{He}^+$  с апертурной щелью перед ним и использовать эту часть прибора как 180-градусный статический масс-спектрометр (рис. 2). Ионы  $^3\text{He}^+$  анализируются магнитным резонансным масс-спектрометром в режиме высокой разрешающей способности, что позволяет исключить влияние массовых пиков  $\text{H}_3^+$  и  $\text{HD}^+$  на пик  $^3\text{He}^+$ , а следовательно, и на отношение  $^3\text{He}/^4\text{He}$ .



**Рис. 2.** Схематическое изображение магнитного резонансного масс-спектрометра. 1 — источник ионов, 2 — модулятор, 3 — коллектор ионов  ${}^4\text{He}^+$ , 4 — задающий высокочастотный генератор, 5 — усилитель мощности, 6 — выводный конденсатор, 7 — вторично-электронный умножитель, 8, 10 — электрометрические усилители, 9, 11 — самопишущие потенциометры, 12 — система напуска пробы, 13 — граница магнитного поля.

Измерения одной пробы проводились по схеме: калибровочная смесь, анализируемая проба, калибровочная смесь. В качестве первого анализа проводилось измерение холостой газовой пробы из буферного объема  $V_1$  до переливания в него воды из бутылки. Измерения содержания  ${}^3\text{He}$  проводились в режиме высокой разрешающей способности МРМС и включали в себя запись пика  ${}^3\text{He}^+$  6–8 раз, на что требовалось 10–15 мин. Измерение  ${}^4\text{He}^+$  осуществлялось в режиме низкой разрешающей способности на дополнительный коллектор и обычно выполнялось всего один раз. Работа магнитного резонансного масс-спектрометра в двухлучевом режиме, когда одновременно измеряются массовые пики двух изотопов гелия  ${}^3\text{He}^+$  и  ${}^4\text{He}^+$ , связана с выбором режима работы ионного источника, который находится в сильном однородном магнитном поле. Для каждого из исследуемых элементов существует своя оптимальная настройка всех потенциалов, подаваемых

на электроды источника, при которой разрешающая способность и чувствительность МРМС максимальны. Переход с одного типа ионов на другой без перестройки источника приводил бы к появлению ошибок и, следовательно, к искажению измеряемого отношения. Поэтому при работе прибора в двухлучевом режиме обычно выбиралась промежуточная, компромиссная настройка источника, при которой ионные токи обеих масс имели хоть и не максимальную, но хорошо измеряемую величину. Следует отметить, что различия в настройках источника на ионах  ${}^3\text{He}^+$  и  ${}^4\text{He}^+$  заметны, но не очень значительны, так как их потенциалы ионизации практически равны ( $\sim 24.58 \text{ eV}$ ), а массы отличаются на 1 u, т.е. на 33% от массы легкого изотопа.

Существенно больше разница в массе между ионами  ${}^4\text{He}^+$  и  ${}^{20}\text{Ne}^+$ , и это приводит к тому, что траектории движения ионов сильно отличаются уже в самом источнике. Первый потенциал ионизации неона ( $\sim 21.56 \text{ eV}$ ) также отличается на  $\sim 3 \text{ eV}$  от потенциалов ионизации изотопов гелия. Поэтому простой переход с измерений  ${}^4\text{He}^+$  на измерения  ${}^{20}\text{Ne}^+$  без тщательной перестройки источника невозможен. Для того чтобы уменьшить разницу в массе ионов  $M$ , а точнее разницу в  $M/q$  (где  $q$  — заряд иона) мы перешли на работу источника с дважды ионизированными ионами  ${}^{20}\text{Ne}^{++}$ . Несмотря на то что второй потенциал ионизации неона превышает  $41 \text{ eV}$ , это не потребовало увеличения ионизирующего напряжения, так как обычно работа велась при величине ионизирующего напряжения  $\sim 70 \text{ V}$ . Кроме того, работа на ионах  ${}^{20}\text{Ne}^{++}$  более удобна, так как в этой области остаточного спектра ( $M/q = 10$ ) в анализаторе МРМС [6] нет никаких других массовых линий. Все измерения проводились при токе эмиссии катода  $0.5\text{--}1 \text{ mA}$ . Измерения на массовой линии  ${}^{20}\text{Ne}^{++}$  также проводились в режиме низкой разрешающей способности и для настройки на пик необходимо было переключить ускоряющее напряжение с  $\sim 1000 \text{ V}$  на  $\sim 300 \text{ V}$ . Эта простая процедура переключения напряжения без его подстройки, по всей видимости, вносила погрешность в результат измерения.

Для измерения количеств выделяющегося из водяной пробы гелия и неона мы использовали величину  $1 \text{ pv} = 3.5357 \cdot 10^{13}$  атомов, которая соответствует количеству газа в  $1 \text{ mm}^3$  при давлении 1 Torr, удобна в употреблении и часто используется в подобных работах. Как показали исследования партии геологических водяных образцов, содержание гелия в емкости  $\sim 0.5$  литра колеблется в пределах от 10 до  $10^4 \text{ pv}$ . Такие

количества выделенных газов являются не только вполне достаточными для проведения всех анализов, но и избыточными. Величина холостой пробы не превышала  $\sim 0.1$  pv  $^4\text{He}$ ,  $\sim 10^{-6}$  pv  $^3\text{He}$  и  $\sim 0.4$  pv  $^{20}\text{Ne}$ . Поэтому объем отбираемых водяных проб, по нашему мнению, может быть уменьшен до 50–100 ml без значительной потери в точности проводимых анализов.

Погрешности определения содержания изотопов гелия и неона в выделенном газе находились в диапазоне от единиц процентов до 20% и определялись не только количеством экстрагированного газа, но и нестабильностью работы ионного источника после переключения скачком ускоряющего напряжения. Обычно чем меньше количество выделенного из пробы газа, тем больше погрешность измерения и, как следствие, тем больше погрешности определения изотопного отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$  и отношения  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ , которые в проведенных исследованиях достигали 35%, хотя бывают случаи, выбивающиеся из этой закономерности.

## Список литературы

- [1] Мамырин Б.А., Ануфриев Г.С., Каменский И.Л., Толстикин И.Н. // Геохимия. 1970. № 6. С. 721–730.
- [2] Baptiste P.J., Petit J.R., Lipenkov V.Ya., Raynaud D., Barkov N.I. // Nature. May 2001. V. 411. P. 460–462.
- [3] Мамырин Б.А., Шустров Б.Н., Ануфриев Г.С., Болтенков Б.С. и др. // ЖТФ. 1972. Т. 42. № 12. С. 2577–2583.
- [4] Mamyrin B.A., Tolstikhin I.N. Helium Isotopes in Nature. 1984. Elsevier. Amsterdam–Oxford–New York–Tokyo. P. 273.
- [5] Ануфриев Г.С., Гартманов В.Н., Мамырин Б.А., Павлов В.П. // ПТЭ. 1977. № 1. С. 248–250.
- [6] Ануфриев Г.С., Болтенков Б.С., Рябинков А.И. // ЖТФ. 2006. Т. 76. В. 1. С. 105–114.