

Краткие сообщения

02;10;12

Метастабильные ионы в масс-спектре гексафторида урана

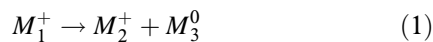
© Б.А. Калинин, В.Е. Атанов, О.Е. Александров

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия
e-mail: kalinin@dpt.ustu.ru

(Поступило в Редакцию 15 октября 2001 г.)

Зарегистрировано присутствие значительного количества ($\sim 0.3\%$) метастабильных ионов в масс-спектре гексафторида урана. Кажущиеся массы метастабильных ионов, рассчитанные по реперным массам осколочных ионов гексафторида урана, близки к значениям, предсказываемым расчетом (различие менее 0.015 u). Показано, что метастабильные ионы являются основной причиной фонового ионного тока в широком диапазоне масс. Оценено время жизни метастабильных ионов с массой $333\text{ (UF}_5\text{)}$.

Масс-спектрометрия метастабильных ионов широко используется в органической химии [1,2] для получения дополнительной информации о составе сложных смесей и структуре молекул. Своим происхождением метастабильные ионы обязаны тому, что некоторая доля ионов, в том числе осколочных, образуется в источнике ионов в возбужденном состоянии с временем жизни, соизмеримым с временем пролета ионов от источника ионов до коллектора ионов. На практике термин „метастабильный ион“ часто употребляется в отношении иона, образующегося в результате распада настоящего метастабильного иона, распавшегося на пути между источником и коллектором ионов [2, с.147], в то же время используются термины „родительские ионы“ и „дочерние ионы“ [3]. Метабильный (родительский) ион с массой M_1 , распадаясь по схеме



и образуя дочерний ион M_2^+ , изменяет свою массу, энергию и, как следствие, кривизну траектории в магнитном поле.

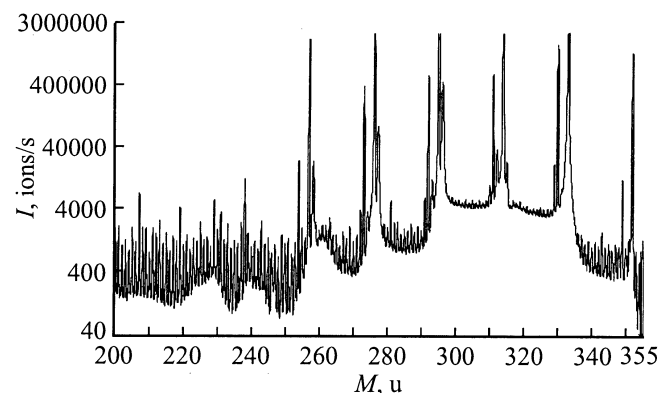
Измерения проводились на масс-спектрометре МИ-1201 АГМ,¹ в режиме счета ионов с образцом гексафторида урана природного изотопного состава. Масс-спектр для диапазона масс 230–355 приведен на рис. 1. На рис. 2 приведен в увеличенном виде участок спектра, содержащий наиболее интенсивный метастабильный пик с массовым числом 296.

По оси ординат отложен ионный ток в ions/s. Пики ионов с массовыми числами 333, 314, 295, 276 выходят за верхнюю границу динамического диапазона счетчика ионов и поэтому имеют на рис. 1 неправильные вершины пиков. Масс-спектр снят за 3.5 h при ионизирующем напряжении 50 V, токе эмиссии 0.1 mA, ускоряющем

напряжении 5 kV, шаге развертки по шкале масс 0.01 u и времени интегрирования для одной точки 1 s. Виден наиболее характерный признак метастабильного пика — его ширина. Если для пика с массой 292 разрешающая способность (рассчитанная по форме пика) на половине высоты R_{50} составляет 1116 ± 17 , то для пика 296 эта величина равна 586 ± 1.6 .

Проведена дополнительная идентификация пиков с массами 258, 277, 296 и 315, образованных родительскими ионами с массами 295, 314, 333 и 352 соответственно. С этой целью шкала масс масс-спектрометра рис. 1 откалибрована по реперным массам осколочных ионов гексафторида урана. Калибровочная кривая поправок ΔM к измеренным по масс-спектрометру положениям пиков вместе с аппроксимирующей параболой приведена на рис. 3. Стандартная ошибка аппроксимации составила 2.7 mmu ($1\text{ mmu} = 10^{-3}\text{ u}$).

Измеренные с учетом калибровки массы дочерних метастабильных ионов сравнены с рассчитанными (кажущимися) массами этих ионов (табл. 1). Кажущиеся

Рис. 1. Масс-спектр UF_6 .

¹ МИ-1201 АГМ масс-спектрометр с секторным магнитом и однократной фокусировкой. В комплект масс-спектрометра входит вторичный электронный умножитель (ВЭУ) и схема счета импульсов от ионов, приходящих на коллектор ВЭУ.

массы M_{cal} рассчитывались по формуле

$$M_{\text{cal}} = \frac{M_2^2}{M_1}, \quad (2)$$

полученной в предположении, что продукты фрагментации продолжают двигаться с той же скоростью, что и родительский ион, и распад родительского иона произошел в промежутке между выходной щелью источника ионов и входом в магнитное поле анализатора (в бесполом пространстве). Наблюдается отмечаемое в литературе [1, с. 259] превышение значений измеренных масс над значениями рассчитанных величин, что, возможно, связано с влиянием значительных градиентов электрического поля у входной щели масс-спектрометра на время жизни метастабильных ионов.

В то же время высокая степень совпадения (~ 0.01 u) рассчитанных и измеренных значений масс метастабильных ионов говорит о правильной интерпретации уширенных пиков как пиков дочерних метастабильных ионов. Наблюдаемое в масс-спектре локальное повышение фонового ионного тока вблизи $M = 262$ может быть интерпретировано как переход $333^+ \rightarrow 295^+ + 38^\circ$ с образованием ионов с кажущейся массой 261.4. Точно так же фоновый ионный ток вблизи $M = 241$ соответствует переходу $314^+ \rightarrow 276^+ + 38^\circ$ с кажущейся массой 242.6.

Траектория, а следовательно положение в масс-спектре, метастабильных (дочерних) ионов зависит от

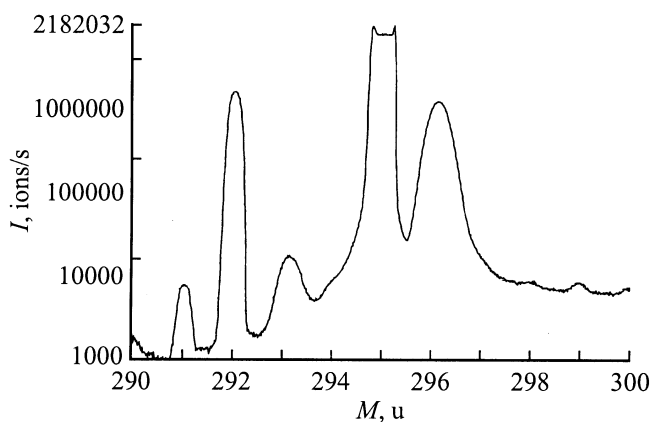


Рис. 2. Фрагмент масс-спектра UF_6 .

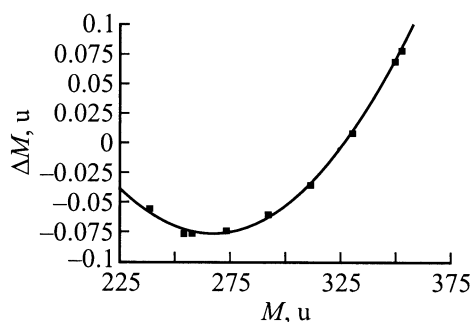


Рис. 3. Кривая поправок шкалы масс.

Таблица 1. Сравнение измеренных и рассчитанных (кажущихся) масс дочерних метастабильных ионов

M_m , u	M_{cal} , u	$M_m - M_{\text{cal}}$, mmu	Ошибка, mmu
258.2846	258.2725	12.0	± 1.5
277.2079	277.1969	11.0	± 1.6
296.1417	296.1298	11.9	± 1.8
315.0728	315.0697	3.1	± 1.7

Таблица 2. Положение пика дочернего иона $^{238}\text{UF}_4^+$ ($M = 314$) в масс-спектре в зависимости от места распада метастабильного иона $^{238}\text{UF}_3^+$

Место распада $333^+ \rightarrow 314^+ + 19^\circ$	Место на спектре
Ионизационная камера	314
Ионизационная камера — выходная щель источника ионов	$314 \div 296$
Выходная щель источник ионов — вход в магнитное поле	296
Магнитное поле	$296 \div 333$
Выход из магнитного поля	333

места распада родительского метастабильного иона. В табл. 2 приведен пример такого рассмотрения для распада $333^+ \rightarrow 314^+ + 19^\circ$.

Из рассмотрения следует, что ионы, распадающиеся в магнитном поле, распределены по интервалу масс $296 \div 333$ и являются причиной существенного, в ~ 5 раз, повышения фонового ионного тока при переходе через 296 массу (рис. 1). Наблюдается также пропорциональность высоты метастабильных пиков и значений фонового ионного тока, обусловленного этими пиками. Эта зависимость приближается к прямой пропорциональности (с точностью 30%) в предположении постоянного вклада в фоновый ионный ток тока рассеянных ионов величиной 150 ions/s.

В масс-спектре можно наблюдать уменьшение фонового ионного тока, например, в интервале масс 315–329, связанное с распадом (уменьшением числа) метастабильных ионов при их движении в магнитном поле. Особенность распада метастабильных ионов в источнике ионов заключается в том, что по мере смещения точки распада к выходной щели ионы попадают в область меньших масс. Это приводит к замедлению снижения фонового ионного тока в диапазоне масс 296–310.

Размеры ионного тракта масс-спектрометра: расстояние от выходной щели источника ионов до входа в магнитный анализатор равно 39.5 см, длина пути ионов в магнитном поле без учета поля рассеяния равна 29 см, расстояние от выхода из магнитного анализатора до приемника ионов равно 42 см. Размеры ионного тракта позволяют сделать оценки времени жизни метастабильных ионов.

Поскольку при указанных размерах и ускоряющем напряжении 5 kV время прохождения ионом ионного тракта составляет $20 \mu\text{s}$, то тот же порядок величины и у времени жизни метастабильных ионов. Более точно время жизни метастабильных ионов UF_5 ($M = 333$) может быть оценено по измерению фонового ионного тока с $4 \cdot 10^3$ ions/s до $2.9 \cdot 10^3$ ions/s в диапазоне масс 314–326. Поскольку полный путь в магнитном поле соответствует диапазону масс 333—296, то путь, соответствующий диапазону 326–314, составляет $(29/37) \times 12 = 9.4 \text{ cm}$, и время пролета этого пути $t = 1.7 \mu\text{s}$. Тогда

$$\tau = \frac{t}{\ln \frac{N_1}{N_2}} = \frac{1.7}{\ln \frac{4}{2.9}} = 5.3 \mu\text{s}.$$

Масс-спектры с исходной и откорректированной шкалой масс можно найти по адресу <ftp://www.mp.dpt.ustu.ru/spectr> в файлах Spectr 1 и Spectr 2 соответственно.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования России (грант № 05.01.038).

Список литературы

- [1] *Бейнон Дж.* Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. Пер. с англ. М.: Химия, 1964. 701 с.
- [2] *Чепмен Дж.* Практическая органическая масс-спектрометрия. Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 216 с.
- [3] *Полякова А.А.* Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. М.: Химия, 1983. 248 с.