

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи



Кузьменков Михаил Александрович

**ВРЕМЯПРОЛЕТНАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИМПУЛЬСНОЙ
ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ИОНИЗАЦИЕЙ В ПОЛОМ КАТОДЕ ДЛЯ АНАЛИЗА
ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ПРОБ**

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург

2006

Работа выполнена на кафедре аналитической химии
Санкт-Петербургского Государственного Университета

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Ганеев Александр Ахатович

Официальные оппоненты:
доктор технических наук, профессор Петров Аркадий Анатольевич
доктор физико-математических наук Галль Лидия Николаевна

Ведущая организация:
ФГУП ЦНИИ конструкционных материалов «Прометей»

Защита диссертации состоится 26 октября 2006 г.

В 17 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.232.37 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук при Санкт-Петербургском Государственном Университете по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д. 41/43, большая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. А. М. Горького по адресу: 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9.

Автореферат разослан « 20 » сентября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



А. Г. Папсуева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. В настоящее время, в современной аналитической химии приобрели большую актуальность исследования, направленные на создание аналитических систем, позволяющих проводить прямой экспрессный и высокоточный элементный анализ твердотельных образцов без химической пробоподготовки. Такие системы востребованы в металлургической промышленности для определения нормируемых микропримесей в высокочистых металлах и сплавах; в микроэлектронной промышленности для контроля содержаний микропримесей в полупроводниковых материалах; в горнодобывающей отрасли для анализа руд и различных горных пород и минералов; при разработке и производстве новых особо чистых материалов для контроля состава оптических стекол, оптоволокон, порошковых материалов и т.п. Весьма перспективным для решения перечисленных задач представляется масс-спектрометрическая система с высокоэффективным ионизатором твердотельных материалов на основе импульсного разряда в полом катоде.

Цель работы. Разработка аналитической системы, предназначенной для прямого анализа твердотельных образцов, включающей времяпролетный масс-спектрометр в комбинации с новым устройством для ионизации на основе импульсного разряда в полом катоде, оптимизация параметров системы, определение аналитических характеристик и ее использование для анализа проводящих и диэлектрических образцов.

Научная новизна.

1. Предложен и исследован новый вариант времяпролетной масс-спектрометрии с импульсной газоразрядной ионизацией в комбинированном полом катоде, предназначенный для анализа твердотельных проб. Обоснованы преимущества такой системы по сравнению с традиционными вариантами, используемыми для аналогичных целей.
2. Разработана конструкция импульсного ионизатора с тлеющим разрядом в полом катоде, работающем при пониженном давлении разрядного газа и позволяющем производить смену образца за несколько минут без нарушения вакуума в масс-спектрометре.
3. Предложен способ подавления газовых компонент в масс-спектре на основе добавления водорода как реакционного газа в газоразрядную смесь. Предложено физическое описание процессов, приводящих к данному явлению, и показана эффективность подобного подхода.
4. Разработана и введена в программное обеспечение спектрометра процедура математической обработки масс-спектров, включающая расчет на основании экспериментальных данных аппаратной функции прибора с последующей коррекцией формы масс-спектральных пиков.

Практическая ценность.

1. Разработан универсальный времяпролетный масс-спектрометр для высокоточного экспрессного элементного анализа проводящих и диэлектрических твердотельных проб. Анализатор обеспечивает возможность определения почти всех элементов таблицы Менделеева в твердотельных пробах в диапазоне концентраций от 10^{-5} до 100 % масс. Разработанный импульсный газоразрядный источник ионов с

комбинированным полым катодом позволяет производить прямой анализ твердотельных образцов, практически без пробоподготовки (требуется лишь механическая обработка образца для придания ему требуемой формы).

2. Показана возможность прямого анализа как проводящих, так и не проводящих электрический ток материалов на примере металлов, сплавов и диэлектрических образцов.

Положения, выносимые на защиту.

1. Новый вариант времяпролетной масс-спектрометрии с импульсной газоразрядной ионизацией в комбинированном полом катоде.
2. Способ подавления газовых компонент в масс-спектре с помощью добавления водорода как реакционного газа в газоразрядную смесь. Объяснение механизма процессов, приводящих к данному явлению.
3. Процедура математической обработки масс-спектров, введенная программное обеспечение спектрометра для улучшения его разрешающей способности, и основанная на принципе известной аппаратной функции прибора, рассчитываемой по любому отдельно стоящему масс-спектральному пику.
4. Оптимизированные условия выполнения анализа твердотельных проб.

Апробация результатов. Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях:

- 1) 2 Всероссийская конференция Аналитические приборы, 2005, Санкт-Петербург, Россия.
- 2) XVII Уральская конференция по спектроскопии, 2005, Новоуральск, Россия.
- 3) 2005 Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy
- 4) у, 2005, Orlando, Florida, USA.
- 5) 2005 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, 2005, Budapest, Hungary.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 печатных работ, из них две статьи, четыре – в сборниках тезисов докладов конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 95- страницах машинописного текста, включая 36 рисунков, 11 таблиц и 110 наименований в списке литературы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВВЕДЕНИЕ

Во введении рассматривается актуальность разработки аналитической системы на основе времяпролетного масс-спектрометра в комбинации с импульсным газоразрядным источником ионов с комбинированным полым катодом, предназначенной для анализа твердотельных образцов.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Данная глава состоит из трех разделов.

Первый раздел посвящен аналитическим характеристикам, достоинствам и недостаткам масс-спектральных методов элементного анализа твердотельных образцов, с

различными источниками ионов. Искровая масс-спектрометрия обладает достаточно низкими пределами обнаружения и с ее помощью возможно определение практически всех элементов таблицы Менделеева по одному масс-спектру. Однако в настоящее время приборы с искровыми источниками практически не производятся, а их место заняли масс-спектрометры с ионизацией в тлеющем разряде и лазерной абляцией, которые обладают значительно меньшими габаритами и массой при сходных аналитических характеристиках.

Метод масс-спектрометрии вторичных ионов и нейтральных атомов используют для анализа твердых материалов практически всех видов, особенно для анализа изотопных эффектов и следовых содержаний элементов и анализа послойного распределения легирующих примесей в полупроводниковых материалах. Однако главная проблема количественного анализа в этом методе заключается в том, что коэффициенты распыления атомов и вторичных ионов сильно зависят от химического состава образца, что позволяет проводить лишь полуколичественный анализ. На сегодняшний день выпускаются всего несколько анализаторов вторичных ионов и нейтральных распыленных атомов.

Масс-спектральные методы с лазерной абляцией и десорбцией можно использовать как для элементного химического анализа, так и для послойного анализа твердых образцов. При относительной простоте и довольно низких пределах обнаружения данный метод характеризуется низкой воспроизводимостью результатов анализа, связанной в первую очередь с неоднородностями формирования кратера, кроме того, существенное влияние на результаты оказывает состав матрицы образца, поэтому он используется, как правило, только для полуколичественного анализа.

Уникальную возможность избавления от изобарных наложений в масс-спектрометрии предоставляет метод селективной ионизации резонансным лазерным излучением (резонансно-ионизационная масс-спектрометрия), которая обеспечивает высокую изотопную избирательность и чувствительность. Основная область применения - это определение ультраследовых количеств долгоживущих изотопов в природных, биомедицинских и технических образцах, а также радиоактивных загрязнений. Этот метод используется на сегодняшний день, как правило, только в специфических исследовательских целях, где требуется высокая селективность и высокая чувствительность.

Метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой характеризуется низкими пределами обнаружения, широким диапазоном определяемых концентраций и успешно применяется в аналитической практике для количественного определения сверхмалых содержаний элементов и их изотопов в растворах металлов, сплавов, геологических проб, химических реактивов и минерального сырья. Однако существует ряд ограничений применения этого метода: изобарные эффекты (спектральные интерференции, вызываемые атомными или молекулярными ионами, имеющими такую же номинальную массу, что и изотоп анализируемого элемента), а также то, что этот метод не является прямым методом для анализа твердотельных образцов. Для устранения влияния процедуры пробоподготовки (растворения) применяются комбинированные методы анализа с индуктивно-связанной плазмой, использующие различные способы перевода материала образца в состояние атомного пара с последующей его ионизацией в индуктивно-связанной плазме. Одним из таких методов является метод лазерной абляции совмещенный с масс-спектрометрией с ионизацией в индуктивно-связанной плазме. В

настоящее время данный метод используют для быстрого полуколичественного и количественного определения элементного состава твердых образцов. Однако, этот метод из-за высокой сложности и стоимости не нашел широкого применения в аналитической практике.

Масс-спектрометрия с тлеющим разрядом имеет ряд уникальных и привлекательных характеристик: пробоподготовка в данном случае практически отсутствует; тлеющий разряд может работать при пониженном давлении с малым расходом разрядного газа; по сравнению с другими масс-спектральными методами наблюдаемые матричные эффекты и уровень образования мешающих молекулярных ионов минимальны; для образца наблюдается явление самоочистки, и эффект памяти минимален. В элементной масс-спектрометрии нашли применение три основных разновидности тлеющего разряда: постоянного тока, переменного тока и импульсный тлеющий разряд. Тлеющий разряд постоянного тока используется при анализе образцов обладающих электрической проводимостью, тогда как радиочастотный и импульсный разряды предусматривают анализ в равной мере и проводящих и непроводящих образцов.

Второй раздел посвящен описанию разновидностей газоразрядных источников ионизации и сравнению их достоинств и недостатков. Одним из самых распространенных типов газоразрядных источников, используемых для анализа твердотельных образцов, является источник с разрядом Гримма, в котором металлический образец в виде диска с плоской отшлифованной поверхностью является катодом, а анод представляет собой цилиндрическую металлическую поверхность. Наряду с тлеющим разрядом с плоским катодом (разрядом Гримма), существует особый тип тлеющего разряда, в котором реализуется так называемый «эффект полого катода». В аналитической практике используются полые катоды с полостью, имеющей цилиндрическую симметрию. При такой геометрии катода плазма тлеющего разряда находится внутри цилиндрической полости, где осевой градиент электрического поля очень мал, а радиальный градиент электрического поля сосредоточен в темном прикатодном пространстве, отделяющем плазму от катода, толщиной в несколько десятых миллиметра. Падение напряжения в темном прикатодном пространстве составляет до 80% напряжения, прикладываемого между катодом и анодом. В связи с этим электроны с внутренней стенки полого катода, разгоняются в темном прикатодном пространстве до энергий в несколько десятков эВ. Достигнув плазмы и испытав там несколько соударений, эти электроны оказываются в потенциальной яме электрического поля внутри полости катода. Благодаря этому, время пребывания быстрых электронов в плазме разряда с полым катодом существенно больше по сравнению с разрядом с плоским катодом, что приводит к значительному повышению концентрации быстрых электронов в плазме разряда и, следовательно, к повышению эффективности процесса ионизации атомов анализируемой пробы.

Таким образом, импульсный тлеющий разряд в полном катоде в сравнении с разрядом Гримма выгодно отличается рядом параметров: более эффективным использованием анализируемой пробы (благодаря закрытости пространства, в котором происходит атомизация и ионизация пробы); более высокой эффективностью ионизации атомов (за счет повышенной концентрации высокоэнергетичных электронов); возможностью прямого анализа твердотельных как электропроводных, так и диэлектрических веществ и материалов (монолитных и порошковых). В силу

перечисленных преимуществ, в настоящее время для анализа твердотельных образцов все больший интерес вызывает импульсный тлеющий разряд в полом катоде с масс-спектральным детектированием ионов.

Третий раздел посвящен обзору существующих масс-спектральных систем, их достоинств и недостатков. Все масс-спектрометры можно разделить на две большие группы - статические (односекторные и двухсекторные) и динамические (радиочастотные, квадрупольные, ионно-циклотронного резонанса, времяпролетные). В статических масс-анализаторах для разделения ионов используются электрические или магнитные поля (а в случае двухсекторных масс-спектрометров их комбинации), практически не изменяющиеся во время пролета ионов анализируемого образца через прибор. Таким образом, в статических масс-спектрометрах разделение ионов является пространственным: ионы с различным отношением масса/заряд движутся внутри прибора по разным траекториям. Несмотря на значительные преимущества современных магнитных масс-анализаторов перед остальными (высокое разрешение, чувствительность, однозначность идентификации, большой рабочий диапазон масс, широкий линейный диапазон), они обладают двумя основными недостатками - эти приборы большие как по размерам, так и по стоимости. Поэтому, их применяют только в тех областях, где без них невозможно обойтись, им нет альтернативы (анализ изотопных соотношений, элементный анализ на предельной чувствительности), а во всех остальных случаях используют более дешевые и компактные динамические масс-анализаторы. Наиболее распространенным вариантом коммерческих динамических масс-спектральных систем являются квадрупольные масс-спектрометры, в которых разделение ионов осуществляется в поперечном электрическом поле с гиперболическим распределением потенциала. Сейчас же все популярнее становятся времяпролетные масс-спектрометры. В них ионы, полученные в источнике, разгоняются электрическим полем, приобретая достаточно большую кинетическую энергию, и влетают в бесполовое дрейфовое пространство, где разделяются по соотношению их массы к заряду. Все эти процессы происходят за миллионные доли секунды, что позволяет значительно ускорить выполнение анализа. На основе такого масс-спектрометра можно построить чувствительный масс-анализатор с очень широким диапазоном масс и высокой скоростью выполнения анализа. В случае элементного анализа данные преимущества позволяют регистрировать весь диапазон масс определяемых элементов при достаточно высокой чувствительности за очень короткий промежуток времени, что сокращает в ряде случаев общее время анализа до нескольких минут. Кроме всего прочего, времяпролетные масс-анализаторы, широко используются сегодня также благодаря их простоте и относительно небольшой стоимости.

На сегодняшний день существует два варианта конструктивной геометрии времяпролетного масс-спектрометра в зависимости от расположения дрейфовой зоны относительно направления ионного пучка, выходящего из источника - аксиальная и ортогональная геометрия. Аксиальная геометрия во времяпролетной масс-спектрометрии позволяет работать с непрерывными ионными пучками, управлять пучком вне зависимости от масс ионов в нем присутствующих, характеризуется малой угловой расходимостью пучка, малым размером ионного пучка и небольшими размерами ионной оптики, соответственно, а также высокой эффективностью ионной транспортировки. Однако недостатки этой схемы, основные из которых: наличие относительно больших шумов и высокие пределы обнаружения, соответственно, а также недостаточная

разрешающая способность не позволили ей получить широкого распространения в отличие от ортогональной геометрии. Ортогональная геометрия отличается в первую очередь простотой в управлении ионным пучком, а следовательно, и относительной простотой аппаратного оформления, а также более высокой разрешающей способностью и низкими пределами обнаружения. Кроме того, времяпролетный масс-спектрометр, построенный по такой схеме, наиболее приспособлен и может более эффективно работать с импульсными источниками ионов, что в нашем случае импульсного газового разряда имеет существенное значение.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В этой главе дано описание экспериментальной установки, состоявшей из источника ионизации твердотельных проб в импульсном газовом разряде в полой катодной и времяпролетного масс-спектрометра с масс-рефлектроном и ортогональной геометрией расположения дрейфовой зоны. Ионная оптика масс-спектрометра была рассчитана и предварительно оптимизирована при помощи программного пакета SIMION7. Программный пакет позволял создавать и варьировать геометрические размеры, конфигурацию ионно-оптических элементов спектрометра, их взаимное расположение и потенциалы на них для получения оптимальных условий прохождения и регистрации ионного пучка. После создания предварительно оптимизированной компьютерной модели масс-спектрометра по полученным результатам была разработана конструкция анализатора. Анализатор представляет собой конструкцию, состоящую из основания, в котором размещается управляющая электроника и форвакуумные насосы, и вакуумной части, выполненной из нержавеющей стали, в которой располагается ионная оптика масс-спектрометра. В главе рассмотрено устройство разработанного масс-спектрометра и дано подробное описание ионно-оптических элементов с обоснованием их геометрических размеров и конфигурации, а также их расположения в пространстве. Изложены принципы формирования и действия двухуровневой дифференциальной вакуумной системы откачки, состоящей из двух форвакуумных и двух турбомолекулярных насосов, обеспечивающей требуемый уровень высокого вакуума для создания бесстолкновительной дрейфовой зоны. Необходимость применения дифференциальной системы была обусловлена постоянным натеканием разрядного газа, используемого для создания и поддержания плазмы разряда. Описана работа экспериментальной установки и оптимизация рабочих параметров масс-спектрометра. Основными рабочими параметрами масс-спектрометра являются электрические потенциалы на элементах ионно-оптической системы спектрометра, влияющие на формирование, эффективную транспортировку и регистрацию ионного пучка. К ним относятся такие параметры, как: напряжение на скиммере, напряжения на линзах системы фокусировки, напряжение и длительность выталкивающего импульса, напряжения на горизонтальных и вертикальных корректирующих пластинах, напряжения на пролетных трубах, напряжения на тормозящей сетке масс-рефлектрона и ионном зеркале, напряжение на энергетическом фильтре и микроканальном детекторе. Предварительная оптимизация большинства из этих параметров была проведена в программном пакете SIMION7, в котором на смоделированные элементы ионно-оптической системы устанавливались определенные наборы потенциалов и оценивалась степень расходимости ионного пучка в плоскости детектора. Полученные в результате оптимальные напряжения впоследствии брались за основу при реальной работе. Однако в силу различных причин, таких как: погрешности в изготовлении деталей ионной оптики,

небольших отклонений в перпендикулярности или соосности сопрягаемых изделий, на которых располагались элементы ионной оптики, расчетные потенциалы не всегда давали наиболее эффективные результаты. Поэтому была проведена экспериментальная оптимизация параметров масс-спектрометра, результаты которой описаны в данной главе. Основные управляющие напряжения и технические параметры масс-спектрометра, полученные после их оптимизации, представлены в табл. 1.

Таблица 1: Управляющие напряжения и некоторые параметры времяпролетного масс-спектрометра с импульсным разрядом в полном катоде

Напряжение на катоде	- 1000 – - 2000 В
Разрядный ток в импульсе	до 3 А
Напряжение на скиммере	- 90 В
Напряжение на входной линзе	- 1100 В
Напряжение на выходной линзе	- 95 В
Напряжение выталкивающего импульса	+ 500 В
Напряжение на горизонтальных корректирующих пластинах	35 В
Напряжение на вертикальных корректирующих пластинах	1 В
Напряжение на пролетной трубе	- 2000 В
Напряжение на тормозящей сетке масс-рефлектрона	+ 200 В
Напряжение на ионном зеркале масс-рефлектрона	+ 400 В
Напряжение на электроде энергетического фильтра	+ 370 В
Напряжение на микроканальных пластинах	- 2300 В
Длительность импульса ионизации	1 – 3 мкс
Длительность выталкивающего импульса	1 мкс
Частота следования импульсов	100 – 5000 Гц
Диаметр отверстия сэмплера	1,5 мм
Диаметр отверстия скиммера	1,5 мм
Давление в разряде	0,3 – 3 тор

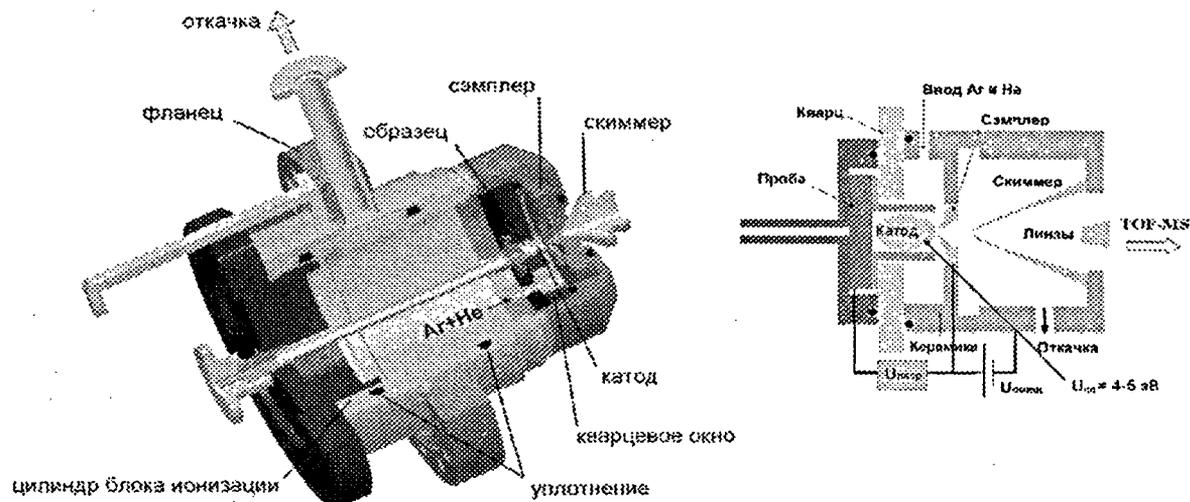


Рис. 1. Конструкция газоразрядного интерфейса.

В настоящей главе дано описание устройства и работы газоразрядного интерфейса с импульсным тлеющим разрядом в полом катоде, который предназначен для ионизации твердых (проводящих и непроводящих электрический ток) проб. Конструкция интерфейса представлена на рис. 1.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМЫ С ИМПУЛЬСНОЙ ИОНИЗАЦИЕЙ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ В ПОЛОМ КАТОДЕ И ВРЕМЯПРОЛЕТНЫМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ ИОНОВ

В этой главе приведены результаты оптимизации параметров созданной системы. Для наиболее эффективной работы системы с импульсной ионизацией твердотельных образцов в полом катоде и времяпролетным детектированием ионов и достижения ее наилучших аналитических характеристик было необходимо оптимизировать ряд параметров системы. Наиболее важными из них являлись параметры источника ионизации, влияющие на степень распыления приповерхностных слоев образца и ионизации атомов пробы, а также связанные с ними параметры детектирующей системы, влияющие на эффективность транспортировки ионов до детектора. Практически все параметры оказывают взаимное влияние друг на друга, что значительно затрудняло работу по их оптимизации. К параметрам газоразрядного интерфейса и детектирующей системы, требовавшим исследования и оптимизации относятся: расстояние между сэмплером и скиммером; напряжение смещения пары катод - анод относительно потенциала земли; длительность импульса разряда; частота следования разрядных импульсов; давление балластного газа в разрядной ячейке; состав газовой смеси; величина задержки выталкивающего импульса.

Энергия ионов, попавших из катода в зону между сэмплером и скиммером, определяется потенциалом плазмы и составляет величину порядка 4-5 эВ. Поскольку такая энергия не позволяет эффективно сфокусировать ионный пучок в выталкивающей зоне (из-за большой угловой расходимости пучка), то необходимо ее существенно увеличить. Для этого было введено напряжение смещения пары катод-анод относительно потенциала земли. Зависимость интенсивностей компонент масс-спектра от напряжения смещения для всех масс была практически одинакова, а оптимальное значение напряжения смещения составило 18-20 В и практически не зависело от вида пробы. На ионный сигнал влияют не только потенциалы ионно-оптических элементов, но и геометрия и расположение сэмплера и скиммера, формирующих газодинамическую струю, выносящую нейтральные атомы и ионы из зоны разряда. Из литературы известно, что максимальный ионный выход достигается на расстоянии, чуть меньшем радиуса Маха, за которым начинается зона эффективного торможения. В нашем случае радиус Маха равен 7-8 мм, что и подтверждается экспериментальными данными, в соответствии с которыми оптимальная дистанция между сэмплером и скиммером составила 6-7 мм.

На рис.2а приведены зависимости интенсивностей ряда компонент масс-спектра от частоты следования импульсов для пробы меди. Как видно из рисунков увеличение частоты существенно увеличивает интенсивность регистрируемых компонент спектра. Из рисунка отчетливо видно, что интенсивность ионного сигнала имеет максимум в районе 3 кГц. По нашему мнению, это явление связано с ионизацией атомов пробы, не успевших продиффундировать из плазмы разряда на стенки катода за время, прошедшее между

импульсами разряда. Эти атомы ионизируются следующим импульсом и формируют дополнительный сигнал.

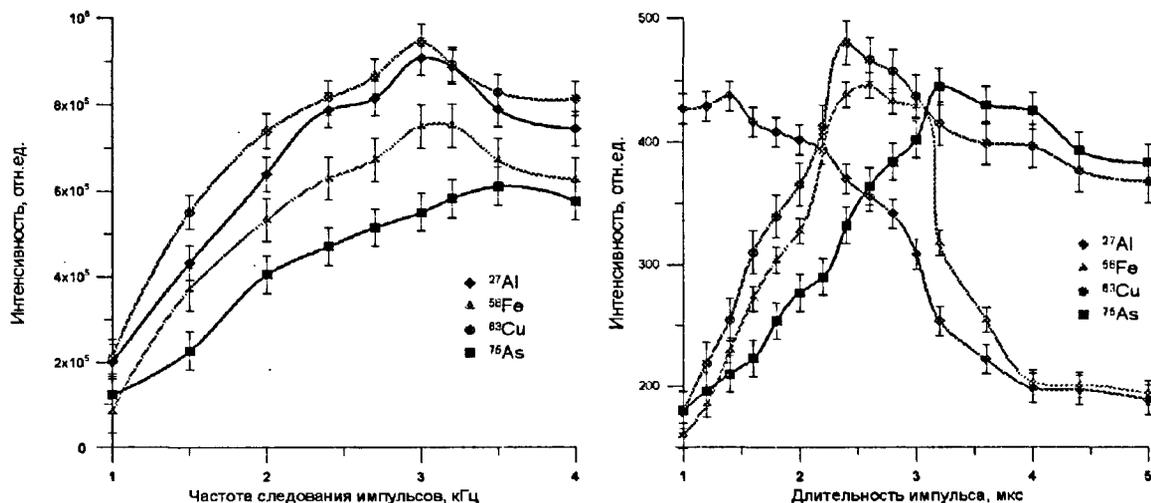
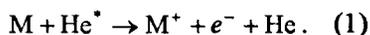


Рис.2. Зависимости интенсивностей масс-спектральных линий некоторых ионов от а) частоты следования и б) длительности разрядных импульсов для пробы меди.

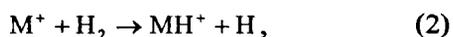
На рис.2б представлены зависимости интенсивностей некоторых компонентов пробы меди от длительности импульса разряда. Как видно из рисунков зависимости имеют ярко выраженный экстремум. Однако результаты моделирования импульсного разряда в полом катоде, не дают экстремума в данной области, а дают монотонный рост. Спад же интенсивности ионного сигнала при увеличении длительности импульса, по всей вероятности обусловлен наличием рекомбинационных процессов в разряде, не учтенных в модели. Согласно результатам моделирования, концентрация электронов в плазме может достигать $n \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. В таких условиях в послесвечении разряда интенсивно протекает процесс трехчастичной радиационной рекомбинации: $M^+ + 2e^- \rightarrow M + e^-$, скорость которого для ионов пробы пропорциональна квадрату концентрации электронов. При увеличении длительности импульса ионизации возрастает концентрация электронов, и, следовательно, скорость рекомбинации ионов, что и приводит к уменьшению ионного сигнала.

В предыдущих работах по использованию различных вариантов полого катода для аналитических целей нами было обнаружено, что добавление 0,5 – 1,5 тор гелия в аргон устраняет возможность возникновения микрокапиллярного разряда в каналах, через которые вводится разрядный газ, а также увеличивает в 2 - 3 раза интенсивности компонентов пробы. Это увеличение, по-видимому, связано с появлением дополнительного канала Пеннинговской ионизации элемента пробы М:



В связи с этим изначально в настоящей работе в разрядной ячейке использовали газовую смесь, состоящую из аргона и гелия. Кроме того, в ряде работ описывается эффект улучшения формы кратера в образце при добавлении небольшого количества водорода (около 1%) в газовую смесь. Вследствие этого послойное распыление материала пробы происходит более равномерно, создаются условия, препятствующие возникновению

поверхностных оксидов и, следовательно, повышается эффективность распыления пробы. Кроме того, в ряде работ показано, что добавка 1 - 10% водорода в балластный газ в несколько раз увеличивает интенсивности компонентов пробы (для постоянного разряда). В связи с этим нами были проведены эксперименты, в которых в газовую смесь, используемую в разрядной ячейке, добавляли водород. Оказалось, что при использовании газовой смеси с относительно низким содержанием водорода – 1%, наблюдалась существенная депрессия газовых компонент и в то же время гидридные кластеры в масс-спектре практически отсутствовали. Механизм влияния водорода на интенсивность компонент масс-спектра до сих пор до конца не ясен. Попытки объяснить это явление предпринимались в литературе ранее, однако, по нашему мнению, предложенное объяснение применимо только для тлеющего разряда постоянного тока – именно он рассматривался в этих работах, а явление увеличения интенсивности компонент пробы и уменьшения интенсивности газовых компонент носит более универсальный характер, так как оно наблюдается также и в радиочастотном разряде, и в нашем случае - в импульсном тлеющем разряде. По нашему мнению, данное явление может быть связано с влиянием водорода на скорости рекомбинации различных компонент плазмы разряда. Рекомбинация газовых компонент в присутствии водорода может быть объяснена двухступенчатым процессом: на первом этапе происходит конверсия иона компонента М в ион молекулы с водородом:



на втором этапе происходит рекомбинация:



Эти процессы существенно увеличивают скорости рекомбинации ионов аргона, так как сечение молекулярной рекомбинации на несколько порядков превосходит сечение прямой рекомбинации атомов. Мы предполагаем, что эти процессы также могут значительно увеличить скорость рекомбинации газовых компонент, таких как OH, N₂, и т.д. Увеличение интенсивности ионов пробы при добавлении водорода может быть объяснено увеличением концентрации метастабильных атомов Ag и H в ходе процесса (2) и, таким образом, увеличением скорости Пеннинговской ионизации. Для протекания этих процессов необходимо выполнение следующих условий: энергия возбуждения метастабильного уровня водорода составляет величину около 10 эВ. Уровень же возбуждения молекулы водорода должен быть на 1-2 эВ больше. Таким образом, энергия ионизации атома или молекулы должна превышать 11-12 эВ. В табл.2 представлены характерные энергии ионизации некоторых молекул и атомов. Как видно, большинство из них удовлетворяют требуемым условиям, в то время как для большинства металлов энергия ионизации меньше и лежит в пределах 6-9 эВ, что подтверждает сделанное предположение.

В ряде работ показано, что как в разряде Гримма, так и в полом катоде наблюдается временная дискриминация выхода ионов пробы относительно ионов газов, присутствующих в разряде. Кроме того, несколько отличаются временные максимумы для ионов пробы, заметно отличающихся по массе. В нашем случае также наблюдалась временная дискриминация выхода ионов пробы относительно ионов газов. Подобная временная дискриминация связана с различным стартовым распределением ионов газа и пробы и требует оптимизации задержки выталкивающего импульса относительно разрядного импульса.

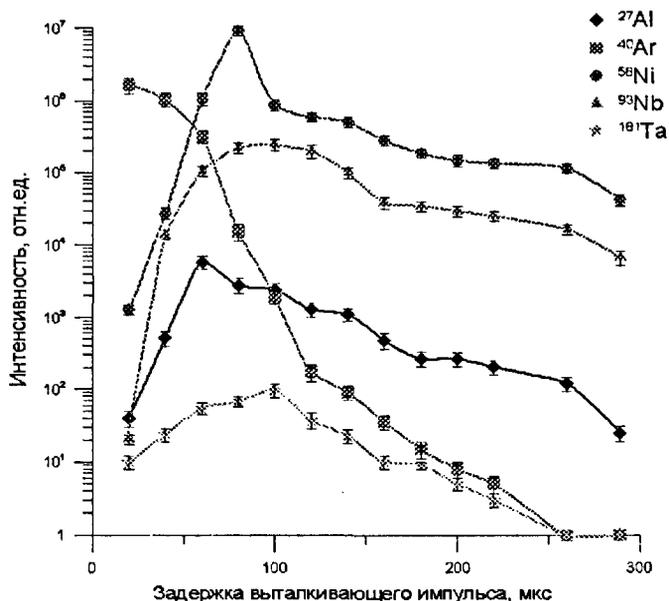


Рис.3. Зависимость интенсивностей масс-спектральных линий некоторых ионов от задержки выталкивающего импульса для пробы никеля.

На рис.3 показаны зависимости интенсивностей масс-спектральных линий некоторых ионов от времени задержки выталкивающего импульса. Видно, что для большинства элементов можно использовать одно компромиссное значение задержки – 70-100 мкс. Если в процессе анализа для определения элементов в различных пробах использовать одни и те же стенки катода, то для элементов присутствующих в пробе в высокой концентрации возникает эффект памяти. После того, как проанализированный медный образец был заменен на алюминиевый, выполненный из того же материала, что и стенки катода, интенсивность меди упала только на 3 порядка после первого измерения. Для снижения интенсивности медных компонент на 6 порядков необходимо непрерывное распыление в течение часа. Однако, если в процессе анализа используется один материал образца (например, медь), то эффект памяти может не приниматься во внимание. Во всех остальных случаях необходима замена, либо очистка катодных стенок после каждого измерения. Процедура очистки включала в себя травление стенок в 20 % водном растворе HCl или 30 % растворе HNO₃. Выбор раствора травления был обусловлен составом образца и набором определяемых элементов. После очистки стенок эффект памяти зарегистрирован не был.

Для увеличения разрешающей способности масс-спектрометра применялась математическая обработка полученных спектров на основе известной аппаратной функции прибора. Считается, что зависимость измеренного сигнала от времени определяется следующей формулой:

$$u(t) = \int K(t, t_0) f(t_0) dt_0, \quad (4)$$

где $u(t)$ – измеренный сигнал, $K(t, t_0)$ – аппаратная функция прибора, $f(t)$ – масс-спектр пробы, выраженный во временном масштабе. Таким образом, решая задачу по

Таблица 2: Характерные энергии ионизации некоторых атомов и молекул

Молекула	Энергия ионизации, эВ
Ar	15,76
H ₂ O	12,61
H ₂ O ₂	10,54
N ₂	15,58
N ₂ O	12,8
NH	13,49
NH ₂	11,14
NH ₃	10,7
NO	9,75
NO ₂	10,8
O ₂	12,07
OH	13,0

восстановлению исходного сигнала по измеренному и известной аппаратной функции, можно добиться сужения масс-спектральных пиков и, следовательно, увеличения разрешающей способности спектрометра. Для этого необходимо решать уравнение (4), являющееся интегральным уравнением Фредгольма первого рода. Такая задача математически некорректна, однако существуют численные методы решения подобных задач. На основе подобных методов был разработан алгоритм, позволяющий восстановить исходный масс-спектр: в масс-спектре выделяется любой отдельно стоящий пик и по нему вычисляется аппаратная функция прибора, которая затем запоминается в оперативной памяти и записывается в файл. После чего выполняется операция обратной свертки с заданными параметрами, приводящая к восстановлению исходного сигнала по измеренному, что приводит к сужению пиков и, как следствие, к существенному увеличению разрешающей способности.

4. АНАЛИЗ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ

В этой главе приводятся результаты анализа различных твердотельных образцов как проводящих, так и не проводящих электрический ток, а также приведены аналитические характеристики спектрометра. Дано описание процедуры градуировки и протоколирования результатов анализа, а также описывается процедура нормировки изотопных соотношений, используемая при корректировке масс-спектральных интерференций, и процедура использования внутреннего стандарта, используемая для улучшения воспроизводимости результатов анализа. Были проанализированы образцы высокочистой меди, аккумуляторного свинца и инструментальной стали, а также показана возможность анализа диэлектрических образцов на примере стекловидного шлака, образующегося в свинцовом производстве, и оптического боросиликатного стекла. В качестве анализируемого образца использовался диск диаметром 10 мм, изготовленный из анализируемого материала. Как правило, проводящие образцы – это металлы и сплавы, обработка которых для придания им необходимой дискообразной формы заключается в простом вытачивании образца на токарном станке без какой-либо последующей обработки. В случае порошковых проб или проб в виде опилок, стружки, производится их прессование в соответствующую форму. В варианте с проводящей пробой напряжение на катод подавалось через образец, а в случае с диэлектрическим образцом он устанавливался в держатель образца специальной конструкции, обеспечивавший подачу напряжения на катод. Придание необходимой формы непроводящему образцу осуществлялось на токарном станке с помощью алмазного инструмента, если размеры и структура заготовки позволяли это сделать. В противном случае, проба размалывалась в порошок и спрессовывалась в таблетку необходимых размеров. Для примера, на рис.4 приведен масс-спектр примесей, полученный для пробы высокочистой меди, а в табл.3 паспортные и измеренные содержания ряда элементов в ней. Из таблицы видно удовлетворительное совпадение результатов (расхождение результатов не превышает 12%), что свидетельствует об отсутствии систематической ошибки при прямом определении содержания элементов с помощью данного анализатора. В главе также приведены аналогичные результаты анализа для проб свинца и стали.

Для иллюстрации возможностей масс-спектрометра с ионизацией пробы коротким импульсным разрядом для прямого анализа непроводящих проб на рис.5 приведен масс-спектр стекловидного шлака, образующегося при производстве свинца.

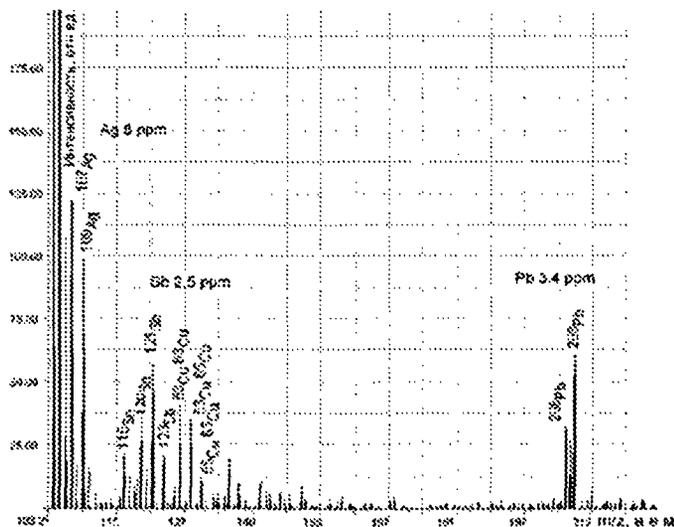


Рис.4. Масс-спектр образца высокочистой меди.

Как видно из рисунка кроме основных компонентов – алюминия, свинца и кислорода в пробе регистрируются и ряд других элементов, в частности – S, Sb, Na, Fe, Mn, Sn, Cr. Отметим, что кислород, присутствующий в спектре в виде различных оксидов – это кислород, поступивший в разряд из пробы в процессе ее распыления. Представленный спектр, конечно, позволяет провести только качественный анализ – для количественного определения необходимы соответствующие стандарты. Впрочем, если относительные чувствительности для разных элементов близки к относительным чувствительностям для проводящих образцов, то для градуировки можно использовать проводящие стандартные образцы. Однако, для проверки этого предположения необходимы дополнительные исследования.

Поскольку шумы в данной системе практически отсутствуют (темновой шум детектора соответствует уровню менее 0,1 ионов/массу для 10^6 импульсов), а аддитивный шум усилителя и АЦП устраняется амплитудной дискриминацией, то пределы обнаружения определялись с помощью стандартных образцов из чисто статистических критериев. В данном случае присутствие даже одного иона, соответствующего какому-нибудь элементу несет информацию о его присутствии в пробе. Для увеличения достоверности полагалось, что наличие 9 ионов является достаточно уверенным свидетельством присутствия определяемого элемента в пробе. В этом случае среднеквадратичное отклонение составляет 30%, что позволяет производить полуколичественное определение концентраций элементов и, кроме того, совпадает со среднеквадратичным отклонением для пределов обнаружения большинства аналитических методов. Пределы обнаружения, полученные для оптимизированной системы, представлены в табл.4. Там же отражены значения воспроизводимости, полученные для ряда элементов при анализе меди, свинца и стали.

Таким образом разработанный газоразрядный интерфейс в совокупности с масс-спектрометром позволяет проводить элементный анализ валового состава твердотельных образцов как проводящих электрический ток материалов, так и диэлектриков, причем это могут быть и монолитные, и порошкообразные образцы. При этом анализ производится

практически без пробоподготовки - требуется лишь механическая обработка образца для придания ему определенной формы, а процедуры растворения, концентрирования и другие химические манипуляции с пробой отсутствуют, а, следовательно, нет и соответствующих им проблем. Кроме того, такой интерфейс в совокупности с времяпролетным детектированием образовавшихся ионов позволяет осуществлять экспрессный анализ твердотельных образцов со скоростью до 10 образцов в час.

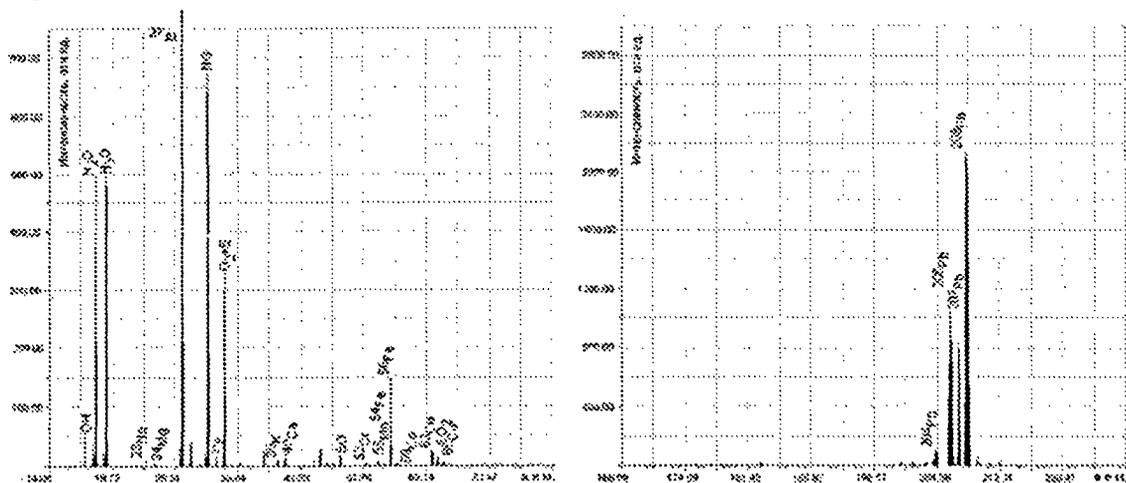


Рис.5. Масс-спектр стекловидного шлака.

Таблица 3: Паспортные и измеренные концентрации элементов в пробе высокочистой меди, ppm

Элемент	Паспортная конц-я	Измеренная конц-я
Ag	7,9	8±1
As	0,4	<1
Bi	0,8	0,6±0,2
Cd	0,4	<0,5
Co	0,8	0,7±0,2
Cr	3	2,3±0,3
Fe	1,4	2,1±0,3
Mn	0,6	0,5±0,2
Ni	1,9	1,5±0,3
P	0,7	0,5±0,3
Pb	3,4	3,4±0,5
S	7	10±2
Sb	2,2	2,5±0,4
Se	0,9	<1,5
Si	0,7	<1
Sn	0,8	<0,7
Te	1	1,7±0,7

Таблица 4: Пределы обнаружения и относительное стандартное отклонение для некоторых элементов ($4 \cdot 10^6$ импульсов)

Проба	Элемент	Предел обнаружения, ppm	Относительное стандартное отклонение, %
Медь	Ag	0,3	4,5
	As	0,35	1,9
	Ni	0,25	2,5
	Pb	0,1	4,9
	Sb	0,15	1,1
	Sn	0,4	1,8
Свинец	Ag	0,8	8,2
	As	0,6	9,4
	Cu	0,2	6,1
	Fe	0,3	7,2
	Sb	0,2	4,0
	Sn	0,5	11,5
Сталь	Cr	0,2	4,5
	Cu	0,3	8,0
	Ni	0,25	2,5
	P	0,6	10,5
	S	1,2	6,5
	Si	0,4	13,2

ВЫВОДЫ

1. Разработана и создана аналитическая система с ионизацией в импульсном газовом разряде в комбинированном полом катоде и времяпролетным детектированием ионов, предназначенная для анализа твердотельных образцов.
2. Исследованы и оптимизированы параметры газоразрядного источника ионов, такие как: напряжение смещения пары катод – анод относительно потенциала земли, расстояние между сэмплером и скиммером, давление газовой смеси в разрядной ячейке, величина задержки выталкивающего импульса, длительность импульса разряда, частота следования импульсов и др.
3. Предложен способ подавления газовых компонент в масс-спектре на основе добавления водорода как реакционного газа в газоразрядную смесь. Предложено физическое описание процессов, приводящих к данному явлению.
4. Разработана и введена в программное обеспечение спектрометра процедура математической обработки масс-спектров, включающая расчет на основании экспериментальных данных аппаратной функции прибора с последующей коррекцией формы масс-спектральных пиков.
5. Показана возможность прямого анализа как проводящих, так и не проводящих электрический ток материалов на примере металлов, сплавов и различных диэлектрических образцов и получены аналитические характеристики системы.

Основные материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи:

- 1) А.А.Ганеев, Н.Б.Иваненко, А.А.Иваненко, М.А.Кузьменков, А.Скудра, М.Н.Сляднев, Е.М.Яковлева, Е.Б.Носова, "Прямое и оперативное определение элементов в окружающем воздухе и выходе человека с помощью электростатического осаждения аэрозолей в графитовом атомизаторе зеemanовского спектрометра", Журнал Аналитической Химии, 2006, Т.61, №1, С.92-99.
- 2) А.А.Ганеев, М.А.Кузьменков, С.В.Потапов, А.И.Дробышев, М.В.Воронов, "Времяпролетная масс-спектрометрия с ионизацией пробы в импульсном разряде в полом катоде для анализа твердотельных проводящих образцов", Масс-спектрометрия, 2005, Т.2, №4, С.297-304.

Тезисы докладов:

- 1) А.А.Ганеев, С.В.Потапов, М.А.Кузьменков, "Времяпролетный масс-спектрометр с импульсной ионизацией в тлеющем разряде", доклад представлен на 2 Всероссийской конференции Аналитические приборы, С.211, 27 июня – 1 июля, 2005, Санкт-Петербург, Россия.
- 2) А.А.Ганеев, А.И.Дробышев, С.В.Потапов, М.В.Воронов, М.А.Кузьменков, "Импульсный газоразрядный источник ионов для масс-спектрометрического анализа твердотельных материалов", доклад представлен на XVII Уральской конференции по спектроскопии, С.189, 12 – 15 сентября, 2005, Новоуральск, Россия.
- 3) A.A.Ganeev, M.A.Kuzmenkov, M.N.Slyadnev, M.V.Voronov, S.V.Potapov, "Pulsed Hollow Cathode Discharge – Time-of-Flight Mass Spectrometry for Solid Samples Analysis", paper

presented at the 2005 Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy (PITTCON 2005), P.93, February 27 – March 4, 2005, Orlando, Florida, USA.

- 4) A.A.Ganeev, A.I.Drobishev, S.V.Potapov, M.V.Voronov, R.V.Tjukaltzev and M.A.Kuzmenkov, Pulsed hollow cathode as ion source for solid state samples - TOFMS analysis, paper presented at the 2005 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (WINTER 2005), P.32, January 30 – February 3, 2005, Budapest, Hungary.

Подписано к печати 19.09.06 г. Формат бумаги 60 × 84 1/16.
Печать ризографическая. Объем 1 усл. п. л. Тираж 100 экз. Заказ 3849.
Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ
с оригинал-макета заказчика.
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 26.

