

15

Специализированный масс-спектрометр для определения изотопного состава лития методом ЭРИАД (электрораспыление с атомизацией в источнике ионов)

© А.А. Дьяченко¹, Н.М. Блашенков², А.С. Бердников¹, Л.Н. Галль¹, Н.С. Самсонова²,
А.А. Семенов³, Н.Р. Галль²

¹ Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

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

³ Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара, Москва, Россия

E-mail: kolomna.88@mail.ru

Поступило в Редакцию 15 июня 2021 г.

В окончательной редакции 27 апреля 2022 г.

Принято к публикации 27 апреля 2022 г.

Описан специализированный изотопный масс-спектрометр для определения изотопного отношения лития методом ЭРИАД (электрораспыление с атомизацией в источнике ионов). В приборе используются масс-анализатор типа Маттауха–Герцога с двойной фокусировкой для использования пучков ионов с большим разбросом по энергии и одновременной регистрации сигналов обоих изотопов лития (⁶Li и ⁷Li) и двухканальный приемник на основе дублета микроканальных пластин. Газодинамический интерфейс построен по схеме Конторовица–Грея (с газодинамической точки зрения он „длинный“, т.е. расстояние между соплом и скиммером в 4 раза превышает размер „бочки Маха“ при рабочем давлении 200 Па). Прибор настольный, его вес не превышает 20 kg. Время измерения 1000 s, время замены пробы 100 s, точность измерения содержания изотопа ⁷Li ~ 0.1%.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, электрораспыление, источник ионов, изотопы лития.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.13.52734.18919

Применение различных изотопов лития в атомной технологии [1] имеет большую значимость как для решения оборонных задач, так и для повышения стабильности работы атомных реакторов [2]. В природе литий представлен двумя изотопами ⁶Li (~ 7.5%) и ⁷Li (~ 92.5%). Первый является сильным поглотителем нейтронов, второй, наоборот, нейтроны поглощает слабо. Эти различия в свойствах определяют и различия в применении, и требования к степени изотопного обогащения, а значит, и к точностям измерений изотопных отношений.

ЭРИАД (электрораспыление с атомизацией в источнике ионов) — современный метод измерения изотопного состава, основанный на электрораспылении высококонцентрированных растворов солей целевого материала в атмосферных условиях, вводе образующихся ионов в вакуум через газодинамический интерфейс с одновременной столкновительной атомизацией. Он пригоден для подавляющего большинства элементов, обладает высокой чувствительностью, позволяет проводить анализ за время порядка 3–5 min и не требует вскрытия прибора для смены пробы. Все эти характеристики делают данный метод ценным, особенно при использовании для решения технологических задач или научных задач по отработке технологии разделения изотопов, где желательно проводить большое количество измерений в относительно сжатые сроки.

В настоящее время на рынке отсутствуют какие-либо специализированные масс-спектрометры для изотопного анализа лития, а стандартные приборы, например TRITON производства компании Thermo Scientific (США–Германия), слишком громоздки и дорогостоящи для такой задачи. Более того, в условиях санкций такой прибор стал практически недоступным российским пользователям. Настоящая работа посвящена разработке специализированного компактного масс-спектрометра для определения содержания изотопа ⁷Li.

Для решения поставленной задачи был предложен прибор, ионно-оптическая и газодинамическая схемы которого представлены на рис. 1. Проба подается в распылительный капилляр 4 через шприцевой насос, на вход капилляра подается распылительное напряжение (в интервале 2600–2800 V). Заряженные капли, полученные при электрораспылении, испаряются за счет трения в атмосферной области, высвободившиеся ионы, содержащие литий, затягиваются в интерфейс через сопло 5, проходят через его газодинамическую систему, где атомизируются, и далее через скиммер 6 попадают в область высокого вакуума 3. Затем пучок ионов формируется иммерсионной линзой 7 и направляется в масс-анализатор 8 и 9, после чего детектируется двухканальным детектором с одновременной регистрацией обоих изотопов 10. Последнее очень важно, так как электрораспыление не является стабильным процессом,

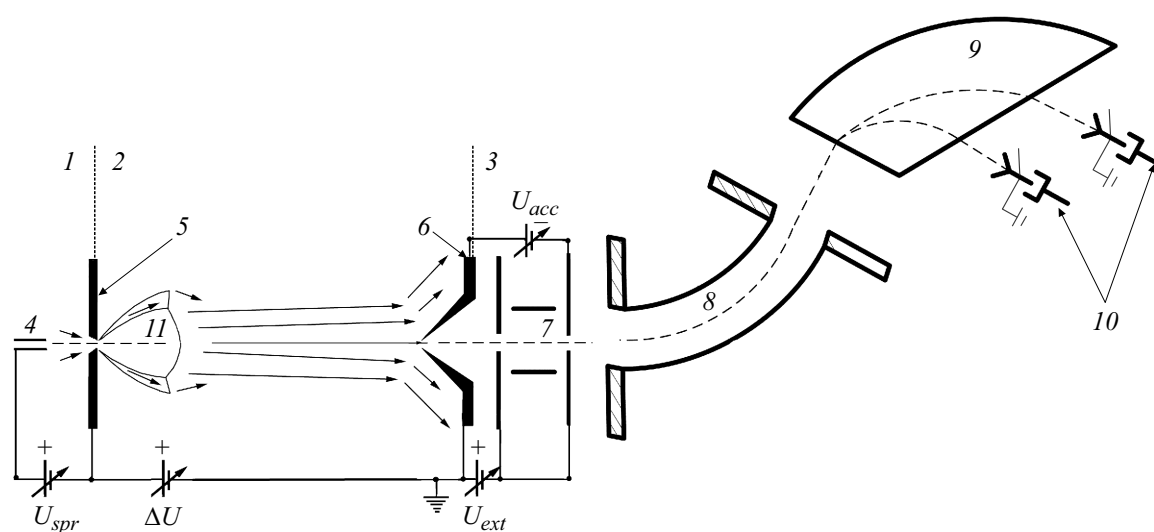


Рис. 1. Ионно-оптическая и газодинамическая схема масс-спектрометра. 1 — область атмосферного давления, 2 — область промежуточного вакуума, 3 — область высокого вакуума, 4 — распылительный капилляр, 5 — сопло, 6 — скиммер, 7 — иммерсионная линза источника ионов, 8 — электростатический энергоанализатор, 9 — диспергирующий магнит, 10 — двухканальный приемник, 11 — „бочка Маха“.

а параллельная регистрация снимает большую часть вызываемых этим погрешностей изотопного измерения.

Газодинамический расчет интерфейса проводился в программе Fluent в осесимметричном приближении. Он был разработан по так называемой „длинной“ схеме, в которой длина „бочки Маха“ (11 на рис. 1) меньше расстояния между соплом 5 и скиммером 6 не менее чем в 4 раза во всем интервале рабочих давлений. Такая схема обеспечивает устойчивость работы интерфейса по отношению к вариациям давления и позволяет настраивать его на оптимальный режим атомизации и сбора ионов, варьируя в пользовательском режиме скорость откачки, а значит, и структуру автотельной струи газа, транспортирующей ионы. Атомизирующее напряжение положительной полярности прикладывается к входному соплу интерфейса, в то время как выходной скиммер находится под потенциалом Земли [3].

Для вытягивания и фокусировки ионов, выходящих из скиммера в высокий вакуум, используется цилиндрическая иммерсионная линза. Отверстие скиммера, а точнее, поверхность последнего столкновения ионов с газом (область перехода в высоковакуумный режим) принимается как место рождения ионов с точки зрения масс-анализа. Выходная щель источника находилась под ускоряющим напряжением и имела ширину $500\ \mu\text{m}$. Расчет показывает, что она обрезает значительную часть ионов с начальными энергиями выше 20–25 eV; ионы с более низкими начальными энергиями проходят почти на 100%.

Масс-анализатор был построен по схеме с двойной фокусировкой типа Маттауха–Герцога с ненулевым выходным плечом. Двойная фокусировка обеспечивает возможность работать с ионными пучками, имеющими большой энергетический разброс. Масс-анализатор был

рассчитан и оптимизирован в абберационном приближении. Основные характеристики ионно-оптической схемы представлены в таблице.

Диспергирующий магнит имел размеры $60 \times 80 \times 160\ \text{mm}$ и позволял создавать магнитное поле порядка 0.03 Т в зазоре высотой 10 mm. В качестве энергоанализатора был использован цилиндрический конденсатор. При щели источника ионов в 0.5 mm разрешающая способность составила ~ 20 , что более чем достаточно для решения поставленной задачи.

Конструкция прибора (см. далее) позволяла использовать масс-анализатор с „подвешенным“ магнитом: ускоряющее напряжение прикладывается к диспергирующим элементам масс-анализатора, а ионы рождаются при потенциале, равном потенциалу Земли. Такая конструкция позволяет избежать главной сложности использования статических масс-анализаторов с электрораспылением — загорания разряда в высоковакуумной области вблизи скиммера.

В качестве приемника ионов использовалась сборка из двух микроканальных пластин (ВЭУ-7), позади которой помещались два коллектора, что обеспечивает возможность приема двух ионных пучков одновременно. ВЭУ работал в режиме счета ионов. Со стороны входа он закрывался маской с двумя щелями шириной 3 mm, расположенными на расстоянии, соответствующем расстоянию между изотопными линиями лития.

Для конструирования масс-спектрометра была выбрана современная технология, известная как „МС-платаформа“. Она состоит в том, что все значимые ионно-оптические элементы (весь масс-анализатор, высоковакуумная часть ионного источника и приемник ионов) монтируются на единой плите, располагающейся в высоком вакууме. Диспергирующий магнит был постро-

Расчетные характеристики ионно-оптической схемы масс-анализатора

Характеристика	Значение
Радиус поворота магнита, mm	60
Угол поворота в магните, °	63.96
Наклон линии фокусов, °	53
Угол поворота в электростатическом энергоанализаторе, °	37.87
Радиус центральной траектории в электростатическом энергоанализаторе, mm	63
Зазор магнита, mm	6
Зазор электростатического энергоанализатора, mm	10
Первое плечо, mm	35.28
Второе плечо, mm	29.45
Расстояние между электростатическим энергоанализатором и магнитом, mm	30
Ширина щели источника, mm	0.5

ен с использованием магнитодвижущих элементов из Nd–Fe–B, его вес составил ~ 1900 g. Величина магнитного поля составляла ~ 0.03 Т. Масс-анализатор находился под высоким напряжением; весь ионно-оптический тракт был огражден электростатическими экранами. Вся высоковакуумная часть масс-спектрометра располагалась в единой вакуумной камере размером 250 × 320 × 100 mm, которая откачивалась турбомолекулярным насосом со скоростью откачки 300 l/s. Прибор был изготовлен компанией ООО „МС-Био“. Управление масс-спектрометром осуществлялось с персонального компьютера с помощью специализированной программы, работающей под ОС WINDOWS.

Для тестирования масс-спектрометра использовался лабораторный стандарт: соль LiCl производства компании „Изотоп“ (СССР) чистотой 99% с природным содержанием изотопов. Навески соли растворялись в бидистиллированной воде; полученные растворы разбавляли той же водой до концентраций $5 \cdot 10^{-4}$ М, а затем химически чистым метанолом или ацетонитрилом в соотношении 1:5. Пробу помещали в одноразовый шприц объемом 1 ml и устанавливали на шприцевой насос для распыления. Распыление проводилось при потенциале 2800–3200 V, ток распыления составлял 50–60 nA, скорость распыления была равна $5 \cdot 10^{-6}$ l/s. Давление в интерфейсе составляло ~ 200 Pa, давление в основной камере — 10^{-4} Pa. Ускоряющее напряжение составляло 2300 V. Соль лития хорошо фрагментировалась в интерфейсе, давая на выходе атомарные ионы, ток которых слабо зависел от фрагментирующего напряжения ΔU в интервале 200–800 V. При этом сигнал ^6Li фиксировался на первом, а сигнал ^7Li — на втором коллекторе. Скорость счета составляла порядка 10 000 cps для ^7Li и порядка 800 cps для ^6Li .

При измерениях для каждой точки проводилось накопление сигнала в течение 1000 s с записью 1 раз в секунду. При этом данные, отличающиеся от средних по абсолютной величине более чем на 20%, автоматически выбрасывались, так как соответствовали моментам нестабильного распыления. На рис. 2 представлены типичная зависимость измеренного изотопного

отношения в стандарте и его временной дрейф. Время одного измерения составило 1000 s, время замены пробы и стандарта — 100 s, что примерно в 30 раз быстрее, чем при использовании поверхностной ионизации. Среднеквадратичное отклонение от средней величины для определения доли изотопа ^7Li по 11 измерениям составило ~ 0.03%, что достаточно для большинства технологических измерений.

Таким образом, впервые разработан эффективный изотопный масс-спектрометр с источником ионов ЭРИАД, который в сочетании с масс-анализатором типа Маттауха–Герцога, работающим в режиме одновременной регистрации сигналов измеряемых изотопов, является очень удачным решением для изотопного анализа, обеспечивая высокую точность и быстроту смены пробы. Прибор настольный, его вес не превышает 20 kg. Он особенно эффективен для технологических анализов, где требуется быстрая смена пробы. Созданный прибор может быть использован как для аттестации готовой продукции, так и для технологических измерений в процессе изотопного обогащения. Можно ожидать, что метод ЭРИАД будет столь же эффективен и для измерения изотопных составов других элементов, особенно радиоактивных.

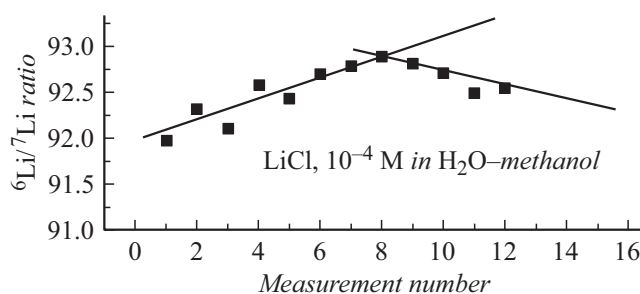


Рис. 2. Временной дрейф измеренного изотопного отношения стандартного образца LiCl (10^{-4} М) в смеси вода–метанол 1:5. Время между измерениями 1100 s, напряжение распыления 2800 V, расход раствора $5 \mu\text{l}/\text{min}$, напряжение атомизации 400 V. Интерполяция базовой линии кусочно-ломаной линией в программе ORIGIN.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L. Mossali, N. Picone, L. Gentilini, O. Rodríguez, J.M. Pérez, M. Colledani, J. Environ. Management, **264**, 110500 (2020). DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110500
- [2] N. Jawerth, E. Mattar, in *Research reactors*, IAEA Bulletin (IAEA, 2019), vol. 60-4, p. 1–2.
- [3] Н.С. Самсонова, Н.М. Блашенко, А.А. Дьяченко, А.А. Семёнов, А.В. Лизунов, Н.Р. Галль, ПТЭ, № 5, 65 (2019). DOI: 10.1134/S0032816219050252 [N.S. Samsonova, N.M. Blashenkov, A.A. D'yachenko, A.A. Semenov, A.V. Lizunov, N.R. Gall', Instrum. Exp. Techn., **62**, 653 (2019). DOI: 10.1134/S0020441219050221].