

УДК 621.384.82

© В. Т. Мацаев, А. А. Ефимов, Н. Н. Козлов, И. Ф. Фильчаков, Н. Р. Галль

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КАМЕРЫ ИОНООБРАЗОВАНИЯ С ТРИТИЕВЫМ ИОННЫМ ИСТОЧНИКОМ НА АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВРЕМЯПРОЛЕТНОГО СПЕКТРОМЕТРА ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ

Определены оптимальные параметры камеры ионообразования времяпролетного спектрометра ионной подвижности с тритиевым ионным источником. При регистрации ионов, характерных для осушенного воздуха, получены зависимости амплитуды и формы реактант-пиков, а также фонового тока от амплитуды и длительности выталкивающего импульса и от величины постоянного напряжения между выталкивающим электродом и сеточным затвором.

ВВЕДЕНИЕ

Для решения многих задач экологического мониторинга, обнаружения взрывчатых, наркотических и отравляющих веществ часто применяются ионизационные детекторы, основанные на методе детектирования ионов по их подвижности.

Как и в случае традиционной масс-спектрометрии, анализ с использованием данного метода включает в себя последовательность следующих независимых друг от друга операций: ионизация исследуемого газа или пара; разделение ионов по времени их движения в дрейфовом пространстве; регистрация ионных токов на коллекторе ионов; обработка электрического сигнала от коллектора с целью идентификации компонентов в полученном спектре подвижности.

В зависимости от решаемой задачи и требуемых результатов анализа различают несколько вариантов спектрометров, работающих на методе детектирования ионов по их подвижности:

фильтр подвижности [1];

аспираторная спектрометрия ионной подвижности [2];

времяпролетная спектрометрия ионной подвижности (СИП) [3];

спектрометрия приращения ионной подвижности (СПИП) [4].

подавляющее большинство спектрометров, основанных на методе детектирования по подвижности ионов, выполнено с использованием схемы регистрации времени пролета ионов в однородном электрическом поле (СИП). Принципиальным отличием времяпролетного спектрометра ионной подвижности от других вариантов ионизационных детекторов является наличие сеточных затворов на входе ионов в камеру разделения, благодаря кото-

рым данные устройства работают в импульсном режиме.

Обычно измерительная ячейка представляет собой трубку, состоящую из двух смежных областей — ионизационной области и области дрейфа, разделенных сеточным затвором типа Бредбери—Нильсона [5]. Для предотвращения попадания вводимой пробы в область дрейфа последняя продувается очищенным осушенным дрейфовым газом. Ионы с помощью электрического поля подтягиваются к сеточному затвору, где за счет поперечного относительно оси ячейки электрического поля происходит их нейтрализация. Периодически на короткое время поперечное электрическое поле снимается (отключается) и ряд ионов попадает в область дрейфа. Под действием однородного электрического поля ионы дрейфуют в сторону коллектора с различными скоростями.

Значения времени дрейфа (t_d), соответствующие максимумам пиков, определяются из экспериментов и являются основными параметрами, по которым производится идентификация веществ при заданных значениях длины дрейфа (L) и напряженности электрического поля (E):

$$t_d = \frac{L}{K E}, \quad (1)$$

где K — коэффициент подвижности ионов.

На практике более удобно пользоваться приведенным коэффициентом подвижности K_0 :

$$K_0 = K \frac{R}{760} \frac{273}{T}, \quad (2)$$

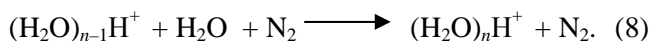
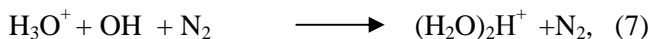
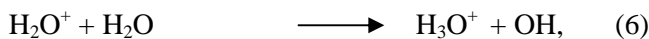
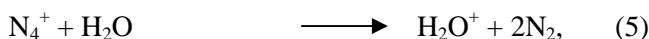
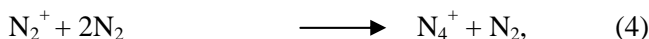
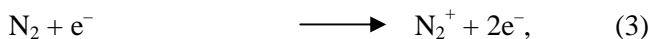
где T — температура; P — давление газа, мм рт. ст.

Использование традиционного сеточного затвора типа Бредбери—Нильсона существенно ус-

ложняет конструкции спектрометров. При этом основная доля ионов анализируемого вещества нейтрализуется на самом затворе и стенках камер, что приводит к снижению чувствительности анализа.

В работе [6] описана конструкция времяпролетного спектрометра ионной подвижности, в котором нет такого затвора, а пакет ионов формируется за счет их выталкивания в область дрейфа. Особенно большой интерес представляет применение радиоактивного тритиевого источника, максимальная энергия β -частиц которого составляет 17.8 кэВ, поскольку одновременное использование тритиевого источника в качестве выталкивающего электрода значительно упрощает конструкцию камеры ионообразования измерительной ячейки спектрометра.

Для источников ионизирующего излучения механизм образования ионов анализируемых веществ включает в себя, как правило, две стадии: образование реактант-ионов и образование ионов анализируемых веществ через ион-молекулярные реакции молекул этих веществ с реактант-ионами. В случае использования воздуха в качестве дрейфового газа и газа-носителя основными отрицательными реактант-ионами являются $(\text{H}_2\text{O})_n\text{O}_2^-$; а положительными — $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ [7, 8], где $n \neq 0$ целое число. Примером может служить образование стабильных реактант-ионов $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$, возникающих в воздухе с примесями паров воды:



В данной работе проведены исследования зависимости формы, амплитуды ионного тока реактант-пиков воздуха, фонового тока от амплитуды и длительности выталкивающего импульса и от величины постоянного напряжения между выталкивающим электродом и сеточным затвором (напряжение компенсации).

Актуальность данной работы обусловлена тем, что от физико-химических процессов, происходящих при ионообразовании и инжекции ионов в дрейфовое пространство, зависят такие характеристики разрабатываемых спектрометров ионной подвижности, как чувствительность, селективность и разрешающая способность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Функциональная схема экспериментального стенда представлена на рис. 1. Основным элемен-

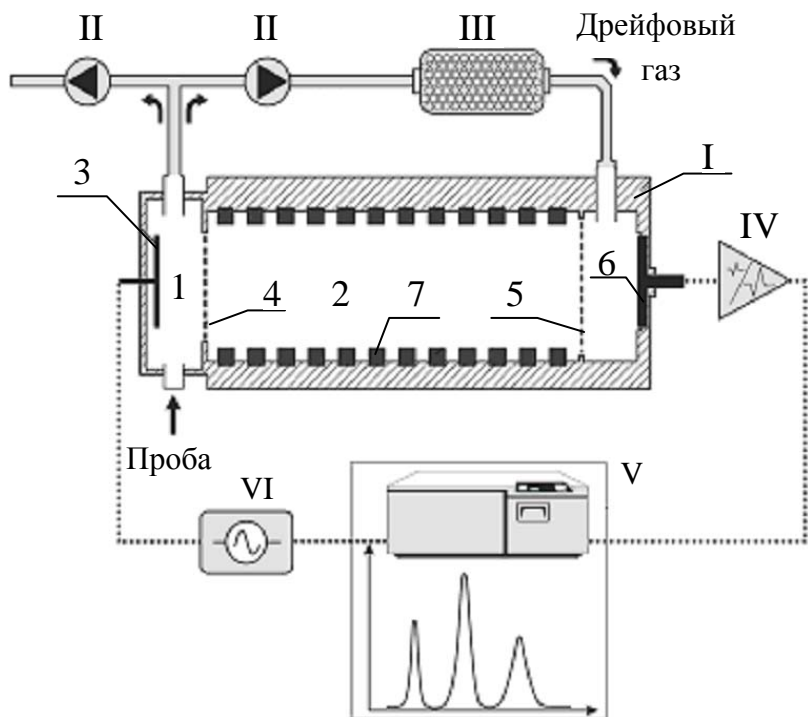


Рис. 1. Функциональная схема экспериментального стенда.

I — измерительная ячейка; II — воздушный насос; III — фильтр/осушитель; IV — электрометрический усилитель; V — ЭВМ; VI — генератор выталкивающего импульса; 1 — камера ионообразования; 2 — дрейфовая камера; 3 — тритиевый источник; 4 — сеточный затвор; 5 — апертурная сетка; 6 — коллектор ионов; 7 — металлические охранные кольца

том стенда является измерительная ячейка (I) времяпролетного спектрометра ионной подвижности, включающая камеру ионообразования (1) и дрейфовую камеру (2). Камера ионообразования изготовлена из фторопласта и содержит тритиевый источник β -излучения (3), выполняющий роль выталкивающего электрода, сеточный затвор (4), канал для ввода анализируемого газа и канал для вывода потока анализируемого газа и дрейфового газа. Расстояние между выталкивающим электродом и сеточным затвором составляет 1.8 мм.

Тритиевый источник выполнен в виде металлического диска с нанесенным на него методом электролиза ^3H активностью 16 мКи. Затвор представляет собой цельнометаллическую плоскую сетку толщиной 30 мкм из никеля или его сплавов, имеющую квадратные ячейки 0.5×0.5 мм, которые расположены на расстоянии 0.05 мм друг от друга. Дрейфовая камера выполнена из фторопласта, в которой установлена апертурная сетка (5) (из того же материала, что и сеточный затвор) и коллектор ионов (6). Однородное электрическое поле в области дрейфа создается металлическими охранными кольцами (7) с внешним и внутренним диаметрами 30 и 15 мм соответственно. Охранные кольца и апертурная сетка изолированы друг от друга керамическими или фторопластовыми втулками. Длина зоны дрейфа (расстояние между сеточным затвором и апертурной сеткой) составляет 76 мм.

Для регулирования и стабилизации параметров анализируемого и дрейфового газов (температура и влажность) использовалась специально разработанная система пробоподготовки с побудителями расхода (воздушными насосами) (II), которая включает в себя фильтр очистки воздуха от твердых микрочастиц и осушитель (III).

При подаче анализируемой пробы в область ионизации между выталкивающим и сеточным электродами она ионизируется β -излучением тритиевого источника, нанесенного на плоскость выталкивающего электрода, обращенную к области ионизации. Образовавшиеся ионы накапливаются в области ионизации, а небольшое обратное электрическое поле (напряжение компенсации) в этой области препятствует проникновению ионов анализируемой полярности в область дрейфа, снижая тем самым фоновый ток. При подаче короткого импульса между выталкивающим и сеточным электродами возникает сильное электрическое поле, способствующее продвижению ионов в область дрейфа. При инжекции в область дрейфа ионы попадают в равномерное электрическое поле, заставляющее их двигаться в сторону коллектора. Из-за различной подвижности разные ионы будут достигать коллектора в разное время. На коллекторе ионы разряжаются, вызывая протекание тока в его цепи. Ток преобразуется электрометриче-

ским усилителем (IV) в напряжение. В состав стенда входит ЭВМ (V), которая обеспечивает управление режимом измерения (полярность высокого напряжения, длительность выталкивающего импульса генератора (VI) и др.), а также преобразования аналогового сигнала с выхода электрометрического усилителя в цифровой, его обработку и хранение результатов измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование зависимостей формы и величины сигнала реактант-пика от амплитуды выталкивающего импульса между выталкивающим электродом и сеточным затвором

На рис. 2 представлены спектрограммы отрицательных ионов осушенного лабораторного воздуха при различных значениях амплитуды выталкивающего импульса, рассчитанной как разница в потенциалах, приложенных к выталкивающему электроду и сеточному затвору. При этом длительность импульса составляла 0.2 мс, а величина постоянного напряжения между сеточным затвором и выталкивающим электродом 6 В.

Эксперименты показали, что при значениях амплитуды выталкивающего импульса $U_{ii} = 60 \div 80$ В (рис. 3) интенсивность реактант-пика достигает максимального значения. Дальнейшее повышение амплитуды выталкивающего импульса приводит к падению ионного тока реактант-пика.

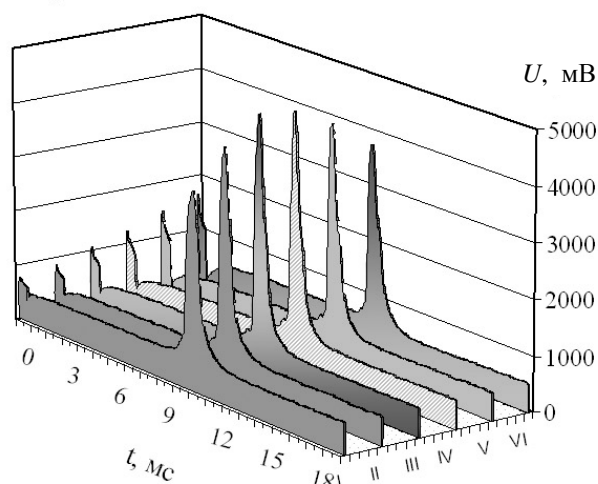


Рис. 2. Спектрограммы осушенного воздуха, снятые при различных амплитудах импульса напряжения U_{ii} между выталкивающим электродом и сеточным затвором. I — при $U_{ii} = 20$ В; II — 40 В; III — 60 В; IV — 80 В; V — 100 В; VI — 120 В

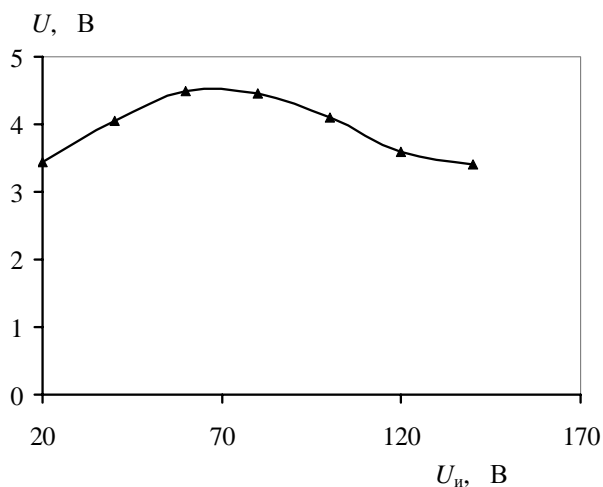


Рис. 3. Зависимость амплитуды сигнала реактант-пика от амплитуды выталкивающего импульса $U_{и}$ между выталкивающим электродом и сеточным затвором

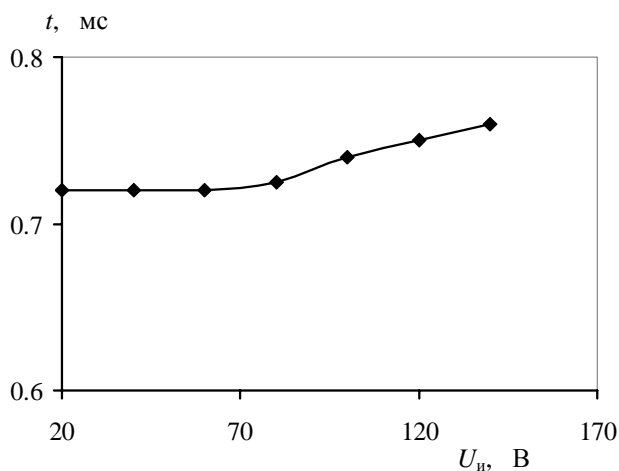


Рис. 4. Зависимость ширины реактант-пика на полувисоте от амплитуды выталкивающего импульса между выталкивающим электродом и сеточным затвором

Подобное поведение вызвано "провисанием" электрического поля в зону дрейфа во время действия выталкивающего импульса. При этом в области камеры дрейфа, непосредственно примыкающей к сеточному затвору, создается неоднородное электрическое поле, которое приводит к уширению реактант-пиков (рис. 4) и, кроме этого, может привести даже к возврату ионов в область сеточного затвора.

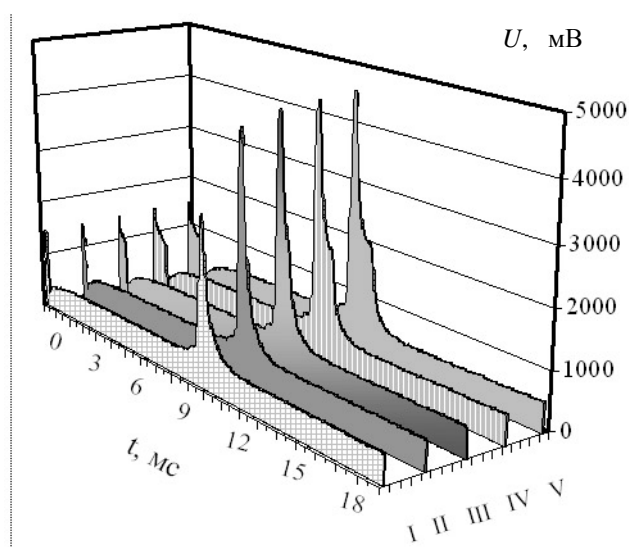


Рис. 5. Спектрограммы осушенного воздуха, снятые при различных длительностях выталкивающего импульса. I — 0.1 мс; II — 0.2 мс; III — 0.5 мс; IV — 0.8 мс; V — 1.0 мс

При значениях менее 60 В не все ионы, образующиеся в камере ионообразования, инжектируются в зону дрейфа (при электрическом поле в области ионообразования 300 В/см время пролета реактант-ионов от выталкивающего электрода до сеточного затвора $t_{пр} = 240$ мкс), и, как следствие, интенсивность реактант-пика не достигает своего максимального значения.

Исследование зависимостей формы и величины сигнала реактант-пика от длительности выталкивающего импульса напряжения

На рис. 5 приведены спектрограммы отрицательных ионов осушенного лабораторного воздуха при различных длительностях выталкивающего импульса. При этом величина выталкивающего импульса составляла 50 В, а величина постоянного напряжения между сеточным затвором и выталкивающим электродом 6 В.

Очевидно, что чем меньше длительность выталкивающего импульса, тем меньше будет и ширина регистрируемых пиков, и в конечном итоге ширина пиков в основном будет обусловлена диффузионной составляющей при разделении ионов в камере дрейфа, кулоновскими силами расталкивания ионов и возможными ион-молекулярными реакциями при столкновении ионов с молекулами дрейфового газа. Однако, поскольку в данных экспериментах использовался электрометрический усилитель со временем установления выходного сигнала порядка 150 мкс, уменьшение длительности выталкивающего импульса до 150 мкс

и меньше привело к заметному уменьшению величины полезного сигнала за счет "зарезания" пиков. Кроме этого, при малых длительностях выталкивающего импульса не все ионы, образующиеся в области ионообразования, достигают сеточного за-

твора и инжектируются в камеру дрейфа. Так, при длительности выталкивающего импульса 100 мкс амплитуда интенсивности реактант-пика в 1.5 раза меньше по сравнению с величиной интенсивности, полученной при времени в 200 мкс (рис. 6).

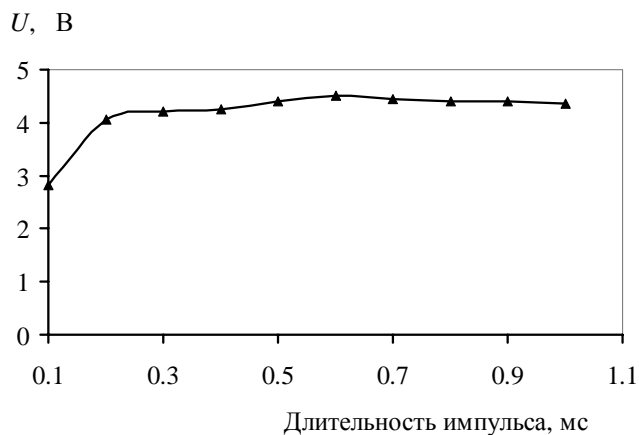


Рис. 6. Зависимость амплитуды сигнала реактант-пика от длительности выталкивающего импульса напряжения

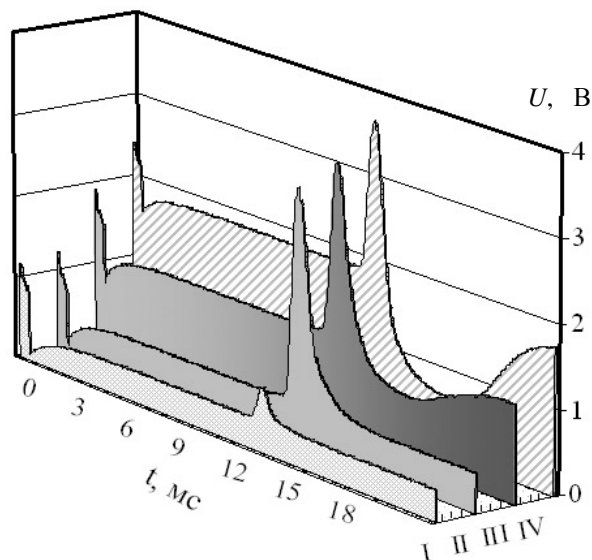


Рис. 7. Спектрограммы осушенного воздуха, снятые при различных величинах напряжения компенсации U_k между выталкивающим электродом и сеточным затвором: I — 10 В; II — 6 В; III — 4 В; IV — 2 В

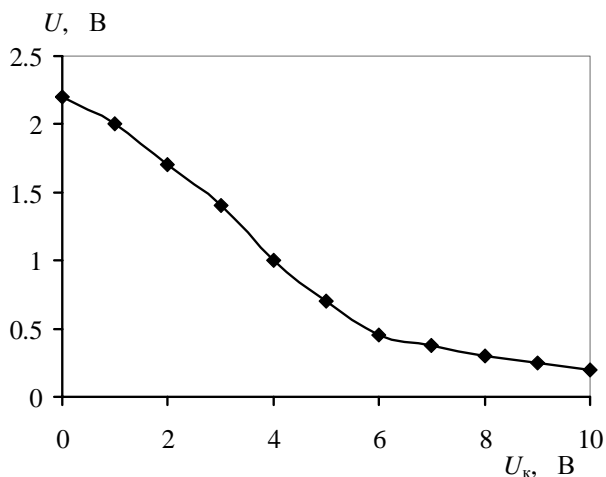


Рис. 8. Зависимость уровня фонового сигнала при регистрации реактант-пика от величины напряжения компенсации U_k

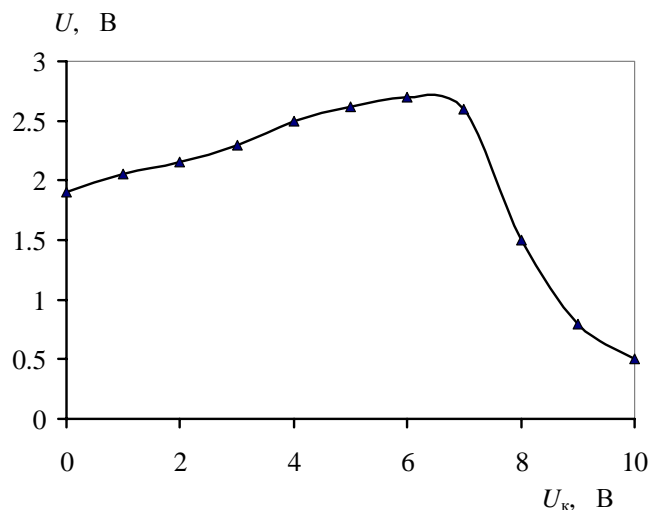


Рис. 9. Зависимость амплитуды сигнала реактант-пика от величины напряжения компенсации U_k

При длительности выталкивающего импульса 800 мкс форма реактант-пика становится существенно отличной от гауссовского распределения, и на "хвосте" пика появляется прямолинейный участок сигнала ("ступенька" на спаде реактант-пика). Дальнейшее повышение времени выталкивания ионов приводит только к увеличению протяженности прямолинейного участка без изменения амплитуды интенсивности реактант-пика. Таким образом, максимальное значение интенсивности реактант-пика соответствует равновесному значению количества ионов в камере ионообразования, а величина интенсивности прямолинейного участка реактант-пика — количеству вновь образующихся ионов после инъекции установившегося равновесного значения ионов до действия выталкивающего импульса.

Исследование зависимостей формы и величины сигнала реактант-пика от величины напряжения компенсации камеры ионизации

Напряжением компенсации здесь называется постоянная составляющая напряжения между выталкивающим электродом и сеточным затвором. На рис. 7 приведены спектрограммы отрицательных ионов осушенного воздуха при различных значениях постоянной составляющей напряжения между выталкивающим электродом и сеточным затвором, рассчитанной как разница потенциалов, приложенных к выталкивающему электроду и сеточному затвору. При этом амплитуда выталкивающего импульса составляла 50 В, а его длительность 0,2 мс.

Из рисунка видно, что при напряжениях от 0 до 5 В существенно увеличен фоновый ток и наблюдается провал в интенсивности регистрируемых ионов непосредственно после реактант-пика. Зависимость фонового тока можно объяснить "провисанием" электрического поля из камеры дрейфа в камеру ионообразования через сеточный затвор. При этом в камере ионообразования при отсутствии выталкивающего импульса происходит предварительное разделение положительных и отрицательных ионов, и некоторая часть отрицательных ионов, образующихся в зоне действия "провисающего" электрического поля, будет подхвачена этим полем и перенесена в камеру дрейфа. Вследствие этого значительно увеличивается фоновый ток (рис. 8).

Изменение профиля интенсивности сигнала после реактант-пика можно объяснить следующим образом. До действия выталкивающего импульса происходит накопление количества ионов в области ионообразования до определенного равновесного значения их концентрации, которое в дальнейшем находит свое отражение в амплитуде ре-

актан-пика. Следует отметить, что мгновенное значение концентрации вновь образующихся ионов соответствует значению прямолинейного участка ("полочке") на спектрах, приведенных на рис. 5, и существенно меньше амплитуды пика. В течение времени действия выталкивающего импульса в камере ионообразования формируется новое равновесное состояние, которое определяется тремя процессами: инъекцией ионов (в данном случае отрицательных ионов) в камеру дрейфа, направленным движением положительных ионов в сторону выталкивающего электрода с последующей их гибелью и процессом образования новых ионов под действием ионизирующего излучения. По окончании действия импульса снова происходит накопление количества ионов до равновесного значения их концентрации, причем для этого требуется определенное время, особенно для пространства вблизи сетки. На это обстоятельство указывает также тот факт, что минимальное значение интенсивности сигнала в провале (рис. 7, кривые III и IV) совпадает с фоновым током при напряжениях компенсации от 6 до 10 В. Таким образом, форма реактант-пика отображает пространственно-временное перераспределение положительных и отрицательных ионов в области ионообразования.

На рис. 9 представлена зависимость амплитуды пика сигнала от величины напряжения компенсации. При напряжениях от 0 до 7 В амплитуда несколько возрастает за счет уменьшения фонового тока, а при напряжениях от 7 В и выше наблюдается заметное снижение сигнала реактант-пика, вызванное процессом предварительного разделения ионов в камере ионообразования с нейтрал-

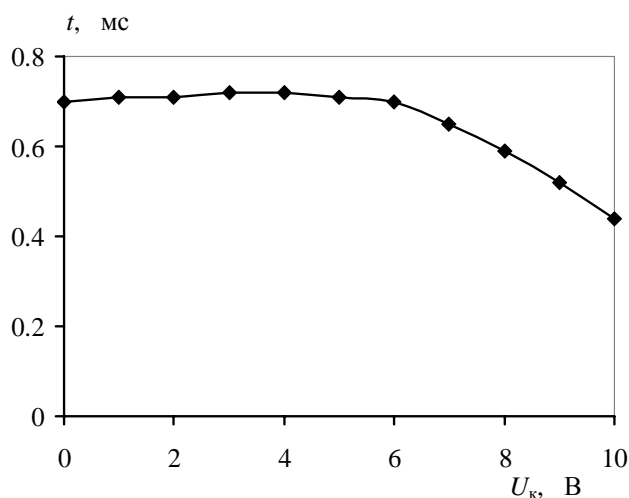


Рис. 10. Зависимость ширины реактант-пика на полувысоте от величины напряжения компенсации U_k

зацией отрицательных ионов на выталкивающем электроде, а положительных — на сеточном затворе. Явление перераспределения положительных и отрицательных ионов оказывает влияние и на ширину пика на полувысоте, а следовательно, и на разрешение прибора. С одной стороны, повышение напряжения компенсации приводит к выравниванию электрического поля вблизи сеточного затвора и к устранению "провисающего" поля в области ионообразования, а с другой — должно приводить к пространственному смещению областей, соответствующих максимальной концентрации ионов разных знаков и, как следствие, к изменению формы пика. Так, при $U_k > 6$ В действительно наблюдается существенное уменьшение ширины пика на полувысоте (рис. 10).

ВЫВОДЫ

Реализован эффективный метод времяпролетной спектрометрии ионной подвижности с импульсной инжекцией пространственно-временного пучка ионов, образующихся в камере ионообразования с тритиевым ионным источником, в область дрейфа. Получены зависимости амплитуды и формы реактант-пиков и фонового тока от электрических параметров камеры ионообразования. На основе выявленных закономерностей дано феноменологическое описание явлений, происходящих при ионообразовании и формировании ионных пучков, и предложены оптимальные параметры работы измерительной ячейки времяпролетного спектрометра ионной подвижности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Марышев В.Ф., Дмитриев А.М.* Ионизационный газоанализатор. А. с. № 608089 СССР,

- 1985 (Б. и., № 19).
2. *Tuovinen K., Paakkanen H., Hanninen O.* Determination of Soman and VX Degradation Products by an Aspiration Ion Mobility Spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. 2001. V. 440. P. 151–159.
3. *Karasek F.W., Kim S.H., Rokushika S.* Plasma Chromatography of Alkyl Amines // *An. Chem.* 1978. V. 50, N 4. P. 2013–2016.
4. *Горшков М.П.* Способ анализа примесей в газах. А. с. № 966583 СССР, 1982 (Б. и., № 38).
5. *Bradbury N.E., Nielsen R.A.* Absolute Values of the Electron Mobility in Hydrogen // *Phys. Rev.* 1936. V. 49, N 5. P. 388–393.
6. *Мацаев В.Т., Чулипенко Л.Л., Козлов Н.Н.* Спектрометр подвижности ионов. Патент РФ № 2216817, приоритет от 23.07.2001.
7. *Carr T.W.* Comparison of the Negative Reactant Ions Formed in the Plasma Chromatograph by Nitrogen, Air, and Sulfur Hexafluoride as the Drift Gas with Air as the Carrier Gas // *Analytical chemistry*. 1979. V. 51, N 6. P. 705–711.
8. *Eiceman G.A., Nazarov E.G., Rodriguez J.E., Bergloff J.F.* Positive Reactant Ion Chemistry for Analytical, High Temperature Ion Mobility Spectrometry: Effect of Electric Field of the Drift Tube and Moisture, Temperature, and Flow of the Drift Gas // *Int. J. Ion Mobility Spectrom.* 1998. N 1. P. 28–37.

ФГУП "Научно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова", г. Сосновый Бор (Мацаев В.Т., Ефимов А.А., Козлов Н.Н., Фильчаков И.Ф.)

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург (Галль Н.Р.)

Материал поступил в редакцию 10.05.2007.

EFFECT OF ELECTRIC PARAMETERS OF THE IONIZATION CHAMBER WITH A TRITIUM ION SOURCE ON ANALYTICAL FEATURES OF THE TIME-OF-FLIGHT ION-MOBILITY SPECTROMETER

V. T. Matsaev¹, A. A. Efimov¹, N. N. Kozlov¹, I. F. Filchakov¹, N. R. Gall²

¹*Federal state unitary enterprise "A.P. Alexandrov Research Institute of Technology", Sosnovy Bor*
²*A.F. Ioffe Physico-Technical Institute of RAS, St. Petersburg*

Optimal parameters of the ionization chamber for a time-of-flight ion-mobility spectrometer with a tritium ion source have been determined. While detecting ions typical for dried air, dependences of reactant ion peak amplitudes and shapes, as well as of background current, on the ejection pulse height and width and direct-current voltage between the ejection electrode and grid shutter have been obtained.