

*На правах рукописи*

Бисерин

**Бисерин Николай Николаевич**

**ФИЗИЧЕСКИЕ И АППАРАТНЫЕ ФАКТОРЫ  
СПЕКТРОМЕТРИИ ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ**

Специальность 05.27.02 – «Вакуумная и плазменная электроника»

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени**

**кандидата технических наук**

Рязань – 2015

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Рязанский государственный радиотехнический университет»

**Научный руководитель:** **Волков Степан Степанович**, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры «Электронные приборы», ФГБОУ ВПО «Рязанский государственный радиотехнический университет», г. Рязань.

**Официальные оппоненты:** **Кристя Владимир Иванович**, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, профессор, профессор кафедры высшей математики, Калужский филиал ФГБОУ ВПО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана», г. Калуга.

**Сысоев Алексей Александрович**, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Молекулярная физика», ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский ядерный университет «Московский инженерно-физический институт», г. Москва.

**Ведущая организация** Открытое акционерное общество «Научно-исследовательский институт газоразрядных приборов «Плазма», г. Рязань

Защита состоится «30» июня 2015 г. в 11<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.211.03 при ФГБОУ ВПО «Рязанский государственный радиотехнический университет» по адресу 390005, г. Рязань, ул. Гагарина, д. 59/1.

Отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направлять по адресу: 390005, г. Рязань, ул. Гагарина, д. 59/1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Рязанский государственный радиотехнический университет» и на официальном сайте университета <http://www.rsreu.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.211.03  
д-р физ.- мат. наук, профессор

Чиркин М.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Многочисленные аналитические задачи требуют современного подхода к разработке эффективных методов анализа. Актуальной задачей остается идентификация и высокочувствительный анализ химических соединений. Хорошие и информативные методы анализа и контроля газовых сред – масс-спектрометрия и хроматография – несмотря на преимущества, имеют ряд ограничений и недостатков: первый метод характеризуется развалом больших молекул и необходимостью вакуума, второй метод – продолжительным временем анализа. Актуальным методом для анализа химических соединений примесных концентрации в газах при атмосферном давлении является спектрометрия ионной подвижности. Быстродействие, высокая чувствительность, отсутствие вакуумных систем и портативность делают метод перспективным для решения широкого круга аналитических задач.

Перспективным представляется применение в спектрометре ионной подвижности (СИП) ионного источника на основе коронного разряда (ИКР), позволяющего улучшить аналитические характеристики устройства. Достоинствами ИКР являются низкая стоимость производства, малая потребляемая мощность, возможность получения как отрицательных, так и положительных ионов. ИКР способен давать на порядок больший ток, чем применяемый в большинстве СИП источник на радиоактивном изотопе  $Ni^{63}$ , что обеспечивает более высокую чувствительность прибора. В дополнение к сказанному, он позволяет избежать многочисленных производственных и организационных трудностей, связанных с применением радиоактивных ионных источников, а именно: обеспечения безопасности производства, эксплуатации и утилизации, необходимости получения лицензии на использование радиоактивных материалов.

**Целью** диссертационной работы являлась разработка времяпролетного спектрометра ионной подвижности с ионным источником на основе коронного разряда и исследование физических и аппаратных факторов метода на примере разработанного спектрометра. **Для достижения поставленной цели в работе решены следующие задачи:**

- проведен анализ информации о механизме ионизации в коронном разряде и формировании ионных пучков с последующим разделением ионов по их подвижностям в слабом электрическом поле при атмосферном давлении;
- разработана математическая модель, позволяющая рассчитывать спектры ионной подвижности с учетом геометрии электродной системы и электрических режимов времяпролетного аналитического прибора;
- разработан ионный источник на основе коронного разряда, позволяющий исключить применение радиоизотопов;

- разработана и оптимизирована система инъекции ионов на анализ в область дрейфа спектрометра;
- разработан высокочувствительный помехозащищенный узел детектирования ионного сигнала;
- исследованы процессы ионизации и разделения ионов при атмосферном давлении в разработанном спектрометре ионной подвижности;
- проведена экспериментальная апробация разработанного спектрометра ионной подвижности с ионным источником на основе коронного разряда по детектированию химических соединений.

#### **Научная новизна работы:**

1 Разработан и экспериментально исследован источник ионов с непрерывным коронным разрядом (до 30 мкА, напряжение до 4 кВ) в атмосфере воздуха, эмитирующий поток ионов диаметром не более 8 мм для химической ионизации анализируемого вещества на входе пролетного пространства спектрометра ионной подвижности, который позволяет исключить применение радиоактивных изотопов и достичь значительное (на порядок) увеличение выходного тока.

2 Разработана конструкция двухэлектродного сеточного ионного затвора с защитой пролетного пространства от ультрафиолетового излучения коронного разряда и бесполовой областью большой (10 мм) протяженности для химической ионизации газовой пробы при атмосферном давлении, формирующего ионный пакет диаметром до 35 мм и длительностью инъекции в пределах (200 – 3500) мкс.

3 Предложена конструкция дрейфовой трубки спектрометра, диаметр которой значительно (в 2 раза) больше диаметра ионного пучка, что обеспечивает высокую (1 %) однородность продольного электрического поля в двух вариантах выполнения трубки с дискретными электродами и с непрерывным прессованным электродом из полупроводникового феррита с удельным сопротивлением  $(0,3 - 2,0) \cdot 10^4$  Ом м.

4 Разработан узел детектирования ионов, располагаемый непосредственно в аналитической ячейке на выходе пролетной трубы и выполненный на основе операционного усилителя с коэффициентом преобразования  $10^9$  В/А, обладающий высокой (до 10 пА) чувствительностью и широкой полосой пропускания (до 10 кГц) с дальнейшим преобразованием аналогового сигнала в цифровой и обработкой с помощью специального программного обеспечения с целью регистрации и формирования аналогового сигнала синхронизации работы спектрометра.

5 На основе разработанных функциональных узлов создан опытный образец портативного (вес около 3 кг) спектрометра подвижности ионов с аналити-

ческими характеристиками: рабочий диапазон по подвижности ( $1 - 3$ )  $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ , разрешение – до 25, предел обнаружения – 0,1 нанограмм на литр, время анализа – 1 мин. Возможность получения указанных параметров подтверждена экспериментально.

#### **Научная и практическая значимость диссертации:**

- разработан и исследован спектрометр ионной подвижности с источником ионов на основе коронного разряда;
- определены ионно-оптические схемы спектрометра;
- исследован процесс инжекции и характеристики инжектируемого ионного сгустка.

Результаты диссертационной работы могут быть применены в разработке спектрометра ионной подвижности с ионным источником на основе коронного разряда с целью внедрения в производство.

#### **Основные положения и результаты, выносимые на защиту:**

1 Разработанная компьютерная модель процесса движения ионного пакета в пространстве дрейфа, в основе которой лежит уравнение переноса и учтены потери ионов позволяет по исходным параметрам устройства и исследуемого образца получать спектры ионной подвижности, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными данными, и исследовать влияние ионно-оптических параметров на аналитические способности спектрометра.

2 Построение спектрометра ионной подвижности на основе разработанных функциональных узлов (источника ионов с коронным разрядом, двухсекционного ионного затвора, дискретной дрейфовой трубки большого диаметра и детектора ионов) обеспечивает выполнение требований, предъявляемых к современным аналитическим приборам.

3. Созданный на основе разработанных функциональных узлов малогабаритный портативный образец спектрометра ионной подвижности обеспечивает регистрацию многоатомных молекул с массой (90 – 300) а.е.м. и подвижностью ( $1 - 3$ )  $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  в воздухе при атмосферном давлении с разрешающей способностью до 25, пределом обнаружения 0,1 нанограмм на литр и временем анализа – 1 минута.

#### **Апробация результатов диссертации**

Основные результаты представлялись на 18-ой, 19-ой, 20-ой международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ» (Москва, МГУ, 2011-2013); Научно-практической конференции «Инновации в науке, производстве и образовании» (Рязань, РГУ им. Есенина, 2011); Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и её прикладные проблемы», (Москва, ВМСО, 2013).

## **Публикации**

По материалам диссертационной работы опубликовано 12 печатных работ, из них 5 в журналах из списка ВАК РФ, 1 работа в периодическом не рецензируемом журнале, 5 работ в сборниках научных трудов российских и международных научно-технических конференций, получен 1 патент РФ.

## **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 120 страницах, содержит 48 рисунков, список литературы из 71 наименования и 2 приложения.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Во введении** дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи, приведены научная новизна, практическая значимость работы и основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлены результаты обзора теоретических и экспериментальных работ, посвященных методам разделения ионов по их подвижности в газовой среде под воздействием электрического поля. Дана комплексная характеристика метода спектрометрии ионной подвижности. Рассмотрены принципы работы и основные функциональные узлы различных конструкций спектрометров ионной подвижности.

Начало главы посвящено теоретическим и экспериментальным работам, приведшим к возникновению и развитию метода. Рассмотрены конструкции и принцип действия ранних трубок дрейфа, применяемых для измерения скоростей дрейфа, коэффициентов диффузии и констант скоростей реакций. Показаны основные недостатки ранних систем (например, «эффект памяти» и плохая воспроизводимость спектров) и изложены предложенные способы их устранения (формирование однонаправленного потока дрейфового газа с применением закрытого типа трубки дрейфа).

Далее рассмотрены современные методы идентификации химических соединений, основанные на разделении ионов по подвижности. Приведены основные закономерности и принципы работы, достоинства и недостатки методов, включая времяпролетную спектрометрию ионной подвижности; спектрометрию ионной подвижности с ионной ловушкой; спектрометрию приращения ионной подвижности, в том числе показаны отличительные особенности плоской и цилиндрической камер разделения; спектрометрию ионной подвижности с несущей волной; высокоразрешающий плоский дифференциальный анализатор; спектрометрию с поперечной модуляцией.

Рассмотрим подробнее работу времяпролетной спектрометра ионной подвижности. Под действием ионизирующего воздействия в ионном источнике

образуются первичные ионы. Газообразная проба поступает в аналитическую ячейку, где протекают реакции химической ионизации при атмосферном давлении, в результате которых происходит передача заряда первичных ионов молекулам аналита. Управление разностью потенциалов на электродах ионного затвора осуществляется инъекция ионного облака в дрейфовое пространство. Под действием однородного электрического поля напряженностью  $E$  облако ионов перемещается вдоль пространства дрейфа. Испытывая сопротивление со стороны газовой среды, обычно очищенного воздуха при атмосферном давлении, ионы разделяются на группы и движутся с установившейся скоростью  $v_d$ , различной для каждой группы ионов. Эта скорость называется скоростью дрейфа и определяется соотношением:

$$v_d = K \cdot E, \quad (1)$$

где  $K$  – коэффициент подвижности [ $см^2/(В \cdot с)$ ]. Коэффициент подвижности определяется массой и формой молекулы и характеризует её. На практике используется нормированный к температуре и давлению при нормальных условиях коэффициент  $K_0$ , называемый приведенным коэффициентом подвижности:

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

где  $p$  и  $T$  – давление и температура в эксперименте. При столкновении с коллектором групп ионов в его цепи регистрируется временная зависимость тока с пиками – времяпролетный спектр ионов. Интенсивность пиков пропорциональна концентрации ионов в группе. Время движения ионов от ионного затвора до коллектора  $t_d$ , называемое временем дрейфа, позволяет определить коэффициент подвижности:

$$K = \frac{L}{v_d} = \frac{L}{E \cdot t_d}, \quad (3)$$

где  $L$  – длина пролетного пространства.

Простая концепция метода, тем не менее, предъявляет серьезные требования к аппаратуре. Функционально спектрометр ионной подвижности состоит из аналитической ячейки и вспомогательных систем. Вспомогательные системы включают в себя блоки питания, системы забора пробы, электронные системы управления и регистрации. Аналитическая ячейка содержит ионизатор, ионный затвор для порционного отбора ионов на анализ, систему дрейфовых электродов, создающих однородное ускоряющее электрическое поле для разделения ионов по типам, и коллектор для регистрации групп ионов.

Далее в главе приведен обзор работ, касающихся аппаратных компонент современных спектрометров, включая ионный источник, ионный затвор, трубку дрейфа, детектор. Приведены различные способы ионизации: ионизация радио-

активным изотопом, фотоионизация, электроспрей, коронный разряд. Рассмотрены ионные процессы, протекающие в аналитической ячейке спектрометра.

Рассмотрены некоторые коммерческие модели спектрометров ионной подвижности. Типичными характеристиками времяпролетных спектрометров ионной подвижности являются: предел обнаружения или чувствительность обычно на уровне от пикограмм до нанogramм, разрешающая способность 20 – 30, ионный источник на основе радиоактивного изотопа никеля  $^{63}\text{Ni}$ , напряженность поля в области дрейфа в диапазоне 150 – 370 В/см. Спектрометры представлены в различных вариантах исполнения (стационарный, портативный, ручной и др.) и назначения.

Анализ литературы показал, что спектрометрия ионной подвижности как аналитический метод обладает большим потенциалом. Благодаря техническим характеристикам метод получил широкое распространение в области обнаружения и идентификации химических соединений в газовой атмосфере.

**Во второй главе** дано описание математической модели, используемой для исследования и расчета влияния физических и аппаратных параметров на аналитические характеристики спектрометра. Представлен результат компьютерного моделирования распределений аксиального электрического поля в аналитической ячейке и поперечного поля в сечении ионного затвора.

В начале главы рассмотрено решение уравнения переноса, ставшего основой математической модели для анализа движения ионного пакета в пространстве дрейфа. Уравнение переноса позволяет проанализировать пространственно-временную эволюцию сгустка ионов, участвующих в диффузии и в реакциях с молекулами во время дрейфа под действием внешнего электрического поля. В основу математической модели положено соотношение, определяющее поток ионов, прошедших через выходное отверстие дрейфовой трубки, в зависимости от времени  $t$  и длины дрейфа  $z$ :

$$\Phi(0, z, t) = \frac{a}{2} \cdot \left( v_d + \frac{z}{t} \right) \frac{se^{-\alpha}}{4(\pi D_L t)^{1/2}} \times \left[ 1 - \exp\left( -\frac{r_0^2}{4D_T t} \right) \right] \exp\left[ -\frac{(z - v_d t)^2}{4D_L t} \right]. \quad (4)$$

Математическая модель представляет собой простую модель для определения влияния различных физических и аппаратных факторов на характеристики спектрометра. Уточнение математической модели достигается сопоставлением полученных при известных условиях экспериментальных результатов с расчетными данными. Без учета коэффициента потерь ионов за счет химических реакций  $\alpha$  в области дрейфа результаты математического анализа недостаточно согласуются с экспериментальными данными. При плотности мгновенного источника  $s = 0,42052 \text{ см}^{-2}$  и подобранных константах скорости потерь ионов за счет химических реакций  $\alpha$  происходит совпадение экспериментально

измеренных и вычисленных по формуле (4) интенсивности пика и времени дрейфа ионного пакета с погрешностью не хуже 0,1 %. Для заданной геометрической системы с известными параметрами среды получен расчетный спектр ионов с подвижностью  $K_0 = 2,1 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  (рисунок 1).

С помощью математической модели получен ряд зависимостей. Показано, что использование данной модели позволяет производить расчет параметров спектрометра ионной подвижности до внесения изменений в аналитическую ячейку.

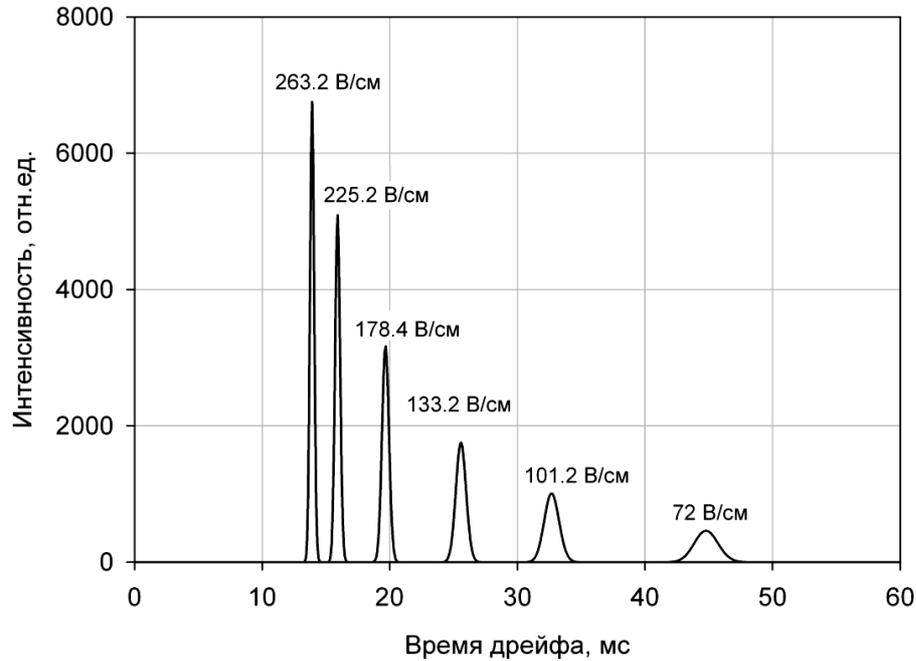


Рисунок 1 – Расчетные спектры ионов с подвижностью  $K_0 = 2,1 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  для различных значений напряженности электрического поля в области дрейфа

Во второй части главы приведен анализ распределения аксиального электрического поля в аналитической ячейке спектрометра (при двух диаметрах системы – 25 мм и 50 мм) и поперечном сечении трех типов ионных затворов. Первый тип: ионный затвор, образованный сеткой и кольцевым электродом (СЭ). Второй тип: затвор типа Бредбери-Нильсена, представляющий собой два изолированных друг от друга набора параллельных проволочек, расположенных в одной плоскости (БН). Третий тип: двойной сеточный затвор – два параллельных сеточных электрода, расположенных друг напротив друга на расстоянии 2 мм (ДС). Рассмотрено распределение поля в поперечном сечении ионного затвора в двух состояниях – закрытом и открытом.

Компьютерное моделирование выявило особенности влияния геометрии и типа затвора на распределение потенциала в ионном затворе. Показано, что зависимость эффективности запирающего ионного потока затвором сетка-электрод определяется его поперечным размером, влияющим на величину по-

тенциальной ямы (величина потенциальной ямы составляет 7,4% для 50 мм и 44,3% для 25 мм от величины разности потенциалов, приложенной к электродам затвора). Двухсеточный ионный затвор обладает равномерным профилем распределения потенциала в сечении с погрешностью до 0,35 % для диаметра 25 мм и 0,48 % для диаметра 50 мм, что обеспечивает равномерный по площади затвора эффективный отбор ионов из ионизатора в дрейфовое пространство. Распределение потенциала в ионных затворах БН и ДС в поперечном сечении остается неизменным независимо от их диаметра и определяется шагом нитей сетки. Установлено, что конфигурация поля, создаваемая затворами СЭ и ДС, в силу наличия потенциальной ямы обеспечивает предварительное накопление ионного пакета перед инжекцией в область дрейфа, в отличие от затвора БН, в котором ионный поток отклоняется и нейтрализуется на элементах затвора.

Показано, что в открытом состоянии затвора диаметр системы не оказывает влияния на аксиальное распределение потенциала в аналитической ячейке, и оно совпадает для всех типов ионов затворов. В открытом состоянии в поперечном сечении ионного затвора отклонение потенциала от среднего значения составляет не более 1,52% (0,87%), 0,59% (0,51%), 0,175% (0,17%) соответственно для затворов СЭ, БН и ДС диаметром 50 мм (в скобках приведены значения для диаметра 25 мм).

**В третьей главе** описано устройство разработанного экспериментального спектрометра ионной подвижности для исследования физических и аппаратных характеристик, функциональная схема которого приведена на рисунке 2. Приведены конструкции и результаты испытаний узлов и описана работа разработанного спектрометра.



Рисунок 2 – Функциональная схема экспериментального спектрометра ионной подвижности: БПДН – блок питания дрейфового напряжения, ДН – делитель напряжения, АЦП – аналого-цифровой преобразователь, БПКР – блок питания коронного разряда, БУИЗ – блок управления ионным затвором, ЦАП – цифро-аналоговый преобразователь, ПК – компьютер

Аналитическая ячейка содержит ионизатор, ионный затвор, трубку дрейфа, формируемую проводящими электродами, разделенными диэлектрическими вставками, отделенный от пролетного пространства апертурной сеткой коллектор, электрометрический усилитель. Ионный затвор электрическими потенциалами сеток разграничивает внутреннее пространство аналитической ячейки

на несколько функциональных областей – ионного источника, где происходит образование первичных ионов в коронном разряде; ионного затвора, где осуществляется формирование пакета анализируемых ионов; дрейфа, где происходит разделение ионов по подвижности. Снаружи аналитической ячейки размещены элементы делителя напряжения, формирующие ступенчато изменяющиеся потенциалы на электродах. Звено делителя высокого напряжения состоит из параллельно включенных резистора (3 МОм) и конденсатора (1500 пФ). Ионный источник имеет коаксиальную геометрию с размещенным на оси острым электродом с радиусом кривизны вершины  $\sim 50$  мкм. Вершина острого электрода (у которой формируется сильное неоднородное электрическое поле с напряженностью до  $10^7$  В/м) расположена в одной плоскости с основанием цилиндрического некоронирующего электрода, что позволяет достичь высокой плотности тока ионного источника. Ионный пакет формируется ионным затвором, представляющим собой два ортогональных оси аналитической ячейки сеточных электрода, установленные на расстоянии 10 мм от вершины острого электрода и отстоящих друг от друга на 10 мм. Длительность инжекции равняется 200 – 3500 мкс, что составляет около 1% от времени дрейфа. Далее расположено пространство дрейфа (диаметр 50 мм, длина 65 мм), в котором формируется квазиоднородное электрическое поле (50 – 250 В/см), где происходит разделение ионов по подвижности. Ионный ток регистрируется коллектором. Сигнал с коллектора, поступающего в виде пиков ионного тока амплитудой  $10^{12} - 10^8$  А и длительностью на полувысоте  $10^{-5} - 10^{-3}$  с., усиливается электрометром на основе операционного усилителя с открытым входом и коэффициентом преобразования  $10^9$  В/А, обладающим высокой (до 10 пА) чувствительностью и широкой полосой пропускания (до 10 кГц). Аналоговый сигнал преобразовывается в цифровой с помощью 14-битного АЦП с частотой преобразования 400 кГц. Разработанная конструкция корпуса обеспечивает полное экранирование коллектора и электрометрического усилителя от внешних помех.

Задание потенциалов электронной оптики аналитической ячейки осуществляется двумя высоковольтными блоками питания коронного разряда БПКР и делителя напряжения БПДН (выходное напряжение до 5 кВ). Формирование микросекундных импульсов инжекции осуществляется генератором импульсов (БУИЗ) с гальванически развязанными управляющей и высоковольтной частями.

Для повышения функциональности и облегчения работы с данными, поступающими с АЦП, разработано специальное программное обеспечение, решающее комплекс задач по сбору и обработке данных: сохранение, усреднение, визуализация и качественный анализ спектра. Разработанное программное обеспечение и драйверы цифровых блоков управления обеспечивают возмож-

ность сопряжения разработанного спектрометра с персональным компьютером, автоматизируя управление спектрометром и регистрацию данных.

Цикл регистрации спектра включает в себя несколько фаз.

1. Образование первичных ионов в области горения коронного разряда. Перенос образовавшихся ионов в область ионного затвора.

2. Подача газовой пробы в область ионного затвора. Формирование ионов анализируемых химических соединений посредством реакций химической ионизации при атмосферном давлении в бесполовой области ионного затвора.

3. Инжекция пакета ионов в пространство дрейфа.

4. Движение ионов в пространстве дрейфа под действием однородного электрического поля. Разделение пакета ионов на группы по подвижности.

Качественное отображение изменения напряженности поля в ионном затворе и распределение поля в аналитической ячейке в различных фазах цикла измерения приведены на рисунках 3 и 4 соответственно.

В процессе разработки исследованы несколько конструкций ионного источника на основе коронного разряда. Приведены результаты исследования двух конструктивно отличающихся ионных источника на основе коронного разряда. Первый – источник, с острым электродом, ориентированным нормально к сеточному электроду с межэлектродным расстоянием 1 мм. Второй – источник, образованный цилиндрическим электродом, с размещенным на его оси острым электродом, с лежащей в одной плоскости с основанием цилиндрического электрода острием с межэлектродным расстоянием 4 мм. В дальнейшем в спектрометре использована коаксиально-цилиндрическая конструкция ионного источника, обеспечивающая меньшие потери ионов на электродах. На основании полученных результатов предложена конструкция ионного источника с увеличенным числом острых электродов, способствующих повышению тока и чувствительности спектрометра. Разработан ионный источник на основе коронного разряда, которому придана форма сегмента полусферы, на внутренне стороне которой, обращенной к дрейфовой трубке, размещены металлические острия, ориентированные по нормали к поверхности.

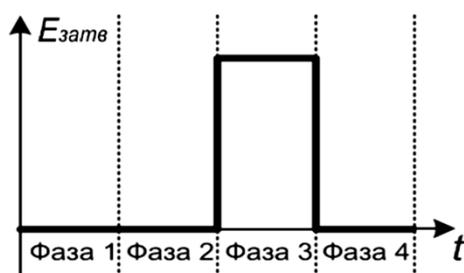


Рисунок 3 – Качественное отображение изменения напряженности поля в области ионного затвора в течение одного цикла измерения

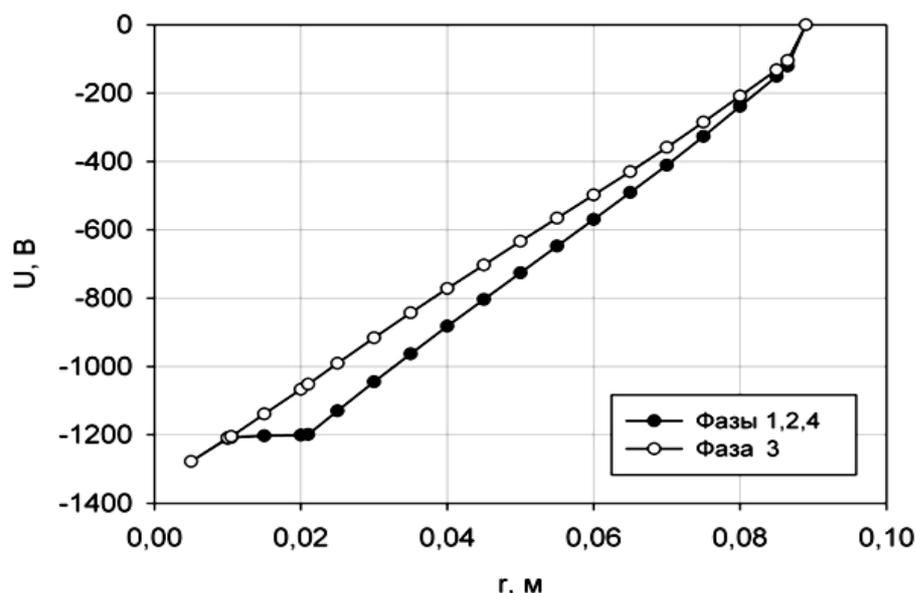


Рисунок 4 – Распределение поля в аналитической ячейке в различных фазах цикла измерения:  $0 < r < 0,01$  – область ионного источника,  $0,01 < r < 0,02$  – область ионного затвора,  $0,02 < r$  – область дрейфа

**В четвертой главе** представлены результаты экспериментального исследования влияния физических и аппаратных факторов на аналитические характеристики спектрометра.

В начале главы рассмотрен процесс инжекции ионов в пространство дрейфа. Экспериментально исследовано и обосновано применение ширины инжектируемого ионного облака к анализу влияния параметров ионного затвора на аналитические характеристики. Показано, что ширина инжектируемого ионного слоя  $l$  пропорциональна величине напряженности прикладываемого электрического поля  $E$ , длительности его воздействия  $t$  и коэффициенту подвижности инжектируемых ионов  $K$ :

$$l = K \cdot E \cdot t. \quad (5)$$

Экспериментально установлено, что длительность инжектирующего импульса и напряженность электрического поля в области двухсеточного ионного затвора в момент инжекции оказывают влияние на аналитические характеристики спектрометра опосредованно через ширину инжектируемого ионного слоя (рисунок 5). При достижении равенства ширины инжектируемого ионного слоя и межсеточного расстояния устанавливается постоянный ионный сигнал, определяемый током ионного источника. Разрешение и интенсивность детектируемого ионного пика определяются шириной инжектируемого слоя вне зависимости от факторов её определяющих. На основании зависимости ширины инжектируемого слоя от подвижности ионов следует, что для каждого компонента смеси ширина инжектируемого слоя варьируется. Суммарная ширина слоя определяется суперпозицией слоев.

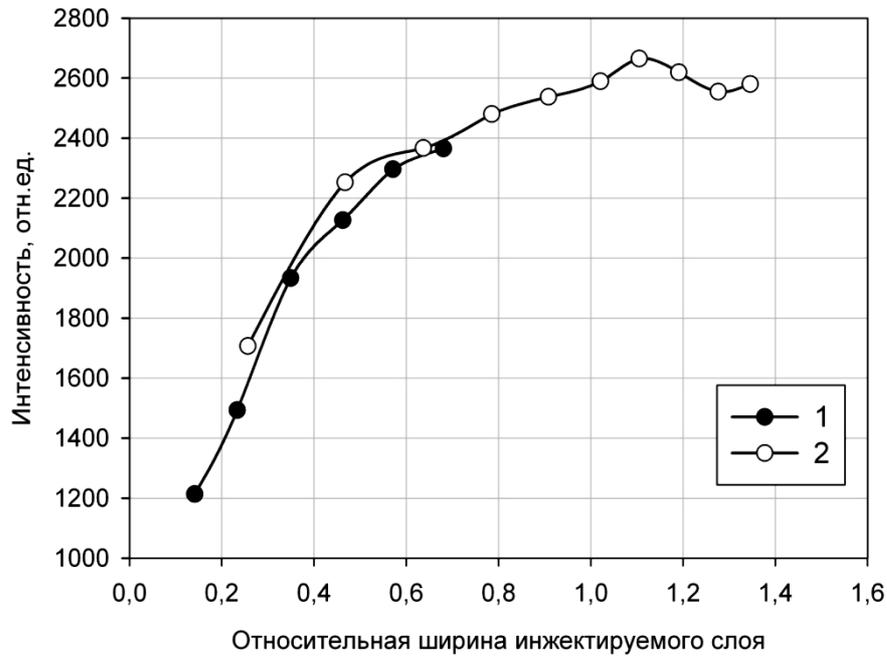


Рисунок 5 – Зависимость интенсивности пика ионов, детектируемых коллектором, от глубины изъятия ионного облака из межсеточного пространства ионного затвора: 1 – изменение ширины инжектируемого слоя при изменении длительности импульса  $t$  в диапазоне 600 – 3000 мкс, 2 – при изменении прикладываемого напряжения инжекции

Далее исследовано влияние ультрафиолетового излучения, являющегося неотъемлемой частью коронного разряда. Ультрафиолетовое излучение способно вызывать прямую фотоионизацию, в случае если длина волны обеспечивает энергию ионизации, либо перевести атом или молекулу в возбужденное состояние. В тоже время, атомы и молекулы, переведенные под действием ультрафиолетового излучения в возбужденное состояние, при столкновениях с отрицательными ионами могут приводить к разрушению этих ионов, а ультрафиолетовое излучение, попавшее в область дрейфа, может приводить к фотоотрыву электронов от отрицательных ионов в результате поглощения фотонов:



В связи с тем, что количественный характер влияния ультрафиолетового излучения на процессы в области дрейфа в полной мере не изучен, в центре первой сетки на оси системы размещен оптически непрозрачный диск из нержавеющей стали, для предотвращения попадания в пространство дрейфа и устранения влияния на процессы, происходящие в нем, ультрафиолетового излучения. Показано, что установка экранирующего диска на оси первой сетки двухсеточного ионного затвора позволила достичь увеличения отношения сигнал-фон в 1,5 раза (рисунок 6). Полученные результаты объясняются совмест-

ным влиянием ультрафиолетового излучения и изменением площади входной сетки.

Исследовано влияние тока коронного разряда на аналитические характеристики спектрометра. Установлено, что увеличение тока разряда вызывает линейный рост интенсивности детектируемого ионного пика (при росте с 5 мкА до 25 мкА интенсивность пика возрастает вдвое). Для двухсеточного ионного затвора увеличение тока разряда приводит к росту уровня фонового сигнала. Вычисленное на основании измеренных величин времени дрейфа и ширины пика на полувысоте относительно уровня фона значение разрешающей способности существенно не зависит от величины тока разряда (отклонение от среднего значения составляет не более 6,82 %) и составляет 12.

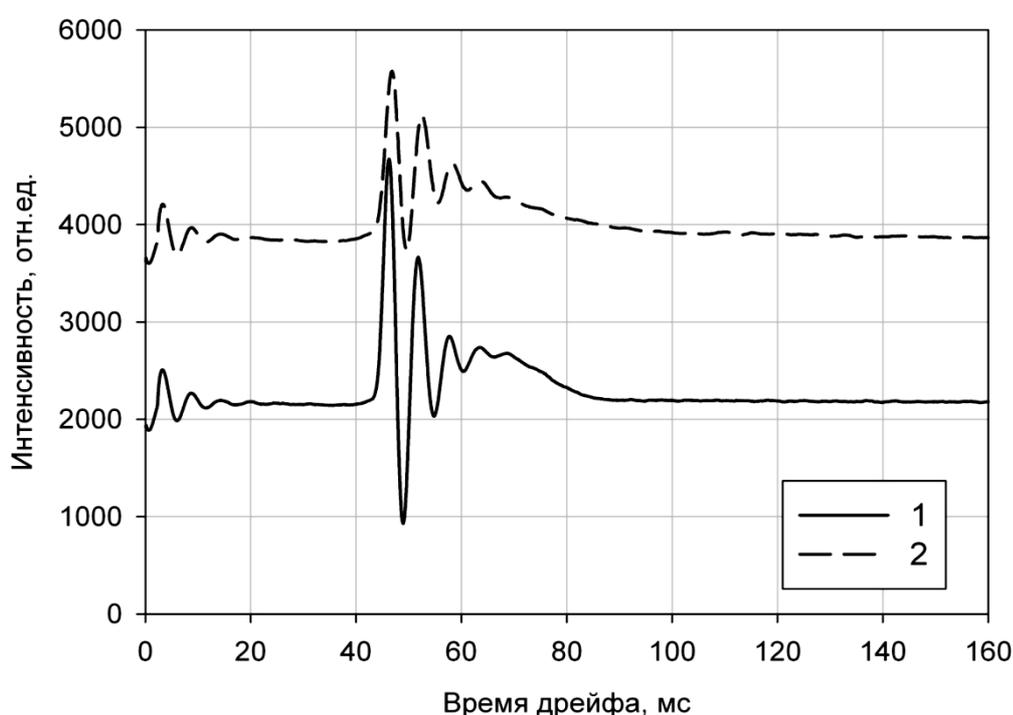


Рисунок 6 – Спектр ионов в атмосфере воздуха с непрозрачным экраном на оси сетки ионного затвора (1) и при его отсутствии (2)

Рассмотрено влияние расхода дрейфового газа на аналитические характеристики. Для формирования газового потока используется регулируемый побудитель расхода (0 – 4 л/мин.). Снижение возмущений газа и создаваемых ими помех осуществляется ресивером. Далее, газовый поток через входной патрубок коллекторного узла вводится в пространство дрейфа. Эксперимент показал, что газовый поток существенно влияет на общий заряд, детектируемый коллектором, а как следствие, на чувствительность прибора. Интенсивность пика, определяемая относительно уровня фонового сигнала, линейно уменьшается с увеличением расхода газа. Фоновый сигнал также подвержен влиянию со стороны потока газа.

Рост расхода дрейфового газа вызывает смещение пика в сторону больших времен дрейфа. Время дрейфа изменяется с 25,28 мс в отсутствие встречного потока до 25,52 мс для расхода дрейфового газа величиной 2,28 л/мин, что происходит ввиду возникновения дополнительного сопротивления движению ионов со стороны газового потока.

На разработанном экспериментальном спектрометре ионной подвижности с применением двух типов ионных затворов выполнено детектирование ряда химических веществ, таких как молочная кислота, нитроглицерин, абиетиновая кислота (рисунок 7). Показаны отличия спектров при применении различных типов ионных затворов.

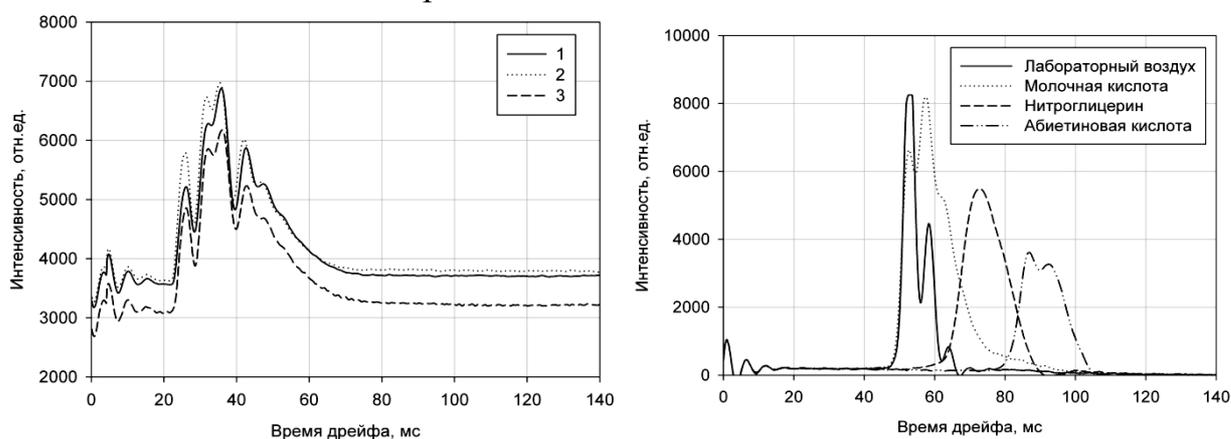


Рисунок 7 – Спектр ионной подвижности: а) смеси нитроглицерина и абиетиновой кислоты в атмосфере воздуха в аналитической системе с двухсеточным ионным затвором при различных расходах дрейфового газа (1 – без расхода, 2 – 1,28 л/мин, 3 – 2,28 л/мин), б) ряда химических соединений в атмосфере воздуха в аналитической системе с модифицированным затвором Бредбери-Нильсена

На спектре смеси нитроглицерина и абиетиновой кислоты в лабораторном воздухе (а) можно выделить пять пиков. Подвижности зарегистрированных пиков составляют  $2,13 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  и  $1,72 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ ,  $1,55 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ ,  $1,3 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ ,  $1,17 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ .

На спектре (б) воздуха можно выделить три пика. Подвижности ионов, соответствующих зарегистрированным пикам составляют  $2,13 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ ,  $1,932 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  и  $1,76 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  соответственно для первого, второго и третьего. На спектре молочной кислоты отчетливо выделяются два пика, также присутствует пологий спад соответствующий неразрешенному пику. Подвижности указанных пиков составляют  $2,13 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ ,  $1,955 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ , подвижность неразрешенного пика  $1,8 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ . На спектре нитроглицерина можно выделить один пик с подвижностью  $1,55 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ . На спектре абиетиновой кислоты можно выделить два пика. Подвижности указанных пиков составляют  $1,3 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  и  $1,21 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ .

## **Основные результаты**

1. Создана компьютерно-управляемая экспериментальная установка, позволяющая исследовать влияние физических и аппаратных факторов на характеристики спектрометров ионной подвижности.

2. Разработана математическая модель работы спектрометра, позволяющая по исходным параметрам устройства и исследуемого образца получать спектры ионной подвижности, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными данными, и исследовать влияние ионно-оптических параметров (длины пролетного пространства, радиуса входной сетки, поверхностной плотности ионов) на аналитические способности спектрометра.

3. С учетом современных требований разработаны и изготовлены основные функциональные узлы спектрометра ионной подвижности: источник ионов на основе коронного разряда, модифицированный двухсеточный ионный затвор с экранированием фонового излучения разряда, дискретная или континуальная дрейфовая трубка и детектор ионов. На базе результатов исследования характеристик узлов обоснован и оптимизирован выбор диапазонов их параметров: тока коронного разряда, длительности инжектирующего импульса, напряженности дрейфового поля и расхода дрейфового газа.

4. Разработан и изготовлен экспериментальный образец спектрометра ионной подвижности. Параметры его основных функциональных узлов: ток коронного разряда – 10 мкА, дискретная дрейфовая трубка – 65 мм, ионным затвором с диапазоном длительности импульса инжекции 200 – 3000 мкс, с системой детектирования на основе усилителя с открытым входом и коэффициентом преобразования  $10^9$  В/А.

5. На примере детектирования спектров ряда химических веществ (молочной кислоты, нитроглицерина, абиединовой кислоты) показано соответствие аналитических возможностей созданных спектрометров ионной подвижности с разными ионными затворами и дрейфовыми трубками современным требованиям анализа: разрешающая способность 25, чувствительность 0,1 нг, временем анализа 1 мин.

6. Получено и экспериментально подтверждено аналитическое выражение определяющее ширину инжектируемого затвором ионного сгустка в пространстве дрейфа.

## **Список опубликованных работ по теме диссертации**

1. Бисярин Н.Н., Черняк Е.Я. Исследование ионного источника коронного разряда с управляющей сеткой // Вестник РГРТУ. – 2011. – №3(37). – С. 109 – 111.

2. Бисярин Н.Н. Распределение поля в ионных затворах спектрометра ионной подвижности // Вестник РГРТУ. – 2012. – №4(42), ч.1. – С. 50 – 53.

3. Бисярин Н.Н., Черняк Е.Я., Волков С.С. Экспериментальный спектрометр ионной подвижности с ионным источником на основе непрерывного коронного разряда // Вестник РГРТУ. – 2013. – № 4(46). – С. 68-73.

4. Бисярин Н.Н., Черняк Е.Я. Экспериментальное исследование ионного источника и затвора спектрометра ионной подвижности // Вестник РГРТУ. 2014. – № 1(47). – С. 126-129.

5. Бисярин Н.Н., Черняк Е.Я. Исследование влияния аппаратных параметров на характеристики спектрометра ионной подвижности с ионным источником на основе коронного разряда // Датчики и системы. – 2014. – № 3. – С. 35-40.

6. Пат. № 2455725 Российская Федерация, МКП Н01J49/40. Спектрометр подвижности ионов / Черняк Е.Я., Бисярин Н.Н.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "ШИББОЛЕТ". – № 2010120961/07; заявл. 24.05.2010; опубл. 10.07.2012, Бюл. №19 – 10 с.:ил.

7. Черняк Е.Я., Бисярин Н.Н. Исследование источника с коронным разрядом для спектрометра ионной подвижности // Электроника. – 2010. – С. 48-52.

8. Бисярин Н.Н. Исследование аналитических характеристик спектрометра ионной подвижности с источником коронного разряда // Материалы 18 международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», МГУ, 2011 г.

9. Бисярин Н.Н. Спектрометр ионной подвижности с односеточным ионным затвором // Сборник трудов научно-практической конференции «Инновации в науке, производстве и образовании». – 2011. – С. 11.

10. Бисярин Н.Н. Моделирование поля в области ионного затвора спектрометра ионной подвижности // Материалы 19 международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», МГУ, 2012 г.

11. Бисярин Н.Н. Математическая модель для анализа движения ионов в области дрейфа спектрометра ионной подвижности // Материалы 20 международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», МГУ, 2013 г.

12. Бисярин Н.Н., Черняк Е.Я. Способ формирования ионного пакета в спектрометре ионной подвижности с источником ионов на основе коронного разряда // Материалы V всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» – Москва. – 2013. – С. 116.

Бисярин Николай Николаевич

ФИЗИЧЕСКИЕ И АППАРАТНЫЕ ФАКТОРЫ  
СПЕКТРОМЕТРИИ ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Подписано в печать \_\_\_\_\_. Формат бумаги 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Печать трафаретная. Усл. печ. л. 1,0

Тираж 100 экз. Заказ \_\_\_\_\_.

Рязанский государственный радиотехнический университет.

290005, г. Рязань, ул. Гагарина, 59/1.

Отпечатано в