

33

На правах рукописи

Моисеева Татьяна Геннадьевна

УСТАНОВЛЕНИЕ КОРРЕЛЯЦИИ МАСС-СПЕКТРОВ NO С
ИЗОТОПНЫМ И МОЛЕКУЛЯРНЫМ СОСТАВОМ ПРОБ

01 04 14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Автор



Москва 2008

Работа выполнена в Московском инженерно-физическом институте
(государственном университете)

Научный руководитель	доктор физико-математических наук, профессор Сысоев Александр Алексеевич
Консультант	кандидат физико-математических наук, доцент Сысоев Алексей Александрович
Официальные оппоненты	доктор физико-математических наук, про- фессор Коненков Николай Витальевич, Рязанский государственный университет им С А Есенина кандидат технических наук Фатюшина Елена Владимировна, Институт общей неорганической химии им Кур- накова РАН (ИОНХ РАН)
Ведущая организация	Всероссийский научный исследовате- льский институт технической физики и авто- матизации (ВНИИТФА), Москва

Защита состоится 25 06 2008г в 15 30 на заседании диссертацион-
ного совета Д 212 130 04 в Московском инженерно-физическом институте
(государственном университете) по адресу 115409, г Москва, Каширское
шоссе, д 31, тел 324-84-98, 323-91-67

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИФИ

Автореферат разослан 23 мая 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физ - мат наук,
профессор



Чернов И И

Актуальность задачи. В последние годы наблюдается тенденция роста спроса на стабильные изотопы легких элементов углерода, кислорода, азота. Это связано как с разработкой новых методик применения стабильных нерадиоактивных изотопов в медицине, сельском хозяйстве, биотехнологиях, так и с расширением масштабов их использования в практической медицине по мере оснащения клиник диагностическими приборами и методиками во всем мире. Создание новой технологии низкотемпературной дистилляции NO для получения высококонцентрированного оксида азота по изотопам ^{18}O , ^{17}O , ^{15}N в одном цикле позволяет приблизительно в три раза снизить себестоимость изотопов по сравнению с известными применяемыми технологическими решениями. Кроме того, указанная технология при определенных условиях позволяет сократить вывод на стационарный режим разделительных каскадов до трех месяцев вместо типичных периодов на уровне одного года. Это возможно, если на всех точках отбора/отвала обеспечивается надежный контроль изотопно-молекулярного состава NO с погрешностью на уровне не хуже 0,005 - 0,01 %. Поэтому создание нового высокоточного метода контроля изотопно-молекулярного состава NO в продуктах и технологическом процессе является важным звеном в реализации их производства.

Для контроля технологических процессов в разделительных установках необходимо определять концентрации некоторых изотопно-модифицированных молекул NO с точностью на уровне 0,01%. Данный метод должен быть простым, экспрессным и дешевым. Обеспечить определение концентраций шести изотопно-модифицированных молекул NO ($^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{17}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{17}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$), было бы возможно в случае использования масс-спектрометра с высоким разрешением ($R > 10000$). Однако в настоящее время не выпускаются коммерческие приборы с двойной фокусировкой с источником с электронным ударом, напрямую, применяемые для решения данной задачи. Кроме того, при высоких разрешениях абсолютная чувствительность приборов снижается и возникает проблема измерения концентраций на уровне $10^{-3} - 10^{-4} \%$ с нужной точностью. Оптимальным является одновременное определение концентраций изотопов и изотопно-модифицированных молекул оксида азота при использовании прибора со средним разрешением ($R \sim 10^2 - 10^3$) при условии, что будет достигнута необходимая точность анализа. Параллельно, с помощью данного прибора требуется проводить контроль изотопного состава кислорода в воде, обогащенной по изотопу кислорода ^{18}O до 98 %.

Описанные ранее в литературе методы концентрирования тяжелого изотопа азота, для контроля технологического процесса позволяют определять только один компонент в окиси азота - ^{15}N . Их использование не предполагает одновременного определения шести компонент изотопно-модифицированных молекул. Кроме того, перевод продуктов разделения

изотопов в другие химические соединения усложняет процесс контроля и может сопровождаться изменением содержания изотопов что вносит ошибку в изотопный анализ обогащенных продуктов По этой причине целесообразно анализировать непосредственно пробы NO, полученные на разделительной установке Причем, как уже сказано возникает необходимость одновременно определять, как изотопный, так и молекулярный состав оксида азота

Отсутствие подходящих методов одновременного определения изотопно-молекулярного состава NO в технологии разделения изотопов кислорода и азота методом низкотемпературной дистилляции является одной из важнейших причин актуальности проблемы поиска новых аналитических решений

Целью диссертации является изучение влияния основных физических факторов на искажение масс-спектров, формируемых при изотопно-молекулярном анализе оксида азота, разработка способов установления корреляции между изотопно-молекулярным масс-спектром NO и составом пробы, а также разработка способа изотопного анализа кислорода в воде при высоком обогащении по изотопу ^{18}O при использовании масс-спектрометра со средним разрешением.

Научная новизна:

- 1 На основе анализа закономерностей формирования изотопно-молекулярных масс-спектров впервые предложен и разработан оригинальный алгоритм расчета молекулярного состава оксида азота, обеспечивающий замкнутую систему уравнений путем привлечения недостающей информации из параллельных изотопных измерений азота и кислорода
- 2 Проведен анализ кинетики изменения концентрации изотопно-модифицированной воды на внутренних поверхностях ионизационной камеры и напускной системы масс-спектрометра в процессе их прогрева/остывания при постоянном потоке H_2^{18}O и определены условия коррекции влияния интерференции пиков ионов $\text{H}_2^{16}\text{O}^+$ на формирование пиков ионов $^{18}\text{O}^+$.
- 3 Впервые показано, что при выбранных условиях генерации ионов в ионизационной камере и вариации интенсивности потока NO реализуется возможность использования предложенного алгоритма определения изотопно-молекулярного состава NO с относительным стандартным отклонением не хуже 0,005 %
- 4 Предложен новый способ учета интерференции масс-спектральных линий молекулярных ионов $^{15}\text{N}^{17}\text{O}^+$, $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ с атмосферным кисло-

родом O_2^+ , позволяющий разделить аналитические сигналы этих ионов

- 5 Исследовано влияние интерференции пиков ионов $^{14}N^{16}O^{2+}$, $^{14}N^{18}O^{2+}$, $^{15}N^{17}O^{2+}$ на формирование масс-спектров изотопов N и O. Предложено оценивать вклад двухзарядных молекулярных ионов при наложении на аналитические сигналы изотопов по соотношению интенсивностей ионов $I(^{14}N^{16}O^{2+})/I(^{15}N^{16}O^{2+})$ и, соответственно, по $I(^{14}N^{18}O^{2+}+^{15}N^{17}O^{2+})/I(^{15}N^{18}O^{2+})$, определяемых с учетом отношения однозарядных ионов $I(^{14}N^{16}O^+)/I(^{15}N^{16}O^+)$ или $I(^{14}N^{18}O^++^{15}N^{17}O^+)/I(^{15}N^{18}O^+)$, соответственно
- 6 Экспериментально показано, что при изотопном уравнивании воды, обогащенной по изотопу ^{18}O до 98 %, с двуокисью углерода, изотопное равновесие при температуре $25^{\circ}C$ достигается в течение 7-8 часов

Практическая ценность работы:

- 1 Разработан способ масс-спектрометрического определения относительных концентраций изотопов и изотопно-модифицированных молекул в окиси азота, обогащенной по изотопам ^{15}N , ^{17}O , ^{18}O при использовании масс-спектрометра со средним разрешением
- 2 Разработан ряд способов, позволяющих повысить точность изотопно-молекулярного анализа NO за счет коррекции мешающих факторов, обусловленных двухзарядными ионами NO^{++} , атмосферным кислородом, малой относительной интенсивностью изотопных пиков оксида азота, фоновым масс-спектром H_2O
- 3 С помощью стандартного пакета SIMION-7 проведено моделирование ионно-оптической схемы источника ионов с электронным ударом. Предложены модифицированная ионная оптика источника, обеспечивающая повышение трансмиссии с 5 % до 45 %, и усовершенствованная конструкция источника
- 4 На основе разработанных способов проведена модернизация масс-спектрометра МИ1201, обеспечивающая автоматизированное измерение масс-спектров в широком динамическом диапазоне
- 5 Разработан способ определения изотопного состава $^{18}O/^{16}O$ изотопно-обогащенной воды при высоких концентрациях ^{18}O

На защиту выносятся следующие основные положения:

- 1 Алгоритм и расчетная схема определения изотопно-молекулярного состава NO по результатам измерений интенсивностей молекулярных и изотопных пиков в масс-спектре
- 2 Способ коррекции влияния интерференции пика ионов $H_2^{16}O^+$ на аналитический сигнал ионов $^{18}O^+$, основанный на результатах ис-

следования кинетики замещения в процессе десорбции/адсорбции H_2^{16}O молекулами воды обогащенной по ^{18}O , из потока H_2^{18}O через напускную систему масс-спектрометра и ионизационную камеру источника ионов. Предложены оптимальные условия этого процесса

- 3 Способы и механизмы коррекции влияния интерференции фоновых ионов на аналитические сигналы изотопных и молекулярных ионов оксида азота
- 4 Способ повышения точности измерения изотопных концентраций N, O при условиях их малой относительной интенсивности в сравнении с молекулярными пиками
- 5 Алгоритм методики масс-спектрометрического изотопного и молекулярного анализа оксида азота с точностью до 0,01 % без перевода рабочего газа в другое соединение
- 6 Способ определения изотопного состава кислорода в изотопно-обогащенной воде H_2^{18}O с высокой концентрацией ^{18}O
- 7 Модификация узлов вакуумной системы и системы регистрации МИ1201, позволяющая повысить эффективность анализа за счет повышения точности определения концентраций анализируемых соединений

Апробация диссертационной работы: Данная работа была выполнена в МИФИ в течение 2004-2007 гг. Основные теоретические и экспериментальные результаты были представлены на научных сессиях МИФИ-2004, 2005, 2006, Москва, на всероссийских конференциях с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» 2005, 2007, Москва, на международном конгрессе International Congress on Analytical Sciences ICAS-2006, Moscow

Публикации: По результатам проведенных исследований опубликованы 3 статьи в рецензируемых научных журналах и 6 работ в материалах международных и общероссийских конференций

Структура диссертации: Диссертационная работа состоит из введения, шести глав и выводов. Работа имеет 171 страницу текста, включая 30 рисунков. Библиография насчитывает 130 наименований

Содержание работы

В первой главе диссертации рассмотрен современный уровень масс-спектрометрической техники, используемой при проведении анализа газовых смесей и чистых газов. Обсуждаются достоинства и недостатки масс-спектрометрии с электронным ударом (IRMS), фотоионизацией, ионизацией газов электрическим полем, ионизацией в ионно-молекулярных реакциях, называемой химической ионизацией (ХИ, CI - Chemical Ionization). Основными достоинствами ионизации электронным ударом в сравнении с другими методами является возможность получения достаточно интенсивных ионных токов, высокой воспроизводимости результатов измерений, что, в свою очередь, обеспечивает точность изотопного анализа $2 \cdot 10^{-3}\%$ и даже лучше. Данный метод анализа используется также и для анализа изотопного состава легких элементов в твердофазных и жидких пробах, которые предварительно необходимо перевести в пар. В отличие от остальных методов ионизация электронным ударом позволяет проводить как изотопный, так и молекулярный анализ газовой пробы.

Помимо различных типов источников ионов, рассматриваются различные типы масс-анализаторов, их достоинства и недостатки в применении к газовому анализу. Оптимальным решением для изотопного анализа является сочетание источника ионов с электронным ударом и магнитного анализатора. Несмотря на то, что данные масс-спектрометры не отличаются быстродействием, как например, при использовании времяпролетного принципа разделения или разделения в радиочастотном электрическом поле, и обладают большими габаритами, они позволяют обеспечить высокую точность и чувствительность анализа. В масс-спектрометрии газов преимущественно применяют приемники ионов коллекторного типа, как, например, многоколлекторные (до 8 коллекторов) приемники в магнитных масс-спектрометрах фирмы Finnigan, или двухколлекторный приемник (типа МИ1201АГМ-02, выпускаемый ОАО «SELM») Потенциальные преимущества многоколлекторных секторных масс-спектрометров, связаны с тем, что они рассчитаны на измерение постоянного ионного тока и, соответственно, выигрывают по получаемой величине аналитического сигнала, точности измерений и возможности усреднения ВЧ шумов. Однако данные коллекторы предназначены для решения узкого круга задач (для анализа изотопных отношений легких элементов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$, и D/H), следовательно, использование данного метода при одновременной регистрации более 8 массовых пиков затrudнительно.

Немаловажным элементом является применяемая в масс-спектрометре система регистрации, которая определяет как динамический диапазон, так и точность анализа. В регистрирующих системах можно вы-

делить две составные части усилитель тока и устройство, фиксирующее (записывающее) масс-спектр В настоящее время в изотопных масс-спектрометрах применяется цифровые устройства (АЦП в совокупности с персональным компьютером) Современные масс-спектрометры для органического анализа характеризуются динамическим диапазоном в 5-6 порядков, а масс-спектрометры для элементного анализа 9-10 порядков

Для выполнения газового изотопного анализа используют разного типа приборы и разнообразные методики, которые подбираются в зависимости от физических и химических свойств пробы. При изотопном анализе легких элементов в различных соединениях особое внимание уделяется методике анализа, поскольку серьезным препятствием является интерференция массовых пиков с фоновыми Так, например, при изотопном анализе N, O, C предпочитают анализируемые соединения переводить в более удобные N₂, CO₂, что позволяет преодолеть указанные препятствия В последнее время для изотопного анализа легких элементов в органических веществах газофазных, жидких и твердых проб широко используется метод, газовой (GC) или жидкостной (LC) хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией изотопного анализа (IRMS) Данный метод позволяет проводить не только изотопный анализ газообразных проб, но и жидких и твердых с переводом данных образцов в газовую фазу перед вводом в источник ионов с электронным ударом В литературе представлено большое разнообразие методов для анализа легких элементов Обычно метод анализа выбирается в зависимости от постановки задачи Для достижения высокой точности используют эталонные образцы, однако при анализе соединений, для которых эталонные образцы отсутствуют, данная задача решается путем набора большого объема статистического материала

В данной главе рассмотрены также основные источники погрешностей измерений изотопных концентраций и методы их учета К ним относятся погрешности

- обусловленные фракционированием пробы при вводе ее в систему напуска и в источник ионов,
- вызванные процессами в источнике ионов,
- обусловленные «фоном» и «памятью» масс-спектрометра,
- вносимые системой регистрации,
- от неправильного учета разрешающей способности,
- от загрязненности пробы

В основном данные проблемы решаются путем введения изменений в конструкцию основных элементов масс-спектрометра, а также с помощью специально разрабатываемых математических методов обработки результатов Стоит учитывать тот факт, что каждая аналитическая задача требует индивидуального подхода к ее решению, что, в свою очередь, повышает качество получаемых результатов и обеспечивает необходимую

точность контроля технологического процесса. Одной из таких задач является исследование изотопно-молекулярного состава оксида азота с помощью магнитного масс-спектрометра со средним разрешением. Вместе с тем, анализ литературы показывает, что задача изотопно-молекулярного анализа оксида азота не решалась. Основная причина этого связана с разнообразием факторов, приводящих к интерференции массовых пиков оксида азота с фоновыми составляющими масс-спектрометра.

Вторая глава посвящена выработке требований к масс-спектрометру и модернизации масс-спектральной техники. Анализ основных характеристик магнитного масс-спектрометра МИ1201 80-го года выпуска и учет его потенциальных возможностей для решения поставленной задачи позволили сформулировать основные требования по модификации отдельных узлов данного прибора. Адаптировать данный прибор к изотопному анализу проб оксида азота и воды позволили модернизация вакуумной системы, разработка программного обеспечения, модификация системы регистрации, а также повышение чувствительности источника ионов, разработка устройств ввода проб, для анализов NO и H_2O .

Изменения в вакуумной системе масс-спектрометра, такие как демонтаж и замена диффузионных насосов, азотных ловушек и высоковакуумных вентилях в масс-спектрометре на турбомолекулярные насосы марки Turbovac 50 (Leybold, Германия) производительностью 60 л/с, позволили уменьшить интенсивность фоновых линий. Форвакуумные коммуникации переделаны таким образом, чтобы реализовать возможность форвакуумной откачки сорбционным насосом, как форбаллона, так и системы напуска. Это обеспечило наиболее чистые условия откачки высоковакуумной области масс-спектрометра и системы напуска. В новой конструкции использованы форвакуумные коммуникации с более высокой проводимостью, что особенно важно при применении турбомолекулярных насосов с невысоким коэффициентом компрессии. При высоких давлениях в форбаллоне и системе напуска для их грубой откачки использовался пластинчато-роторный насос. С целью снижения фонового спектра воды в непосредственной близости от источника ионов была установлена вымораживающая ловушка. С этой же целью напускная система МИ1201 оборудована нагревателем.

Для того, чтобы проводить одновременный анализ изотопов и изотопно-модифицированных молекул оксида азота, был реализован одноколлекторный метод измерения концентраций изотопов, за счет применения системы регистрации на основе 24 разрядного аналого-цифрового преобразователя с изменяемым коэффициентом усиления сигнала (ЛА-И24-3 производитель "Центр АЦП Руднев-Шиляев"). Чтобы обеспечить согласованную работу блока автоматической развертки с управляемыми делителями, в его штатную схему введены некоторые изменения, которые

подробно описаны в диссертации. Данный подход позволил определять различия в концентрациях на уровне нескольких сотых долей процента, за счет обеспечения высокоточной записи и воспроизведения формы пика. Это позволило одновременно проводить измерения изотопного состава N и O и определять концентрации NO с разным содержанием изотопов N и O. Использование АЦП обеспечивает удовлетворительное число шагов временной дискретизации на каждый пик. Снижение влияния шумов АЦП осуществляется путем накопления сигнала. При сложении результатов последовательных измерений уровень шумов снижается до двух порядков.

Изменения, введенные в систему регистрации, потребовали увеличения чувствительности масс-спектрометра, что, в свою очередь, послужило причиной проведения оптимизации основных параметров источника ионов. Поэтому с помощью программы SIMION-07, проводилось моделирование работы источника ионов. Результаты моделирования работы источника ионов штатного образца показали, что трансмиссия ионов составляла менее 5 %. При оптимизации подаваемых потенциалов на источник ионов удалось повысить трансмиссию до 6,5 %, что не удовлетворяет требованиям анализа. Анализ модели источника ионов с модернизированной системой вытягивающих линз, которая включила в себя разделение вытягивающей и корректирующей линз и оптимизацию разности потенциалов между ними, показал возможность увеличения трансмиссии ионов почти в 2 раза.

Значительного повышения трансмиссии удалось достичь в результате моделирования источника ионов с расширенной входной и выходной щелями ускоряющей линзы. Несмотря на то, что расширение щелей с 0,05 до 0,2 мм, влечет за собой снижение разрешающей способности до 200, однако этой разрешающей способности при анализе оксида азота достаточно, но трансмиссия при этом увеличивается до 34%.

Хорошие результаты были получены при моделировании источника

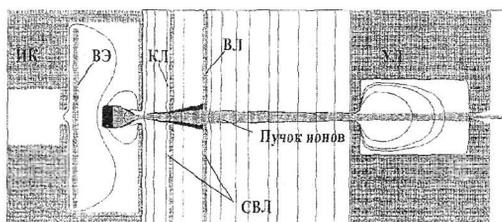


Рис. 1. Усовершенствованная модель источника ионов с электронным ударом

ионов с модифицированной конструкцией (см. рис. 1), которая заключалась в установке вытравливающего электрода в ионизационной камере, уменьшении толщины выходной стенки ионизационной камеры с 1 мм до 0,3 мм, что позволяет

более эффективно выполнять функцию вытягивания ионов и их фокусировки разными элементами. В результате создаются лучшие условия для

оптимизации режима работы источника и повышения эффективности извлечения ионов в 10 раз.

Масс-спектрометр был оснащен развитым программным обеспечением, основными функциями которого являются автоматизированная запись масс-спектров, первичная обработка масс-спектров как в режиме "on-line", так и под управлением пользователя, вторичная обработка масс-спектров (рис. 2).

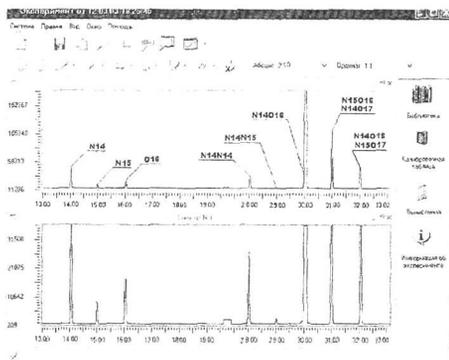


Рис. 2. Окно программы «Просмотрщик»

Программный комплекс предназначен для автоматизации измерений и программной поддержки методик анализа изотопно-молекулярного состава рабочего газа NO и изотопного состава кислорода в готовой продукции (H_2O). С его помощью решаются следующие основные задачи:

- автоматизация записи масс-спектров в процессе анализа,
- автоматизированная обработка масс-спектров,
- определение изотопно-молекулярного состава рабочего газа NO,
- определение изотопного состава готовой продукции (H_2O).

Комплексная модернизация также включила в себя разработку устройств ввода проб

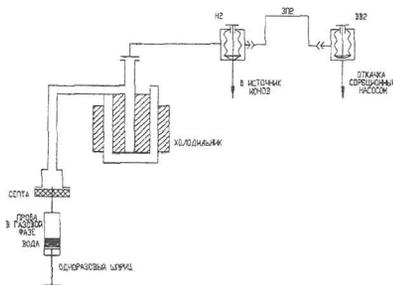


Рис. 3. Схема системы ввода CO_2 в источник ионов масс-спектрометра

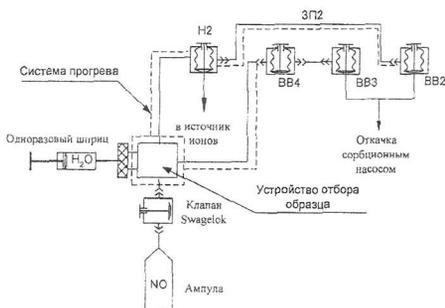


Рис. 4. Схема системы ввода NO в источник ионов масс-спектрометра

NO и H₂O в источник масс-спектрометра, схематически представленных на рис 3 и рис 4

В результате апробации модернизированного масс-спектрометра было отмечено, что все параметры масс-спектрометра улучшились и по некоторым показателям соответствуют современным масс-спектрометрам (табл 1)

Таблица 1 Сравнение некоторых параметров в штатном режиме и в режиме АРМС (режиме автоматизированной регистрации масс-спектров)

Параметр	Штатный режим	Режим АРМС
Случайная погрешность измерения интенсивности тока, %	0 6	0 001-0 006
Время регистрации сек	3	0 05

Для проверки модернизированного масс-спектрометра МИ1201 проводилось детальное изучение сходимости и воспроизводимости получаемых результатов. Для этого были сняты и обработаны около 150 масс-спектров пробы двуокиси углерода, по которым определялся изотопный состав кислорода, и 150

масс-спектров пробы воздуха, по которым определялся изотопный состав кислорода. Сводные результаты представлены в табл 2 и в табл 3 (<c> - среднее значение концентрации измеряемого изотопа, СКО – среднее квадратическое отклонение, s_r – среднее квадратическая погрешность, s_{сист} – систематическая погрешность)

Выполненные с помощью модифицированного масс-спектрометра МИ1201 измерения изотопного состава O и N позволяют рассматривать полученные результаты как удовлетворительные. И воспроизводимость результатов измерений и правильность анализа полностью удовлетворяют поставленным

Таблица 2 Сводные данные по определению изотопного состава кислорода в пробе CO₂

Изотоп	c _{табл} , %	<c>, %	ско, %	S _{ск} , %	s _{сист} , %
¹⁶ O	99,759	99,804	0,001	0,001	0,04
¹⁸ O	0,204	0,196	0,001	0,5	2

Таблица 3 Сводные данные по определению изотопного состава азота в пробе воздуха

Изотоп	c _{табл} , %	<c>, %	ско, %	S _{ск} , %	s _{сист} , %
¹⁴ N	99,634	99,621	0,003	0 003	0,015
¹⁵ N	0,366	0,380	0,003	0,8	3,7

требованиям к точности анализа, которая должна составлять 0,01 %. При требуемой точности анализа, модернизированный масс-спектрометр МИ1201, обеспечивает определение концентрации изотопа кислорода с значительным запасом точности. Воспроизводимость измерений для таких концентраций составляет 0 01 %. При этом сходимость результатов измерения оценивается на уровне 0 001-0 003%

В третьей главе диссертации на основе анализа закономерностей формирования изотопно-молекулярных масс-спектров разработана расчетная схема, позволяющая установить корреляцию между изотопными и молекулярными масс-спектрами окиси азота, обогащенного по ^{15}N , ^{16}O , ^{17}O , полученными при помощи масс-спектрометра со средним разрешением, и составом проб С этой целью предложен альтернативный путь измерения концентраций NO с разным изотопным составом

В работе задача решается таким образом, что бы обеспечить возможность определить все 11 компонент составляющих изотопно-молекулярный масс-спектр оксида азота Путем выделения математическим методом из интегрального масс-спектра составляющих его массовых линий и одновременного учета концентраций изотопно-модифицированных молекул и изотопов реализован алгоритм, позволяющий измерять концентрации всех компонент, несмотря на недостаточную разрешающую способность прибора

Для реализации расчетной схемы введены следующие обозначения $x_{14}=C(^{14}\text{N})$, $x_{15}=C(^{15}\text{N})$, $y_{16}=C(^{16}\text{O})$, $y_{17}=C(^{17}\text{O})$, $y_{18}=C(^{18}\text{O})$ - концентрации изотопов N и O, $C_1=C(^{14}\text{N}^{16}\text{O})$, $C_2=C(^{15}\text{N}^{16}\text{O})$, $C_3=C(^{14}\text{N}^{17}\text{O})$, $C_4=C(^{15}\text{N}^{17}\text{O})$, $C_5=C(^{14}\text{N}^{18}\text{O})$, $C_6=C(^{15}\text{N}^{18}\text{O})$ - концентрации молекул NO Тогда расчетная схема, позволяющая реализовать данный метод, имеет следующий вид

$$x_{14} = C_1 + C_3 + C_5,$$

$$x_{15} = C_2 + C_4 + C_6,$$

$$y_{16} = C_1 + C_2,$$

$$y_{17} = C_3 + C_4,$$

$$y_{18} = C_5 + C_6$$

$$C_1 = \frac{I_{30}}{I_{30} + I_{31} + I_{32} + I_{33}},$$

$$C_2 = \frac{I_{16}}{I_{16} + I_{17} + I_{18}} - \frac{I_{30}}{I_{30} + I_{31} + I_{32} + I_{33}},$$

$$C_4 = \frac{I_{15}}{I_{14} + I_{15}} - \frac{I_{16}}{I_{16} + I_{17} + I_{18}} + \frac{I_{30} - I_{33}}{I_{30} + I_{31} + I_{32} + I_{33}},$$

$$C_4 = \frac{I_{15}}{I_{14} + I_{15}} - \frac{I_{16}}{I_{16} + I_{17} + I_{18}} + \frac{I_{30} - I_{33}}{I_{30} + I_{31} + I_{32} + I_{33}},$$

$$C_5 = \frac{I_{32} - I_{30} + I_{33}}{I_{30} + I_{31} + I_{32} + I_{33}} + \frac{I_{16}}{I_{16} + I_{17} + I_{18}} - \frac{I_{15}}{I_{14} + I_{15}},$$

$$C_6 = \frac{I_{33}}{I_{30} + I_{31} + I_{32} + I_{33}},$$

где, I_{14} , I_{15} , I_{16} , I_{17} , I_{18} , I_{30} , I_{31} , I_{32} , I_{33} - определяемые интенсивности пиков соответствующих атомов и молекул, полученных в результате измерения масс-спектров изотопов ^{14}N , ^{15}N , ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O и молекулярных ионов $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{17}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{17}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$

Проведен ряд экспериментальных исследований, позволяющих оценить возможность использования данной методики для изотопно-молекулярного анализа оксида азота. В результате были выявлены основные факторы, препятствующие реализации метода изотопно-молекулярного анализа оксида азота. Один из источников систематических погрешностей является образование ионов остаточного газа масс-спектрометра в источнике. К искажению результатов анализа приводит интерференция изотопных и молекулярных пиков оксида азота с линиями остаточного фона ионов H_2O (пики с $m=16, 17, 18$ а.е.м.), O_2 (пики с $m=32, 16$ а.е.м.), N_2 (пики с $m=14, 15$ а.е.м.). Кроме того, при ионизации молекул оксида азота образуются двухзарядные ионы NO^{++} , приводящие к искажению результатов анализа за счет интерференции на массовых линиях с $m=15, 16$ а.е.м. При введении поправок на фон простое вычитание интенсивностей массовых линий фона из интенсивностей соответствующих линий анализируемого вещества не дает корректного результата, т.к. при напуске измеряемого газа фоновый спектр несколько видоизменяется. Поэтому в данной главе, как одно из возможных решений, в качестве критериев идентификации фоновых составляющих рассмотрено использование известного закона формирования масс-спектров, определяющего, что соотношение интенсивностей пиков (характеристичность масс-спектров) является постоянной для каждой молекулы и условий измерения масс-спектров (энергия ионизации, температура). В табл. 4 приведены относительные интенсивности стандартных масс-спектров молекул H_2O , O_2 , N_2 , NO .

Таблица 4 Относительные интенсивности стандартных масс-спектров молекул H_2O , O_2 , N_2 , NO

Массы	Относительные интенсивности											стат. вес, G	Примечание		
	14	15	16	17	18	19	20	28	29	30	31			32	
H_2O			0 009	0 212	1	0 0050	0 0029							$2 5 \cdot 10^{-4}$	K_2, K_4
N_2	0 137							1	0 007					$4 3 \cdot 10^{-4}$	K_3
O_2			0 218									1	$1 1 \cdot 10^{-4}$	K_3	
NO	0 075	0 024	0 015							1	0 004	0 002	-	K_1	

Использование стандартных масс-спектров, наряду с определением относительной интенсивности основных линий для каждой молекулы (стат. вес, G), регистрацией остаточного фона, позволяет, определить коэффициенты (K_1, K_2, K_3, K_4). На основе этого разработана расчетная схема

коррекции изотопно-молекулярных концентраций оксида азота, формулы которой имеют следующий вид

$$x_{14} = \frac{I_{14} - G_{N_2} K_5}{I_{14} - G_{N_2} K_5 + I_{15} - K_1 I_{30}},$$

$$x_{15} = \frac{I_{15} - K_1}{I_{14} - G_{N_2} K_5 + I_{15} - K_1 I_{30}},$$

$$y_{16} = \frac{I_{16} - K_2 G_{H_2O} - K_3 G_{O_2}}{I_{16} + I_{17} + I_{18} - K_3 G_{O_2} - G_{H_2O} (K_2 + K_4 + 1)},$$

$$y_{17} = \frac{I_{17} - K_4 G_{H_2O}}{I_{16} + I_{17} + I_{18} - K_3 G_{O_2} - G_{H_2O} (K_2 + K_4 + 1)},$$

$$y_{18} = \frac{I_{18} - G_{H_2O}}{I_{16} + I_{17} + I_{18} - K_3 G_{O_2} - G_{H_2O} (K_2 + K_4 + 1)},$$

$$C_1 = \frac{I_{30}}{I_{30} + I_{31} + I_{32} - G_{O_2} + I_{33}},$$

$$C_2 = y_{16} - C_1,$$

$$C_3 = C_1 + \frac{I_{31}}{I_{30} + I_{31} + I_{32} - G_{O_2} + I_{33}} - y_{16},$$

$$C_4 = x_{15} - y_{16} + C_1 - C_6,$$

$$C_5 = \frac{I_{32} - G_{O_2}}{I_{30} + I_{31} + I_{32} - G_{O_2} + I_{33}} - C_1 + C_6 + y_{16} - x_{15},$$

$$C_6 = \frac{I_{33}}{I_{30} + I_{31} + I_{32} - G_{O_2} + I_{33}}$$

Предложенные формулы, позволяют определять концентрации изотопов и молекул оксида азота. В диссертации разработана также схема вычисления их погрешностей представленная в третьей главе. Эта схема использовалась в исследовании влияния разных способов повышения точности определения концентраций изотопов и изотопно-модифицированных молекул NO на систематические и статистические погрешности.

При моделировании метода коррекции остаточного фона изменение вклада фоновых пиков было принято на уровне 10 %, а статистические флуктуации ионных токов массовых пиков предполагались равными статистическим флуктуациям нулевого уровня усилителя постоянного тока.

Анализ результатов показал улучшение точности при использовании данного подхода коррекции фоновых составляющих. Но его серьезным недостатком является то, что при этом требуется жесткая стабилизация всех условий эксперимента, что не всегда может быть реализовано на практике. Поэтому были предприняты шаги по разработке методов, не зависящих от внешних условий проведения эксперимента. А представленная

схема расчета систематических и статистических ошибок позволила определить эффективность предлагаемых методов

Глава 4 посвящена анализу механизмов формирования масс-спектров и установления корреляции между изотопно-молекулярным масс-спектром NO и составом пробы, не зависящих от условий эксперимента. С этой целью были рассмотрены основные факторы, определяющие интерференцию ионов фона и ионов, генерируемых при ионизации оксида азота

1 Коррекция интерференции изотопного масс-спектра оксида азота с двухзарядными ионами NO²⁺

В случае ионизации молекул оксида азота важную роль играет энергия связи в молекуле, которую необходимо учитывать при выборе ионизирующего напряжения, обеспечивающего эффективное образование как изотопно-модифицированных молекул, так и изотопов. Однако в этом случае при анализе пробы, обогащенной по изотопу ¹⁶O или ¹⁸O, наблюдаются массовые линии соответствующие двухзарядным ионам молекул NO. Поэтому предлагается метод коррекции вклада двухзарядных ионов молекул NO в масс-спектр оксида азота. Учитывая тот факт, что сечение ионизации молекулы оксида азота не зависит от изотопного состава, а, с другой стороны, сечение образования двухзарядных ионов, определяется только энергией связи в молекуле, и практически не зависит от изотопного состава, можно утверждать, что однозарядные ионы оксида азота, образуются в том же соотношении, что и двухзарядные ионы.

Поэтому предложены соотношения позволяющие проводить такую коррекцию

$$\frac{I_{15}({}^{14}\text{N}{}^{16}\text{O}^{2+})}{I_{155}({}^{15}\text{N}{}^{16}\text{O}^{2+} + {}^{14}\text{N}{}^{17}\text{O}^{2+})} = \frac{I_{30}({}^{14}\text{N}{}^{16}\text{O}^+)}{I_{31}({}^{15}\text{N}{}^{16}\text{O}^+ + {}^{14}\text{N}{}^{17}\text{O}^+)} = k_{30}$$
, для пробы оксида азота, обогащенной по изотопу ¹⁶O,

$$\frac{I_{16}({}^{14}\text{N}{}^{18}\text{O}^{2+} + {}^{15}\text{N}{}^{17}\text{O}^{2+})}{I_{165}({}^{15}\text{N}{}^{18}\text{O}^{2+})} = \frac{I_{32}({}^{14}\text{N}{}^{18}\text{O}^+ + {}^{15}\text{N}{}^{17}\text{O}^+)}{I_{33}({}^{15}\text{N}{}^{18}\text{O}^+)} = k_{32}$$
 для пробы оксида азота, обогащенной по изотопу ¹⁸O

2 Уменьшение влияния интерференции молекулярного пика оксида азота m=32 а е м с атмосферным кислородом

Предлагаемый способ «внутреннего изотопного стандарта», позволяет проводить коррекцию вклада в массовую линию от изотопно-модифицированных молекул с m=32 а е м кислорода ¹⁶O₂⁺ по пику ¹⁸O¹⁶O⁺ с m = 34 а е м, который свободен от какой-либо интерференции и может быть измерен в процессе анализа. Причем из стандартного масс-спектра кислорода известно, что $I_{18\text{O}^{16}\text{O}^+} / I_{16\text{O}_2^+} = 0,004 = k_{\text{O}_2}$. Однако этот способ ограничен возможностями системы регистрации масс-спектрометра, которая

регистрирует массовые пики с малой интенсивностью с высокой погрешностью. Поэтому предлагается альтернативный способ учета интерференции пика « I_{32} », соответствующего $m=32$ ($^{15}\text{N}^{17}\text{O}^+ + ^{14}\text{N}^{18}\text{O}^+$) с пиком фонового кислорода « I_{O_2} » ($^{16}\text{O}_2^+$) с такой же атомной массой. При достаточно низком давлении в ионизационной камере интенсивность остаточного фона в масс-спектрометре является величиной постоянной и не зависит от увеличения давления за счет напуска анализируемой пробы. Поэтому, определив за x - суммарную относительную интенсивность молекулы $^{15}\text{N}^{17}\text{O}^+$ и $^{14}\text{N}^{18}\text{O}^+$, y - вклад в интенсивность пика с $m=32$ а е м от фонового кислорода ($^{16}\text{O}_2^+$), была решена простая система уравнений, где $I_{31}^{(1)}$, $I_{32}^{(1)}$ - интенсивность массовой линии с $m=31$, 32 а е м до увеличения давления в ионизационной камере, а $I_{31}^{(2)}$, $I_{32}^{(2)}$ - интенсивность массовой линии с $m=31$, 32 а е м после увеличения давления в ионизационной камере в k раз

$$\begin{cases} \frac{x}{y} = \frac{k-1}{k-k} \\ x+y=1 \end{cases}, x = \frac{k-1}{k-1}, \frac{I_{31}^{(2)}}{I_{31}^{(1)}} = k, k' = \frac{k \cdot x + y}{x+y} = \frac{I_{32}^{(2)}}{I_{32}^{(1)}}$$

3 Метод снижения погрешностей, обусловленных малой относительной интенсивностью изотопных пиков оксида азота

Вследствие высокой прочности молекул интенсивность изотопных пиков весьма мала (0,075 - N, 0,015 - O), что приводит к снижению точности, определения концентраций изотопов и изотопно-модифицированных молекул. Основным критерием, выбора методического приема коррекции данного фактора было то, что определение изотопного и молекулярного состава NO независимы, а при расчете молекулярных концентраций используются только относительные концентрации изотопов, которые не связаны с абсолютным значением сигналов. Поэтому целесообразно измерение молекулярных и изотопных концентраций выполнять раздельно. Причем при измерении изотопных масс-спектров предлагается увеличивать поток газа NO через ионизационную камеру источника ионов на порядок или более. Пропорционально этому увеличивается величина аналитического сигнала.

4 Метод снижения систематических погрешностей, обусловленных фоновым масс-спектром H_2O

Рассмотрена кинетика изменения концентрации изотопно-модифицированной воды на внутренних поверхностях ионизационной камеры и напускной системы масс-спектрометра в процессе их прогрева/остывания при постоянном потоке H_2^{18}O и определены условия коррекции влияния интерференции ионов $\text{H}_2^{16}\text{O}^+$ на формирование пиков ионов $^{18}\text{O}^+$. Для снижения фона воды предлагается метод «промывки» элементов источника ионов и напускной системы масс-спектрометра водой, обогащенной по изотопу ^{18}O до 98 %

Способ 1 Проведение промывки до полного замещения молекул $H_2^{16}O$ молекулами $H_2^{18}O$

Способ 2 Использование метода «внутреннего стандарта» при содержании изотопного состава в оксиде азота $^{17}O \ll ^{18}O$ Проведение промывки до частичного замещения молекулами обогащенной воды и последующим определением вклада в фоновых пиков $^{16}OH^+$, $H_2^{16}O^+$ по соотношению $I_{20}/I_{19} = I_{18}/I_{17} = k$

Сложность такого анализа связана с одинаковой адсорбцией молекул природной воды и молекул обогащенной воды, что приводит к значительным временам замещения и большому расходу обогащенной воды Поэтому для того, чтобы оценить возможность реализации данного метода, была проведена математическая оценка

- 1 Температуры внутренних стенок элементов, при которой вероятность адсорбции максимальна
- 2 Необходимого объема обогащенной воды для обеспечения ее полной адсорбции
- 3 Времени, за которое уровень вклада компонент фона воды достигает значения шума

Определение необходимых параметров проведения промывки было сделано на основе кинетического уравнения изменения числа адсорбированных на поверхности молекул природной воды ($H_2^{16}O$) со временем в условиях постоянного притока молекул обогащенной воды ($H_2^{18}O$), т.е. $N(H_2^{18}O) \gg N(H_2^{16}O)$

$$\frac{dN_{адс}^{H_2^{16}O}}{dt} = -\nu_{дес}^{H_2^{16}O} N_{адс}^{H_2^{16}O} + \nu_{адс}^{H_2^{16}O} N_{газ}^{H_2^{16}O},$$

где $\nu_{дес}^{H_2^{16}O}$, $\nu_{адс}^{H_2^{16}O}$ - частоты десорбции и адсорбции молекул природной воды, $N_{адс}^{H_2^{16}O}$, $N_{газ}^{H_2^{16}O}$ - число адсорбированных на поверхности молекул природной воды и в газовой фазе Результаты расчетов показали, что температура, при которой молекулы $H_2^{16}O$ десорбируются наиболее эффективно, составила не менее $100^{\circ}C$, а для обеспечения адсорбции молекул обогащенной воды требуется 4 мкл. Количество адсорбированных молекул $H_2^{16}O$ на поверхности за несколько минут достигнет минимального значения, которое определяется интенсивностью сигнала на уровне шума

Для оценки предложенных методов проводились математические исследования точности, определения концентраций изотопов и изотопномодифицированных молекул оксида азота с различными обогащениями по изотопам Анализ результатов показал, что использование всех выше перечисленных методических приемов коррекции мешающих факторов ведет к снижению систематических погрешностей определения концентраций изотопов и молекул оксида азота на два порядка Тем самым, уровень

систематической погрешности для изотопно-модифицированных молекул, требующих особого внимания при контроле процессов в разделительных установках, составил 0,001 - 0,04 %, а для низких концентраций молекул на уровне 0,03 %, погрешность составила 4 %. Следует также отметить, что для определения концентраций компонент с обогащением не ниже 3% систематическая ошибка при использовании выше перечисленных методов не превышает 0,04 %. Поэтому можно утверждать о достаточно высокой эффективности предложенных методов.

Пятая глава посвящена экспериментальному исследованию влияния рассмотренных интерференционных факторов на корреляцию масс-спектров оксида азота с исходным составом проб.

Как показали экспериментальные и расчетные данные, одним из основных факторов, влияющих на точность анализа, является фоновый масс-спектр воды, присутствующий в магнитном масс-спектрометре. Для решения данной проблемы был экспериментально реализован метод промывки элементов источника и системы напуска водой с обогащением по изотопу кислорода ^{18}O до 98%. Для этой цели было разработано специальное устройство отбора образца (УОО) (гл. 2). Для оценки реального времени замещения молекул природной воды, адсорбированной на внутренних стенках системы, молекулами обогащенной по ^{18}O воды, проводилось три эксперимента, длительность промывки в которых составляла 56, 96, 167 мин. Из полученных результатов следует, что отношение массовой линии $m=18$ а.е.м. до эксперимента I_{18}^* к ее значению после эксперимента I_{18} возрастает с увеличением длительности промывки, что свидетельствует о снижении количества молекул H_2^{16}O , адсорбированных на внутренних стенках системы напуска и узлах источника ионов.

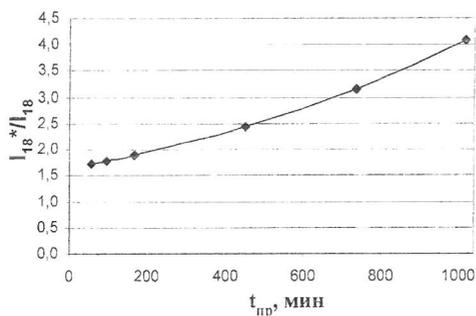


Рис. 5. Зависимости соотношения I_{18}^*/I_{18} от длительности «промывки».

Экстраполяция экспериментально полученных результатов (рис. 5) и вычисленная при этом погрешность в диапазоне концентраций изотопа ^{18}O от 0,01-99% обогащенного оксида азота (табл. 5), позволили определить оптимальную длительность промывки ($t_{пр}$), которая обеспечивает точность анализа не ниже 0,01%.

Анализ теоретических расчетов показал, что для обеспечения оптимальной длительности промывки узлов масс-спектрометра их температура должна быть не ниже

Таблица 5 Оценка погрешности ($\delta I_{H_2^{16}O}$ %), обусловленной вкладом иона $H_2^{16}O^+$ при различных обогащениях NO по изотопу ^{18}O при различной длительности «промывки»

$t_{пр}, \text{ч}$	Концентрация изотопа ^{18}O в NO, %					
	0,01	0,1	1	10	50	99
-	280	28	2,80	0,28	0,056	0,028
3	136	14	1,36	0,14	0,027	0,014
24	43	4	0,43	0,04	0,009	-
48	11	1	0,11	0,01	-	-
72	0,032	0,003	0,0003	-	-	-
84	0,01	-	-	-	-	-

100⁰С, в этом случае длительность «промывки» составит около 14 часов. Если же «промывку» проводить при температуре порядка 70⁰С, необходимое время для полного удаления всех адсорбированных молекул составит около 3,5 суток. Отметим, что в случае

экспериментальной реализации данного метода температура элементов источника ионов и системы ввода поддерживалась не более 70⁰С, т.к. увеличение температуры приводило к резкому увеличению давления в ионизационной камере и невозможности регистрации изменения интенсивностей линий с $m=18$ а.е.м. и $m=20$ а.е.м. Однако, результаты, полученные экспериментально для температуры 70 и 100⁰С, отличаются от теоретических расчетов. Это связано с тем, что в работе использована упрощенная теоретическая модель, предполагающая только одно столкновение молекулы $H_2^{16}O$ со стенками вакуумного тракта. Реально таких столкновений больше, как минимум на порядок. Кроме того, осуществляется дополнительный приток молекул природной воды из форбаллона и других областей вакуумной системы масс-спектрометра в объем элементов источника ионов и системы напуска. При производственном изотопно-молекулярном анализе NO, обогащенного по изотопам ^{15}N , ^{17}O , ^{18}O , следует учитывать частый контакт вакуумной системы с $H_2^{18}O$ при ее сертификации, кроме того, анализируемые пробы NO будут содержать пренебрежимо малые концентрации $H_2^{16}O$, а работа масс-спектрометра предполагается круглосуточной. Поэтому, можно говорить о постепенном снижении числа молекул природной воды, адсорбированных на стенках форбаллона масс-спектрометрам в реальных условиях, что также должно снизить и время промывки узлов источника ионов и системы напуска.

Еще один важный фактор – возможность уменьшения длительности промывки с увеличением обогащения по изотопу ^{18}O в пробе оксида азота при фиксированном уровне точности. Так, например, при обогащениях на уровне 10 %, не требуется проводить полное замещение и поэтому длительность промывки снижается практически в 1,5 раза, а при обогащении более чем 90%, это время уменьшается в 30 раз.

Экспериментальная апробация метода изотопно-молекулярного анализа оксида азота потребовала разработки алгоритма проведения эксперимента который имеет следующие особенности

1 Подготовка прибора, предусматривающая его интенсивное обезгаживание с целью удаления естественного фона и фона воды и вывод прибора на рабочий режим

2 Настройка масс-спектрометра МИ1201 на максимальные интенсивности изотопных и молекулярных пиков при одно-коллекторном режиме измерений

3 Сканирование спектра масс в диапазоне, охватывающем атомарные и молекулярные пики масс-спектра оксида азота

4 Запись шаблонного масс-спектра (с максимальным коэффициентом деления сигнала) и вычисление коэффициентов деления сигнала для всех пиков, чтобы для каждого из них использовался максимально возможный диапазон АЦП

5 Запись данных в память компьютера для пиков с массами, равными 14 а.е.м (^{14}N), 15 а.е.м (^{15}N), 15,5 а.е.м ($^{15}\text{N}^{16}\text{O}^{++} + ^{14}\text{N}^{17}\text{O}^{++}$), 16 а.е.м (^{16}O), 16,5 а.е.м ($^{15}\text{N}^{18}\text{O}^{++}$), 17 а.е.м (^{17}O), 18 а.е.м (^{18}O), 30 а.е.м ($^{14}\text{N}^{16}\text{O}$), 31 а.е.м ($^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{17}\text{O}$), 32 а.е.м ($^{15}\text{N}^{17}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$), 33 а.е.м ($^{15}\text{N}^{18}\text{O}$)

6 Обработка масс-спектров, вычисление интенсивностей пиков и изотопно-молекулярного состава NO и среднеквадратического отклонения

Экспериментальное исследование эффективности предлагаемых методов проводилось при изотопно-молекулярном анализе пробы с природными распространенностями изотопов азота и кислорода

Перед анализом проводилась предварительная «промывка» системы напуска и узлов источника ионов в течение трех часов В результате интенсивность фоновой линии, обусловленной молекулой H_2^{16}O снижается в 1,9 раза Для каждой пробы в рамках одного анализа проводилось 22 измерения Было выполнено 10 анализов при сканировании в диапазоне изотопно-молекулярных масс (14 а.е.м - 33 а.е.м), в этом случае настройка масс-спектрометра производилась на линию $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$, для которой устанавливался максимальный ионный ток Затем проводилось 10 анализов в диапазоне сканирования ионов изотопных масс кислорода и молекул воды H_2^{18}O , ^{18}OH (13,5 а.е.м - 20 а.е.м), а масс-спектрометр настраивался на пик с $m=16$ а.е.м, причем давление в ионизационной камере источника увеличивалось более, чем на порядок Результаты представлены в табл ба,б

Поскольку, эталонных смесей позволяющих апробировать данный метод для изотопно-молекулярного анализа оксида азота не существует, проба с природным составом использовалась как эталон Малые концентрации изотопов ^{15}N , ^{18}O , ^{17}O не позволили измерить концентрации моле-

кул $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ и $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$, так как их аналитические сигналы выходят за пределы обнаружения, это является также причиной невысокой точности определения концентраций для некоторых компонент. Вместе с тем, по основным компонентам среднее квадратичное отклонение (СКО) составило на уровне 0,01 – 0,02%. Отметим, что в условиях производства, анализируемые пробы оксида азота будут значительно обогащены по изотопам азота и кислорода, что способствует улучшению точности определения концентраций, как молекул, так и изотопов. В этой связи полученные результаты анализа оксида азота с природными концентрациями изотопов азота и кислорода следует считать весьма удовлетворительными.

Таблица 6а Значения концентраций изотопов в NO с природными распространенностями при исследовании методов коррекции фоновых составляющих

Изотопы	^{14}N	^{15}N	^{16}O	^{17}O	^{18}O
Истинные значения, отн ед	0,99634	0,00366	0,99762	0,00038	0,00200
Среднее значение концентраций, отн ед	0,99606	0,00394	0,99767	0,00036	0,00197
Среднее квадратичное отклонение, отн ед	0,00013	0,00011	0,00003	0,00012	0,00020
Правильность, отн ед	0,0003	0,0003	$5 \cdot 10^{-5}$	0,00002	$3 \cdot 10^{-5}$

Таблица 6б Значения концентраций молекул в NO с природными распространенностями изотопов при исследовании методов коррекции фоновых составляющих

Молекулы	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	$^{15}\text{N}^{16}\text{O}$	$^{14}\text{N}^{17}\text{O}$	$^{15}\text{N}^{17}\text{O}$	$^{14}\text{N}^{18}\text{O}$	$^{15}\text{N}^{18}\text{O}$
Истинные значения, отн ед	0,9940	0,0037	0,00038	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0,00199	$7 \cdot 10^{-6}$
Среднее значение концентраций, отн ед	0,99369	0,00398	0,00036	-	0,0020	-
Среднее квадратичное отклонение, отн ед	0,00014	0,00012	0,00011	-	0,0002	-
Правильность, отн ед	0,0003	0,0003	0,00002		$2 \cdot 10^{-5}$	

Глава 6 посвящена разработке метода масс-спектрометрического анализа кислорода в воде при высоких обогащениях по ^{18}O . При производстве воды, меченной изотопом ^{18}O , требуется проводить сертификацию готовой продукции (H_2O). Для этой цели была создан метод, который позволяет проводить анализ кислорода в воде при высоких обогащениях по ^{18}O , используя магнитный масс-спектрометр МИ1201. Данный метод основан на изотопном уравнивании воды с CO_2 и последующим изотопным анализом CO_2 . Однако константа равновесия для реакции изотопного обмена с водой, обогащенной изотопом ^{18}O до значительных величин неизвестна. Поэтому в данной части работы было экспериментально доказано,

что в результате изотопного уравнивания обогащенной воды и углекислого газа ($\text{H}_2^{18}\text{O} + \text{C}^{16}\text{O}_2 = \text{H}_2^{16}\text{O} + \text{C}^{18}\text{O}_2$) при постоянной температуре 25°C в течении 7-8 часов, достигается равновесное состояние двух сред по изотопам

В процессе работы были выявлены следующие основные этапы анализа воды

1 Пробоподготовка заключается в приготовлении пробы для непосредственного анализа на масс-спектрометре МИ1201 и создании оптимальных условий для реакции изотопного обмена между анализируемой водой и CO_2 с природными концентрациями С

2 Подготовка масс-спектрометра к измерениям заключается в достижении в камере анализатора рабочего давления, прогреве электронных блоков, настройке потенциалов ионно-оптической системы масс-анализатора, прогреве высоковакуумных узлов масс-спектрометра

3 Ввод пробы включает откачку системы ввода CO_2 и достижение необходимой температуры вымораживателя воды

4 Проведение анализа включает в себя настройку масс-спектрометра на максимальный ионный ток основной линии ($^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$) и запись масс-спектров с помощью программного обеспечения

5 Обработка результатов измерений проводится с использованием программы EXCEL и включает в себя расчет концентраций изотопов кислорода по полученным интенсивностям

Апробация метода проводилась с использованием сертифицированной воды обогащенной по изотопу ^{18}O ($^{16}\text{O}=3,3 \pm 0,1\%$, $^{17}\text{O}=1,2 \pm 0,05\%$, $^{18}\text{O}=95,5 \pm 0,2\%$), которая уравнивалась с CO_2 и затем анализировалась с помощью масс-спектрометра МИ1201 Для этой цели разработаны устройства пробоподготовки и устройство ее ввода в масс-спектрометр Полученные концентрации (табл 7), совпадают с сертифицированными значениями концентраций в пределах погрешности

Таблица 7 Результаты, полученные при измерении стандартной пробы

Изотопы	^{16}O	^{17}O	^{18}O
Сертифицированные концентрации	$3,3 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,05$	$95,5 \pm 0,2$
Измеренные концентрации	$3,40 \pm 0,1$	$1,18 \pm 0,02$	$95,40 \pm 0,05$

Проведенные анализы концентрации обогащенного изотопа ^{18}O в воде показывают, что в пределах ошибки результаты измерений соответствуют сертифицированному значению Сходимость результатов измерений составляет 0,05%, что примерно в 2 раза лучше предъявленных в изотопном производстве требований Предложенный алгоритм методики анализа кислорода в воде, обогащенной по ^{18}O и используемые аппаратно-программные средства позволяют получить удовлетворительную правильность и сходимость результатов измерений при определении концентраций изотопов кислорода в воде

Основные результаты и выводы диссертации:

- 1 Проведен анализ факторов, ограничивающих возможность разработки метода изотопно-молекулярного анализа оксида азота. Сложность решения такой задачи заключается в необходимости определять концентрации 11 компонент по девяти масс-спектральным пикам. Наряду с этим низкая интенсивность изотопных пиков, интерференция пиков масс-спектра NO с пиками фоновых компонент остаточного газа H_2O , N_2 , O_2 и двухзарядных ионов NO^{2+} приводит к нарушению естественной корреляции состава анализируемой пробы с получаемыми масс-спектрами NO.
- 2 Предложен и экспериментально обоснован метод одновременного изотопного и молекулярного анализа оксида азота с помощью масс-спектрометра со средним разрешением. Данный метод более предпочтителен как вследствие отсутствия коммерческих приборов с высоким разрешением для решения таких задач, так и вследствие низкой абсолютной чувствительности масс-спектрометров с высоким разрешением.
- 3 Математически обоснована возможность корректного отображения состава NO с помощью масс-спектральной информации. На основе выведенных формул расчета систематических и случайных погрешностей, учитывающих вариации фоновых составляющих, показана возможность повышения точности изотопно-молекулярного анализа оксида азота по различным компонентам на 1 – 2 порядка.
- 4 Предложены способы коррекции фона основанные как на характеристике масс-спектров H_2O , N_2 , O_2 , так и независимый от каких-либо условий эксперимента метод «внутренних изотопных стандартов», точность которого определяется только погрешностью измерения интенсивности молекулярных пиков ($^{18}O^{16}O^+$, $^{15}N^{16}O^{2+}$ + $^{14}N^{17}O^{2+}$). Предложен способ, позволяющий повысить точность анализа за счет раздельной записи изотопного и молекулярного масс-спектров при одних условиях эксперимента, в этом случае возможно использование интенсивностей как молекулярных, так и изотопных пиков, близких к пределу измерения регистрирующей системы.
- 5 Экспериментально показана возможность установления на основе предложенных способов коррекции фона достоверной корреляции между изотопно-молекулярным составом NO и масс-спектрами. При анализе пробы оксида азота с природным содержанием изотопов случайная погрешность для указанных способов коррекции составляет 0,01-0,02 %, систематическая погрешность – 0,02 – 0,03 %. При

- анализе обогащенных по ^{15}N , ^{17}O , ^{18}O случайная погрешность измерений снижается до одного порядка величины
- 6 Проведена модернизация стандартного масс-спектрометра МИИ201, с целью адаптации его технических и эксплуатационных возможностей к решению задачи изотопно-молекулярного анализа NO. Комплекс работ по модернизации масс-спектрометра включал разработку автоматизированной системы регистрации и программного обеспечения, модификацию вакуумной системы и создания специальных устройств отбора и ввода проб, разработку ионной оптики источника с трансмиссией на порядок большей, чем для штатного. Выполненная модификация узлов и элементов масс-спектрометра позволила получить сходимость результатов измерений (на азоте) вплоть до 0,001%, близкую к коммерческим приборам, но с новыми возможностями для изотопно-молекулярного анализа NO.
 - 7 Разработана и апробирована методика измерения содержания обогащенного изотопа ^{18}O в воде при концентрациях на уровне 98%. Апробация методики показала, что определение концентраций изотопов кислорода в пределах погрешности соответствует сертифицированному значению. Экспериментально доказано, что не происходит значительного изменения константы равновесия в реакции изотопного обмена $\text{H}_2^{18}\text{O} + \text{C}^{16}\text{O}_2 = \text{H}_2^{16}\text{O} + \text{C}^{18}\text{O}_2$, применяемого для перевода исходной пробы воды в анализируемый газ CO_2 , что позволяет производить изотопное уравнивание в течение 7-8 часов. Относительное стандартное отклонение результатов определения изотопа ^{18}O (при обогащении 95,4 %) составляет 0,05, что примерно в 2 раза лучше требуемых значений к СКО, предъявляемых в изотопном производстве.
 - 8 Предложен и реализован способ коррекции влияния фона H_2O на погрешность изотопно-молекулярного анализа оксида азота путем «промывки» элементов вакуумной системы водой, обогащенной по ^{18}O до 98%. Определены основные условия замещения молекул H_2^{16}O молекулами H_2^{18}O , при которых достигается снижение фонового пика, обусловленного ионами $\text{H}_2^{16}\text{O}^+$. Установлено, что полное замещение фоновых пиков H^{16}O^+ и $\text{H}_2^{16}\text{O}^+$ пиками H^{18}O^+ и $\text{H}_2^{18}\text{O}^+$, требуемое при низких обогащениях NO по изотопу $^{18}\text{O} < 0,1\%$, достигается в течение 78 часов. С повышением степени обогащения оксида азота по изотопу ^{18}O в диапазоне от 1 до 90 % требуемое время «промывки» снижается в 1,5 – 30 раз.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

- 1 Т Г Моисеева, С С Потешин, В Б Касьянов, А А Сысоев Отработка методики изотопного анализа воды и оксида азота с помощью масс-спектрометра МИ-201// Научная сессия МИФИ-2004 (январь 2004 г) Сборник научных трудов Том 9, с 27
- 2 Т Г Моисеева, Факторы, влияющие на погрешность изотопно-молекулярного анализа оксида азота// Научная сессия МИФИ-2005 (январь 2005 г) Сборник научных трудов, том 9, стр 38-39, М МИФИ, 2005
- 3 Т Г Моисеева, А А Сысоев Масс-спектрометрический метод определения состава изотопно-модифицированных молекул оксида азота// Масс-спектрометрия т 2, №3, 2005 г, с 209-216
- 4 В П Иванов, Т Г Моисеева, А П Трофимов, А И Дряннов, Алексей А Сысоев, Александр А Сысоев Комплексная модернизация масс-спектрометра МИ1201 // Приборы и техника эксперимента, №3, 2005 г, с 321-328
- 5 Т Г Моисеева, А А Сысоев Аналитические характеристики метода анализа изотопно-молекулярного состава обогащенного оксида азота// 1-ая Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы», Москва, (05-08 Сентября 2005 г) ИС-8
- 6 Т Г Моисеева Влияние “промывки” системы напуска водой, обогащенной по ^{18}O на масс-спектр// Научная сессия МИФИ-2006 (январь 2006 г) Сборник научных трудов, том 9, стр 33, М МИФИ, 2006 г
- 7 T G Moiseeva, A A Sysoev, Alexey A Sysoev Method to improve accuracy of isotope ratio molecular analysis of nitric oxide by magnetic sector mass-spectrometer MI1201// International Congress on Analytical Sciences ICAS-2006, Moscow, (June 25-30 2006) Book of Abstracts, V 2, p 481
- 8 Т Г Моисеева, А А Сысоев Использование «промывки» элементов источника обогащенной водой при изотопном анализе кислорода// II Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы», Москва, (03-07 Сентября 2007 г), стр ИС-6
- 9 Т Г Моисеева, Александр А Сысоев, Алексей А Сысоев Повышение точности изотопно-молекулярного анализа оксида азота// Масс-спектрометрия т 5, №1, 2008 г, с 46-54

Подписано в печать 19 05 2008 г
Печать трафаретная

Заказ № 435
Тираж 65 экз

Типография «11-й ФОРМАТ»
ИНН 7726330900
115230, Москва, Варшавское ш, 36
(495) 975-78-56, (499) 788-78-56
www.autoreferat.ru