

УДК 537.534.2

Источник ионов с твердотельной цезиевой пушкой для анализа термолабильных веществ. Хасин Ю.И., Дмитринок П.С., Елькин Ю.Н.//Научное приборостроение. Формирование пучков заряженных частиц. Л.: Наука, 1990. – С. 81–85.

Дана разработка источника ионов с ионной пушкой, предназначенного для анализа органических веществ с помощью ионизации пучком ускоренных ионов цезия. Лит. – 6 назв., ил. – 3.

ИСТОЧНИК ИОНОВ
С ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ЦЕЗИЕВОЙ ПУШКОЙ
ДЛЯ АНАЛИЗА ТЕРМОЛАБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС) является, наряду с другими "мягкими" методами, одним из основных методов масс-спектрометрического анализа слаболетучих термонестабильных органических веществ, для анализа которых применение обычных способов ионизации, таких как электронный удар и химическая ионизация, неэффективно. Для проведения анализа этим методом исследуемую пробу растворяют в вязком растворителе с низким давлением пара (например, в глицерине), полученный раствор наносят на металлическую подложку и приготовленный таким образом образец вводят в источник, где он облучается пучком ионов с энергией несколько кэВ.

В качестве первичных ионов наиболее часто используются ионы "благородных" газов - аргона или ксенона, причем использование ионов ксенона оказывается предпочтительным, так как позволяет получать более отчетливые масс-спектры биоорганических веществ вследствие возрастания коэффициента распыления образца и роста интенсивности вторичных ионов с увеличением массы бомбардирующих частиц [1].

В последние годы в качестве первичных ионов для анализа различных органических веществ стали использовать ионы цезия [2, 3]. Сохраняя преимущество, связанное со сравнительно большой массой, применение ионов цезия позволяет осуществить очевидное упрощение конструкции масс-спектрометра. Упрощение связано с тем, что цезиевая пушка не требует дополнительной откачки. Кроме того, ее можно сделать сравнительно компактной и монтировать непосредственно на источник ионов.

Цезиевая пушка

Одним из основных вопросов разработки цезиевой пушки явилось создание надежного, стабильно работающего и долговечного источника ионов Cs^+ - ионизатора. Исходя из совокупности требований, которым должен удовлетворять такой ионизатор, простоты, долговечности, стабильности, величины тока ионов Cs^+ , - для его реализации выбран принцип так называемого твердотельного источника ионов (ТИИ) [4]. ТИИ не нуждается в дополнительном средстве для ионизации пара или газа; источнику ионов можно придать любые размеры, вплоть до очень малых; он допускает сравнительно легкую фокусировку образовавшихся ионов благодаря низкой рабочей температуре и локализации поверхности, с которой ионы эмиттируются; источник не накладывает ограничений на достижение высокого вакуума в объеме, где он используется. Серьезным недостатком известных ТИИ является нестационарность тока ионов во времени, который, однако, можно значительно уменьшить, используя сильную зависимость ионного тока ТИИ от температуры.

Сам по себе принцип ТИИ известен уже давно. В ТИИ ионы получают при нагревании в вакууме до рабочей температуры специально подобранной и определенным образом приготовленной композиции веществ. В нашем случае в качестве рабочего вещества используется алюминат цезия $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cs}_2\text{O}$, который является эффективным ис-

точником ионов цезия в диапазоне температур 800–1100 °С.

Ионизатор представляет собой никелевый цилиндр диаметром 1 мм, заполненный алуминатом цезия, с внешним алунированным вольфрамовым нагревателем. Вся конструкция смонтирована на керамической шайбе с токопроводящими пистонами. Схема ионизатора приведена на рис.1: 1 – рабочее вещество ($3Al_2O_3 \cdot Cs_2O$); 2 – нагреватель; 3 – керамическая шайба; 4 – тепловой экран. Конструкция выгодно отличается от ионизатора с прямонакальным нагревом тем, что не требует высоковольтных сильноточных вакуумных вводов в камеру источника ионов масс-спектрометра [5].

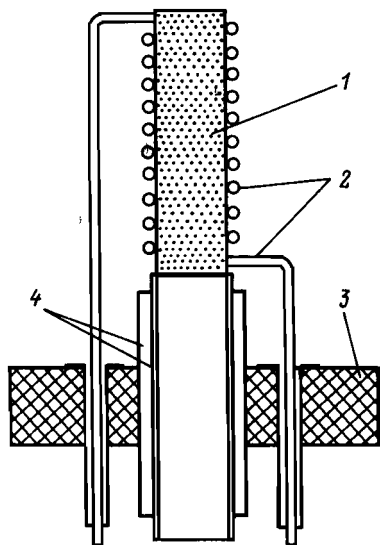


Рис.1. Схема конструкции ионизатора

После обезгаживания и активирования, заключающегося в постепенном прогреве ионизатора до температуры 1200–1250 °С без отбора тока ионов, ток эмиссии ионов Cs^+ с ионизатора стабильно составляет 1–2 мкА при температуре 800–850 °С. При этом ток накала нагревателя равняется 1,2–1,5 А, а мощность нагрева составляет 2,5–3 Вт. Следует заметить, что ток ионов Cs^+ с ионизатора зависит от напряженности электрического поля у поверхности ионизатора. При экспериментальном исследовании ионизатора величина электрического поля определяется напряжением 2,5 кВ, приложенным между ионизатором и пластиной, находящейся на расстоянии 10 мм от торца ионизатора. При увеличении напряжения до 5 кВ ток ионов Cs^+ возрастает в 2,5–3 раза.

Состав пучка ионов, эмиттируемого ионизатором, анализировался с помощью квадрупольного масс-спектрометра. Обнаруженные примеси (ионы Na^+ , K^+ , Rb^+) содержатся в пучке в количестве, не превышающем 0,5 %. Ежедневная работа ионизатора в течение двух месяцев (в общей сложности около 250 ч) не выявила сколько-нибудь заметного уменьшения уровня тока ионов Cs^+ или изменения ионного состава пучка.

При определении расчетных характеристик и структуры ионно-оптической системы (ИОС) твердотельной цезиевой пушки учтены имеющиеся в литературе описания систем подобного рода [2, 3]. Исходя из реальных размеров и конструктивных особенностей источников ионов, необходимо, чтобы ИОС пушки формировала пучок ионов диаметром 1–2 мм на расстоянии 15–25 мм от последнего электрода пушки с возможностью электрической регулировки параметров пучка. Величина тока ионов Cs^+ должна составлять 0,1–1 мкА, а их энергия – 2–6 кэВ. Расчет ИОС пушки проводился с помощью комплекса программ для расчета транспортирующих систем заряженных частиц [6].

При расчете ИОС пушки отбор вариантов производился по коэффициенту сбора ионов с торца ионизатора, который измерялся величиной угла, в пределах которого все ионы, эмиттированные с торца, попадали в сформированный пушкой пучок. В расчетных вариантах ИОС, один из которых положен в основу реализации пушки, этот угол составляет $\pm 30^\circ$. (При моделировании начальных условий угол вылета ионов с торца капилляра ионизатора составлял $\pm 90^\circ$).

Схема ИОС пушки приведена на рис.2. Она состоит из ионизатора (И), вытяги-

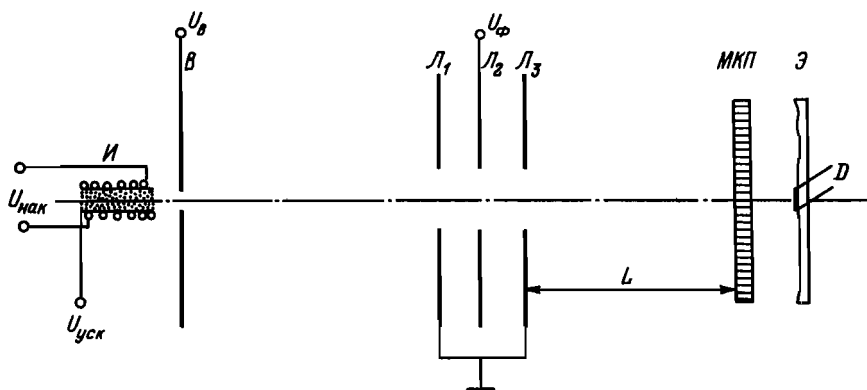


Рис.2. Схема ионно-оптической системы цезиевой пушки

вающего электрода (В) и электродов линзы L_1 , L_2 и L_3 . Показаны элементы устройства для визуализации сечения пучка, состоящего из микрокапельной пластины (МКП) и люминисцентного экрана (Э), к которым прикладываются соответствующие напряжения. Температура ионизатора определяется приложенным напряжением накала $U_{нак}$, а энергия Cs^+ регулируется величиной ускоряющего напряжения $U_{уск}$. Параметры формируемого пушкой пучка ионов регулируются напряжениями на вытягивающем электроде $U_в$ и на фокусирующем электроде линзы $U_ф$. Наблюдение за величиной следа пучка на разных расстояниях от последнего электрода пушки и при различных значениях $U_ф$ показало хорошее качественное соответствие расчетных и экспериментально полученных результатов. С помощью выдвижного коллектора установлено, что через ИОС пушки транспортируется 85–90 % ионов, испускаемых ионизатором. В таблице приведены варианты расчета ИОС пушки, иллюстрирующие возможности формирования пучка ионов при изменении отдельных параметров системы.

Основные параметры ИОС цезиевой пушки

Диаметр, мм			Расстояние между электродами, мм			$U_{уск},$ кВ	$U_в,$ кВ	$U_ф,$ кВ	$L, мм$	$D, мм$
Ионизатор И	Электрод В	Электроды линзы L_1, L_2, L_3	И-В	В- L_1	$L_1-L_2,$ L_2-L_3					
0,5	3,0	5,0	1,0	14,0	5,0	5,0	5,0	4,85	16,39	0,41
0,5	2,0	5,0	2,5	13,0	5,0	5,0	5,0	4,5	22,85	0,24
0,5	3,0	5,0	3,0	14,0	5,0	5,0	5,0	4,85	28,30	0,82

Испытание твердотельной цезиевой пушки

Испытание пушки проводилось на масс-спектрометре ЛКВ 2090, установленном на научно-исследовательском судне "Академик Опарин".

Макет пушки монтировался в источнике ионов вместо источника нейтральных атомов аргона FАВ. Измерения масс-спектров проводились в режиме регистрации отрицательных ионов при энергии ионов Cs^+ , равной 3 кэВ. На рис.3 приведены в качестве

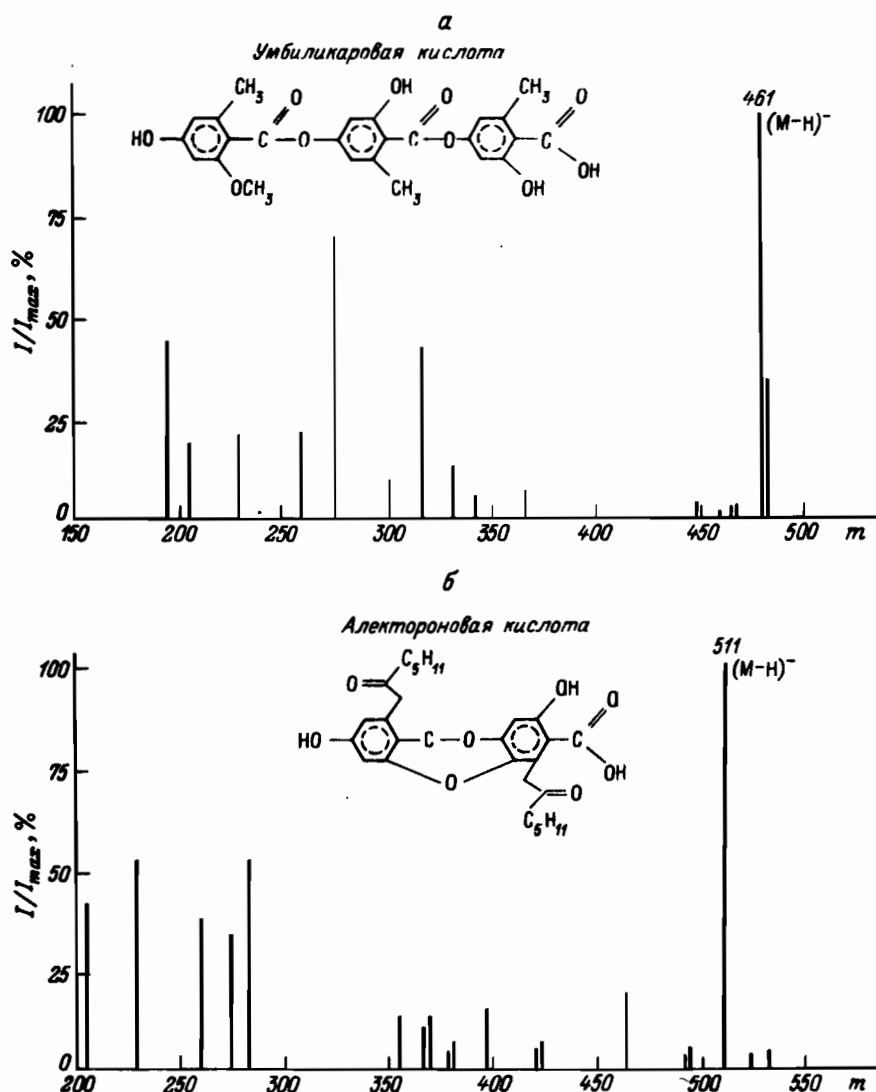


Рис.3. Примеры масс-спектров, полученных с помощью источника с ионизацией ионами Cs^+

примера масс-спектры двух веществ, относящихся к классу жирных кислот. Для приготовления образца на рабочую поверхность держателя мишени наносилось 0,1-0,2 мкг анализируемого вещества и 1-2 мкл глицерина. Образовавшаяся капля перемешивалась и равномерно размазывалась по рабочей поверхности. После введения штока с держателем мишени в ионизационную камеру и откачки объема до давления $(1-2) \cdot 10^{-5}$ Па включалось высокое напряжение. Спектры с квазимолекулярными пиками анализируемых веществ устойчиво детектировались в течение 15-20 мин, и это время можно было

увеличить предварительным охлаждением держателя мишени.

Проведенные испытания подтвердили работоспособность и пригодность новой цезиевой пушки для анализа органических веществ методом ВИМС. При этом в режиме ионизации ионами Cs^+ вакуумные условия в приборе были значительно лучше, чем при работе источника FAV. Остаточное давление определялось только давлением паров глицерина. Период времени, в течение которого устойчиво регистрировались масс-спектры, при работе с цезиевой пушкой в 3-5 раз превышал время возможной регистрации их в режиме FAV.

ЛИТЕРАТУРА

1. Howard R, Morris M. Panico, Haskins N.J.//Int.J.Mass Spectrom.Ion Phys. - 1983. - 46. - P. 363-366.
2. Rudat M.A., McEwen C.N.//Int.J.Mass Spectrom.Ion Phys. - 1983. - 46. - P. 351-354.
3. Aberth W., Staub K., Barlingame//Anal.Chem. - 1982. - 54, N 12. - P.2029-2034.
4. Кульварская Б.С./Твердотельные источники ионов щелочных металлов//Итоги науки и техники. - Сер.Электроника. - М.: 1981. - Т.13. - С. 141-151.
5. Малахов К.В. и др.//ПТЭ. - 1987. № 3. - С. 148-151.
6. Огородников А.К. Тез.докл.IX семинара "Методы расчета ЭОС". - Ташкент, 15-17 ноября 1988 г. - С. 138.

В.С.Двас (НТО АН СССР)

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОКОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИХ И ТЕРМОМАГНИТНЫХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ

При контроле состава газовых средств, претерпевающих изменение параметров во времени, динамические свойства газоаналитических устройств приобретают большое, а при быстропотекающих процессах - определяющее значение. Если при этом газоанализатор помещен непосредственно в зону, где требуется контролировать состав газа, и, следовательно, времени для транспортирования пробы газа до измерительной ячейки газоанализатора не требуется, очевидно, что временные характеристики процесса измерения целиком определяются лишь инерционностью газоанализатора.

Измерительная схема термокондуктометрического (или термомагнитного) газоанализатора состоит, как правило, из двух звеньев - измерительного моста датчика с чувствительными элементами (ЧЭ) - терморезисторами и операционного усилителя, формирующего унифицированный электрический сигнал. Считая преобразования, осуществляемые в усилителе, безынерционными, естественно при изучении динамических свойств газоанализатора ограничиться только рассмотрением инерционных свойств датчика - термокондуктометрического (или, соответственно, термомагнитного).

Как измерительное устройство такой датчик представляет собой аналоговый измерительный преобразователь, входной величиной которого является содержание контролируемого компонента в газовой смеси, а выходной величиной - напряжение в измерительной диагонали моста.