

УДК 537.534.7: 621.384.5]: 621.384.668.8

© А. Г. Кузьмин, П. В. Михновец

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ИОНИЗАЦИИ В МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМ ИСТОЧНИКЕ ИОНОВ С ИМПУЛЬСНЫМ ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ

Источник ионов с импульсным тлеющим разрядом установлен на серийный масс-спектрометр МС7303. Исследовано влияние длительности и частоты импульсов напряжения на выходной ток ионов образца. Показано, что условия разряда различным образом влияют на выходные интенсивности ионов различного происхождения. При условиях разряда, оптимальных для образования ионов образца, уменьшается интенсивность ионов аргона и органических фрагментов; это обстоятельство позволяет снизить влияние спектральных наложений и облегчить интерпретацию масс-спектра, что особенно важно на приборах с низким разрешением. Полученные масс-спектры свидетельствуют о возможности достижения на масс-спектрометре МС7303 с источником ионов с импульсным тлеющим разрядом пределов обнаружения микропримесей на уровне 10 ppt при разрешающей способности порядка 1–1.5 М на уровне 50 % высоты пика, что является достаточным для проведения стандартного элементного анализа твердых образцов. Диапазон массовых чисел масс-спектрометра — от 1 до 500 — вполне достаточен для задач элементного анализа. Показано, что стабильность давления аргона в разрядной камере определяющим образом влияет на стабильность условий разряда и воспроизводимость результатов анализа. Для обеспечения стабильности выходного тока на уровне 3 % необходима стабильность давления на уровне до 0.1 %.

ВВЕДЕНИЕ

Среди масс-спектрометрических методов прямого элементного анализа твердых образцов метод масс-спектрометрии тлеющего разряда (МСТР) выделяется рядом существенных преимуществ [1, 2]. Тлеющий разряд обеспечивает гораздо более интенсивный и стабильный ток ионов материала образца, чем, например, искровая масс-спектрометрия. Полуширина энергетического распределения ионов, экстрагируемых из плазмы тлеющего разряда, значительно (на порядок) меньше, чем у искрового разряда, что позволяет использовать более простой и дешевый масс-анализатор, в том числе квадрупольный. Процессы атомизации и ионизации в плазме тлеющего разряда практически независимы друг от друга, поэтому матричный эффект (зависимость выхода ионов примесей от материала образца) очень незначителен. В результате коэффициенты относительной чувствительности (КОЧ) разных элементов варьируются мало, тогда как для метода масс-спектрометрии вторичных ионов вариации КОЧ составляют десятки раз из-за того, что атомизация и ионизация тесно связаны. В другом распространенном методе элементного анализа — масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой снижение матричного эффекта достигается за счет растворения пробы, но при этом, помимо дополнительной процедуры пробоподготовки, возникает ряд проблем, связанных с процессом растворения, чистотой раствори-

теля и присутствием ионов растворителя в масс-спектрах.

В зависимости от вида подаваемого напряжения различают постоянный, импульсный и радиочастотный разряды [2]. Радиочастотный разряд позволяет анализировать плохо проводящие и непроводящие материалы [3], а также, благодаря режиму "мягкой" ионизации, он может применяться при анализе летучих органических соединений [4], однако использование радиочастотного разряда связано с некоторыми техническими трудностями. Наиболее часто на практике используется режим постоянного разряда. Однако в режиме постоянного разряда увеличение тока ионов достигается путем увеличения приложенного напряжения, что приводит к сильному разогреву источника, вызывает нежелательную термоэмиссию и снижает стабильность разряда и воспроизводимость результатов. Таким образом, режим постоянного разряда имеет ограничение по току разряда и току ионов. Для преодоления этого ограничения, в работе [5] было предложено использовать импульсный тлеющий разряд. Как было показано, при определенных условиях, в плазме импульсного разряда можно получить больший ток ионов, чем в постоянном разряде, при сохранении среднего тока разряда.

Однако, кроме перечисленных достоинств, МСТР имеет и целый ряд недостатков, в первую очередь это связано с наличием налагающихся линий в результирующем масс-спектре, что за-

ставляет, для корректной интерпретации масс-спектра использовать инструменты с высоким разрешением. В целом ряде работ, например [6], обсуждается возможность снижения влияния спектральных наложений путем варьирования условий разряда или за счет разности в распределениях кинетических энергий ионов различного происхождения.

Далее рассматриваются некоторые особенности ионизации в плазме импульсного тлеющего разряда, связанные с влиянием длительности и частоты импульсов на выходные токи ионов различного происхождения.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Квадрупольный масс-спектрометр МС7303 с ионизацией электронным ударом был модифицирован для исследования процессов ионизации в плазме тлеющего разряда. Схема эксперимента приведена на рис. 1. На оси масс анализатора 1 были установлены источник ионов с тлеющим разрядом и система электродов 2 для формирования ионного пучка и транспортировки его в масс-анализатор. В штатном режиме давление в области масс-спектрометра составляло 10^{-2} – 10^{-1} Па, в источнике — порядка 10 – 10^3 Па.

Источник ионов 3 представлял собой ячейку из нержавеющей стали, служившую анодом; в нее вставлялся катод 4, который одновременно являлся образцом. В качестве материала образца была взята медь либо медь, покрытая слоем олова. Катод изолировался от стенок камеры посредством тонкостенного капролонового цилиндра 5. Экстракция ионов из разрядной камеры осуществлялась через отверстие диаметром 0.5 мм. Аргон подавался в разрядную камеру по трубке 6.

Питание источника ионов осуществлялось от портативного генератора прямоугольных импульсов, вырабатывающего сигналы с амплитудой до 1500 В и частотой 10–20 кГц. Длительность импульсов составляла 10–40 мкс.

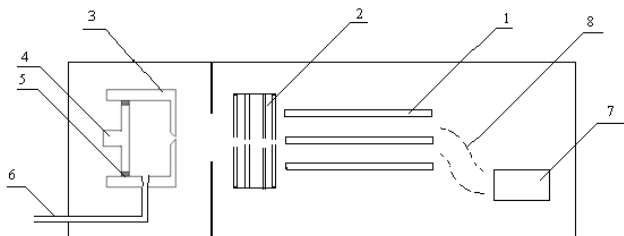


Рис. 1. Схема эксперимента

Ионы, прошедшие масс-анализатор, попадали на приемник 7. В качестве приемника в настоящей работе использовался вторично-электронный умножитель ВЭУ-2А. Транспортировка ионного пучка на вход ВЭУ осуществлялась отклоняющей системой 8.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характерный вид спектров медного образца (катода) представлен на рис. 2. Помимо атомарных ионов меди ($^{63}\text{Cu}^+$, $^{65}\text{Cu}^+$), ионов аргона (Ar^+ , Ar_2^+ , Ar_2^{2+}), значительную интенсивность имели ионы остаточного газа (N^+ , O^+ , N_2^+ , O_2^+ , H_2O^+ , органические фрагменты), а также многоатомные комплексные ионы (NAr^+ , ArO^+ , H_3O^+ , $^{63}\text{CuO}^+$, $^{65}\text{CuO}^+$).

Условия разряда (давление аргона, частота и эффективное значение приложенного напряжения) существенно влияют на интенсивности ионов различной природы. Эффективное значение напряжения определялось как произведение амплитуды импульсов на скважность.

Влияние условий разряда на выходные токи ионов различного происхождения можно объяснить тем, что ионы различной природы образуются в различных элементарных реакциях, и условия разряда существенно влияют на эффективность тех или иных процессов. Наиболее наглядно влияние условий разряда на эффективность образования ионов различной природы можно рассмотреть на зависимостях интенсивностей выходного тока

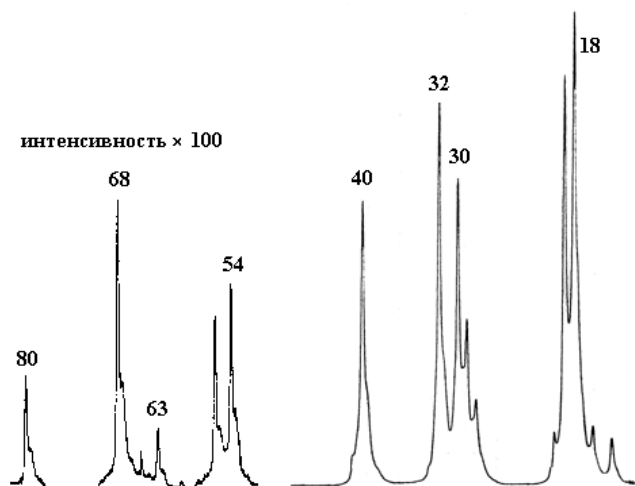


Рис. 2. Обзорный спектр, записанный при использовании медного катода при следующих условиях разряда: давление аргона 0.5 торр, частота приложенного напряжения 22 кГц, эффективное значение напряжения около 100 В

от давления при фиксированных частоте и эффективном значении приложенного напряжения. По характеру этих зависимостей ионы можно разделить на несколько групп.

1. Ионы аргона Ar^+ , Ar_2^+ , Ar^{++} (рис. 3). Наибольший выходной ток этих ионов (при частоте 22 кГц и эффективном значении напряжения порядка 100 В) наблюдался при низком давлении порядка 0.5 торр.

2. Ионы, образующиеся при ионизации электронным ударом молекул кислорода, азота и водяного пара, содержащихся в остаточном газе (рис. 4). Наибольший выходной ток этих ионов (при частоте 22 кГц и эффективном значении напряжения порядка 100 В) наблюдался при давлении порядка около 0.8 торр.

3. Ионы образца (Cu^+ , Sn^+) (рис. 5, 10). Наибольший выходной ток этих ионов наблюдался при повышенном давлении около 0.9 торр.

4. Многоатомные ионы, такие как H_3O^+ , NO^+ , NAr^+ , ArO^+ , CuO^+ , CuAr^+ (рис. 6). Условия образования различных ионов существенно различаются. Механизмы их образования и характерные особенности впервые были отмечены и подробно изучались в работах Сапрыкина [7].

Кроме того, в масс-спектрах проявлялись линии, соответствующие органическим фрагментам, обусловленные присутствием молекул форвакуумного масла в остаточном газе масс-спектрометра. Характер влияния на их интенсивность условий разряда подобен характеру влияния условий разряда на атомарные и молекулярные ионы кислорода и азота, что позволяет сделать предположение о сходном механизме их образования.

Таким образом, все ионы, наблюдающиеся в масс-спектрах, по своему происхождению и характеру влияния на них условий разряда можно разделить на несколько групп. Следовательно, при изучении влияния условий разряда на интенсивности различных ионов можно ограничиться рассмотрением только нескольких характерных ионов из каждой группы. В настоящей работе изучалось влияние условий разряда на выходные токи следующих ионов: Ar^+ , Cu^+ , O_2^+ .

На рис. 7 приведены зависимости выходного тока ионов Ar^+ от эффективного значения и частоты прикладываемого напряжения при различных давлениях. Наибольший ток ионов Ar^+ имел место при давлении порядка 0.5–0.6 торр и эффективном значении напряжения 180–200 В. Влияние частоты при данных условиях оказалось очень существенным, наибольший сигнал имел место при наибольшей рабочей частоте 22 кГц (рис. 7, а). При уменьшении давления качественная зависимость сохранялась, но значительно уменьшалась величина сигнала. При повышении давления также отмечалось значительное уменьшение выходного сигнала. Однако это уменьшение не происходило

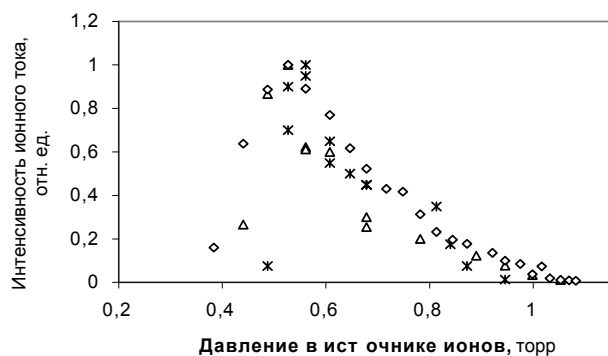


Рис. 3. Зависимость выходного тока ионов Ar^+ , Ar_2^+ , Ar^{++} от давления при частоте 22 кГц и эффективном значении напряжения порядка 100 В. \diamond — Ar^+ , ж — Ar_2^+ , Δ — Ar^{++}

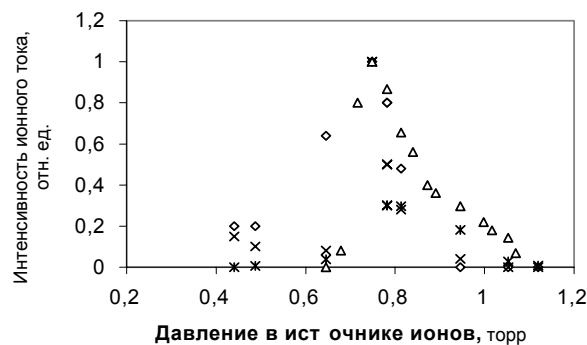


Рис. 4. Зависимость выходного тока ионов O^+ , O_2^+ , N_2^+ , H_2O^+ от давления при частоте 22 кГц и эффективном значении напряжения порядка 100 В. \diamond — O^+ , \square — O_2^+ , Δ — H_2O^+ , x — N_2^+

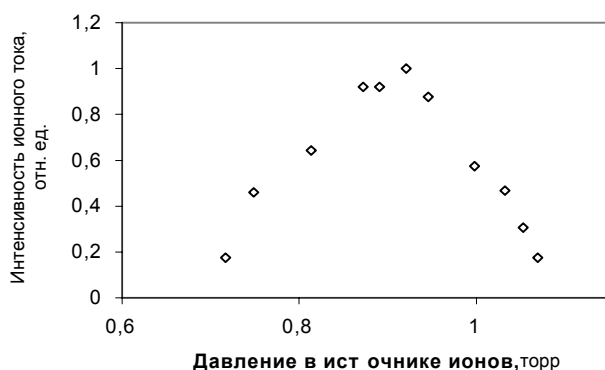


Рис. 5. Зависимость выходного тока ионов Cu^+ от давления при частоте 22 кГц и эффективном значении напряжения порядка 100 В

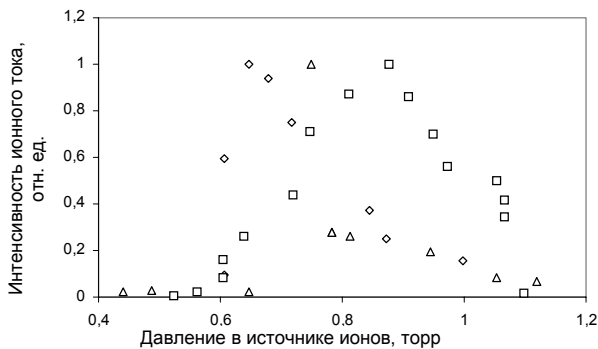
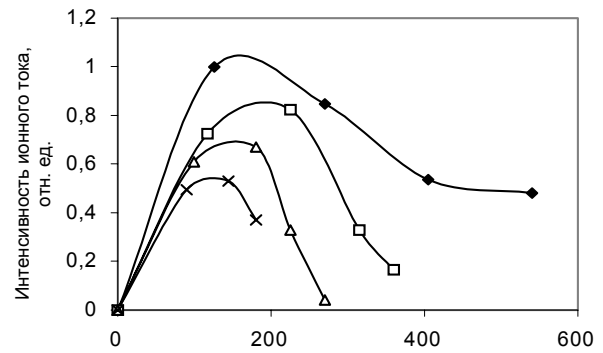


Рис. 6. Зависимость выходного тока ионов H_3O^+ , NO^+ , ArH^+ от давления при частоте 22 кГц и эффективном значении напряжения порядка 100 В.
 \diamond — ArH^+ , \square — H_3O^+ , Δ — NO^+

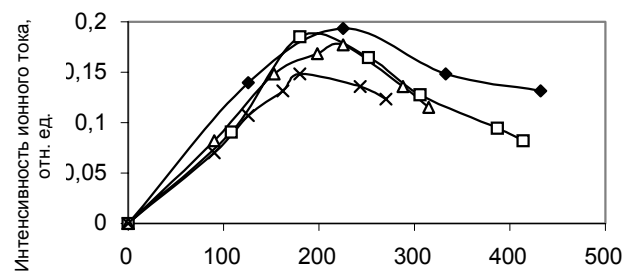
пропорционально для всех рабочих частот: при давлении порядка 1 торр выходы при частотах 22 и 11 кГц сравнялись (рис. 7, б), а при давлении порядка 1.1 торр большие интенсивности ионов наблюдались на частотах 10–12 кГц (см. рис. 7, в). При дальнейшем увеличении давления отмечался относительный рост интенсивности сигнала при больших частотах. Также при увеличении давления увеличивается величина эффективного значения напряжения, соответствующего максимальной интенсивности выходного тока ионов Ag^+ .

На рис. 8 приведены зависимости выходного тока ионов O_2^+ от эффективного значения и частоты прикладываемого напряжения при различных давлениях. Наибольший ток ионов O_2^+ имел место при давлении порядка 0.8 торр и эффективном значении напряжения 150–200 В. Влияние частоты при данных условиях очень значительно; наибольший сигнал, как и в случае Ag^+ , имел место при наибольшей рабочей частоте 22 кГц (рис. 7, а). С увеличением давления ионные токи уменьшаются. В целом характер влияния условий разряда на ионы Ag^+ и O_2^+ похожи: наибольшие выходные токи наблюдаются при пониженном давлении (0.6–0.8 торр), малом токе разряда и с увеличением давления и тока разряда уменьшаются.

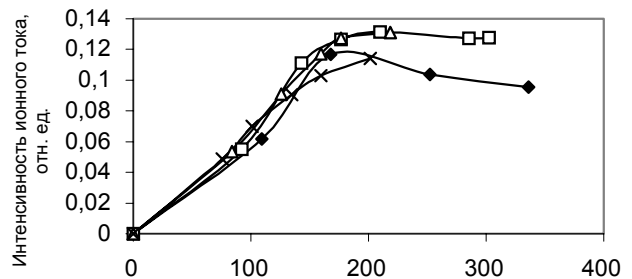
Условия разряда, оптимальные для образования ионов образца, существенно отличаются от условий, оптимальных для образования ионов Ag^+ и O_2^+ . Наибольший выходной ток ионов меди Cu_{63}^+ наблюдался при повышенном давлении порядка 1 торр, частоте 12 кГц (см. рис. 9). При этом вплоть до значений эффективного напряжения порядка 300 В наблюдается монотонное увеличение тока ионов в зависимости от поданного напряжения. Аналогичные результаты были получены для образца олова. На рис. 10 приведен масс-спектр образца оловянного сплава (припоя), записанный



а Эффект ивное значение напряжения, В



б Эффект ивное значение напряжения, В

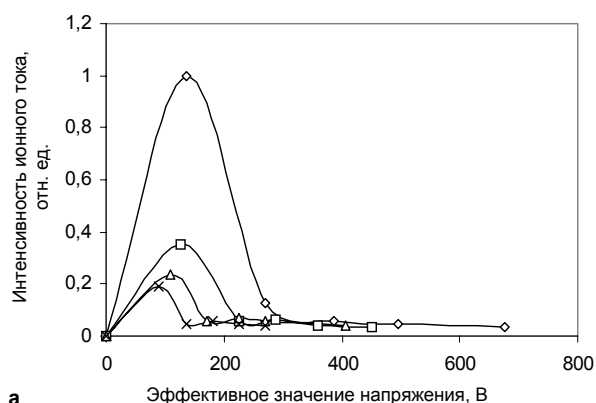


в Эффект ивное значение напряжения, В

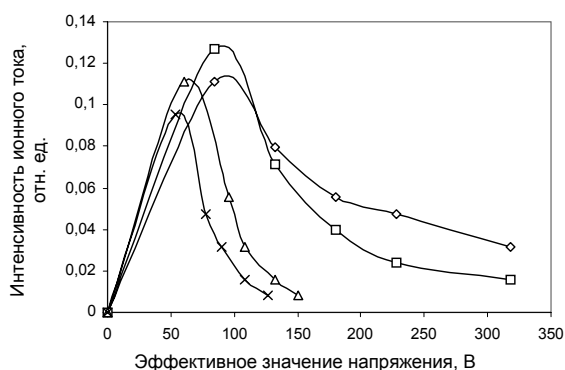
Рис. 7. Зависимость выходного тока ионов Ag^+ от давления аргона в разрядной камере, частоты и эффективного значения прикладываемого напряжения.

а — 0.5 торр, б — 1 торр, в — 1.1 торр.
 \diamond — 22 кГц, \square — 12 кГц, Δ — 10 кГц,
 \times — 9 кГц

при оптимальных для получения ионов образца условиях (частота 12 кГц, напряжение 250 В, давление 1 торр). Было достигнуто разрешение 1.5 М



а



б

Рис. 8. Зависимость выходного тока ионов O_2^+ от давления аргона в разрядной камере, частоты и эффективного значения прикладываемого напряжения.

а — 0,8 торр, б — 1 торр.

◇ — 22 кГц, □ — 12 кГц, Δ — 10 кГц, х — 9 кГц

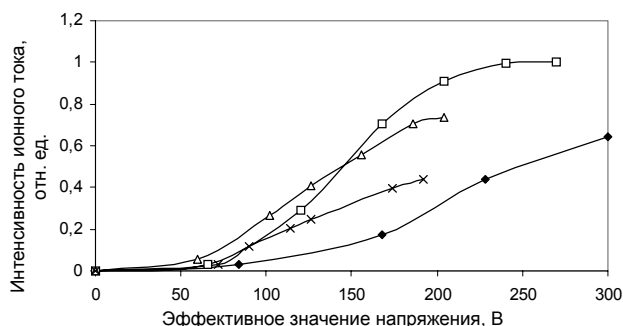


Рис. 9. Зависимость выходного тока ионов Cu^+ от частоты и эффективного значения прикладываемого напряжения при давлении аргона в разрядной камере 1 торр.

◆ — 22 кГц, □ — 12 кГц, Δ — 10 кГц, х — 9 кГц

на уровне 50 % высоты пика, достижимая чувствительность оценивается в 10 ppm.

Таким образом, для анализа твердых образцов наиболее предпочтительными являются следующие условия: повышенное давление порядка 1 торр, эффективное значение напряжения 250–300 В и частота 12 кГц. При таких условиях повышается интенсивность атомарных ионов образца и значительно уменьшается интенсивность ионов аргона и остаточного газа.

Обзорный масс-спектр, записанный при выбранных условиях (давление 1 торр, частота 12 кГц, эффективное значение напряжения 250 В) представлен на рис. 11. Как видно, характер спектра по сравнению с рис. 2 значительно изменился. Наибольшую интенсивность имеет ион H_3O^+ , интенсивности ионов аргона и остаточного газа, значительно (в 10–30 раз) уменьшились, интенсивность атомарных ионов меди несколько (в 3–5 раз) увеличилась. В результате интенсивности ионов меди Ag^+ , O_2^+ находятся в пределах одного порядка. Однако, в рассмотренном режиме значительную интенсивность имеют многоатомные ионы, такие как H_3O^+ , ArH^+ , CuH^+ , ArO^+ , ArN^+ .

В предложенных условиях ионы, образованные фрагментами масла, имеют интенсивности порядка 1–20 % от интенсивности иона Cu^{63+} . Таким образом, вакуумная система масс-спектрометра МС7303 не обеспечивает чистоты вакуума на уровне, необходимом для проведения элементного анализа твердых образцов. По-видимому, это связано с использованием в вакуумной системе масс-спектрометра форвакуумных масел с большим давлением насыщенных паров. Для уменьшения спектральных наложений, вызванных наличием органических фрагментов, предлагается применять масла с более низким давлением насыщенных паров, а также использовать маслоуловители.

Среди факторов, влияющих на стабильность условий разряда и повторяемость результатов, следует выделить стабильность давления аргона в разрядной камере. Зависимости выходных токов ионов, представленные на рис. 3–6, имеют явно выраженные максимумы. Сильная зависимость от давления накладывает высокие требования к системе напуска аргона. Для обеспечения стабильности выходного тока на уровне 3 % необходима стабильность давления на уровне до 0.1 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что условия разряда по-разному влияют на выходные интенсивности ионов различного происхождения. При условиях разряда, оптимальных для образования ионов образца, уменьшается интенсивность ионов аргона и органических фрагментов; это обстоятельство

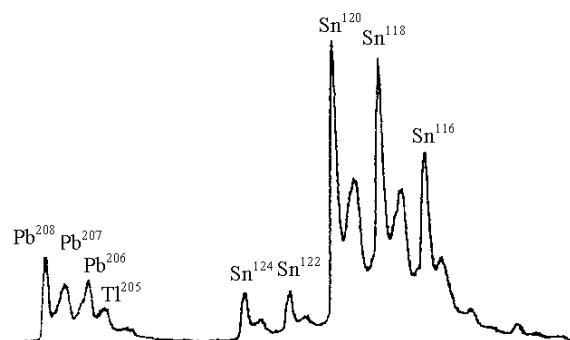


Рис. 10. Масс-спектр оловянного сплава

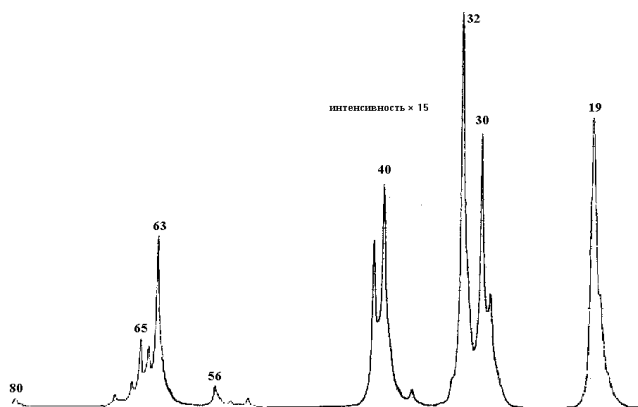


Рис. 11. Обзорный масс-спектр, записанный при использовании медного катода при условиях разряда: давление аргона 1 торр, частота приложенного напряжения 12 кГц, эффективное значение напряжения 250 В

позволяет снизить влияние спектральных наложений и облегчить интерпретацию масс-спектра, особенно на приборах с низким разрешением.

Полученные спектры свидетельствуют о возможности достижения на масс-спектрометре МС7303 с источником ионов с импульсным тлеющим разрядом пределов обнаружения микропримесей на уровне 10 ppm при разрешающей способности порядка 1–1.5 М на уровне 50 % высоты пика, что является достаточным для проведения стандартного элементного анализа твердых образцов. Диапазон массовых чисел масс-спектрометра от 1 до 500 вполне достаточен для задач элементного анализа.

Показано, что стабильность давления аргона в разрядной камере определяющим образом влияет на стабильность условий разряда и воспроизводимость результатов. Для обеспечения стабильности выходного тока на уровне 3 % необходима стабильность давления на уровне до 0.1 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adams F., Vertes A. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1990. V. 337. P. 638–647.
2. Harrison W.W., Hang Wei // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996. V 355. P. 803–807.
3. Bogaerts A. Gijbels R. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999. V. 364. P. 367–375.
4. Kouzmin A.G., Gall L.N., Muradimov M.Z. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996. V. 355. P. 866–867.
5. Klingler J.A., Savickas P.J., Harrison W.W. // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 1990. V. 1. P. 138–143.
6. Oksenoid K.G., Liebich V., Pietzsch G. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996. V. 355. P. 863–865.
7. Сапрыкин А.И. Масс-спектрометрический анализ материалов электронной техники. Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Новосибирск, 1999.

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

Материал поступил в редакцию 5.07.2002.

INVESTIGATION OF IONIZATION PROCESSES IN A PULSED GLOW-DISCHARGE MASS SPECTROMETRIC ION SOURCE

A. G. Kuzmin, P. V. Mikhnovets

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

The pulsed glow-discharge ion source is installed in a MC7303 commercial mass spectrometer. The effect of the voltage pulse width and rate on the output ion current of the sample was studied. It has been shown that the

discharge conditions differently affect the output intensities of ions of different nature. Under the discharge conditions optimal for the sample ion formation, the intensity of argon and organic fragment ions decreases. This allows one to reduce the influence of spectral overlapping and make easier mass spectrum treatment, especially for low-resolution instruments.

The obtained mass spectra demonstrate that the MC7303 mass spectrometer with the pulsed glow-discharge ion source can provide 10 ppm impurity detection limits at a resolution of 1–1.5 M at 50 % peak height level, which is enough for routine elemental analyses of solid samples as is the mass spectrometer mass range from 1 to 500.

It is shown that pressure stability of argon in a discharge chamber is critical for the stability of discharge conditions and reproducibility of results. To maintain the output current stability at a 3 % level, the pressure stability should be as high as 0.1 %.