

В. Ж. Мадирбаев, О. И. Мешков, Д. К. Топорков

Изучение работы масс-спектрометрических приборов. Анализ остаточных газов

Оборудование: масс-спектрометр МХ-1215, АЦП, персональный компьютер

Цель работы: знакомство с методами масс-спектрометрии, изучение принципа работы масс-спектрометра МХ-1215, анализ состава газов масс-спектрометрическим методом.

Введение

Масс-спектрометрический метод анализа может быть сведен к следующим основным последовательным процессам:

1. Ввод исследуемого вещества в зону ионизации.
2. Превращение атомов (молекул) исследуемого вещества в положительные (реже в отрицательные) ионы.
3. Формирование ионного пучка или группы ионов.
4. Пространственное или временное разделение ионов по величине отношения массы к заряду.
5. Последовательное или одновременное раздельное измерение (регистрация) компонентов ионного пучка.

Основные конструктивные элементы масс-спектрометрического прибора (рис. 1) – масс-анализатор, источник и приемник ионов, вакуумная система с устройством для подготовки и ввода исследуемого вещества в источник ионов и электронные блоки.

В источнике ионов создаются ионы из атомов (молекул) исследуемого вещества и формируется ионный пучок, который поступает в камеру масс-анализатора, где разделяется на составляющие, различающиеся по величине отношения массы к заряду. На выходе из масс-анализатора ионы попадают в приемник и улавливаются коллектором. Все процессы в масс-анализаторе, источнике и приемнике ионов протекают, как правило, в условиях высокого вакуума: $\lambda > L$ (λ – длина свободного пробега молекулы, L – характерный размер прибора).

В масс-спектрометрических приборах применяются различные типы масс-анализаторов, которые можно разделить на статические и динамические. В статических масс-анализаторах происходит пространственное разделение ионов по отношению массы к заряду в постоянном (квазистационарном) магнитном поле. В динамических масс-анализаторах для разделения используют зависимость скорости, резонансной частоты колебаний или ускорения ионов от величины отношения массы к заряду. Динамические масс-спектрометры могут быть магнитными и безмагнитными.

Основные характеристики масс-спектрометрических приборов:

Диапазон измерения по массовым числам характеризует максимальное и минимальное значение

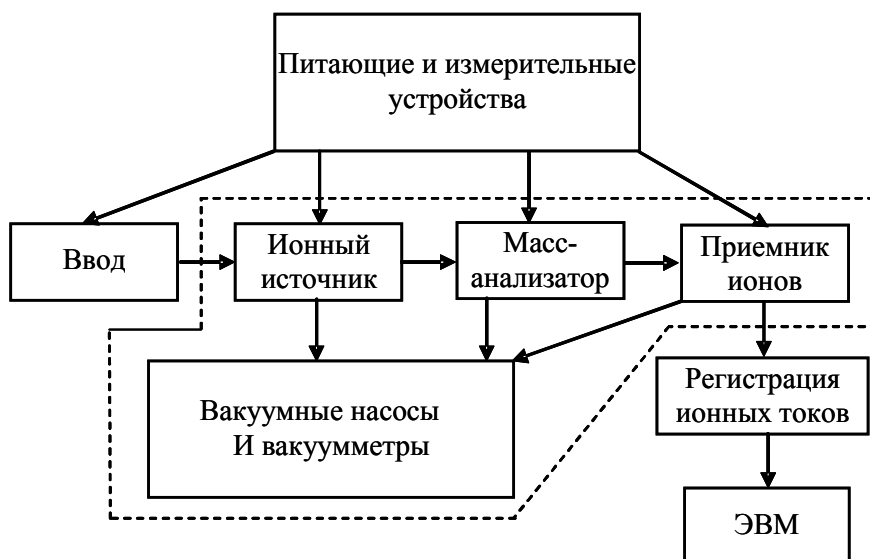


Рис. 1. Блок-схема масс-спектрометра (пунктиром обведена вакуумированная часть прибора)

массовых чисел однозарядных ионов, которые могут быть зарегистрированы прибором при определенных значениях регулируемых параметров (индукции магнитного поля, ускоряющего напряжения, частоты и т. д.). У приборов для анализа органических веществ диапазон масс превышает 10^4 атомных единиц массы (а.е.м.)¹.

Одной из важнейших характеристик масс-спектрометра является его *разрешающая способность*, которая характеризует возможность раздельной регистрации ионов, близких по массовым числам. Численно она выражается отношением массы иона M к ширине пика в наблюдаемом спектре δM , $R = M / \delta M$. Вообще говоря, величина R может зависеть и от M , и от интенсивности ионного тока. Иногда разрешающей способностью называют значение той наибольшей массы, при которой два пика, отличающихся по массе на единицу, разрешаются до заданного уровня. Принято считать, что масс-спектрометры имеют низкую ($R < 10^2$), среднюю ($R \approx 10^2 \div 10^3$), высокую ($R \approx 10^3 \div 10^4$) и очень высокую ($R \approx 10^5 \div 10^6$) разрешающую способность.

Чувствительность масс-спектрометра характеризуют рядом величин. Если вещество вводится в ионный источник масс-спектрометра в виде газовой пробы, то чувствительность определяют (чаще всего для азота или аргона) как отношение тока ионов данной массы изучаемого вещества I_M (А) к парциальному давлению этого вещества в источнике P_M (Па). Обычно подобная величина лежит в пределах $10^{-4} \div 10^{-1}$ А/Па. Относительной чувствительностью называют минимальное содержание вещества в смеси, которое может быть обнаружено данным прибором. Для различных веществ этот параметр может достигать $10^{-3} \div 10^{-7}$ %. Иногда вводят абсолютную чувствительность как минимальную массу вещества, которая может быть зарегистрирована масс-спектрометром (до 10^{-15} г).

Быстродействие масс-спектрометра принято определять минимальным временем, необходимым для регистрации масс-спектра в пределах так называемой декады атомных единиц массы (1–10, 10–100 и т. д.). Быстродействие зависит от метода разделения ионов, постоянной времени системы измерения и регистрации ионного тока и может достигать 10^{-1} с для статических и до 10^{-3} с для динамических приборов.

Нужно отметить, что обычно все эти параметры конкурируют друг с другом в том смысле, что в зависимости от решаемых задач тонкой настройкой масс-спектрометра можно добиться улучшения одного из них (например, разрешающей способности) в ущерб другим (чувствительности, быстродействию и др.).

Применение масс-спектрометров

Долгое время основными областями использования масс-спектрометров были изотопный анализ элементов и точное измерение атомных масс. Однако очевидные достоинства масс-спектрометров, такие как высокая скорость анализа, быстродействие, высокая чувствительность, вывод результатов в виде электрического сигнала, стимулировали расширение сферы применения масс-спектрометров.

В настоящее время масс-спектрометры применяются для прецизионного определения массы ионов, изотопного анализа, молекулярного химического анализа, идентификации и установления структуры сложных органических соединений и др. [1–3, 8]. Масс-спектрометры использовались при изучении состава атмосфер планет (исследовалась верхняя атмосфера Марса и Венеры) и собственной внешней атмосферы космических аппаратов, при исследовании газофазных химических реакций (пламя, процессы в ударных волнах), при зондировании газовых потоков (изучение кластеров, фуллеренов) и т. д. По капиталовложениям в научное приборостроение масс-спектроскопия занимает второе место в мире после оптических приборов, куда входят и лазеры. Квадрупольные масс-спектрометры [1] стали рутинным прибором для измерения остаточного вакуума, исследования его масс-спектра и поиска течей в вакуумных системах (установка, проверяемая на вакуум, обдувается снаружи струей гелия и регистрируется динамика пика гелия в масс-спектре).

Следует упомянуть, что для анализа химического состава вещества помимо масс-спектроскопии используются разнообразные физико-химические методы: газовая и жидкостная хроматография,

¹ Атомная единица массы (дальтон) — внесистемная единица массы. Введена ИЮПАП в 1960 г. и ИЮПАК в 1961 г. По определению 1 а. е. м. равна одной двенадцатой части от массы нуклида ^{12}C , находящегося в основном состоянии: $1 \text{ а. е. м.} \approx 1,660\,540\,2(10) \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,660\,540\,2(10) \cdot 10^{-24} \text{ г}$. Эта величина является точно обратной числу Авогадро, то есть $1/N_A$ грамм. При таком выборе единицы массы молярная масса данного элемента, выраженная в граммах на моль, в точности совпадает с массой этого элемента, выраженной в а. е. м.

электронная абсорбционная спектроскопия, ЯМР- и ЭПР-спектроскопия и др. С некоторыми из них можно познакомиться в [4].

Измерение парциальных концентраций веществ в газовых смесях

Одной из основных проблем масс-спектропии является определение связи между распределением интенсивностей ионного тока, регистрируемого на коллекторе при развертке масс-спектра, и реальными концентрациями веществ в изучаемой смеси газов. Эта задача достаточно сложна; путь от газовой смеси до масс-спектра включает в себя несколько этапов: отбор пробы, ее транспортировка в ионизатор, непосредственно ионизация и регистрация ионного тока. На каждом из этих этапов возникают свои искажения.

Причины искажения состава газовой пробы

Влияние системы откачки. Для обеспечения рабочего вакуума в аналитической части масс-спектрометра используются, как правило, либо высоковакуумные паромасляные, либо турбомолекулярные, либо различные варианты магниторазрядных насосов, причем первые два типа насосов обычно применяются в комплексе с азотными ловушками. Поскольку скорости откачки разных веществ для любого насоса несколько отличаются, то состав остаточной газовой среды масс-спектрометра отличается от состава газовой пробы: при откачке турбомолекулярными и паромасляными насосами происходит относительное обогащение газовой среды легкими компонентами (водород, гелий и т. п.), азотная ловушка селективно выбирает легкоконденсирующиеся вещества (вода, фтористый водород и др.), уменьшая их содержание, а магниторазрядные насосы обычно плохо откачивают инертные газы (Не, Аг, и т. п.), так что их содержание может возрасти более чем на порядок.

Влияние системы напуска пробы. Различие между составом газа в аналитической части масс-спектрометра и составом смеси в значительной степени обусловлено также и способом транспортировки пробы в ионизатор масс-спектрометра. Так как рабочее давление в масс-спектрометре обычно не превышает 10^{-6} торр, а исследуемая газовая среда находится, как правило, при давлениях, сравнимых с атмосферными, то при подаче пробы в масс-спектрометр приходится использовать либо напуск через малые диафрагмирующие отверстия, либо напуск с промежуточным разрежением (например, с помощью форвакуумного насоса), либо молекулярно-пучковый ввод. В результате состав газа может искажаться за счет газодинамической сепарации (обогащение осевой части струи тяжелыми компонентами), селективности промежуточной откачки, обогащения пробы парами рабочей жидкости вакуумных насосов, конденсации при расширении в вакуум и т. п. Еще хуже обстоит дело при отборе проб из химически реагирующих систем (диагностика пламени, масс-спектрометрическое исследование в химических реакторах и т. п.), поскольку при отборе изменяется температура газа и проявляется влияние стенок системы транспортировки пробы (каталитическое и температурное воздействие, гашение реакций на стенках и т. п.). Необходимо учитывать, что пробоотборник вносит искажения в исследуемый процесс (температурные, газодинамические, каталитические), которые можно минимизировать, но нельзя убрать полностью.

Зависимость от энергии ионизирующих электронов. Так как в масс-спектрометре разделение веществ осуществляется по отношению массы иона к его заряду, необходимым элементом практически всех масс-спектрометров является ионизатор, в котором осуществляется ионизация газов. В масс-спектрометрах используются различные способы ионизации в зависимости от решаемых задач [1]. Мы рассмотрим ионизацию смеси электронным пучком. Зависимость сечения ионизации атома с одним валентным электроном $\sigma_{\text{ион}}$ от энергии налетающего электрона E качественно описывается классической формулой Томсона [5]:

$$\sigma_{\text{ион}}(E) = \frac{\pi e^4}{E} \left(\frac{1}{J} - \frac{1}{E} \right),$$

предсказывающей максимум сечения ионизации при $E = 2J$, где J – потенциал ионизации (см. табл. 1, 2), E – энергия электронов. В действительности у многих веществ максимум сечения наблюдается при $E \approx (4 \div 5)J$ (рис. 2). Точный расчет требует сложных квантовомеханических вычислений. Энергия электронов обычно устанавливается в диапазоне от 50 до 300 эВ.

Вследствие отличий сечений ионизации соотношение между концентрациями ионов может отличаться от исходных парциальных концентраций нейтралов. Кроме того, при этих же энергиях происходит и диссоциация молекул, так что для сложных соединений нередко является практически полное отсутствие в спектре масс основного массового пика молекулы именно этого соединения.

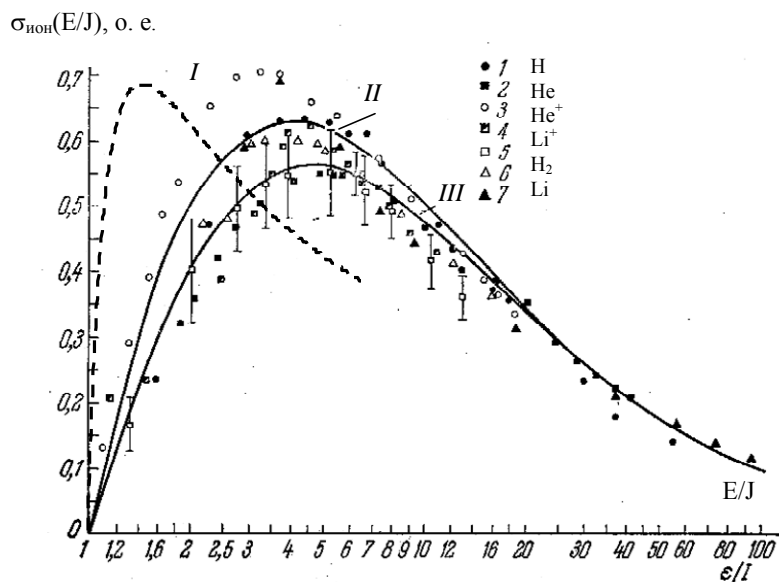


Рис. 2. Ионизация атомов электронным ударом [5]. Обозначения кривых:

I – формула Томсона; $II - f(x) = \frac{10(x-1)}{x(x+8)}$, $III - f(x) = \frac{10(x-1)}{(x+0.5)(x+8)}$, $x = E/J$

Вследствие диссоциации образуется спектр осколков основной молекулы, являющийся при фиксированной энергии электронов индивидуальным для каждого вещества.

Таблица 1.

Потенциал ионизации атомов

Атом	Потенциал ионизации, эВ
H	13,595
C	11,26
N	14,53
O	13,61
Ar	15,76

Таблица 2.

Потенциал ионизации и энергия диссоциации некоторых молекул [6], [7]

Молекула	Потенциал ионизации, эВ	Энергия диссоциации, эВ
H ₂	15,42	4,478
C ₂	12,0	6,25
N ₂	15,6	9,76
O ₂	12,2	5,12
H ₂ O	12,6	
OH	13,2	4,4
CH	11,1	3,45
CH ₂	11,8	
CO	14,01	11,09

CO ₂	13,8	
NO	9,25	6,5
N ₂ O	12,7	

Влияние остаточного вакуума. Любой масс-спектрометр производит анализ состава газа, находящегося в области ионизатора, не различая, какая его часть подана в виде пробы, а какая существует в масс-спектрометре независимо от подаваемой в него смеси. Состав собственной остаточной газовой среды масс-спектрометра определяется, во-первых, особенностями конкретной вакуумной системы, во-вторых, составом рабочих жидкостей, используемых в вакуумных насосах (чаще всего именно они обеспечивают в масс-спектре остаточные следы органического происхождения), и в-третьих, составом веществ, адсорбированных на стенках аналитической части масс-спектрометра, либо в достаточной степени летучих, либо испаряющихся при электронной бомбардировке стенок. Эта часть вклада в масс-спектр наименее воспроизводима, и поэтому существенно затрудняет измерение малых концентраций. Поскольку сорбироваться на стенках могут и отдельные молекулы из подаваемой газовой пробы, то в прецизионных измерениях приходится учитывать эффект «памяти» масс-спектрометра: появление в спектре пиков веществ, с которыми ранее производилась работа.

Масс-анализатор со схемой Демпстера

В масс-спектрометре со схемой Демпстера² используется фокусировка ионов поперечным однородным магнитным полем (рис. 3, 4) на коллекторе ионов, который расположен под углом 180° к источнику ионов.

Ионы испускаются источником А (см. рис. 3) и, пройдя разность потенциалов V , сквозь щель d попадают в область, где имеется однородное магнитное поле с напряженностью H , направленное перпендикулярно к рисунку. В однородном поперечном магнитном поле под действием силы Лоренца ионы движутся по дугам, радиусы которых

$$R = \frac{Mv}{ZeH},$$

где M – масса иона, v – его скорость, Ze – заряд иона, c – скорость света. В результате происходит разделение ионного пучка сложного состава на ряд пучков с различными удельными зарядами Ze/M . Скорость иона определяется разностью потенциалов V , которую он прошел от ионного источника А до щели d :

$$\frac{Mv^2}{2} = ZeV,$$

отсюда
$$R = \frac{c}{H} \sqrt{\frac{2MV}{Ze}}. \quad (1)$$

Как видно из рис. 3, при вылете ионов из источника А они дальше летят в магнитном поле по различным траекториям. Очевидным является уширение пучка ионов, связанное с конечным размером входной щели d . Другим фактором, ухудшающим качество ионного пучка, является угловой разброс ионов на входе в анализатор. Студенту предлагается самостоятельно проанализировать причины, приводящие к появлению углового разброса (в качестве ответа на один из контрольных вопросов). На рис. 3 расходимость пучка на входе в масс-спектрометр условно показана в виде двух крайних траекторий, отстоящих от идеальной траектории на угол $\pm\psi$. Из рисунка видно, что по мере удаления от входной щели ширина ионного пучка сначала увеличивается, а затем, при приближении к точке С, начинает уменьшаться. Из соображений зеркальной симметрии очевидно, что пучок будет иметь минимальную ширину в области ВС, соответствующей повороту вектора скорости «идеальной» частицы на 180°. Использование области минимальной ширины пучка при повороте на 180° называется методом геометрической фокусировки.

² Демпстер Артур Джеффри (1886–1950) – канадский физик, построил первые масс-спектрометр (1918) и масс-спектрограф, открыл ряд изотопов, в том числе в 1935 г. уран-235, использовавшийся позже в атомных бомбах.

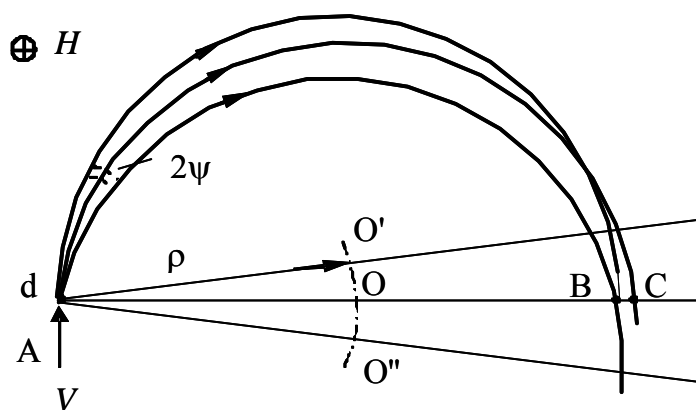


Рис. 3. Фокусировка пучка заряженных частиц в поперечном однородном магнитном поле. Ширина фокуса $\Delta = BC$. Ионы испускаются из щели d источника A (эта щель служит входной щелью прибора). Радиус окружности, по которой движутся частицы, равен ρ . Угол раствора пучка 2ψ

Место расположения коллектора ионов на круговой траектории определяется условиями фокусировки. В масс-спектрометре, используемом в данной работе, магнитное поле постоянно, и изменение траектории ионов осуществляется за счет изменения ускоряющего напряжения $U_{\text{уск}}$. Если напряжение $U_{\text{уск}}$, начиная с нуля, непрерывно увеличивать, то на коллектор сначала попадут более тяжелые ионы, а затем более легкие. Сканировать спектр масс изменением энергии ионов гораздо проще, чем изменением магнитного поля, однако очень существенный недостаток используемого метода – по ходу развертки изменяются условия «вытягивания» ионов из источника и формирования ионного пучка, что приводит к ухудшению чувствительности прибора с увеличением массы ионов (так называемая дискриминация по массе).

Измеряя ток ионов на коллекторе и соответствующее значение ускоряющего напряжения V , можно построить зависимость ионного тока от V , т. е. получить масс-спектр, который дает возможность судить о массах ионов³ и о процентном составе анализируемой смеси. Пример масс-спектра показан на рис. 4.

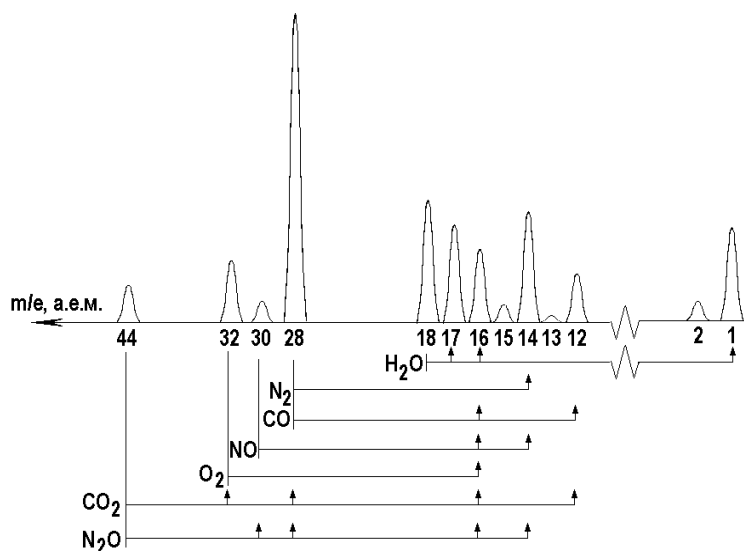


Рис. 4. Пример масс-спектра остаточного вакуума. Показаны группы ионов, порождаемые наличием определённого сорта газа в исследуемой смеси

³ Здесь и далее для краткости будет применяться термин «масса иона» вместо более корректного «отношение массы к заряду иона M/Z ».

Для того, чтобы определить массу ионов, соответствующую каждому из пиков масс-спектра, производят градуировку масс-спектрометра. В камеру масс-спектрометра напускают газ с известным молекулярным весом и определяют ускоряющее напряжение, соответствующее типу этой массы. Из равенства (1) следует, что масса неизвестного иона вычисляется по формуле

$$M_x = \frac{V_0}{V_x} M_0,$$

где M_x – масса неизвестного иона, M_0 – масса известного иона, V_x – ускоряющее напряжение, соответствующее M_x и V_0 – ускоряющее напряжение, соответствующее M_0 .

Магнитные масс-спектрометры со схемой Демпстера имеют невысокую, до 200÷300, разрешающую способность. Главные их достоинства – простота конструкции и юстировки, отсутствие на пути движения ионов области рассеянного поля (краевых эффектов), небольшая длина пути ионов, а следовательно, меньшее влияние объемного заряда. Последнее обстоятельство позволяет уменьшить энергию ионов и радиусы траекторий, что снижает габариты камеры и допускает использование постоянных магнитов. Кроме того, из-за малой длины пути ионов малы и потери ионов, что повышает чувствительность прибора.

Общим недостатком всех магнитных спектрометров является наличие хроматической аберрации, т. е. уширения линий спектра из-за энергетического разброса ионов. Это существенно повышает требования к ионной оптике источника ионов. Кроме того, анализаторам со схемой Демпстера присущи еще несколько недостатков: 1) источник ионов находится в магнитном поле, что вызывает дискриминацию ионов по массе; 2) магнитное поле в области регистрации ионов исключает применение вторичных электронных умножителей; 3) нельзя устранить сферическую аберрацию, снижающую разрешающую способность анализатора.

Масс-спектрометр МХ-1215



Рис. 5. Внешний вид масс-спектрометра МХ-1215, установленного в Атомном практикуме

Масс-спектрометр МХ-1215 позволяет непрерывно контролировать до шести компонент газовой смеси в диапазоне массовых чисел 2÷44. Фотография прибора, используемого в составе лабораторной работы 4.1, представлена на рис. 5. Такие приборы в сочетании с ЭВМ СМ-1 применялись ранее для

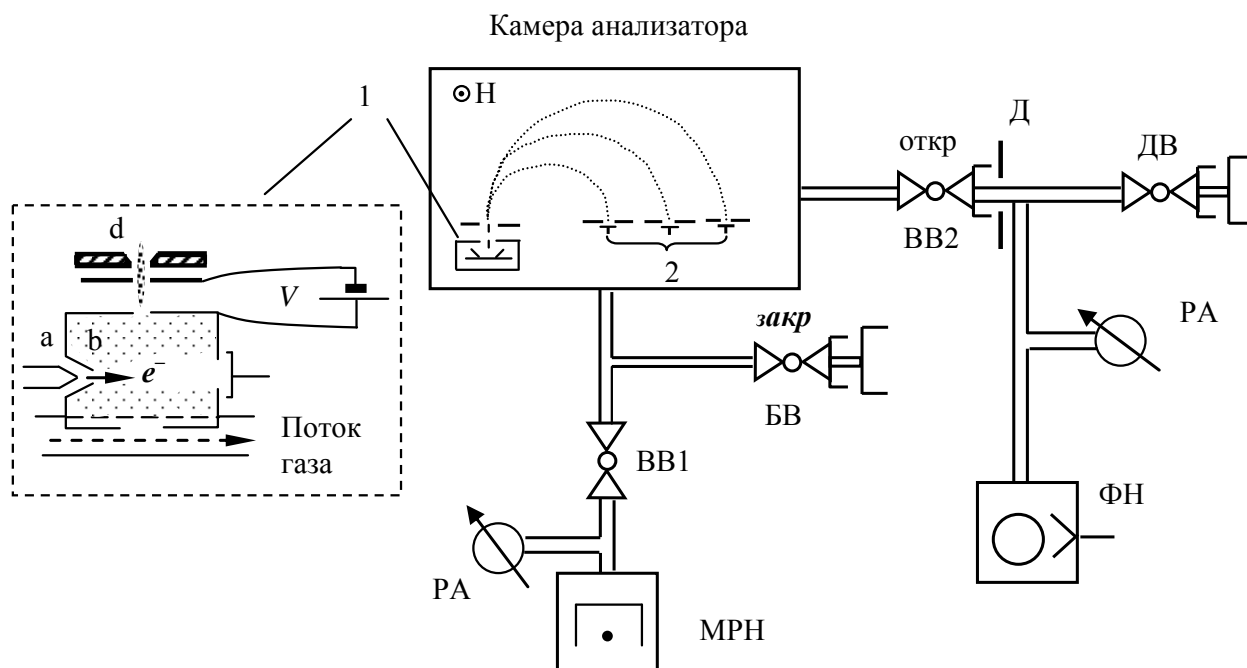


Рис. 6. Схема работы масс-спектрометра: 1 – источник ионов: а – катод, b – фокусирующие и вытягивающие электроды; 2 – коллекторная система; BB1 – вентиль высоковакуумной откачки; BB – вентиль байпасной откачки; BB2 – вентиль напуска анализируемого газа; ДВ – дросселирующий, дозирующий вентиль; Д – диафрагма; МРН – магнитоэлектрический насос; ФН – форвакуумный насос; РА – вакуумметр

автоматизации процесса управления конверторным производством стали. МХ-1215 является статическим прибором с поворотом анализируемых частиц и магнитном поле на угол 180° . Величина поля – $3,28 \cdot 10^5$ А/м (4100 Э).

В источнике ионов (рис. 6, 1) электронный пучок, испускаемый катодом, ионизирует молекулы и атомы анализируемой смеси. Далее ионы ускоряются, фокусируются и, попадая в магнитное поле, двигаются по круговым траекториям, радиус кривизны которых определяется отношением M/Z и величиной V .

Приемником ионов служит коллекторная система (рис. 6, 2), состоящая из шести отдельных датчиков. Крайние из них (1 и 6) фиксированы и соответствуют окружностям с $R = 12,5$ и 50 мм; остальные датчики могут перемещаться. Сейчас они расположены примерно в точках, у которых $R = 26,5$; 29 ; 45 ; $47,5$ для 2, 3, 4 и 5-го каналов соответственно. При таком выборе места расположения коллекторов прибор настроен при некотором фиксированном напряжении V ($400 \div 500$ В) на следующие пики (табл. 3).

В приборе предусмотрено также сканирование спектра одновременно по всем каналам путем изменения $U_{\text{уск}}$ в диапазоне $250 \div 1300$ В.

Таблица 3.

Фиксированные настройки различных каналов масс-спектрометра

Номер канала	6	5	4	3	2
Ион	CO_2^+	Ar^+	O_2^+	N^+	C^+
Массовое число	44	40	32	14	12

Откачка камеры анализатора осуществляется магнитоэлектрическим насосом МРН через высоковакуумный вентиль ВВ. Измерение вакуума осуществляется термопарным и магнито-ионизационными преобразователями. Первый стоит на входе в ФН, а второй — на входе в МРН. Система напуска газа в камеру анализатора состоит из дросселирующего вентиля ДВ, насоса форвакуумной откачки ФН и диафрагмы Д. Дросселирующий вентиль совместно с насосом ФН уменьшают перед диафрагмой Д давление с атмосферного до 133 Па (1 мм рт. ст.) и обеспечивают непрерывную смену анализируе-

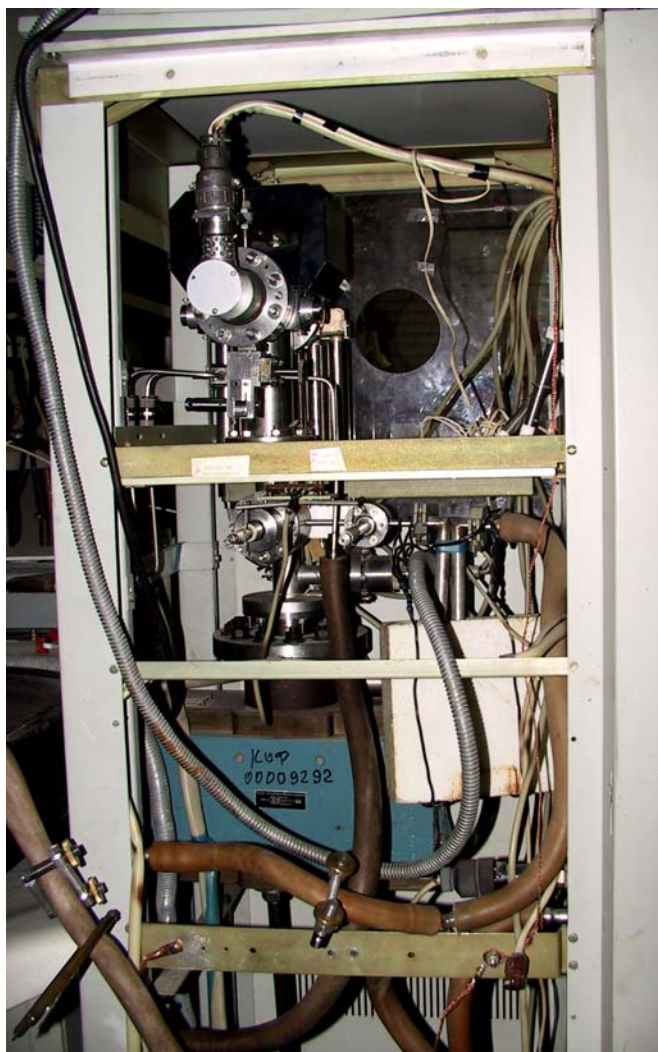


Рис. 7. Вакуумная система масс-спектрометра MX-1215

мого газа под диафрагмой. Диафрагма Д обеспечивает молекулярный режим натекания исследуемого газа в камеру. Дозирующий вентиль ДВ расположен в термостате камеры.

Более детально ознакомиться с прибором можно по его описанию «Масс-спектрометр MX-1215».

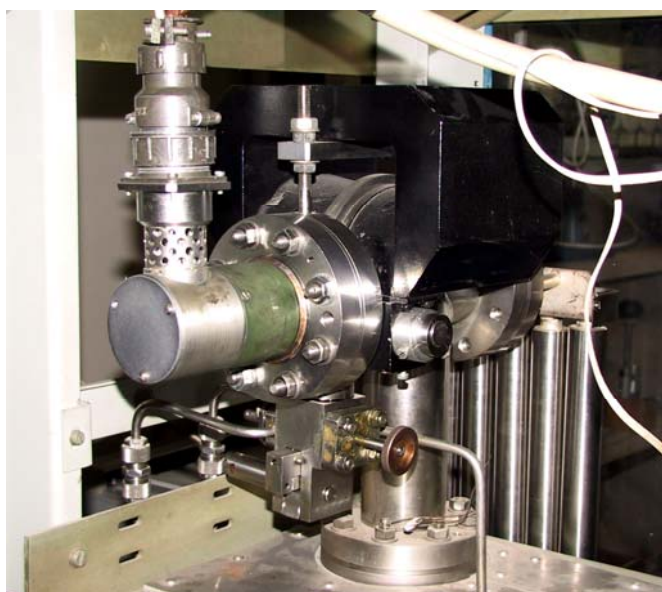


Рис. 8. Камера анализатора и источник ионов. На заднем плане видны вводы коллекторов

Руководство по эксплуатации; ЦФ 550001 Р.Э.». Внешний вид основных узлов устройства более подробно показан на рис. 7, 8.

Квадрупольный масс-спектрометр

Квадрупольные масс-спектрометры относятся к группе антирезонансных масс-спектрометров. Они обладают высокой разрешающей способностью и чувствительностью. Основное их преимущество – отсутствие магнитных полей. Схематическая конструкция масс-спектрометра приведена на рис. 9. Исследуемый

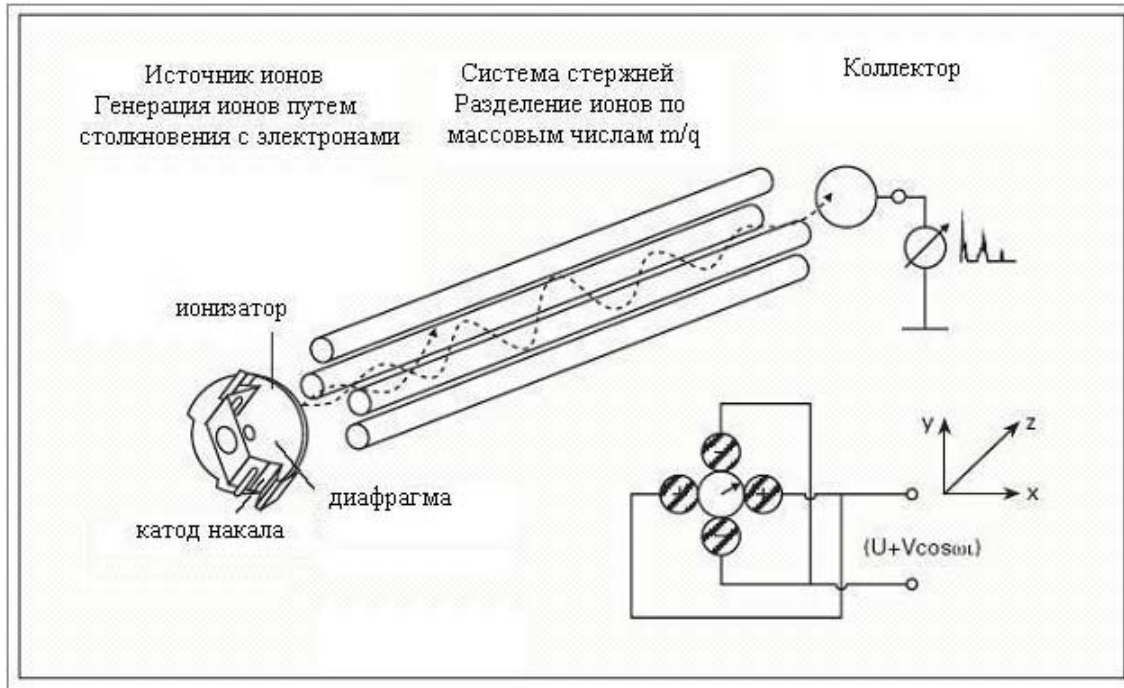


Рис. 9. Схематический вид квадрупольного масс-спектрометра.

газ ионизируется пучком электронов, эмиттируемых накальным катодом и проходящих к коллектору электронов, находящихся в коробке ионизатора. Из ионизатора ионы выталкиваются через отверстие в диафрагме в анализатор, представляющий собой высокочастотный электрический квадруполь, образованный четырьмя параллельными стержнями-электродами круглого сечения. Противоположные электроды попарно соединены, и между ними прикладывается высокочастотное напряжение $+(U + V \cos(\omega t))$. Ионы, летящие вдоль оси стержней, раскачиваются высокочастотным полем. Амплитуда колебаний ионов зависит от массового числа иона и значения напряжений на стержнях. Траектории ионов могут быть устойчивыми и неустойчивыми. Ионы с устойчивыми траекториями (когда амплитуда их колебаний меньше расстояния от центральной оси прибора до стержня) проходят через анализатор и достигают коллектора ионов, создавая в цепи коллектора ионный ток, пропорциональный парциальному давлению газа. Амплитуда ионов с неустойчивыми траекториями возрастает по мере их продвижения вдоль оси квадруполя. Сталкиваясь со стержнями анализатора, ионы нейтрализуются.

Развертка масс-спектра осуществляется изменением напряжений на стержнях анализатора. Чтобы зарегистрировать ионы с разными массами, параметры U и V изменяют одновременно, оставляя соотношение U/V постоянным. Массовые числа ионов, имеющих устойчивые траектории, связаны с параметрами напряжения следующим соотношением

$$M/q = 1.39 \cdot 10^{-5} \cdot V / (n^2 r_0^2)$$

где n - частота в МГц, а r – расстояние от оси анализатора до стержня.

Разрешающая способность квадрупольного масс-спектрометра определяется соотношением

$$R = 0.75 / (1 - g/g_{\max})$$

где $\mathcal{G}/\mathcal{G}_{\max} = U/V$ - отношение, определяющее диапазон масс ионов, имеющих одновременно устойчивые траектории, $\mathcal{G}_{\max} = 0.168$. Точность определения значения \mathcal{V}_{\max} должна быть очень высокой, поскольку от нее зависит разрешающая способность масс-спектрометра. При типичных размерах анализатора около 10 см и частоте 1 МГц для получения в квадрупольном масс-спектрометре разрешения $R \sim 100$ в районе масс $M \sim 100$ энергия ионов должна быть не более нескольких десятков электронвольт. Для получения более высокого разрешения необходимо ускорять ионы до более низких энергий. Более подробная теория работы квадрупольного масс-спектрометра дана в приложении.

5. Описание установки и получение спектра воздуха

Схема установки с квадрупольным масс-спектрометром приведена на рис.2.

Камера с квадрупольным масс спектрометром

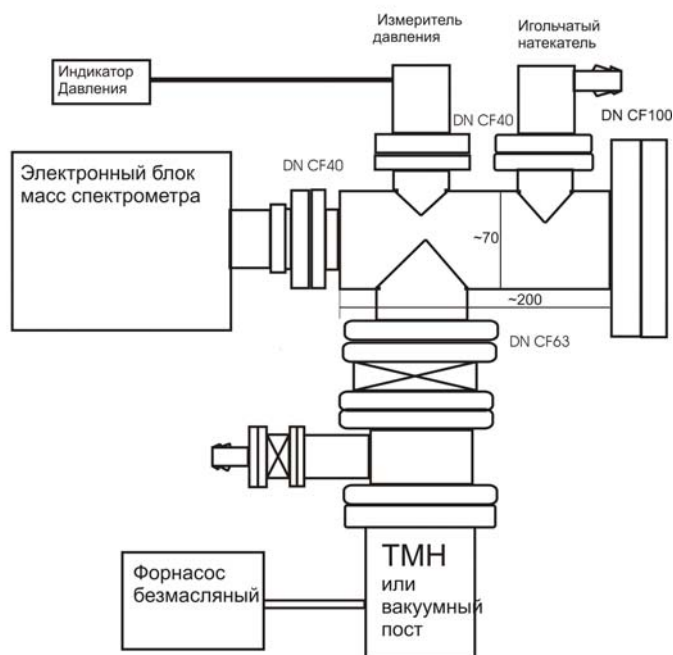


Рис.10. Схема установки.

Установка снабжена безмасляной станцией откачки TSH 071E Economy Pumping Station, включающей турбомолекулярный насос со скоростью откачки 60 л/сек. Станция отсекается от камеры, содержащей масс-спектрометр сверхвысоковакуумным затвором с ручным приводом. Для регистрации спектра используется квадрупольный масс-спектрометр Pfeiffer QMS 200 Prisma с диапазоном регистрируемых масс 1-100. Рядом с ним расположен измеритель полного давления фирмы Pfeiffer PKR 251 Compact Full Range Pirani/Gold Cathode Gauge, измеряющий давление от атмосферного до высокого вакуума. Здесь же установлен игольчатый натекатель газа фирмы Granville-Phillips, Series 203 Variable Leak Valves, позволяющий регулировать поступление исследуемого газа в установку.

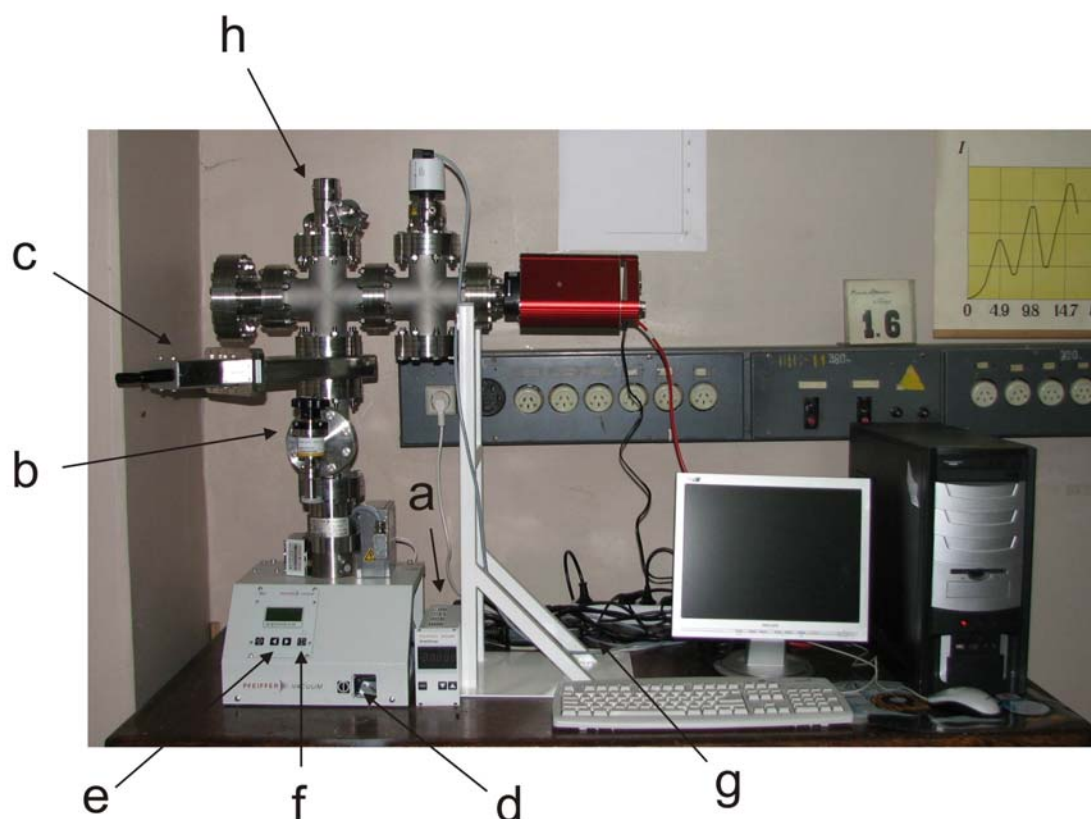


Рис. 11. Фотография установки.

Следуя инструкциям, студенту следует включить установку и получить рабочее давление в установке менее 10^{-6} мбар. Затем включается квадрупольный масс-спектрометр и определяется состав остаточного газа в установке. Спектр остаточного газа можно наблюдать на мониторе компьютера, он также может быть сохранен в виде текстового файла для дальнейшей обработки, например программой Microsoft Office Excel. Затем с помощью игольчатого натекавателя в установку напускается воздух до давления порядка 10^{-5} мбар и измерения проводятся еще раз. Предлагается из полученного спектра вычесть спектр остаточного газа и сравнить с табличным составом воздуха.

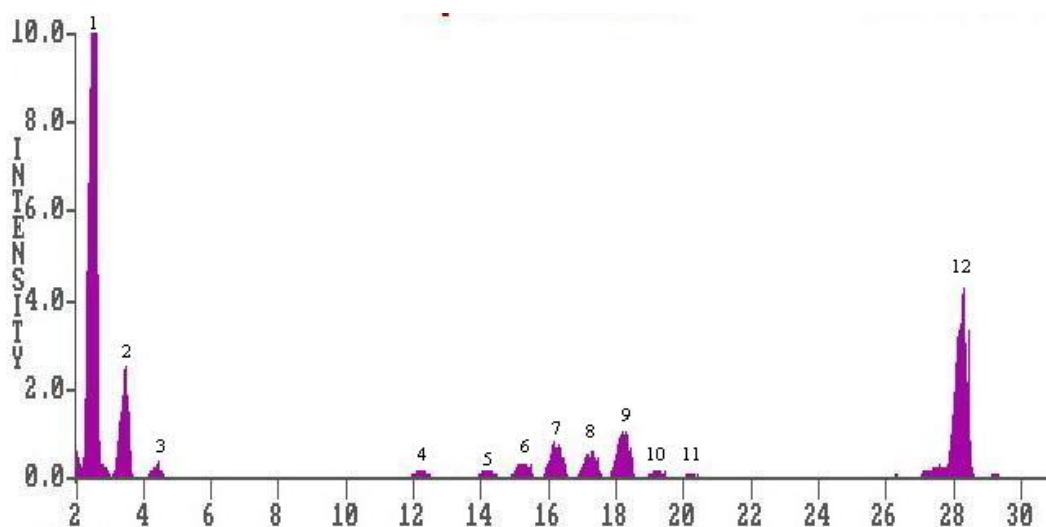


Рис. 12. Спектр атомарного водорода в присутствии фонового сигнала.

Порядок включения прибора и выполнение работы

ВНИМАНИЕ!!! Перед включением прибора необходимо получить разрешение инженера или преподавателя.

КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ самостоятельно открывать панели, отсоединять разъемы и трогать ручки настройки.

Схема масс-спектрометра приведена на рис. 6. Откачка камеры осуществляется магниторазрядным насосом через высоковакуумный вентиль ВВ1. Вентиль ВВ служит для предварительной откачки камеры с помощью форвакуумного насоса. При выполнении работы этот вентиль должен быть закрыт. Наблюдение за вакуумом осуществляется с помощью магнитно-ионизационного преобразователя РА и по току блока питания магниторазрядного насоса. Дросселирующий вентиль ДВ всегда открыт.

Порядок включения прибора

1. Работу проводить только под наблюдением инженера. Допуск к выполнению работы производится после обязательного инструктажа по технике безопасности.
2. Убедиться, что вентили масс-спектрометра ВВ1, ВВ2 закрыты (вращением вентиля по часовой стрелке до упора). Вентиль ВВ закрыт.
3. Включить масс-спектрометр, для чего установить переключатель «S» в положение 2.
4. Включить магниторазрядный насос, нажав кнопку «Сеть» на блоке питания БП-138. Ручку «Измерение» поставить в положение 0–10 кВ, включить тумблер «Сигнализация». Контрольный прибор должен показывать 7 кВ, лампочка «Сигнализация» – «рабочий» вакуум.
5. Переключить ручку «Измерение» на диапазон тока (давления). Если на контрольном приборе 0 кВ и сигнализация показывает «низкий» вакуум, прибор нужно выключить и сообщить об этом инженеру или преподавателю.
6. Осторожно открыть вентиль ВВ1, следя по току контрольного прибора, чтобы ток не превышал 20 мА, а давление было не больше 10^{-5} мм рт. ст.
7. При достижении рабочего вакуума (стрелка индикатора переместилась на рабочее поле, $P < 10^{-4}$ мм рт. ст.) переходите к выполнению работы. При регистрации спектра остаточных газов вентиль ВВ2 должен быть закрыт. При регистрации спектра напускаемого газа открыть вентиль ВВ2, следя за тем, чтобы ток магниторазрядного насоса не превышал 10 мА.
8. Далее переходите к выполнению работы. Нажмите клавишу «Сеть» на высоковольтном блоке питания (возле ручек «Установка массы»). При этом автоматически включится катод и установится ток эмиссии $80 \div 100$ мкА. Включение катода и ускоряющего напряжения заблокировано с вакуумным датчиком. При вакууме хуже 10^{-5} мм рт. ст. катод и ускоряющее напряжение отключаются. Изменение ускоряющего напряжения (установка массы) может осуществляться как в ручном, так и в автоматическом режиме. При нажатии клавиши «Автом» происходит разряд конденсатора через сопротивление и $U_{\text{уск}}$ падает по экспоненте. Величина напряжения заряда конденсатора выставляется потенциометром при нажатии клавиши «Ручн». Повторная зарядка осуществляется также нажатием этой клавиши. Обратите внимание, что «0» шкалы $U_{\text{уск}}$ соответствует максимуму напряжения. Для точного измерения $U_{\text{уск}}$ в масс-спектрометре установлен делитель 1:100, выход которого подключен к разъему на передней панели прибора.

Упражнение 1

Запишите спектр остаточного газа на одном из каналов масс-спектрометра по указанию преподавателя, например 1 и 5 или 2 и 6, имея в виду, что чувствительность каналов 1, 4, 6 ($R_{\text{ex}} = 10^{10}$ Ом) в 10 раз ниже, чем у 2, 3, 5 ($R_{\text{ex}} = 10^{11}$ Ом).

Проведите расшифровку спектра. Правильность расчета масс проверьте по пику N_2 . На 2, 3, 4, 5, 6 каналах это наиболее интенсивный пик. При расшифровке спектров остаточного газа в отчете о выполнении работы для каждого из обнаруженных пиков с массами M/Z обязательно должна быть представлена следующая информация:

1. Расчётное значение величины M/Z , соответствующей вершине пика.
2. Химическая формула иона или молекулярного иона, соответствующего измеренной величине M/Z . При наличии нескольких вариантов расшифровки привести все, выбор обосновать.
3. Точная масса в а.е.м. и заряд, соответствующие выбранному иону.
4. Устно обосновать источник (происхождение) каждого из обнаруженных веществ.
5. Если в записанном спектре присутствуют пики с $M/Z > 45$, то объяснить их происхождение.

Порядок выключения масс-спектрометра

1. Поставить в известность инженера или преподавателя.
2. Нажать клавишу «Выкл» на высоковольтном блоке питания.
3. Перевести переключатель «S» в положение 1. Далее прибор выключится автоматически.
4. Выключить воду, сеть.

Меры безопасности при работе с магниторазрядным насосом

Основным **ИСТОЧНИКОМ ОПАСНОСТИ** является блок питания магниторазрядного насоса. Выходное напряжение блока питания до 7 000 В.

Основные меры предосторожности при работе с магниторазрядным насосом:

- ✓ перед включением блока питания осмотреть высоковольтный сетевой кабель, разъёмы, убедиться, что кабель не имеет повреждений и надёжно присоединен к разъёмам;
- ✓ убедиться в исправности заземления блока питания;
- ✓ при включенном блоке питания нельзя прикасаться к разъёмам. Наибольшую **ОПАСНОСТЬ** представляет разъём, которым высоковольтный кабель присоединяется к насосу.

Порядок выключения МРН

1. Поставить в известность инженера или преподавателя.
2. Закрыть вентиль ВВ2.
3. Нажать клавишу «Выкл» на высоковольтном блоке питания.
4. Перевести переключатель S в положение 0.
5. Закрыть вентиль ВВ1.
6. Выключить блок питания магниторазрядного насоса.

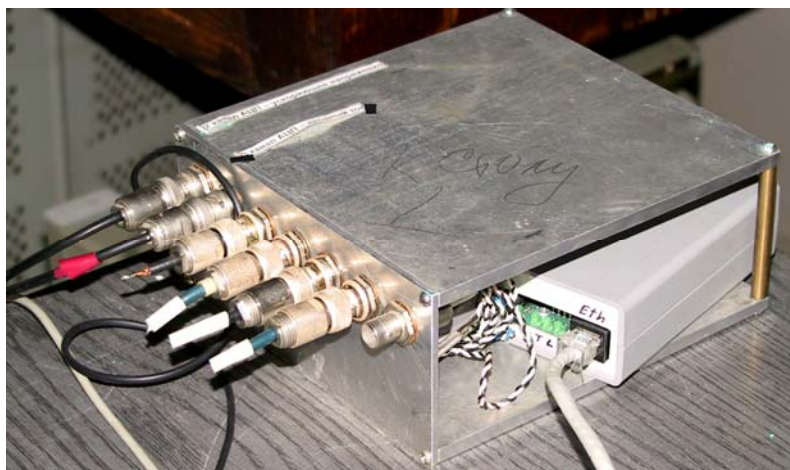


Рис. 13. Модуль аналого-цифрового преобразователя с интерфейсом Ethernet 100TX

Выполнение лабораторной работы

Регистрация сигналов с датчиков масс-спектрометра осуществляется при помощи АЦП. Фотография внешнего вида модуля АЦП представлена на рис. 9. Под руководством инженера включите запись масс-спектра остаточного газа. Второй прогон – калибровочный. При помощи инженера напустите углекислый газ в масс-спектрометр, контролируя его давление по показаниям блока питания магниторазрядного насоса и вновь запишите масс-спектр.

Контрольные вопросы

При сдаче работы нужно предъявить преподавателю зарегистрированный масс-спектр с результатами его расшифровки. Поскольку АЦП позволяет регистрировать слабые пики, то рекомендуется представить как полный измеренный спектр, так и растянутый в 10–20 раз по амплитуде участок вблизи нулевой линии (для того, чтобы сделать слабые пики лучше различимыми). Ответы на вопросы, требующие получения численных результатов, представлять в письменном виде. Отчёт о выполненной работе должен быть аккуратно оформлен в соответствии с требованиями Атомного практикума.

1. Объясните, в каких единицах измеряется масса иона, в чём физический смысл этой величины. Каков смысл массовых чисел, приводимых обычно в клетках таблицы Менделеева?
2. Что такое изотопы, чем отличаются изотопы одного элемента с разной массой? Почему массы изотопов в таблице из прил. 4 не являются целыми числами?
3. Каково примерное содержание изотопов в природной смеси для углерода, азота, кислорода?
4. Устройство и принцип действия масс-спектрометра типа Демпстера.
5. Откуда берутся ионы? Чему равна температура ионов в начале ускорения? В конце ускорения, на влете в магнитное поле? Оцените угловую расходимость пучка ионов на входе в камеру анализатора.
6. Что вылетает из источника ионов в случае, если в систему подаётся газ со сложным химическим составом?
7. Каким образом можно различить газы с одинаковой молекулярной массой, но разного химического состава?
8. Могут ли в этой системе образовываться ионы с зарядом, большим единицы? Тот же вопрос для молекулярных ионов.
9. Почему сканирование по радиусу орбиты ведётся путём изменения ускоряющего напряжения, а не путём изменения величины магнитного поля?
10. Какая точность поддержания однородности магнитного поля во времени и в пространстве нужна в масс-спектрометре типа Демпстера и почему?
11. Почему ионы в масс-спектрометре разворачиваются на 180° , а не на иной угол?
12. Зачем нужен вакуум в приборе? Приведите физическое условие, при выполнении которого вакуум можно считать достаточно хорошим.
13. Что произойдёт, если вакуум в масс-спектрометре будет хуже требуемого?
14. Что регистрируется коллектором?
15. Почему зарегистрированные пики имеют форму, близкую к треугольной? Что нужно сделать, чтобы они стали прямоугольными? Трапецевидными?
16. Оцените измеренный ток ионов O_2^+ . Какой концентрации соответствует эта плотность частиц? Сравните с концентрацией частиц газа при нормальных условиях.
17. Оцените предельный разброс ионов по энергии, не понижающий разрешающую способность прибора.
18. Оцените полуширину аппаратной функции масс-спектрометра в а. е. м. исходя из фактической ширины одиночного пика.
19. Оцените полуширину аппаратной функции масс-спектрометра в предположении, что она определяется только размером коллектора.
20. Каким должно быть разрешение масс-спектрометра, чтобы можно было различить пики N_2^+ и CO^+ ? Ответ обосновать.

21. Допустим, что мы пытаемся зарегистрировать быстрое изменение состава анализируемого газа. Чем определяется временное разрешение масс-спектрометра, если предположить, что ток с коллектора регистрируется прибором с хорошим временным разрешением?
22. Почему зарегистрированные парциальные давления отличаются от имеющихся в атмосфере?
23. Соответствуют ли относительные интенсивности пиков относительным концентрациям компонент газовой смеси в объёме ионизатора?
24. Можно ли утверждать, что каждому пику, который наблюдается на спектрограмме, соответствует нейтральный компонент анализируемой газовой смеси? Ответ обосновать.
25. Изобретите время-пролётный масс-спектрометр. Принцип действия ясен из названия.
26. Расшифровка масс-спектра. При сдаче работы на спектрограмме возле каждого пика должна быть написана расшифровка (конкретный тип иона и его масса, например, N_2^+ 28). Какова природа пиков вблизи $M/Z = 13, 15, 17$ и 20 ?

Библиографический список

1. **Физическая энциклопедия.** М.: Сов. Энцикл., 1990.
2. **Блинов А. В.** Ускорительная масс-спектропия космогенных нуклидов // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 8. С. 71–75.
3. **Сидоров А. Н.** Масс-спектропия и определение массы больших молекул // Соросовский образовательный журнал. 2000. № 11. С. 41–45.
4. **Физико-химические методы исследования:** Метод. пособие. Новосибирск: НГУ, 2000.
5. **Смирнов Б. М.** Физика слабоионизованного газа (в задачах с решениями). М.: Наука, 1978.
6. **Радциг А. А., Смирнов Б. М.** Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Наука, 1978.
7. **Гуревич Л. В. и др.** Энергия разрыва химических связей. М.: Наука, 1974.
8. **Сысоев А. А., Чупахин М. С.** Введение в масс-спектропию. М.: Атомиздат, 1977.
9. <http://www.textronica.com/basic/ms.htm>

Приложение 1

Принцип действия магниторазрядного насоса

В основе действия магниторазрядного насоса лежит поглощение газов титаном, распыляемом при высоковольтном разряде в магнитном поле. Одиночная разрядная ячейка насоса (рис. 10) образована двумя титановыми катодными пластинами и анодом из нержавеющей стали.

Разрядная ячейка помещена в магнитное поле, перпендикулярное к плоскости катодов. При подаче на электроды разрядной ячейки высокого напряжения (положительного на анод по отношению к катодам в насосах НЭМ или отрицательного на катоды по отношению к аноду в насосах НОРД) в ячейке возникает газовый разряд в широкой области низких давлений. Образующиеся в разряде положительные ионы газа ускоряются электрическим полем к катодам и внедряются в них, при этом происходит распыление материала катода (титана) и осаждение его на стенках анода и других поверхностях насоса.

Откачное действие насоса определяется внедрением ионов газа в материал катода (ионной откачкой) и поглощением остаточных газов распыленным титаном (сорбционной откачкой). В зависимости от производительности магниторазрядные насосы содержат десятки и сотни разрядных ячеек, которые объединяются в электроразрядные блоки, помещенные в корпус из нержавеющей стали. Магнитное поле напряженностью около 700 Э создается оксидно-бариевыми магнитами, расположенными с внешней стороны корпуса. Насос обезгаживается прогревом при температуре $400\div 500$ °С. Титан плохо сорбирует аргон и другие благородные газы (табл. 4), поэтому в магниторазрядных насосах, предназначенных для их откачки, используется тантал. При этом, однако, падает скорость откачки по водороду.

Благодаря отсутствию в магниторазрядных насосах накаливаемых и движущихся деталей, а также рабочей жидкости они обладают высокой надежностью, большим сроком службы (десяtkи тысяч часов), просты в обслуживании и не выходят из строя при аварийном попадании атмосферы в вакуумную систему. Насосы позволяют оценивать давление в системе по разрядному току. Они работают в области высокого и сверхвысокого вакуума и дают возможность получить предельное остаточное давление $1\cdot 10^{-10}$ мм рт. ст.

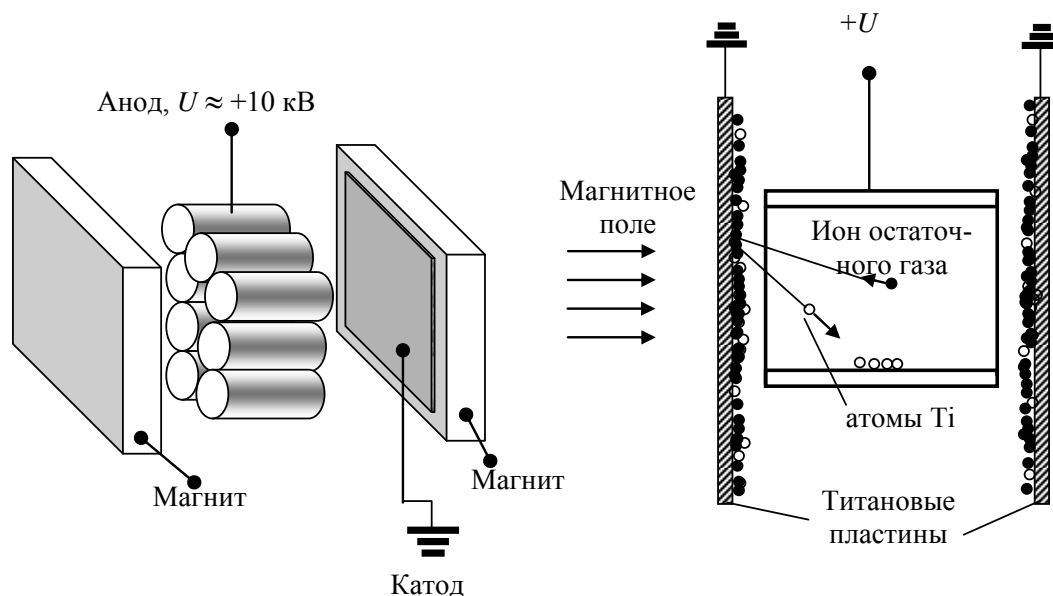


Рис. 14. Схема устройства и иллюстрация принципа действия магниторазрядного насоса

Таблица 4

Относительная скорость откачки газов магниторазрядными насосами

Газ	Скорость откачки, %	Газ	Скорость откачки, %
Водород	270	Двуокись углерода	85
Метан	270	Окись углерода	85
Аммиак	170	Кислород	55
Пары воды	130	Гелий	11–20
Азот	100	Аргон	1–4

Приложение 2**Химический состав атмосферы**

В табл. 5 приведён стандартный состав атмосферы. Следует помнить, однако, что в условиях крупного города и при работе в помещении удельная концентрация некоторых антропогенных газов может быть существенно выше, чем приведённая здесь.

Таблица 5

Газ	Масса, а.е.м.	Объёмное содержание, %
Водород H_2	2	$\sim 2 \cdot 10^{-5}$
Кислород O_2	32	21
Озон O_3	48	$\sim 10^{-5}$
Азот N_2	28	78
Углекислый газ CO_2	44	$3 \cdot 10^{-5}$
Водяной пар H_2O	18	$\sim 0,1$
Угарный газ CO	28	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Метан CH_4	16	$1,6 \cdot 10^{-4}$
Аммиак NH_3	17	$\sim 10^{-5}$
Двуокись серы SO_2	64	$\sim 5 \cdot 10^{-9}$
Гелий He	4	$5 \cdot 10^{-4}$
Неон Ne	20	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Аргон Ar	40	0,9
Криптон Kr	84	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Ксенон Xe	130	$8,7 \cdot 10^{-6}$
Средняя молекулярная масса 28,8		

Приложение 2

Детали устройства и работы квадрупольного масс-спектрометра.

В антирезонансных масс-спектрометрах движение ионов описывается уравнением Маттье. Для распределения потенциала вида:

$$u(x, y, z, t) = (U + V \cos \omega t)(bx^2 + cy^2 - dz^2)$$

компоненты электрического поля равны:

$$E_x = -\frac{\partial u}{\partial x} = -2b(U + V \cos \omega t)x;$$

$$E_y = -\frac{\partial u}{\partial y} = -2c(U + V \cos \omega t)y;$$

$$E_z = -\frac{\partial u}{\partial z} = 2d(U + V \cos \omega t)z.$$

Произведя соответствующие замены в уравнениях движения, записанных для каждой координаты, можно свести их к уравнению Маттье. Так для координаты x имеем:

$$\frac{\partial^2 x}{\partial \xi^2} + (a + 2q \cos 2\xi)x = 0,$$

$$\text{где } \omega t = 2\xi; \quad a = \frac{8ebU}{M\omega^2}; \quad q = \frac{4ebV}{M\omega^2}.$$

Общее решение этого уравнения, характеризующее амплитуду колебаний ионов, может быть найдено в виде:

$$x(\xi) = A_1 \exp(\mu\xi) \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \exp(2ni\xi) + B_1 \exp(-\mu\xi) \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \exp(-2ni\xi),$$

где i - мнимая единица; A_1, B_1 - постоянные, зависящие от начальных условий.

Для действительного $\mu = \alpha$ и комплексного $\mu = \alpha + i\beta$ амплитуда колебаний ионов будет неограниченно возрастать с течением времени ξ . Если μ - мнимое, $\mu = i(\beta + m)$, где $m \geq 0$ - целое число, а $0 < \beta < 1$, амплитуда колебаний ионов ограничена. Колебания ионов периодичны, если β - рациональная дробь, и непериодичны, если β - иррационально. Значения μ зависят от параметров уравнения a и q . Если выбрать систему координат с осями a и q , то всю плоскость можно разделить на две области: с устойчивым (заштрихованным) и неустойчивым решениями уравнения Маттье.

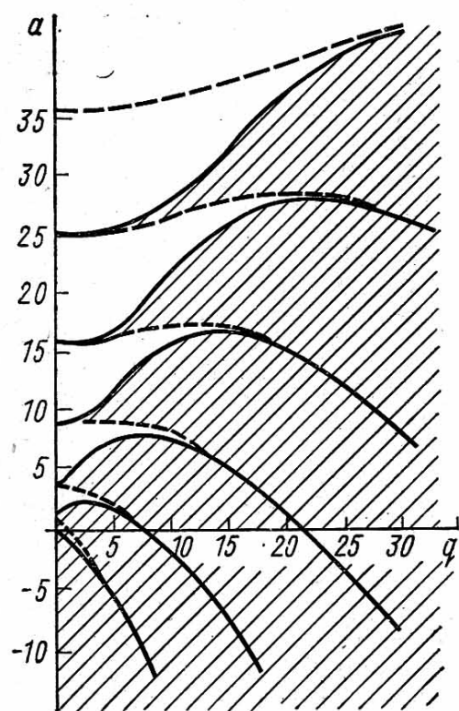


Рис. 15. Диаграмма стабильности.

Масс-анализатор

Квадрупольный масс-анализатор состоит из четырех параллельно расположенных электродов. Для получения строго гиперболического поля целесообразно выбирать электроды с гиперболическим профилем рабочей поверхности (рис.1).

Тогда потенциал внутри анализатора определяется формулой:

$$u(x, y, z, t) = (U + V \cos \omega t)(x^2 - y^2) / r_0^2,$$

а уравнения движения ионов можно преобразовать к виду:

$$x'' + (a + 2q \cos 2\xi)x = 0;$$

$$y'' - (a + 2q \cos 2\xi)y = 0;$$

$$z'' = 0,$$

$$\text{где } a = \frac{8eU}{Mr_0^2\omega^2}; \quad q = \frac{4eV}{Mr_0^2\omega^2}.$$

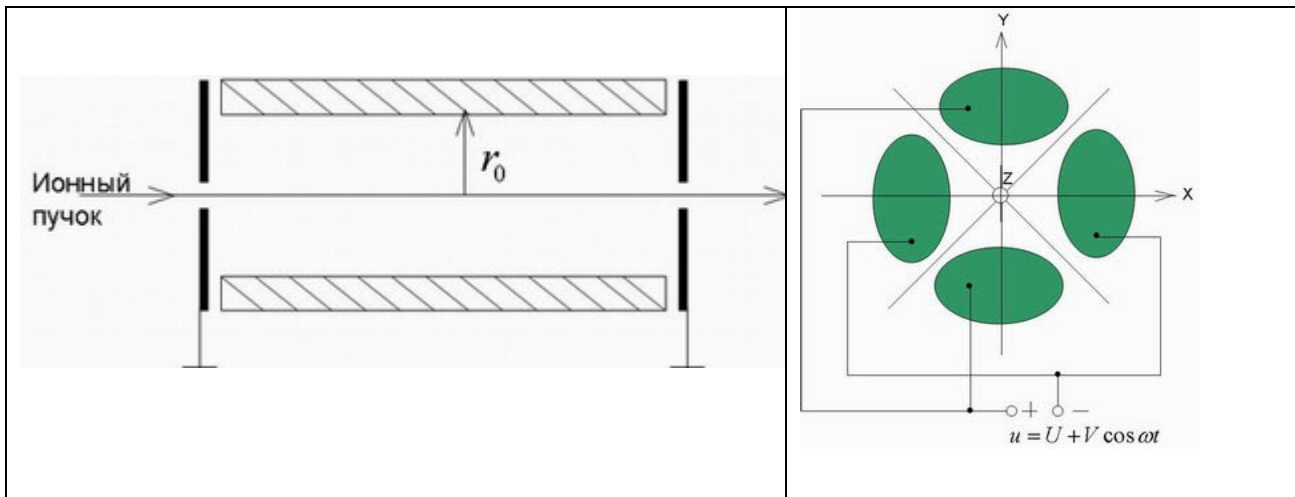


Рис. 16. Схематический вид квадрупольного масс-спектрометра. Пояснение к решению уравнений движения в анализаторе.

Решения первых двух уравнений в устойчивой области могут быть сведены к виду:

$$x = A_1 \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \cos\left(n + \frac{\beta_x}{2}\right)\omega t + B_1 \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \sin\left(n + \frac{\beta_x}{2}\right)\omega t ;$$

$$y = A_2 \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \cos\left(n + \frac{\beta_y}{2}\right)\omega t + B_2 \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \sin\left(n + \frac{\beta_y}{2}\right)\omega t .$$

Для того чтобы ионы прошли через анализатор, проекции траекторий на оси x и y должны иметь ограниченную амплитуду колебаний. Уравнение по оси y можно переписать в виде:

$$y'' + (-a + 2q \cos 2\xi_1) y = 0 ,$$

Оно отличается от уравнения движения по x знаком перед a . Решения для x - проекции соответствуют точкам в первом квадранте на диаграмме стабильности (положительным a и q), а для y - проекции — точкам в четвертом квадранте (отрицательные a и положительные q). Следовательно, для параметров a и q в областях стабильности первого и четвертого квадрантов имеем ограниченную амплитуду колебаний ионов вдоль осей x и y соответственно. Поэтому для того чтобы ионы с фиксированной массой при постоянных электрических и геометрических параметрах анализатора U, V, r_0, ω имели ограниченную амплитуду колебаний вдоль осей x и y , необходимо, чтобы рабочие точки a, q и $-a, q$ находились в заштрихованных областях диаграммы стабильности. Для удобства отыскания таких рабочих точек нижнюю полуплоскость отображают на верхнюю. Там, где происходит наложение областей стабильности, имеются рабочие точки, для которых амплитуда колебаний ионов ограничена как X , так и по Y . Часто для выбора параметров квадрупольных масс-спектрометров используется криволинейный треугольник стабильности.

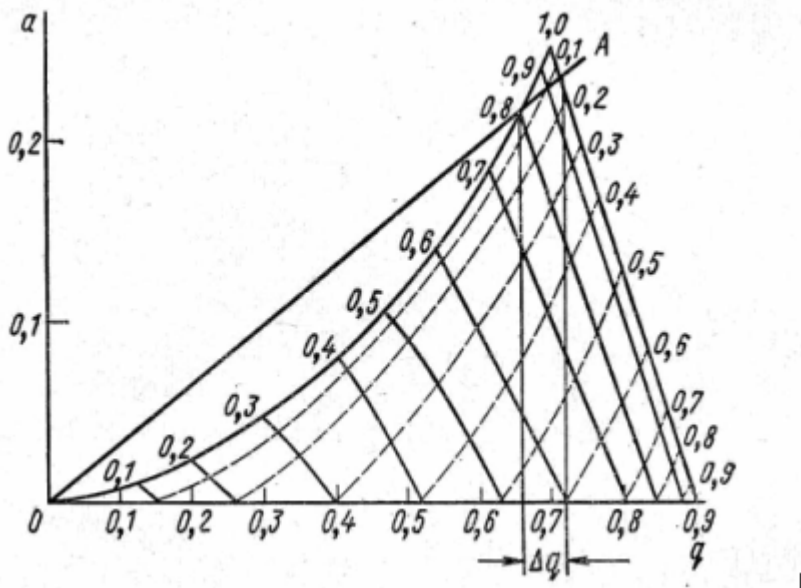


Рис. 17. Криволинейный треугольник стабильности решений уравнений.

Для того, чтобы ионы с массой M имели в квадрупольном масс-спектрометре ограниченную амплитуду колебаний, необходимо выбрать такие значения U, V, r_0, ω , для которых a и q попадают в треугольник стабильности. Если нужно получить ограниченную амплитуду только для ионов в узком диапазоне масс, то рабочую точку выбирают так, чтобы $\Delta M/M = \Delta q/q$, откуда вытекает необходимое условие получения разрешающей способности $R = q/\Delta q$. Чем ближе рабочая точка к вершине треугольника, тем выше можно получить разрешающую способность. Когда параметры U, V, r_0, ω фиксированы, то ионам разных масс соответствуют такие a и q , что $a/q = 2U/V = \text{const}$. Геометрическое место таких точек – это проходящая через начало координат прямая, которую называют рабочей линией (линия OA на рис.). Чем больше масса иона, тем ближе к началу координат расположена на рабочей линии точка, соответствующая ей. Часть точек рабочей линии может попасть в область треугольника стабильности, и тогда ионы с массой, соответствующей этим точкам, проходят через квадрупольный анализатор с ограниченной амплитудой и регистрируются детектором.

Обычно рабочую точку анализатора выбирают внутри треугольника стабильности так, чтобы обеспечивалась необходимая разрешающая способность. При фиксированных U, V, r_0, ω эта точка соответствует ионам определенной массы. Чтобы зарегистрировать ионы с другой массой, параметры U и V изменяют одновременно, оставляя соотношение U/V постоянным. В результате увеличения напряжений точки, соответствующие разным массам ионов, перемещаются по рабочей линии от начала координат, проходя поочередно через рабочую точку анализатора. Ионы поочередно (от малых масс к большим) принимают ограниченную траекторию движения и регистрируются детектором.