

10;12

## ВВОД ИОНОВ ИЗ ИСТОЧНИКА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ В КАМЕРУ АНАЛИЗА МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

© Н.В.Коненков, А.Н.Корольков, В.А.Степанов

Рязанский государственный педагогический университет,  
390000 Рязань, Россия

(Поступило в Редакцию 22 февраля 1995 г.)

(В окончательной редакции 24 мая 1995 г.)

Рассмотрена задача диффузионных потерь ионов в узких капиллярах, которые предложено использовать вместо разделительных тонких диафрагм в источниках атмосферного давления масс-спектрометра. Показано, что при  $L/d \cong 10$  диффузионные потери ионов составляют порядка 10%, где  $L$  и  $d$  — длина и диаметр канала с резистивными стенками. Использование микроканалов с  $L/d = 10$  дает снижение газовых нагрузок на систему откачки приблизительно на порядок по сравнению с использованием разделительной диафрагмы того же диаметра.

### Введение

Для целей анализа следовых компонентов сложных смесей при решении задач медицины, контроля качества пищевых продуктов, обнаружения загрязнений воздуха используются масс-спектрометры с источником атмосферного давления (ИАД) [1]. Ионизация примесей осуществляется при атмосферном давлении. Полученные ионы с потоком воздуха поступают через ограничительную диафрагму в высоковакуумную часть масс-спектрометра [2–4]. Диаметр отверстия составляет 20–100 мкм. Увеличение диаметра отверстия увеличивает выходной ток и чувствительность анализа. Однако размер отверстия ограничен возможностями системы откачки. Так, объемный расход газа при диафрагме диаметром 50 мкм составляет  $18 \text{ см}^3/\text{мин}$  [4]. Другим недостатком применения тонких диафрагм является закупорка отверстия макроскопическими частицами, переносимыми потоком газа пробы.

Уменьшение газовой нагрузки на откачные системы и увеличение чувствительности анализа возможны в случае использования трубки из резистивного материала вместо разделительной тонкой диафрагмы.

## Постановка задачи

На рисунке показано сечение канала длиной  $L$  и радиусом  $r_0 \ll L$ . Слева в канал поступает поток газа с ионами при атмосферном давлении  $p_0$ . С правой стороны канала поддерживается давление порядка  $(10^{-3}-10^{-2})p_0$  средствами откачки. На противоположные торцы трубки прикладывается разность потенциалов  $U$ . Трубка выполнена из резистивного материала. В результате прохождения тока от источника  $U$  на стенке канала создается линейное распределение потенциала  $\varphi(z, r = r_0) = Uz/L$ . Требуется определить зависимость тока ионов  $I$  от координаты  $z$ , т.е.  $I(z)$ . По найденному значению тока на выходе затем можно оценить размеры канала при заданной пропускной способности.

## Решение задачи

Определим сначала характер поля внутри канала, пренебрегая краевыми эффектами и объемным зарядом в потоке газа. Для рассматриваемого случая уравнение Лапласа в цилиндрической системе координат имеет вид

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \vartheta^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0, \quad (1)$$

решение которого при указанных начальных условиях и допущениях дает однородное электрическое поле внутри канала

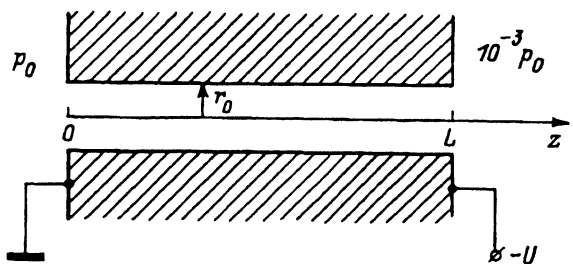
$$\varphi(r, \vartheta, z) = \frac{U}{L}z = Ez, \quad (2)$$

где  $E$  — напряженность поля.

Поставленная задача имеет сложный электрогазодинамический характер. Мы будем учитывать два основных процесса: диффузию ионов на проводящие стенки канала и дрейф положительных ионов вдоль поля. Тогда плотность тока  $\mathbf{j}(r, z)$  можно записать в виде

$$\mathbf{j}(r, z) = \mu e \mathbf{E} n(r, z) + eD \text{grad } n(r, z), \quad (3)$$

где первое слагаемое соответствует дрейфу ионов по оси  $z$ ; второе слагаемое описывает диффузионный ток;  $\mu$  — подвижность ионов в газе;  $D$  — коэффициент диффузии;  $n(r, z)$  — распределение концентрации ионов по радиусу  $r$  и координате  $z$ .



Канал с резистивными стенками для ввода ионов и ограничения потока газа.

$L$  и  $r_0$  — длина и радиус канала,  $p_0$  — атмосферное давление,  $U$  — разность потенциалов между торцами резистивной трубки.

В (3) не учтен конвективный ток зарядов, замороженных в поток газа, из-за его малости по сравнению с током дрейфа. Ток  $I(z)$  в соответствии с (3) равен

$$I(z) = \int_0^{r_0} \left( e\mu E n(r, z) + eD \frac{\partial n(r, z)}{\partial z} \right) 2\pi r dr. \quad (4)$$

Изменение тока  $dI$  на расстоянии  $dz$  равно диффузионному току на стенке трубки

$$\frac{dI}{dz} = eD_{\perp} \frac{\partial n(r, z)}{\partial r} 2\pi r, \quad (5)$$

где  $D_{\perp}$  — коэффициент поперечной диффузии ионов.

Дифференцируя (4) по  $z$  и приравнявая к правой части (5), получим

$$\mu E \int_0^r \frac{\partial n(r, z)}{\partial z} r dr + D_{\parallel} \int_0^r \frac{\partial^2 n(r, z)}{\partial z^2} r dr = D_{\perp} \frac{\partial n(r, z)}{\partial r}, \quad (6)$$

где  $D_{\parallel}$  — коэффициент диффузии вдоль поля.

Диффузионным членом в левой части уравнения (6) пренебрегаем из-за малости продольной скорости диффузии ионов по сравнению со скоростью дрейфа. Дифференцируя снова по  $r$  (6), получаем уравнение в частных производных

$$\frac{\partial n(r, z)}{\partial z} r = A \frac{\partial^2 n(r, z)}{\partial r^2} r + A \frac{\partial n(r, z)}{\partial z}, \quad (7)$$

где  $a = D_{\perp}/\mu E$ .

В установившемся режиме решение (7) ищем в виде

$$n(r, z) = n_0 f(z) g(r). \quad (8)$$

Используя (7) и (8), получим дифференциальное уравнение

$$\frac{f'(z)}{f(z)} = A \left[ \frac{g''(r)}{g(r)} + \frac{g'(r)}{g(r)} \right] = -\alpha, \quad (9)$$

где  $\alpha > 0$  — константа.

Для функции  $g(r)$ , описывающей распределение концентрации ионов по радиусу, получаем дифференциальное уравнение

$$g''(r) + \frac{g'(r)}{r} + \frac{\alpha}{A} g(r) = 0, \quad (10)$$

решение которого есть функция Бесселя первого рода нулевого порядка

$$g(r) = J_0 \left( \sqrt{\frac{\alpha}{A}} r \right). \quad (11)$$

Постоянную  $\alpha$  находим из условия равенства нулю концентрации ионов на стенках трубки

$$\alpha = \left(\frac{\nu_0}{r_0}\right)^2 A = \left(\frac{\nu_0}{r_0}\right)^2 \frac{D_{\perp}}{\mu E}, \quad (12)$$

где  $\nu_0 = 2.405$  — первый нуль функции Бесселя.

Используя уравнение Эйнштейна  $D/\mu = kT/e$ , связывающее подвижность и коэффициент диффузии, для случая слабых полей получаем выражение

$$\alpha = (2.405)^2 \left(\frac{L}{r_0^2}\right) \frac{kT}{eU}, \quad (13)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура газа.

Из решения (9) следует, что зависимость тока  $I$  вдоль оси  $z$  с учетом (12) равна

$$I(z) = I_0 e^{-\left(\frac{\nu_0}{r_0}\right)^2 \frac{D_{\perp} L}{\mu U} z}. \quad (14)$$

Здесь  $I_0$  — величина тока ионов на входе в канал при  $z = 0$ . Ток на выходе трубки при  $z = L$  равен

$$I_L = I_0 e^{-\nu_0^2 \left(\frac{L}{r_0}\right)^2 \frac{D_{\perp} L}{\mu U}}. \quad (15)$$

### Обсуждение результатов

Используя выражение (15), определим соотношение  $L/r_0$  при заданных малых относительных потерях тока  $\Delta I/I_0$  за счет диффузии ионов на проводящие стенки

$$\frac{\Delta I}{I_0} \cong (2.405)^2 \frac{D_{\perp}}{\mu U} \left(\frac{L}{r_0}\right)^2. \quad (16)$$

Пусть разность потенциалов  $U = 1$  кВ. Используя данные по коэффициентам подвижности и диффузии для молекулярных ионов азота [5] ( $\mu \cong 2 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/В с,  $D_{\perp} \cong 6 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с при комнатной температуре и  $E/p = 2-10$  В/см · Тор), получаем, что 10%-ные потери ионов имеют место при  $L/r_0 \cong 24$ .

Для воздуха при вязкостном течении и температуре 20°C пропускная способность диафрагмы  $F_d$  и трубопровода  $F_{тр}$  круглого сечения длиной  $L$  и диаметром  $d$  дается формулами [6]

$$F_d = 11.6\pi d^2/4 \text{ (л/с)}, \quad (17)$$

$$F_{тр} = 12.1d^3/L \text{ (л/с)}, \quad (18)$$

где  $d$  и  $L$  выражаются в см.

Из (17) и (18) следует, что при одном и том же диаметре отверстия и канала пропускание последнего приблизительно в  $L/d$  раз ниже. Таким образом, используя различие в пропускной способности диафрагмы и канала при одинаковой чувствительности, можно обеспечить снижение газовой нагрузки на средства откачки приблизительно на порядок.

В случае когда средства откачки рассчитаны на работу с диафрагмой диаметром 50 мкм, длину и диаметр канала следует выбирать равными 2.4 и 0.2 мм соответственно. Здесь уместны следующие замечания. В анализе не учитывается изменение плотности газа вдоль канала. Учет зависимости  $\mu$  и  $D_{\perp}$  от давления и, следовательно, от координаты  $z$  приводит к более сложному виду уравнения (7). Чтобы учесть тенденцию диффузионных потерь ионов с уменьшением давления газа по длине канала, используем предельный случай малых давлений, когда справедливо соотношение (13). Для этих условий 10 %-ные потери ионов будут иметь место при  $L/r_0 \cong 72$ . Отсюда следует, что полученная из (16) оценка дает заниженную величину  $L/r_0$  при заданном уровне потерь ионов.

Отметим, что слипание молекулярных ионов при расширении газа в вакуум создает проблему интерпретации масс-спектра [1-4]. Градиент давления по длине канала обеспечивает более эффективную декластеризацию ионов по сравнению со случаем использования тонкой диафрагмы [3]. Можно ожидать, что при относительно малых давлениях на конце канала ионы, приобретая энергию в продольном поле, будут испытывать более интенсивные столкновения с нейтральными молекулами газа. Эти столкновения разрушают слабые связи многомолекулярных ионов, вызывая их диссоциацию.

В свете указанных замечаний полученные результаты требуют экспериментальных исследований зависимостей выходного тока  $I_L$  от разности потенциалов  $U$  для различных типов ионов.

Что касается проблемы закупорки канала макроскопическими частицами, то она остается. Здесь возможно увеличение допустимых размеров частиц за счет использования каналов с большими  $r_0$  и  $L$  при приемлемом уровне потерь ионов.

## Выводы

Описан и предложен способ ввода ионов в камеру анализа масс-спектрометра из источника атмосферного давления через разделительный микроканал из резистивного материала. Это позволяет при одних и тех же газовых нагрузках на систему откачки, как и в случае тонкой диафрагмы, увеличить выходной ток ионов на порядок. С другой стороны, при обеспечении постоянства выходного тока ионов возможно снижение газовых нагрузок также на порядок.

## Список литературы

- [1] Полякова А.А., Ревельский И.А., Токарев М.И. и др. Масс-спектральный анализ смесей с применением ионно-молекулярных реакций / Под ред. А.А. Поляковой. М.: Химия, 1989. 240 с.
- [2] Kambara H. Mass spectrometr. US Patent. N 4. 144. 451. 1979.
- [3] Mitchum R.K., Korfmacher W.A. // Analytical Chemistry. 1983. Vol. 55. N 14. P. 1485-1496.
- [4] Grange A.N., O'Brien R.J., Barofsky D.F. // Приборы для научных исследований. 1988. № 4. С. 50-57.
- [5] Мак-Даниель И., Мэзон Э. Подвижность и диффузия ионов в газах. М.: Мир, 1976. 422 с.
- [6] Липко А.И., Плисковский В.Я., Пенчко Е.А. Конструирование и расчет вакуумных систем. М.: Энергия, 1970. 504 с.