

Безэталонный анализ твердых веществ масс-спектрометром с индуктивно связанной плазмой

© Т.К. Нурубейли, З.К. Нурубейли, К.З. Нуриев, К.Б. Гурбанов

Институт Физики НАН Азербайджана,
Az-1143 Баку, Азербайджан
e-mail: kamilnuri@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 20 октября 2015 г. В окончательной редакции 8 июня 2016 г.)

Рассмотрена возможность безэталонного масс-спектрометрического анализа элементного состава твердых тел. Теоретически и экспериментально исследовано влияние каждого этапа разлета лазерной плазмы на формирование коэффициента относительной чувствительности элементов пробы. Показано, что основные вклады в формирование коэффициента относительной чувствительности внесены этапами ионообразования и детектирования. Предложено разделить процессы диссоциации и ионизации по времени и (или) по пространству. Для компенсации энергетического разброса ионов на выходе из анализатора предложена схема для выравнивания энергий ионов перед их детектированием.

DOI: 10.21883/JTF.2017.02.44138.1624

Введение

Масс-спектрометрия с плазменными источниками ионов (искровым, лазерным, тлеющим разрядом, вторичной ионной эмиссией (ВИЭ)) является одним из ведущих методов высокочувствительного анализа твердых веществ [1,2]. Эти методы в принципе позволяют регистрировать даже единичные ионы [3]. Однако измеренный состав ионов в большинстве случаев не соответствует истинному составу пробы. Это несоответствие отношений линий в масс-спектрах концентраций ионов в анализируемом образце обычно учитывают с помощью коэффициента относительной чувствительности Coefficient of Relative Sensitivity (CRS) определяемого элемента по отношению к внутреннему стандарту (Internal Standard, IS), т.е. элементу с известным составом и количеством [1–5], вводимому в состав образца во время пробоподготовки

$$\text{CRS}_{\text{IS}}^x = \frac{J_x}{J_{\text{IS}}} \frac{n_{\text{IS}}}{n_x}, \quad (1)$$

где I_x , J_{IS} — измеренные аналитические сигналы определяемого элемента и внутреннего стандарта, n_x , n_{IS} — концентрации соответствующих элементов. При этом концентрации искоемых элементов определялись относительно внутреннего стандарта.

Из-за большого разнообразия элементов в составе анализируемых образцов, а также из-за того, что на формирование CRS влияют почти все стадии масс-спектрометрического анализа, экспериментальное определение CRS является нереальной задачей [4,5]. Было решено CRS различных элементов определить теоретически, что привело к появлению большого числа эмпирических выражений [6], в основе которых лежали почти столько же механизмов образования плазмы, сколько и „работали“ только для данного выражения, и только при определенных условиях эксперимента.

Поэтому на практике часто пытаются осуществлять так называемый безэталонный анализ [7–10]. Он основан на предположении, что CRS для всех элементов равен единице. Такой подход приводит к систематической погрешности до 100% [3,5]. Другая возможность основана либо на использовании стандартных образцов, адекватных анализируемым объектам по составу матрицы, либо на расчете средних значений CRS по результатам анализа множества образцов с различными матрицами. Обеспечиваемая при таком подходе относительная систематическая погрешность примерно такая же, что и в предположении, что CRS для всех элементов равняется единице.

Целью настоящей работы является попытка исследовать возможности проведения количественного масс-спектрометрического анализа твердых веществ с минимальной систематической погрешностью измерений без использования внутренних стандартов.

Теоретическая часть

Для решения проблемы более реальным представляется путь развития теории, которая позволила бы рассчитывать значения CRS априори, с учетом основных параметров определяемых элементов, свойства матрицы, а также, что очень важно, условий проведения эксперимента. При таком подходе CRS можно представить как интегральную характеристику, учитывающую дискриминацию атомов и ионов элементов примеси в источнике ионов, обусловленных диссоциацией CRS_a , ионизацией CRS_{ion} и рекомбинационных процессов CRS_{rec} , протекающих в разлетающейся плазме, а также дискриминацию ионов по массам (энергиям) и (или) зарядам при разделении их в масс-анализаторе CRS_{an} и детекторе CRS_{det} [4].

$$\text{CRS}_i = \text{CRS}_a \cdot \text{CRS}_{\text{ion}} \cdot \text{CRS}_{\text{rec}} \cdot \text{CRS}_{\text{an}} \cdot \text{CRS}_{\text{det}}. \quad (2)$$

Выделение в CRS отдельных составляющих упрощает решение задачи, поскольку за каждый конкретный вид дискриминации отвечает отдельный физический процесс, поддающийся теоретическому описанию. Из анализа физических процессов на стадии ионизации следует, что при расчете CRS_{ion} необходимо учитывать следующее. Во-первых, на начальной стадии разлета энергии, накопленная плазмой, достаточна для поддержания ионизационных процессов. Во-вторых, при определении степени ионизации плазмы необходимо учитывать тот факт, что формула Саха справедлива для двухкомпонентной плазмы, и в случае присутствия в плазме ионов разных масс необходима ее коррекция (уравнение Саха–Эггерта). В-третьих, при рассмотрении лазерной плазмы (равно как и искровой и ВИЭ) можно говорить только о локальном ее равновесии [8,9,11,12].

Отметим, что дискриминацию ионов в масс-анализаторе и детектирующем устройстве можно учесть путем тщательной градуировки ионно-оптического тракта, о котором пойдет речь ниже. Учет же дискриминации ионов в плазме в принципе более сложен и требует рассмотрения физики протекающих процессов.

В ряде работ [3,13–15] предложено применить для этой цели различные модели, основанные на предположении существования в плазме того или иного типа равновесий [14], но это не дало результатов. В большинстве работ показано, что как в высокотемпературной плазме (искровой и лазерной) [15,16], так и в низкотемпературной плазме (индуктивно связанной плазме и тлеющего разряда) равновесия не существует. Описание же неравновесных процессов очень сложно как с физической, так и математической точек зрения. Поэтому в [17] нами подробно рассматривалось влияние рекомбинации в разлетающейся лазерной плазме на распределение ионов по зарядностям. При этом, отвлекаясь от обсуждения процессов, приводящих к образованию плазменного сгустка, принимается, что плазма образовалась в результате диссоциации и ионизации атомов вещества, в котором установилось локальное (пространственное и временное) термодинамическое равновесие, а исходные температуры ионов и электронов равны T_i и T_e соответственно. В такой плазме оценивается роль рекомбинации в формировании ионного состава разлетающейся лазерной плазмы.

Расчеты показывают, что если длина рекомбинации ионов с зарядом z меньше начального радиуса плазмы ($l_{rec} \ll R_0$), то ионы данной зарядности практически полностью рекомбинируют за время $t_r = R_0 \sqrt{MT_e}$ (где M — масса иона) и, начиная с $t = 4t_r$, все неупругие процессы полностью прекращаются, хотя температура плазменного сгустка продолжает падать, причем температура электронов уменьшается медленнее, чем температура ионов (рис. 1). Это объясняется тем, что в процессе рекомбинации энергия ионов перекачивается сначала в электронный газ, а потом передается ионам и в конечном счете превращается в энергию направленного движения ионов. В результате охлаждения плазмы

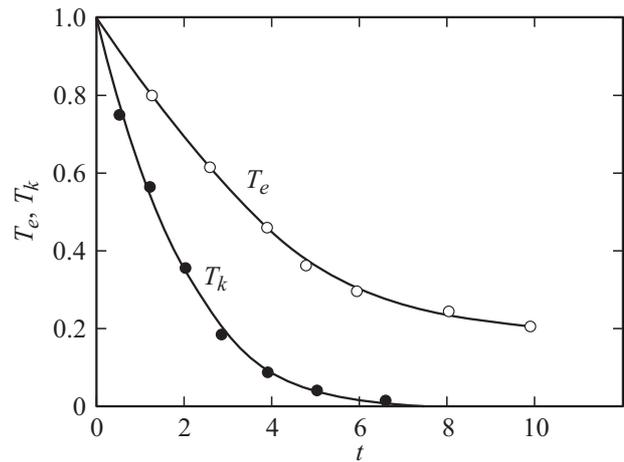


Рис. 1. Электронная T_e и ионная T_i температуры при разлете лазерной плазмы. $n = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $R_0 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$, $T_e = T_i = 10 \text{ eV}$.

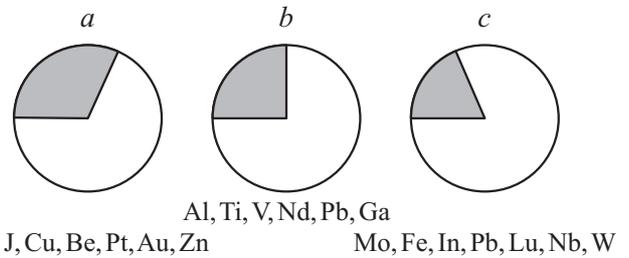


Рис. 2. Номограммы энергий элементов с близкими потенциалами ионизаций: $a - \phi_a + \phi_i = 20-30 \text{ eV}$; $b - 20-25 \text{ eV}$; $c - 20-22 \text{ eV}$.

скорость движения границы сгустка стремится к некоторой постоянной величине. Конечная скорость разлета в рассматриваемом случае составляла $v_k \approx 1 \cdot 10^6 \text{ cm/s}$, что соответствует кинетической энергии ионов железа $E_k = \frac{mv_k^2}{2} = 25 \text{ eV}$. Эта величина, по-видимому, представляет собой нижнюю границу энергетического разброса ионов при заданных исходных параметрах плазмы. Отметим, что в рассматриваемом случае начальная удельная энергия лазерного импульса W_0 (приходящая на одну частицу) составляла около 120 eV . Пока плазменный сгусток не успевает рекомбинировать, значительная часть вложенной энергии сохраняется в виде потенциальной энергии. В процессе разлета плазмы ионы и электроны рекомбинируют и скорость рекомбинации со временем уменьшается из-за резкого падения плотности заряженных частиц.

Таким образом, ионы плазмы в конце некоторого времени t обладают определенным зарядом и кинетической энергией. Другими словами, энергия лазерного излучения (искрового разряда или первичных ионов при ВИЭ), приходящая на одну частицу (в нашем случае $W_0 \approx 100 \text{ eV}$), затрачивается как на диссоциацию и ионизацию атомов образца, так и в кинетическую энергию ионов W_k ($W_0 = W_k + \phi_a + \phi_i$), где ϕ_a и ϕ_i —

энергии диссоциации и ионизации элементов соответственно. При этом чем больше $(\varphi_a + \varphi_i)$, тем меньше энергии ионов W_k . На рис. 2 представлены три группы элементов с энергиями, близкими по сумме энергий диссоциации φ_a и однократной ионизации φ_i ($\varphi_a + \varphi_i$). При этом площадь всего круга соответствует энергии, полученной атомом каждого элемента (W_0), заштрихованная часть — потере энергии атомами ($\varphi_a + \varphi_i$), а не штрихованная — количеству остаточной энергии атомов элементов этой группы. Из рисунка видно, что ионы первой группы (a) в конце разлета обладают энергией $0.8W_0$, второй (b) — $0.75W_0$, третьей (c) — менее чем $0.6W_0$. Это означает, что на выходе из источника ионы обладают более чем 30%-ным энергетическим разбросом, который и приводит к дискриминации их в ионно-оптическом тракте и анализаторе. Это особенно проявляется в тех масс-анализаторах, в которых энергия ионов играет решающую роль (временноразлетный, радиочастотный, квадрупольный и т.д.). Отсюда напрашивается, на наш взгляд, единственно верный вывод: для устранения дискриминаций, обусловленных диссоциацией, ионизацией и рекомбинацией, необходимо разделить эти процессы.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились как на аксиально-симметричном масс-спектрометре с лазерной ионизацией с интенсивностью излучения $q = 10^9 \text{ W/cm}^2$ и длительностью $\tau = 10^{-8} \text{ s}$, так и на ИСП-МС фирмы Agilent Technologies (США). Для расчета CRS интенсивности аналитических линий определяли по 25 одноэлементным образцам. Образцы для ИСП готовили в азотном или соляном растворах с одинаковыми концентрациями определяемых элементов — $10 \mu\text{g/l}$.

Настройку прибора проводили по раствору, содержащему по $10 \mu\text{g/l}$ иттрия, церия и талия в 1%-ом азотнокислом растворе. Регистрировались линии однозарядных ионов. В качестве внутреннего стандарта выбрали Lu (лютеций), так как $\varphi_{\text{Lu}}^+ = 5.4 \text{ eV}$ является примерно средней для определяемых элементов. Экспериментальные значения CRS-элементов определяли по формуле

$$\text{CRS}_{\text{Lu}}^x = \frac{J_x n_{\text{Lu}}}{J_{\text{Lu}} n_x},$$

где n_{Lu} — содержание Lu в растворе, n_x — содержание определенного элемента в растворе, J_x и J_{Lu} — аналитические сигналы.

Эффективность ионизации атомов в ИСП рассчитывали по уравнению Саха–Эггера

$$\frac{a_x}{1 - a_x} = \left(\frac{2m_e k T}{n_e h^3} \right)^{3/2} \frac{2Z_x^+}{Z_x^0} e^{-\varphi_x / kT}, \quad (3)$$

где a_x — степень ионизации атомов элемента x , φ_x — потенциал ионизации, Z_x^+ и Z_x^0 — суммы по состоянию иона и атома.

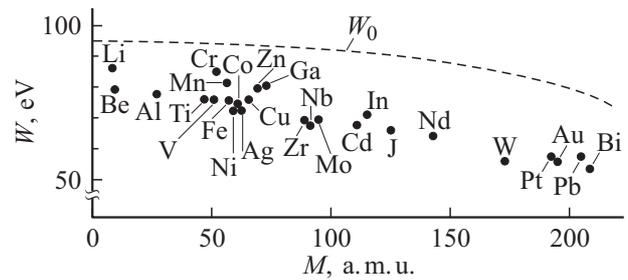


Рис. 3. Энергетический разброс ионов на выходе из источника ионов.

Отметим, что корреляция между экспериментально определенным CRS и энергией атомизации в наших экспериментах не была обнаружена. Коэффициент корреляции составил всего 0.03. Это означает, что в ИСП отсутствует селективность испарения, которая может приводить к различиям элементного состава газовой фазы и исходного раствора. Это позволяет рассчитать CRS по формуле

$$K_{\text{IS}}^x = \exp\left(\frac{\varphi_x - \varphi_{\text{IS}}}{kT_u}\right) F\left(\frac{M_x}{M_{\text{IS}}}\right), \quad (4)$$

где T_u — температура ионизации и φ_x , φ_{IS} — энергии однократных ионизаций искомого элемента и внутреннего стандарта, M_x и M_{IS} — массы соответствующих элементов, F — приборный фактор, учитывающий зависимость чувствительности от массы однозарядных ионов.

На рис. 3 представлена зависимость измеренных энергий 24-х одноэлементных образцов на выходе из масс-анализатора. Как видно из рисунка, ряд элементов (например, Li, Be, Cr, Mn, Zn, Ga) приобрели дополнительные энергии, как нам кажется, за счет рекомбинации двух и более зарядных ионов, тогда как элементы W, Pt, Au, Pb, Bi, Nd и другие содержали в основном однократно заряженные ионы и поэтому сохранили свои энергии.

Как видно из таблицы, CRS рассчитанный по результатам исследований на ИСП-МС, намного ближе к единице, чем при других методах ионизации (в частности, лазерной). Это объясняется тем, что исследуемое вещество, растворенное в кислоте вместе с подающимся аргоном, в виде аэрозоля впрыскивается в плазму через центральный канал плазмы, где диссоциируется на атомы, которые затем ионизируются.

Другими словами, в ИСП-МС процессы диссоциации и ионизации практически отделены друг от друга, поэтому ионы, извлекаемые из индуктивно связанной плазмы энергетически менее разбросаны, и значит меньше отличаются по CRS, чем в лазерной (искровой ВИЭ) масс-спектрометрии.

Другим способом разделения процессов диссоциации и ионизации в МСП-МС является лазерная абляция, заключающаяся в испарении элементов вещества с поверхности образца лазерным импульсом низкой мощности. Получаемый в результате такого взаимодействия

Коэффициенты относительной чувствительности разных элементов, рассчитанных по результатам экспериментов лазерной МС (CRS_I) и индуктивно-связанной плазмы МС (CRS_I)

Элементы	φ_x^0 eV [19,20]	φ_x^+ eV [21]	CRS _I	CRS _I	Элементы	φ_x^0 eV [19,20]	φ_x^+ eV [21]	CRS _I	CRS _I
W	14.20	7.98	69.672	4.332	V	8.47	6.74	127.871	4.361
Nb	11.94	6.77	79.763	6.915	Cd	7.82	8.99	89.236	7.015
Ni	11.24	7.63	95.317	5.449	Be	7.64	9.32	65.331	3.951
Bi	10.92	8.32	101.347	6.321	Li	7.63	5.39	84.423	5.771
Mo	10.86	7.18	98.312	5.215	Co	7.62	7.86	67.147	5.917
Pt	9.73	8.96	111.358	4.517	Ag	7.60	7.57	91.746	6.911
Au	9.69	9.22	80.126	5.812	Zn	7.25	9.39	108.265	5.441
Nd	9.37	6.32	81.147	6.217	Ga	6.94	6.00	74.376	4.217
Zr	9.18	6.93	100.340	6.410	In	6.82	5.78	70.123	5.03
Pb	8.84	7.41	125.340	5.331	Cr	6.56	5.76	78.355	4.321
Al	8.83	5.89	102.321	7.362	J	6.43	10.44	79.031	5.621
Ti	8.73	6.83	115.012	6.223	Fe	6.35	7.89	84.215	4.561
Cu	8.51	7.72	70.813	4.147	Mn	6.12	7.34	72.383	6.553

газообразный и мелкодисперсный аэрозоль потоком аргона транспортируется в осевую зону факела индуктивно связанной плазмы. Дальнейшие процессы аналогичны варианту ввода в плазму аэрозоля растворов.

Количественные масс-спектрометрические исследования состава ряда образцов чистых металлов (Fe, Cu, Al, Ni и мн. др.) в аксиально-симметричном масс-анализаторе с помощью лазерной плазмы и ИСП показали неадекватность результатов. Расчет CRS для первого случая составлял от 120 до 70, а для второго от 4 до 7 (см. таблицу).

Что касается дискриминации ионов, обусловленных энергетическим разбросом при их детектировании с помощью вторично-электронного умножителя, то здесь можно выделить два эффекта. Первый — зависимость коэффициента усиления ВЭУ от массы ионов, второй — от их энергии [18]. В большинстве случаев эта зависимость носит нелинейный характер, что приводит к значительной потере информации о частицах с малой энергией, т.е. малоинтенсивные частицы (частицы с меньшей концентрацией), но с большей энергией на выходе детектора дают аналитический сигнал больший, чем высокоинтенсивные частицы с малой энергией.

Это особенно ощущается во времяпролетных масс-анализаторах с аксиально-симметричным электрическим полем. Для устранения такой дискриминации нами разработана электрическая схема питания масс-анализатора и ВЭУ, которая компенсирует разность энергий ионов с различными массами при пролете их между выходной сеткой, установленной на выходе анализатора, и детектором [22], и на ВЭУ поступают ионы с одинаковой энергией.

Заключение

Известно, что масс-спектрометрический анализ твердых тел представляет собой совокупность следующих этапов. Диссоциация атомов пробы, ионизация, рекомбинация ионов при разлете плазмы в вакуум, извлечение

и их регистрация. В настоящей работе показано, что все эти этапы играют роль в формировании CRS. Если после первых двух этапов ионы всех элементов приобретают достаточный энергетический разброс, что приводит к различию CRS различных элементов, то рекомбинация „нивелирует“ различие между ионами. Другими словами, отношение числа однозарядных ионов разных элементов в масс-спектре приближается к отношению числа частиц этих же элементов в первоначальном плазменном сгустке.

Энергетический разброс, приобретенный ионами различных элементов, обусловлен разницей энергий диссоциации и потенциалов ионизации этих элементов, несмотря на то, что атомы всех элементов получают одинаковую энергию при лазерном излучении (в нашем случае более 100 eV).

Эксперименты показали, что для реализации безэталонного анализа твердых тел (т.е. для уменьшения CRS различных элементов) целесообразно разделить процессы диссоциации и ионизации по времени и (или) по пространству. Такая методика осуществлена в масс-спектрометрах с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

При масс-спектрометрах с источниками ионизации высокотемпературной плазмой (лазерной, искровой и ВИЭ) для уменьшения дискриминации, связанной с энергетическим разбросом ионов, достаточно выравнять их энергии перед детектированием.

Авторы выражают благодарность ведущему сотруднику к.т.н. Гасановой Сабине И. за активное участие в обсуждении и оформлении настоящей статьи

Список литературы

- [1] Ганев А.А., Губаль А.Р., Потанов С.Б., Тюкальцев Р.В. // Журн. аналит. хим. 2009. Т. 64. № 7. С. 715–728.
- [2] Рамендик Г.И., Фатюшина Е.В., Степанов А.И. // Журн. аналит. хим. 2001. Т. 56. № 6. С. 561–573.

- [3] Рамендик Г.И., Манзон Б.М., Тюрин Д.А. // Журн. аналит. хим. 1989. Т. 44. № 6. С. 996–1007.
- [4] Соколов А.В. Научная сессия МИФИ, 2005. Т. 9. С. 41.
- [5] Гашимов А.М., Нуриев К.З., Гурбанов К.Б., Нурубейли З.К., Нурубейли Т.К. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 8. С. 99–103.
- [6] Тюрин Д.А., Рамендик Г.И., Черноглазова Г.И. // Журн. аналит. хим. 1989. Т. 44. № 12. С. 2157–2164.
- [7] Малахов Ю.Б., Астахова С.А., Муштакова С.П. // Журн. аналит. хим. 2009. Т. 64. № 5. С. 495–503.
- [8] Рублинская Ю.Б., Ильиных Е.О., Савушкин В.В. // Журн. аналит. хим. 2009. Т. 64. № 5. С. 525–528.
- [9] Салман Манучар, Нурубейли З.К., Нуриев К.З., Нурубейли Т.К. // Электрон. обработка матер. 2011. Т. 47. № 3. С. 85–89.
- [10] Гашимов А.М., Нуриев К.З., Салман Манучар и др. // Электрон. обработка матер. 2008. № 2. С. 98–104.
- [11] Быковский Ю.А., Неволин В.Н. Лазерная масс-спектрометрия. М.: Энергоатомиздат, 1985. 128 с.
- [12] Арефьев И.М., Беллев Н.Е., Комлева А.А. // Журн. аналит. хим. 2006. Т. 61. № 1. С. 50–54.
- [13] Афанасьев Ю.В., Басов Н.Г. Взаимодействие мощного лазерного излучения с плазмой. М.: Радиотехника, 1978. Т. 17. 246 с.
- [14] Рамендик Г.И. Элементный масс-спектрометрический анализ твердых тел. М.: Химик, 1993. 192 с.
- [15] Быковский Ю.А., Сильнов С.М. Рекомбинация ионов лазерной плазмы. М.: Пр. МИФИ, 1987. № 008-87. 24 с.
- [16] Васюта Ю.Б., Гречишников А.Б., Держиев В.И. Тр. VII Междунар. симп. по электроизоляции и электрическим разрядам в вакууме. Новосибирск. 1996.
- [17] Нурубейли З.К., Нуриев К.З., Гурбанов К.Б. и др. // Приборы и техника эксперимента. 2014. № 3. С. 84–86.
- [18] Айндбунд Н.Р., Поляков Б.В. Вторичные электронные умножители. М.: Энергоиздат, 1981.
- [19] Эмсли Дж. Элементы / Пер. с англ. 1993. М.: Мир, 117 с. Справочник химика. Электронный ресурс. Режим доступа: [21/http://chem21.info/757385/](http://chem21.info/757385/)
- [20] Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. М.: Высшая школа, 1984. 295 с.
- [21] Чупахин М.С., Крючкова О.И., Рамендик Г.И. Аналитические возможности искровой масс-спектрометрии. М.: Атомиздат, 1972. 224 с.
- [22] Нурубейли З.К., Нуриев К.З., Гурбанов К.Б., Нурубейли Т.К. // Электрон. обработка матер. 2016. № 2. С. 127–131.