

06;12

Методика измерения дрейфовой подвижности ионов органических соединений с использованием дрейфового диода

© С.А. Солнцев, Д.В. Капустин, А.К. Захаров

Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики (МГТУ МИРЭА)
E-mail: kapustin@mirea.ru

Поступило в Редакцию 14 февраля 2012 г.

Предложен новый метод измерения дрейфовой подвижности ионов органических соединений в условиях воздуха атмосферного давления с использованием дрейфового поверхностно-ионизационного диода. Метод позволяет определять дрейфовую подвижность ионов молекул органических соединений в составе воздуха атмосферного давления, а также компонентов смеси молекул органических соединений. Экспериментально определены значения дрейфовой подвижности ионов нескольких органических соединений на основе азота.

Измерение значений дрейфовой подвижности ионов представляет большой научный интерес для физики плазмы, физической химии, химической кинетики. В практическом плане на методах измерения дрейфовой подвижности ионов органических соединений основан принцип действия приборов для экологического мониторинга окружающей среды, а также досмотровых приборов [1,2], позволяющих детектировать и распознавать сверхмалые количества соединений из классов наркотических, взрывчатых и отравляющих веществ.

Для измерения дрейфовой подвижности ионов обычно используют „дрейфовые трубки“ достаточно сложной конструкции [3], которые являются аналогами времяпролетных масс-спектрометров, но работающими при атмосферном давлении воздуха, причем все методики измерений восходят к классической монографии [4]. Для ионизации паров органических соединений в составе воздуха атмосферного давления обычно используют методы радиоизотопной, лазерной ионизации или ионизации в коронном разряде. Однако все указанные типы источников

ионов весьма чувствительны к колебаниям влажности воздуха, что приводит к значительному изменению результатов измерений (до 30%) [3] при изменении влажности воздуха.

Ранее [2] для измерения дрейфовой подвижности ионов μ_0 органических соединений был предложен метод, основанный на обработке вольт-амперной характеристики (ВАХ) поверхностно-ионизационного дрейфового диода в области ограничения тока объемным зарядом с использованием соотношения

$$J(U) = \frac{9}{8} \frac{\varepsilon_0 \mu_0}{(d - d_0)^3} (U - U_0)^2, \quad (1)$$

где d — расстояние „термоэмиттер–коллектор ионов“, J и U — соответственно величина плотности тока с термоэмиттера ионов и напряжение, приложенное к зазору „термоэмиттер–коллектор ионов“, ε_0 — диэлектрическая постоянная. В соотношение (1) входят параметры U_0 и d_0 , зависящие от величины объемного заряда в зазоре „термоэмиттер–коллектор ионов“, приводящего к появлению минимума потенциала в зазоре „термоэмиттер–коллектор ионов“. Однако значения дрейфовой подвижности ионов для двух органических соединений азота, рассчитанные в работе [2] в соответствии с уравнением (1), в несколько раз отличаются от ожидаемых значений [3,4] для соединений такого типа.

Использование поверхностно-ионизационного источника ионов исключает влияние влажности воздуха на результаты измерений значений μ_0 [5], что важно для обеспечения достоверности измерений. Вместе с тем выражение (1) в работе [2] было получено для простейшей плоской модели диода и без учета направления и величины потока газа в зазоре „термоэмиттер–коллектор ионов“. При этом сами параметры U_0 и d_0 физически означают, что формируется „виртуальный термоэмиттер“, расположенный на расстоянии $d - d_0$ от коллектора ионов, при этом разность потенциалов „виртуальный термоэмиттер–коллектор ионов“ становится равной не U , а $U - U_0$.

При выводе уравнений ВАХ вакуумных диодов из литературы [6] известен классический закон „трех вторых“, согласно которому величина тока вакуумного диода в области ограничения тока объемным зарядом пропорциональна напряжению в степени 3/2. При этом численные значения коэффициентов в данных уравнениях определяются геометрией вакуумного диода.

Так как уравнение (1) было получено совместным решением уравнения Пуассона и уравнения дрейфового движения ионов, это дает нам основание полагать, что квадратичная зависимость плотности тока от напряжения в соотношении типа (1) сохранится независимо от геометрических особенностей дрейфового диода и характера газового потока в зазоре „термоэммиттер–коллектор ионов“, а в уравнении (1) можно ввести коэффициент A , зависящий от геометрических особенностей дрейфового диода и от характера распределения газового потока в диоде:

$$\frac{9}{8} \frac{\varepsilon_0}{(d - d_0)^3} \equiv A. \quad (2)$$

В этом случае уравнение (1) можно представить в виде

$$J(U) = A\mu_0(U - U_0)^2 \quad (3)$$

или, в другой форме записи, в виде уравнения

$$\sqrt{J(U)} = \sqrt{A\mu_0} U - \sqrt{A\mu_0} U_0. \quad (4)$$

Тогда для определения значений μ_0 с использованием поверхностно-ионизационного дрейфового диода необходимо провести его калибровку, т.е. провести измерение дрейфовой подвижности ионов органического соединения, для которых величина дрейфовой подвижности ионов определена другим независимым методом, например с использованием стандартной „дрейфовой трубки“. Это позволяет определить калибровочное значение коэффициента A для данной геометрии дрейфового диода и фиксированного значения величины потока воздуха, прокачиваемого через диод. Критерием достоверности получаемых результатов как при калибровке прибора, так и при измерении дрейфовой подвижности ионов других органических соединений будет линейность экспериментальной ВАХ, построенной в координатах $\sqrt{J(U)} - U$.

Из литературы [3] известно, что для протонированных ионов пиридина величина дрейфовой подвижности μ_0 , измеренная с использованием „дрейфовой трубки“, равна $1.81 \pm 0.09 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. Масс-спектрометрические исследования [7] показали, что при ионизации органических соединений азота на поверхности окисленных микролегированных сплавов молибдена при температуре термоэммиттера не более 480°C образуются именно протонированные ионы органических

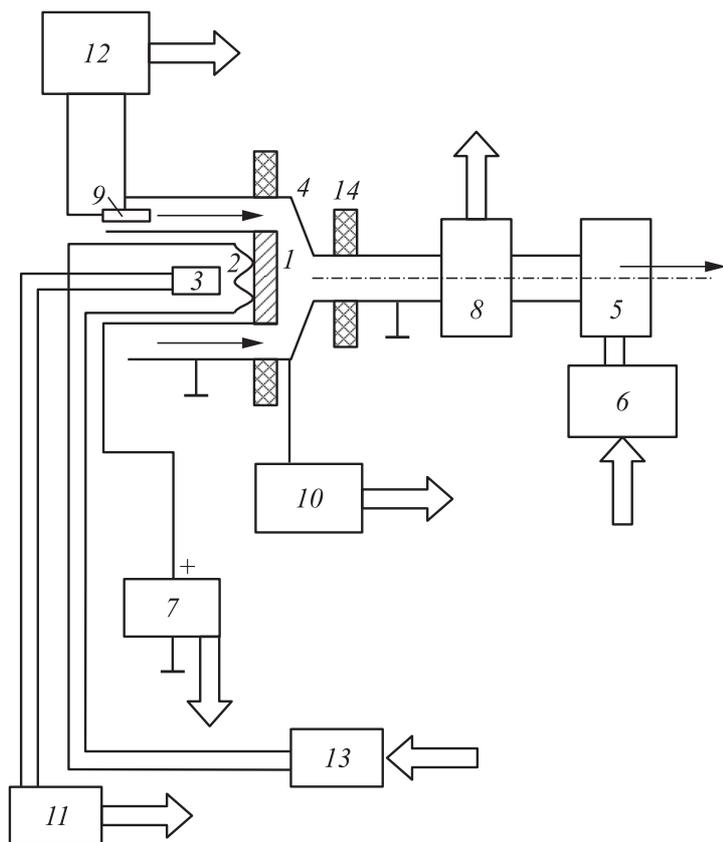


Рис. 1. Схема поверхностно-ионизационного дрейфового диода.

соединений. Это позволило нам использовать пиридин в качестве калибровочного органического соединения и определить значение константы A для нашего дрейфового диода, которое оказалось равным $(2.07 \pm 0.06) \cdot 10^{-15} \text{ C}/(\text{V} \cdot \text{cm}^4)$.

На рис. 1 приведена схема поверхностно-ионизационного дрейфового диода. На рис. 1 обозначено: 1 — термоэмиттер ионов; 2 и 3 — нагреватель и датчик температуры термоэмиттера; 4 — коллектор

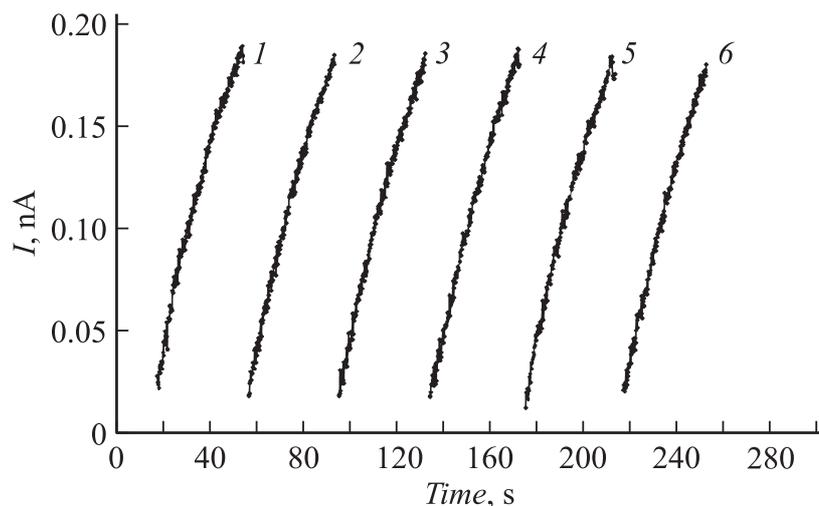


Рис. 2. Изменение тока коллектора при последовательном „сканировании“ напряжения „термоэмиттер–коллектор ионов“ в интервале напряжений 40–300 V.

ионов; 5 — насос для прокачки воздуха; 6 — блок питания насоса; 7 — источник потенциала „термоэмиттер–коллектор“; 8 — датчик расхода газа; 9 — датчик влажности и температуры воздуха; 10 — усилитель тока ионов; 11 и 12 — контроллеры температуры термоэмиттера, влажности и температуры воздуха; 13 — блок нагрева термоэмиттера; 14 — изоляторы.

На рис. 2 приведены результаты измерения зависимости тока коллектора от ускоряющего напряжения при последовательных „сканированиях“ напряжения в интервале напряжений 40–300 V при испарении пиридина с финолоновой салфетки, помещенной у входа прибора при комнатной температуре. Цифры у кривых — номер последовательных „сканирований“ напряжения. Квадратичная зависимость тока ионов от напряжения „термоэмиттер–коллектор ионов“ наблюдается в интервале напряжений 140–220 V. Для обработки результатов измерений мы использовали интервал значений напряжения 160–200 V, т. е. участок в интервале квадратичной зависимости.

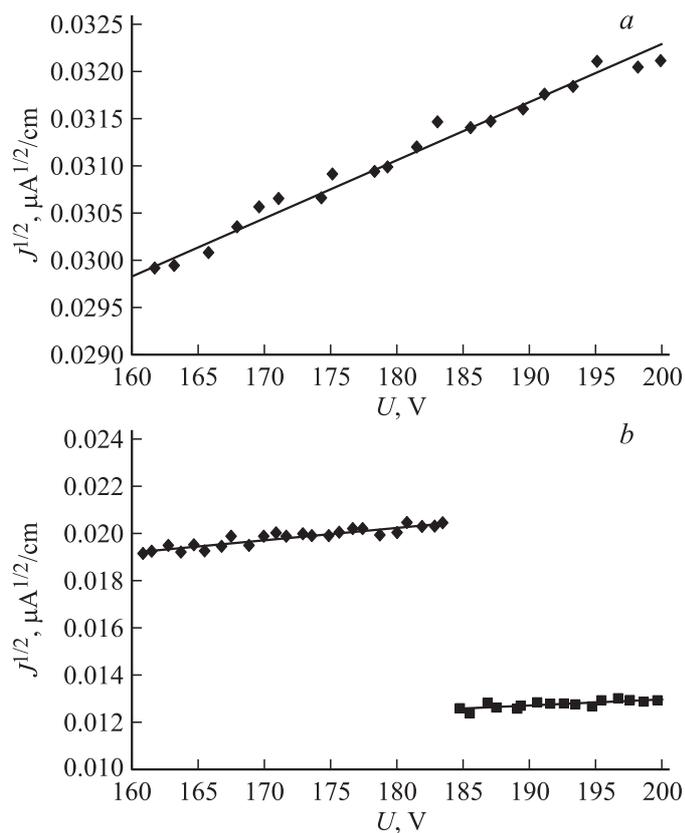


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики дрейфового диода, представленные в координатах $\sqrt{J(U)}-U$, для третьего сканирования при испарении пиридина (*a*) и для четвертого сканирования при испарении смеси диэтанолamina (левый участок) и триэтанолamina (правый участок) (*b*).

На рис. 3, *a* приведены результаты одного из „сканирований“ для пиридина, представленные в координатах $\sqrt{J(U)}-U$ в соответствии с соотношением (4).

При исследовании смесей органических соединений предложенную нами методику целесообразно использовать совместно с методикой термодесорбции [8], при которой осуществляют нагрев носителя пробы

Дрейфовая подвижность протонированных ионов органических соединений

Органическое соединение	$\mu_0, \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$
Пиридин	1.81 ± 0.06
Моноэтанолламин	1.11 ± 0.05
Диэтанолламин	0.82 ± 0.01
Триэтанолламин	0.39 ± 0.01
Тетраметиламмоний	0.87 ± 0.04

с постоянной скоростью нагрева. За счет различия теплоты испарения различных компонентов смеси, этим достигается разделение по времени ввода паров различных органических соединений из состава их смеси.

Были проведены исследования дрейфовой подвижности ионов смеси органических соединений, содержащей 80% триэтанолламина и 20% диэтанолламина (его теплота испарения меньше теплоты испарения триэтанолламина). На первых трех „сканированиях“ напряжения было получено значение дрейфовой подвижности протонированных ионов диэтанолламина, на пятом—седьмом „сканировании“ — значение дрейфовой подвижности протонированных ионов триэтанолламина. На рис. 3, *b* в качестве примера эффективности применения методики термодесорбции приведены результаты четвертого „сканирования“, на котором был зафиксирован переход от испарения диэтанолламина (левый участок) к испарению триэтанолламина (правый участок). В таблице приведены значения дрейфовой подвижности ионов исследованных нами органических соединений. Значение дрейфовой подвижности для пиридина как калибровочного соединения взято из работы [3].

Таким образом, разработанная методика позволяет:

1. Проводить измерения дрейфовой подвижности ионов с использованием простого прибора — поверхностно-ионизационного дрейфового диода.
2. Измерять дрейфовую подвижность компонентов смесей органических соединений, используя дополнительную методику термодесорбции смеси.
3. Погрешность измерения дрейфовой подвижности ионов по предложенной методике составляет 2–4%, а результаты измерений не зависят от влажности воздуха.

Список литературы

- [1] *Vaubach J.I.* // International J. Ion Mobility Spectr. 2008. V. 11. N 1–4. P. 3–11.
- [2] *Капустин В.И., Нагорнов К.О., Чекулаев А.Л.* // ЖТФ. 2009. Т. 79. В. 5. С. 109–115.
- [3] *Мацаев В.Т.* Спектрометр ионной подвижности для экспрессного обнаружения следовых количеств паров химических веществ / Автореф. дис. канд. техн. наук. М., 2006. 21 с.
- [4] *Мак-Даниэль И., Мэзон Э.* Подвижность и диффузия ионов в газах. М.: Мир, 1976. 422 с. *McDaniel E.W., Mason E.A.* The Mobility and Diffusion of Ions. N.Y.: John Wiley & Sons, 1973. 372 p.
- [5] *Matsaev V., Gumerov M., Krasnobaev L., Pershenkov V., Belyakov V., Chistyakov A., Boudovitch V.* // Int. J. Ion Mobility Spectr. 2002. V. 5. N 3. P. 112–114.
- [6] *Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В.* Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966. 564 с.
- [7] *Капустин В.И., Нагорнов К.О., Харыбин О.Н., Николаев Е.Н.* // ЖХФ. 2011. Т. 30. № 7. С. 1–14. (*Kapustin V.I., Nagornov K.O., Kharybin O.N., Nikolaev E.N.* // Russian J. Phys. Chem. B. 2011. V. 5. N 4. P. 689–700.)
- [8] *Солнцев С.А., Нагорнов К.О., Капустин В.И.* // Вестник МИТХТ. 2011. № 2. С. 112–118.