

УДК 537.534.3:621.384.8

Дискриминационные эффекты в источнике ионов с ионизацией при атмосферном давлении. Горьковой В.В., Краснов Н.В., Докшин Л.Р. // Научное приборостроение. Электронно-ионная оптика. Л.: Наука, 1989, с.90-94.

Доказано, что в источниках с ионизацией при атмосферном давлении получение адекватного масс-спектра без учета вклада рассмотренных процессов в распределение интенсивностей ионов в спектре практически невозможно. Лит. - 3 назв., ил. - 4.

## ДИСКРИМИНАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ИСТОЧНИКЕ ИОНОВ С ИОНИЗАЦИЕЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Источники ионов с ионизацией при атмосферном давлении наиболее широко применяются для решения задач детектирования микропримесей в газах и жидкостях на уровне до  $10^{-15}$  г/см<sup>3</sup> [1]. Высокая чувствительность и относительно малые габариты квадрупольных масс-спектрометров в сочетании с источниками ионов такого типа позволяют создавать на их основе передвижные масс-спектрометрические установки для контроля уровня загрязнений окружающей среды. Кроме того, принципы газовой динамики, реализованные в конструкции источника ионов, позволяют использовать источники такого типа в масс-спектрометрических экспериментах в области физики кластеров и физической кинетики [2, 3].

Масс-спектр, получаемый в источниках ионов с ионизацией при атмосферном давлении, характеризуется избирательностью ионизации, присутствием серий кластерных ионов, головными ионами которых могут являться квазимолекулярные ионы вещества и его фрагментов, наличием спектра низкомолекулярных фрагментов и т.д., в связи с чем важнейшую роль приобретает изучение процессов образования, распада и транспортировки кластеров и влияния на эти процессы приборных факторов.

Схема экспериментальной установки, на которой проводились исследования, полностью соответствовала работе [2]. Ионы образовывались в коронном разряде у острия в воздухе при атмосферном давлении. Плотность паров воды соответствовала насыщенной при комнатной температуре, ток разряда регулировался от 0,5 до 30 мкА. Конденсация на ионах происходила в сверхзвуковом потоке воздуха, адiabатически охлаждавшегося при расширении через сопло в первую вакуумную камеру дифференциальной системы откачки. Откачка первой вакуумной камеры осуществлялась механическим форвакуумным насосом 2 НБР-5Д до рабочего давления 10 мм рт.ст. Далее кластеризованный ионный пучок через коническую диафрагму транспортировался в высоковакуумную область масс-анализатора, откачиваемую диффузионным высоковакуумным паромасляным насосом НПМ-07 до давления  $10^{-5}$  –  $10^{-6}$  мм рт.ст. Между соплом и конической диафрагмой прикладывалась плавно регулируемая разность потенциалов, не влияющая на другие подаваемые элементы источника напряжения.

Физические процессы, определяющие ионообразование и транспортировку ионов из области с атмосферным давлением в высоковакуумную область масс-анализатора, вносят заметный вклад в искажающие масс-спектр дискриминации. Эти процессы сложным образом зависят от конструкции и режима рассматриваемого источника, от величины тока коронного разряда, в котором происходит первичная ионизация, от разности потенциалов между соплом и конической диафрагмой, от существования или отсутствия разряда между соплом и конической диафрагмой, от величины потока газа через коническую диафрагму.

Рассмотрим последовательно влияние перечисленных физических процессов, происходящих в источнике ионов, на вид масс-спектра. На рис.1 показано изменение интенсивностей линий кластерных ионов  $H^+(H_2O)_n$ , где  $n$  – число молекул воды в кластере, в зависимости от величины тока положительного коронного разряда, горящего на острие, расположенном на оси источника в области с атмосферным давлением на расстоянии 5 мм от сопла. При этом разность потенциалов между соплом и конической диафрагмой  $\Delta U$  равна нулю, в области между соплом и конической диафрагмой отсутствовала электрическая фокусировка ионов, а газодинамические параметры струи оставались во время эксперимента постоянными. Тем самым изучалось влияние состояния первичных

ионов, образовавшихся в ходе последовательных ион-молекулярных реакций в плазме коронного разряда при атмосферном давлении, на вид масс-спектра, регистрируемого прибором. Из зависимостей хорошо видно, что с увеличением тока коронного разряда

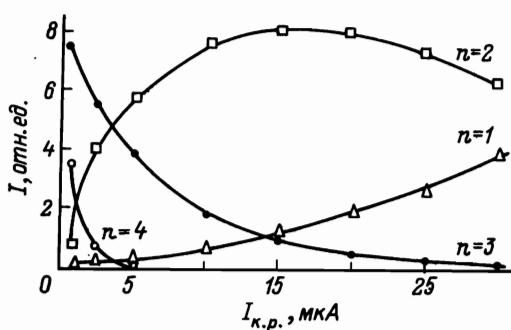


Рис.1. Зависимость интенсивностей линий кластерных ионов  $H^+(H_2O)_n$  от величины тока положительного коронного разряда

начинают уменьшаться интенсивности линий тяжелых кластерных ионов с  $n=3, 4$ , причем первым исчезает кластерный ион с  $n=4$ . Зависимость интенсивности линии кластерного иона с  $n=2$  имеет максимум при токе коронного разряда, равном 15 мкА. Зависимость интенсивности линии кластерного иона с  $n=1$  увеличивается во всем диапазоне изменения тока коронного разряда от 0,5 до 30 мкА. Можно предположить, что такой ход зависимостей интенсивностей линий кластерных ионов связан с тем, что с увеличением тока разряда первичный ион, на котором происходит в дальнейшем кластеризация в сверхзвуковом потоке газа, становится более "горячим", что и лимитирует рост кластеров. Возбужденное состояние первичного иона приводит к тому, что он не успевает термализоваться в газе перед соплом и отдать лишнюю энергию газу-носителю сверхзвуковой струи до момента отбора кластерного иона в масс-анализатор, тогда видна укороченная кластерная серия в масс-спектре, при дальнейшем же увеличении тока разряда и тока возбуждения виден только мономер ( $H_2O$ )  $H^+$ . Для объяснения хода зависимостей, представленных на рис.1, логично предположить существование еще одного механизма образования регистрируемых ионов - мономолекулярный распад возбужденных кластеров, в результате которого может происходить снятие возбуждения с кластерного иона.

Влияние энергии возбуждения зародышевого иона, попавшего в сверхзвуковую газовую струю, на рост ионных кластеров изучалось экспериментально при токе разряда, имевшем постоянную величину в ходе всего эксперимента. Газодинамические параметры и разность потенциалов между соплом и конической диафрагмой в источнике ионов поддерживались такими же, как и в описанном эксперименте, при этом изменялось только расстояние между соплом и коронирующим острием при атмосферном давлении. На рис.2 представлены зависимости интенсивностей линий кластерных

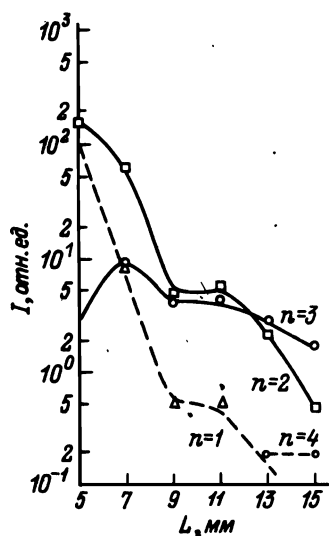


Рис.2. Зависимость интенсивностей линий кластерных ионов  $H^+(H_2O)_n$  от расстояния между соплом и коронирующим электродом при  $\Delta U=0$  В и токе разряда  $I_{к.р.}=5$  мкА

ионов воды с  $n=1 - 4$  от расстояния между соплом и коронирующим электродом. Такой ход приведенных зависимостей может быть объяснен вышеописанными механизмами, но при этом необходимо учитывать, что с увеличением расстояния между соплом и коронирующим острием увеличивается число тушащих столкновений  $\sim 10^6$  зародышевого иона в атмосфере, т.е.с него снимается возбуждение. Кроме того, с увеличением расстояния зародышевые ионы начинают рассеиваться в поперечном к оси сопла направлении как за счет столкновений, так и за счет влияния объемного заряда, и все меньшее число первичных ионов попадает в критическое сечение сопла и, соответственно, в струю. Приведенные экспериментальные результаты наглядно показывают эффект дискриминации кластерных ионов по массам в зависимости от режима существования коронного разряда, реализуемого в источнике ионов данного типа.

Рассмотрим теперь влияние электрического поля в области между соплом и конической диафрагмой на распределение интенсивностей линий кластерных ионов в масс-спектре. Электрическое поле влияет непосредственно на процессы конденсации в сверхзвуковой струе на зародышевых ионах и на возбуждение и распад кластеров при взаимодействии ионной компоненты потока с

нейтральным газом-носителем. На рис.3 представлена зависимость относительной интенсивности ионных кластеров от величины разности потенциалов  $\Delta U$ , приложенной между соплом и конической диафрагмой при токе разряда 5 мкА и расстоянии между коронирующим острием и соплом 6 мм. Величина интенсивности кластеров в каждой точке измерений нормирована на суммарный ток всех кластерных ионов, присутствующих в масс-спектре. С увеличением электрического поля между соплом и конической диафрагмой происходит перераспределение интенсивностей кластерных ионов в сторону уменьшения числа молекул в кластере. Процессами, приводящими к такому перераспределению интенсивностей линий кластерных ионов воды могут являться возбуждение кластерных ионов в постоянном электрическом поле при столкновениях с нейтральными молекулами газа-носителя, что, в свою очередь, приводит к зависимости от величины возбуждения, либо к распаду кластерного иона, либо к ограничению процесса конденсации; "проскальзывание" зародышевых ионов и маленьких кластеров вдоль сверхзвуковой струи с увеличением электрического поля, в результате чего скорость конденсации уменьшается. При этом чем больше величина электрического поля, тем выше по потоку прекращается образование кластеров.

Рассмотренные физические эффекты также можно условно отнести к эффектам дискриминации, ибо в результате они приводят к уменьшению количества тяжелых ионов в регистрируемом масс-спектре. Их рассмотрение на примере кластерных ионов воды проведено исходя из "подобия" свойств кластерных ионов различных размеров одного вещества; простоты реализации эксперимента и получения серии кластерных ионов необходимого распределения по размерам; из того, что кластерные ионы воды являются хорошей моделью для изучения процессов образования и транспортировки ионов в источниках ионов с ионизацией при атмосферном давлении, а также из того, что при масс-спектрометрическом определении микропримесей различных по свойствам веществ в масс-спектре атмосферного воздуха присутствуют как линии квазимолекулярных протонированных ионов, так и кластеризованные ионы детектируемого вещества, содержащие кроме протона еще и молекулы паров легко конденсирующихся веществ, например, воды, аммиака, спиртов и т.д.

Рассмотрим еще несколько причин, приводящих к дискриминации ионов в источнике с ионизацией при атмосферном давлении. В промежутке между соплом и конической диафрагмой при выборе соответствующих электрических и газодинамических параметров возможен пробой газового промежутка и появление тлеющего разряда; при этом существенно изменяется вид масс-спектра. Интенсивности линий квазимолекулярных ионов уменьшаются или становятся равными нулю, но при этом сильно возрастают интенсивности линий осколочных ионов в низкомолекулярной части масс-спектра и вид масс-спектра становится похожим на спектр вещества, полученный при использовании источника ионов с ионизацией электронным ударом.

Существенное влияние на вид масс-спектра имеет такой режим работы источника ионов, при котором в область масс-анализатора поступает большой поток газа, при-

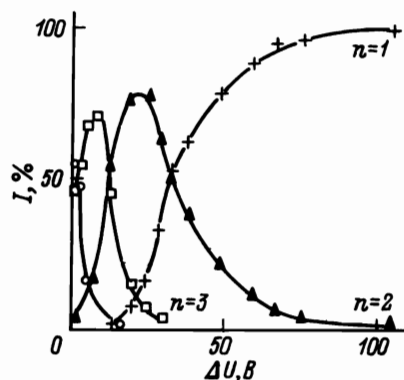


Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности ионных кластеров  $H^+(H_2O)_n$  от величины электрического поля между соплом и конической диафрагмой

водящий к ухудшению давления, и, следовательно, к увеличению рассеяния ионов на остаточном газе. На рис.4 показаны зависимости ионных токов кластерных ионов  $H^+(H_2O)$  (кривая 1) и  $H^+(H_2O)_2$  (кривая 2) от давления в области анализатора.

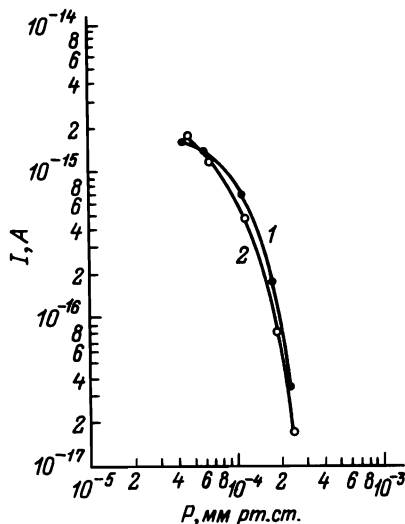


Рис.4. Зависимость ионных токов кластерных ионов  $H^+(H_2O)$  и  $H^+(H_2O)_2$  от давления в области масс-анализатора

Из рисунка следует, что при давлении порядка  $3 \cdot 10^{-4}$  мм рт.ст. пропускание масс-анализатора становится исчезающе малым, что связано, в первую очередь, с большой длиной  $\Delta X$  траекторий ионов. Немаловажным может также являться распад ионных кластеров при столкновениях с нейтральными молекулами фонового газа и общее уширение пучка по углу, приводящее к уменьшению разрешающей способности масс-анализатора.

В эксперименте все параметры источника ионов и скорость откачки анализатора оставались постоянными, давление в области анализатора изменялось при помощи регулируемого вентиля-напекателя и измерялось магниторазрядным датчиком ВМБ-8/1.

Существенное влияние на соотношение интенсивностей линий ионов в масс-спектре оказывает энергетическое распределение ионов, полученных в источниках такого типа. Энергораспределения, в свою очередь, зависят как от рассмотренных режимов работы источника величины тока коронного разряда, разности потенциалов между соплом и конической диафрагмой, давления остаточного газа в анализаторе, так и от свойств

регистрируемого иона. В работе [2] приведены примеры энергораспределений кластерных ионов воды для различных значений  $n$  и для одного кластерного иона с  $n=1$  в зависимости от разности потенциалов между соплом и конической диафрагмой, полученные в экспериментах на статическом масс-спектрометре с двойной фокусировкой и источником ионов, принципиально и конструктивно полностью совпадающим с используемым в настоящей статье. Из работы [2] следует, что, например, для кластерных ионов воды с  $n \geq 4$  энергораспределения имеют малую ширину и при этом ионы проходят анализатор без потерь, обусловленных энергораспределением, но при  $n < 4$  ширина энергораспределений увеличивается с уменьшением  $n$ , и только часть ионов проходит через масс-анализатор. Все это ведет к дискриминации кластерных ионов по массе и искажению соотношения интенсивности линий ионов в масс-спектре, причем заниженной оказывается интенсивность легких кластеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. French J.B. et al//Dyn.Mass Spectrom. 1981. V. 6. P. 220.
2. Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Куснер Ю.С., Николаев В.И.//Письма в ЖЭТФ. 1985. Т.41.-Вып.5.-С.203.
3. Краснов Н.В., Куснер Ю.С., Николаев В.И.//Тез. докл. УШ Всесоюзной конф. по динамике разреженных газов. М., 1985.-Т.41.-С.78.