

Дискриминация газовых компонентов и кластеров во время-пролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом

Анна Романовна Губаль, Александр Ахатович Ганеев*,
Сергей Васильевич Потапов, Роман Валентинович Тюкальцев,
Агнешка Злоторович

Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет,
кафедра аналитической химии,
Россия, 198504, Ст.Петергоф, С.-Петербург, Университетский пр., 26
E-mail: ganeev@lutex.ru

Поступила в редакцию 02.09.2008 г.; после переработки – 08.12.2008 г.

Одной из серьезных проблем в элементной масс-спектрометрии являются интерференции между определяемыми и различными кластерными и газовыми компонентами. Эти интерференции значительно затрудняют решение аналитических задач в элементном масс-спектральном анализе, а в некоторых случаях делают их вообще неразрешимыми. В настоящей работе представлен новый способ борьбы с интерференциями – использование импульсного тлеющего разряда, который позволяет проводить временную дискриминацию мешающих компонентов. Рассмотрено влияние водорода на динамическую дискриминацию ряда газовых компонентов. В результате этого удалось снизить относительные интенсивности ряда газовых и кластерных компонент на несколько порядков. В частности, в оптимальных условиях (давление в разрядной ячейке, содержание водорода, время задержки выталкивающего импульса) удалось настолько подавить компоненту $^{40}\text{Ar}^+$, что стало возможным определение кальция в металлургическом кремнии.

Ключевые слова: время-пролетная масс-спектрометрия, импульсный тлеющий разряд, комбинированный полый катод.

One of the serious problems in analytical mass spectrometry is the interferences between clusters and gas components and components of sample. These interferences make parameters of mass spectral analysis worse. The present paper describes a new approach for the reduction of such interferences by using pulsed glow discharge which allows the temporal discrimination of interfering components. Influence of hydrogen on dynamic discrimination of various gas components is considered. It was possible to decrease the relative intensity of gas and clusters components by several orders of magnitude. In particular, optimum conditions (pressure in discharge cell, addition of hydrogen, repelling pulse delay) allow effective suppressing the $^{40}\text{Ar}^+$ component which makes possible the measurement calcium in metallurgical silicon.

Keywords: time-of-flight mass spectrometry, pulsed glow discharge, combined hollow cathode.

Введение

Методы прямого элементного анализа твердотельных образцов и, в частности, некоторые масс-спектральные методы развиваются и совершенствуются в последнее время весьма интенсивно. Эти методы имеют очевидные преимущества перед методами с растворением пробы. В первую очередь резко упрощается и ускоряется пробоподготовка и, кроме того, практически устраняется проблема загрязнения пробы определяемыми элементами. Одним из наиболее быстро развивающихся методов прямого анализа твердотельных проб является метод с использованием тлеющего разряда и масс-спектрального детектора. В серийных

спектрометрах применяют тлеющий разряд постоянного тока и секторный масс-спектрометр высокого разрешения [1–4]. В последнее время начато производство время-пролетных масс-спектрометров с импульсным тлеющим разрядом [5–7], в которых помимо проводящих возможен анализ диэлектрических проб.

Одной из самых важных проблем, с которой часто приходится сталкиваться во время-пролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом, как и в других методах элементного масс-спектрального анализа, является проблема спектральных интерференций. Интерференции – наложение сигналов ионов с одинаковым (или очень близким) отношением массы к заряду.

Наличие интерференций у интересующего нас иона увеличивает его предел обнаружения, может приводить к ошибкам при его определении и иногда делает невозможным определение анализируемого элемента [1–3]. Особенно важен этот вопрос при определении изотопного соотношения. Интерференции могут быть вызваны:

- 1) изотопами с одинаковым отношением массы к заряду, в том числе двух (и более) зарядных ионов (несмотря на то, что ионный пучок, образованный в тлеющем разряде, состоит преимущественно из однозарядных ионов, в нем присутствуют и многозарядные ионы, особенно для основных элементов), например, $^{56}\text{Fe}^{2+}$ и $^{28}\text{Si}^+$;
- 2) одно- и многозарядными ионами разрядного газа или газов ($^{40}\text{Ar}^+$ и $^{40}\text{Ca}^+$) и их кластерами ($^{56}\text{Fe}^{40}\text{Ar}^+$ и $^{96}\text{Mo}^+$);
- 3) загрязнениями и остаточными газами (азот, кислород, диоксид углерода,), образующими молекулярные ионы ($^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ и $^{52}\text{Cr}^+$);
- 4) кластерами, образованными собственно элементами пробы ($^{58}\text{Ni}_2^+$ и $^{116}\text{Sn}^+$);
- 5) полиатомными кластерами ($^{63}\text{Cu}^{16}\text{O}^{16}\text{H}^+$ и $^{80}\text{Se}^+$, $^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}^{40}\text{Ar}^+$ и $^{237}\text{Np}^+$).

Естественно, что наличие интерференций представляет собой значительную трудность и приходится находить способы разрешения этой проблемы. В этом направлении проведено много исследований и предложены следующие приемы и рекомендации: использование изотопов, свободных от интерференций для расчета содержания элемента [1, 2, 8], пренебрежение вкладом некоторых интерференций (при большой с учетом изотопного содержания разности в концентрациях интерферирующих ионов) [8], исключение использования дополнительных веществ (например проводящие порошки и дополнительные катоды), а если это не удастся, желательнее использовать однокомпонентные вещества и следить за их чистотой [4], охлаждение держателя образца жидким азотом (это приводит к уменьшению остаточных газовых компонент и воды [9, 10]), использование двухимпульсной системы (второй импульс частично разрушает кластеры, образовавшиеся после первого) [11], и математической корректировки [8]. Однако все эти приемы только несколько улучшают ситуацию с интерференциями, не меняя ее существенно.

Одним из эффективных приемов, который позволяет на несколько порядков уменьшить интенсивности нескольких кластерных компонентов, является использование мультипольной реакционной ячейки [12]. Однако она требует индивидуальной настройки для каждого объекта анализа и позволяет подавить только небольшое количество мешающих компонентов. Например, использование ксенона или метана практически устраняет влияние таких компонентов как Ar_2^+ , ArO^+ , ArN^+ [13], применение водорода в ячейке существенно уменьшает интенсивность Ar^+ [14], а кислород

позволяет изменить массу аналитического компонента, например, вместо $^{31}\text{P}^+$ и $^{32}\text{S}^+ - ^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$ и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ и, тем самым, устранить ряд интерференций [15]. Отметим однако, что, устраняя одни интерференции, применение реакционной ячейки может привести к появлению других дополнительных интерференций [16].

В значительной степени избавиться от интерференций удастся при использовании масс-спектрометров высокого разрешения (>5000, иногда 3000). Из-за дефекта массы в большинстве случаев удастся разделить компоненты пробы и интерферирующие с ними кластеры или газовые компоненты. Однако при использовании секторных масс-спектрометров с двойной фокусировкой в этом случае уменьшается светосила и, как следствие, чувствительность анализатора. Кроме того, стоимость подобных систем весьма высока, что серьезно ограничивает их применение. Используемые в элементном анализе существенно более дешевые время-пролетные масс-спектрометры имеют разрешение $m/\Delta m$ не более 2000, что недостаточно для эффективного устранения интерференций. В настоящее время ведутся работы по созданию время-пролетных масс-спектрометров высокого разрешения (4000–7000) для элементного анализа. Время-пролетные масс-спектрометры существенно более высокого разрешения успешно используются в биохимическом анализе, однако достижение аналогичного разрешения в элементном анализе весьма затруднительно, что связано, в первую очередь, с относительно большим разбросом энергий ионов в источнике с тлеющим разрядом по сравнению, например, с электро-распылением.

Водород как реакционный газ для селективных ионно-химических реакций использовался во многих работах. Водород содержится во многих пробах, поэтому эффекты, наблюдаемые при добавлении водорода в разрядный газ подобны эффектам, возникающим при распылении проб, в состав которых входит водород. В работах [17, 18] водород применялся во время-пролетном масс-спектрометре с постоянным тлеющим разрядом как добавка в аргон. Отметим, что добавка водорода меняет электрические параметры разряда – при постоянном напряжении и давлении уменьшается разрядный ток, а при постоянном напряжении и постоянном токе увеличивается давление. Как правило, водород уменьшает скорость распыления пробы [17, 18]. Несмотря на уменьшение скорости распыления (при постоянном токе и напряжении), использование водорода в разряде постоянного тока увеличило интенсивности изотопных компонентов анализируемых элементов [17, 18]. В работе [17] наблюдалось улучшение разрешения при послойном анализе, а также уменьшение интенсивностей таких газовых компонентов как Ar^+ и ArH^+ , в то время как интенсивности Ar_2^+ и Ar^{2+} возрастали. Кроме того, в спектре появлялся интенсивный

компонент H_3^+ . В работах [19, 20] отмечено существенное подавление интенсивностей газовых компонентов в импульсном тлеющем разряде с время-пролетным детектированием ионов за счет их временной дискриминации, связанной с различным пространственным распределением газовых ионов и ионов пробы после импульса. В работе [21] предложена модель, описывающая влияние водорода на процессы в постоянном разряде, однако для импульсного разряда отсутствует не только модель, но даже описание доминирующих процессов в присутствии водорода. В то же время эффект от его применения в последнем случае может быть существенно больше, чем для разряда постоянного тока за счет значительных отличий в скоростях ионно-химических реакций для ряда газовых компонентов и компонентов пробы. Выявление этих процессов позволит использовать водород как реакционный газ для подавления ряда вызывающих нежелательные интерференции газовых компонентов.

Импульсный тлеющий разряд позволяет использовать различные релаксационные процессы для значительного уменьшения интенсивностей кластерных и газовых компонентов. В работах [19, 20] отмечена существенная временная дискриминация газовых компонентов и компонентов пробы в импульсном разряде. Компоненты пробы появлялись в спектре после импульса заметно позже, чем газовые компоненты, интенсивности которых к этому моменту существенно падали, что позволило на 2 порядка уменьшить относительные интенсивности ряда газовых компонентов (Ar^+ , OH^+ , Ar_2^+ и др.).

Для более существенного уменьшения интенсивностей, как газовых, так и кластерных компонентов, необходимо исследовать различные релаксационные процессы в импульсном разряде. Настоящая работа и посвящена исследованию этих релаксационных процессов.

Экспериментальная часть

В экспериментах использовался время-пролетный масс-спектрометр с импульсным источником ионизации – комбинированным полым катодом. Устройство этого анализатора рассмотрено в работах [5–7]. Разрядная ячейка была несколько изменена (рис. 1) – в новом варианте разрядный газ вводится через каналы в кварцевой пластине, а не через пропилены в юбке вспомогательного катода сделанного из алюминия, что устранило риск возникновения микрополостного разряда. В качестве разрядного газа использовалась смесь, содержащая аргон и небольшую добавку (0.3 %) водорода. Кроме того, контакт со вспомогательным катодом обеспечивался через напыленную на поверхность кварца пленку, что позволило устранить влияние проводимости пробы на ток разряда.

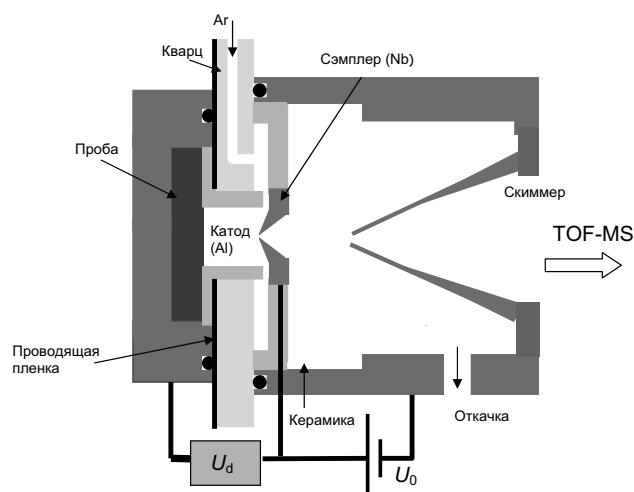


Рис. 1. Схема разрядной ячейки с комбинированным полым катодом.

В экспериментах использовались стандартные образцы меди (ГОСТ859-2001) и стали (стандарт предприятия, состав которого предварительно определен методом электроискровой эмиссионной спектроскопии) и образцы латуни (проба N2-120). Содержания элементов в этих образцах приведены в табл. 1–3. Подготовка пробы осуществлялась

Таблица 1. Концентрации элементов в стандартном образце меди (ГОСТ 859-2001) N9410

Элемент	Концентрация, ppm
Ag	90
As	390
Bi	360
Cd	440
Cr	30
Fe	670
Mg	50
Mn	83
Ni	900
Pb	810
Sb	810
Sn	760
Zn	230

Таблица 2. Концентрации элементов в образце стали

Элемент	Концентрация, ppm
Si	3045
P	280
S	160
Cr	44900
Mn	2140
Ni	2530
Cu	1860

Таблица 3. Концентрации элементов в образце латуни (проба N2-120)

Элемент	Концентрация, ppm
Mg	17
Cr	27
Mn	14400
Fe	880
Ni	370
As	9
Ag	19
Cd	12
Sn	12
Sb	3
Pb	21
Zn	492
Bi	7
Cu	остальное

следующим образом. Из образца вырезался диск диаметром 10 мм и толщиной 2–3 мм. Поверхность диска шлифовалась и очищалась 20%-ным раствором азотной кислоты.

Обсуждение результатов

Использование водорода как реакционного газа.

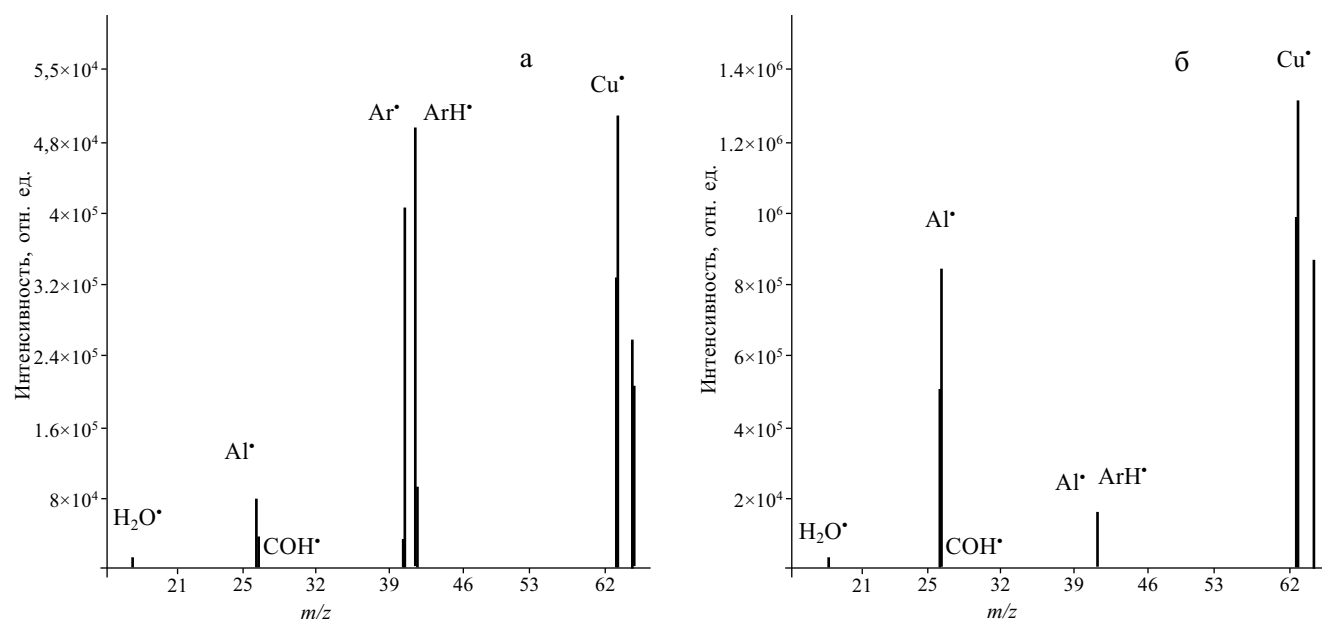
На рис. 2 представлены спектры стандартного образца меди N9410 зарегистрированные для чистого аргона (рис. 2а) и для аргона в присутствии водорода (0.3 %) (рис. 2б). При таком содержании водорода эффективность подавления газовых компонентов

Таблица 4. Отношение интенсивностей ряда компонентов масс-спектра в чистом аргоне и в аргоне с 0.3 % водорода. Частота следования разрядных импульсов 4 кГц, длительность импульса 1.5 мкс, ток разряда 2.5 А

Компонент	Интенсивность с 0.3 % водорода / интенсивность без водорода
Cu ⁺	2.2
Mn ⁺	2.0
Ar ⁺	1.7×10^{-4}
ArH ⁺	1.5×10^{-1}
Ar ₂ ⁺	0.9×10^{-2}
OH ⁺	1.2×10^{-2}
OH ₂ ⁺	0.8×10^{-2}
OH ₃ ⁺	2.5×10^{-1}
COH ⁺	4×10^{-2}
CuO ⁺	3×10^{-2}
CuOH ⁺	1.5×10^1
CuAr ⁺	0.9
Cu ₂ ⁺	1.1

была близка к максимальной, и в то же время не регистрировались компоненты с участием водорода (например, MArH⁺, MArH₂⁺ и др.), которые появляются при более высоких концентрациях водорода [6]. Как видно из рисунка, добавка водорода в аргон радикально уменьшает интенсивности газовых компонентов. В табл. 4 приведен список основных газовых и кластерных компонентов, присутствующих в импульсном разряде, а также изменения относительных интенсивностей ряда компонентов J_i . Изменение относительных интенсивностей определялись на основе следующего выражения:

$$J_i = I_{iH} I_i / I_{mH} I_m \quad (1)$$

**Рис. 2.** Спектры стандартного образца меди N9410, зарегистрированные для чистого аргона (а) и для аргона в присутствии 0.3 % водорода (б).

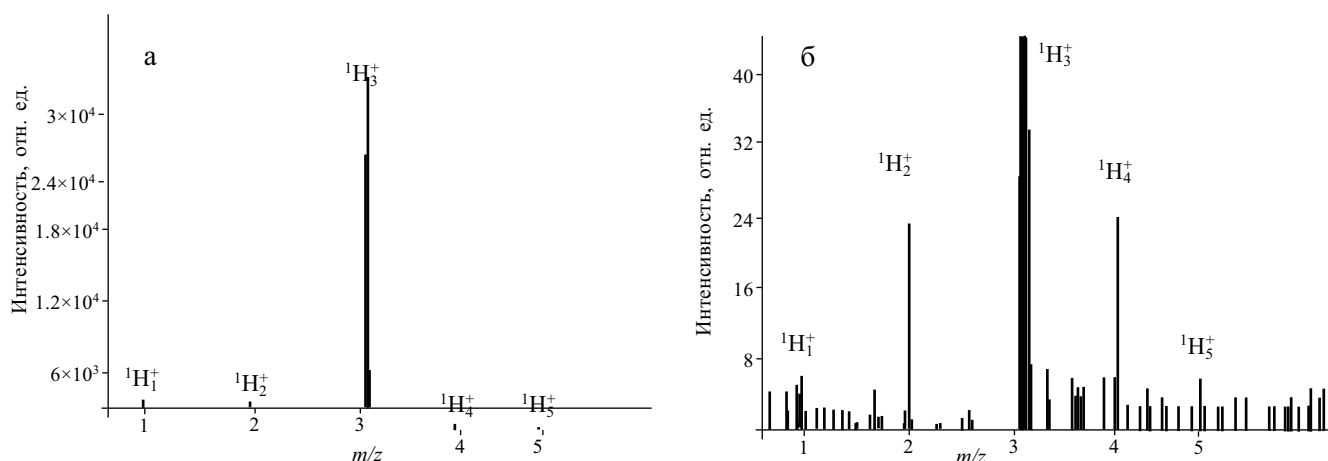


Рис. 3. Спектр стандартного образца меди N9410, зарегистрированный для аргона в присутствии 0.3 % водорода. Область малых масс в различных масштабах.

где I_i – интенсивность i -го компонента для чистого аргона, а I_{iH} – в присутствии водорода, I_m – интенсивность матричного компонента, I_{mH} – интенсивность матричного компонента в присутствии водорода.

На рис. 3 приведена область малых масс для спектра, изображенного на рис. 2. Как видно из рисунка, основным компонентом в этой области спектра является H_3^+ . Этот компонент доминирует в данной области спектра и в разряде постоянного тока [17, 18]. Кроме компонента H_3^+ в спектре присутствуют компоненты H_1^+ , H_2^+ , H_4^+ и даже H_5^+ . В отличие от экспериментальных [17, 18, 22] и теоретических работ [21, 12], в которых исследовалось влияние водорода в постоянном разряде, в настоящей работе используется короткий импульсный разряд, и на масс-спектр сильнее всего влияют процессы в послесвечении. Интенсивности ряда ионных компонентов могут быть значительно уменьшены из-за относительно высоких скоростей реакций для этих ионов. В работе [21] приведен набор реакций в постоянном тлеющем разряде с участием аргона и водорода. Оценим вероятность реакций A_i , приводящих к уменьшению интенсивностей ряда компонентов при участии водорода через относительные изменения интенсивностей этих компонентов. Пусть n_i средняя (по объему) концентрация ионов i -го компонента в послесвечении при отсутствии водорода в разрядном газе, а n_{iH} – при его присутствии, A_{di} – вероятность амбиполярной диффузии i -го компонента. Изменение концентрации ионов в распадающейся после окончания импульса плазме можно оценить из следующих уравнений:

$$dn_i/dt = -A_{di}n_i(t_d - i_{fi}), \quad (2)$$

$$dn_{iH}/dt = -(A_{di} + A_i)n_{iH}(t_d - i_{fi}). \quad (3)$$

Из уравнений (2, 3) легко получить выражение:

$$n_{iH} = n_i \exp(-A_i n_{iH}(t_d - i_{fi})). \quad (4)$$

Интенсивность i -го ионного компонента пропорциональна концентрации соответствующих ионов в разрядной ячейке:

$$I_{iH} = A_f n_{iH}, \quad (5)$$

$$I_i = A_f n_i,$$

где I_i – интенсивность i -го компонента для чистого аргона, а I_{iH} – в присутствии водорода, A_f – вероятность детектирования иона. A_f включает в себя вероятность попадания иона из разрядной ячейки в отверстие сэмплера, функцию пропускания масс-спектрометра и квантовую эффективность детектора. В выражениях (5) не учитывается влияние объемного заряда, однако он начинает работать только для относительно больших потоков ионов – 500–1000 ионов на импульс, в то время как в настоящей работе поток ионов не превышал 100 ионов на импульс.

Из выражений (4, 5) следует:

$$I_{iH} = I_i \exp(-A_i(t_d - i_{fi})), \quad (6)$$

$$A_i = -\ln(I_{iH}/I_i)/(t_d - i_{fi}),$$

где t_d – время задержки выталкивающего импульса относительно импульса разряда, i_{fi} – время пролета для i -го компонента от разрядной ячейки до выталкивающей зоны.

В табл. 5 приведены основные реакции с участием водорода в послесвечении импульсного разряда, а также вероятности соответствующих реакций A_i для 0.3 % водорода и 1.6 Торр аргона. Существование этих реакций следует из наблюдаемых изменений в спектре при введении в разряд водорода. В частности, существенное уменьшение интенсивностей компонентов ArH^+ и OH_3^+ при введении водорода при фактически неизменной скорости распыления пробы ионами аргона свидетельствует о наличии реакций (2) и (5). Как видно из табл. 5, представленные реакции однотипны и увеличивают рассматриваемый ионный компонент на один атом водорода.

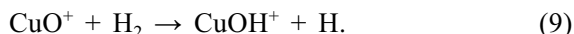
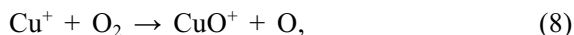
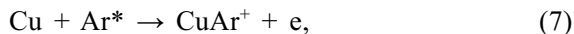
Таблица 5. Основные реакции с участием водорода в послесвечении импульсного разряда

№	Реакция	Вероятность реакции, с ⁻¹
1	$\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$	4.3×10^4
2	$\text{ArH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ar} + \text{H}_3^+$	–
3	$\text{OH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH}_2^+ + \text{H}$	2.2×10^4
4	$\text{OH}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH}_3^+ + \text{H}$	2.4×10^4
5	$\text{OH}_3^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH}_2 + \text{H}_3^+$	–
6	$\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$	–
7	$\text{H}_3^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_4^+ + \text{H}$	–
8	$\text{H}_4^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_5^+ + \text{H}$	–
9	$\text{COH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{COH}_2^+ + \text{H}$	1.6×10^4

Исключением являются реакции (2) и (5), перекачивающие заряд соответствующих компонентов в заряд H_3^+ . Вероятности реакций A_i , как видно из табл. 5, близки, что также косвенно свидетельствует об однотипности этих реакций.

Отметим, что в разряде постоянного тока добавка 0.5 % водорода уменьшает интенсивность Ar^+ , впрочем, это уменьшение не очень значительно – на один порядок, но в то же время в 1.5–2 раза увеличивает интенсивности ряда других газовых компонентов – Ar^{2+} , Ar_2^+ , практически не меняя интенсивности компонентов OH^+ и OH_2^+ [17]. В импульсном же разряде интенсивности ряда основных газовых компонентов в присутствии водорода уменьшаются на 2–4 порядка (см. табл. 4), однако интенсивности основных групп кластеров (например, для медной матрицы – CuOH^+ , Cu_2^+ , CuAr^+) в этом случае меняются всего лишь на десятки процентов. Это означает, что образование этих кластеров идет не через ионы газовых

компонентов (Ar^+ , OH^+ , OH_2^+ , OH_3^+), а с помощью реакций:



Причем вероятность процесса (9) весьма велика, поскольку при введении в разряд 0.3 % водорода компонент CuO^+ фактически превращается в CuOH^+ . Отметим, что прямая реакция $\text{Cu}^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{CuAr}^+$ энергетически запрещена.

Влияние давления и задержки выталкивающего импульса. В попытке найти приемы подавления различных типов кластерных компонентов были исследованы зависимости относительных интенсивностей этих компонентов от времени задержки выталкивающего импульса при разных давлениях разрядного газа. Как уже было упомянуто выше в эксперименте использовалась газовая смесь с содержанием водорода 0.3 %. На рис. 4а представлены зависимости интенсивностей кластерных компонентов Cu_2^+ спектра меди от времени задержки выталкивающего импульса τ_r при разных давлениях, а на рис. 4б – аналогичные зависимости для кластерных компонентов CuOH^+ и FeOH^+ из спектров образцов меди и стали соответственно. Как видно из рисунков увеличение, как давления, так и времени задержки, существенно уменьшает относительные интенсивности этих кластерных компонентов.

Подобные изменения определяются двумя процессами – столкновительной диссоциацией кластеров и их диссоциативной рекомбинацией, причем первый из этих процессов, по-видимому, доминирует. Действительно,

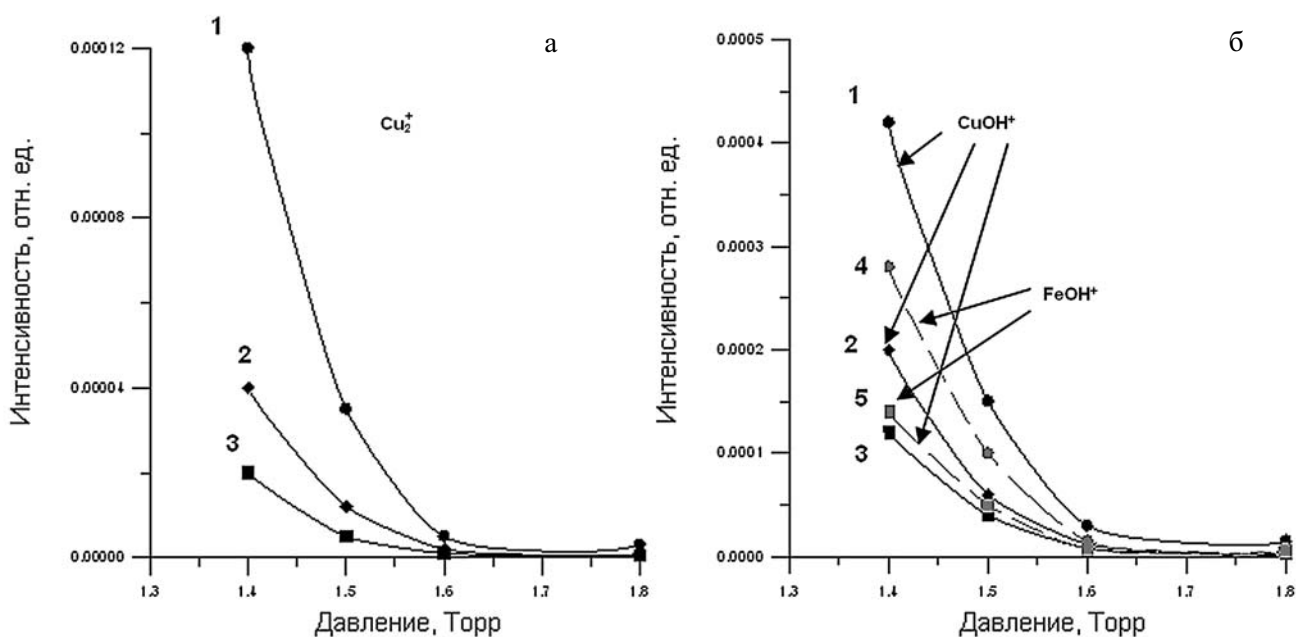


Рис. 4. Зависимости интенсивностей кластерных компонент (Cu_2^+ в спектре образца меди – а; CuOH^+ и FeOH^+ в спектрах меди и стали соответственно – б) от давления для разных времен задержки выталкивающего импульса; кривые 1 – 100 мкс, 2, 4 – 160 мкс, 3, 5 – 200 мкс.

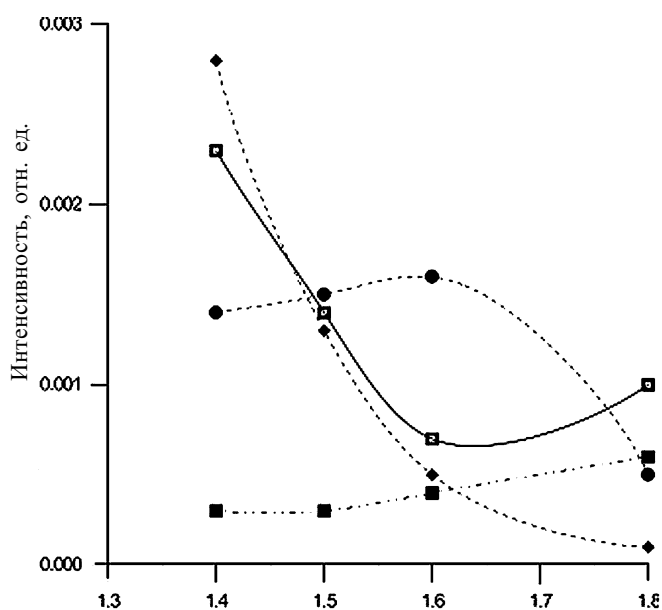


Рис. 5. Зависимости интенсивностей кластерного компонента CuAr^+ от давления. Задержка выталкивающего импульса: кривая 1 – 100 мкс, 2 – 140 мкс, 3 – 160 мкс, 4 – 200 мкс.

сечения диссоциативной рекомбинации для различных кластеров близки, в то время как сечения столкновительной диссоциации, определяемые в первую очередь энергией связи кластера, могут отличаться значительно.

Энергия связи для аргидов, по-видимому, выше, чем энергия связи для других типов кластеров. Кроме того, как видно из уравнения (7), аргиды образуются фактически в процессе, аналогичном процессу Пеннинговской ионизации анализируемых элементов:



Следовательно, их относительная концентрация в послесвечении не должна сильно зависеть от давления и времени задержки, что и наблюдается в эксперименте (см. рис. 5). Таким образом, с помощью рассмотренных приемов не удастся существенно уменьшить относительные интенсивности аргидов. Для их подавления можно использовать мультипольную реакционную ячейку, однако ее применение совместно с время-пролетным масс-спектрометром не только приводит к появлению новых интерференций, но и снижает пропускание и, как следствие чувствительность время-пролетного масс-спектрометра [16]. Практически полностью устранить проблему интерференций для импульсного тлеющего разряда можно, по-видимому, только с помощью многоотражательного время-пролетного масс-спектрометра высокого разрешения [23].

Одновременное использование водорода и оптимальных давления и задержки выталкивающего импульса позволило зарегистрировать масс-спектры с очень низкими интенсивностями газовых и кластерных компонентов. Для примера на рис. 6а, б

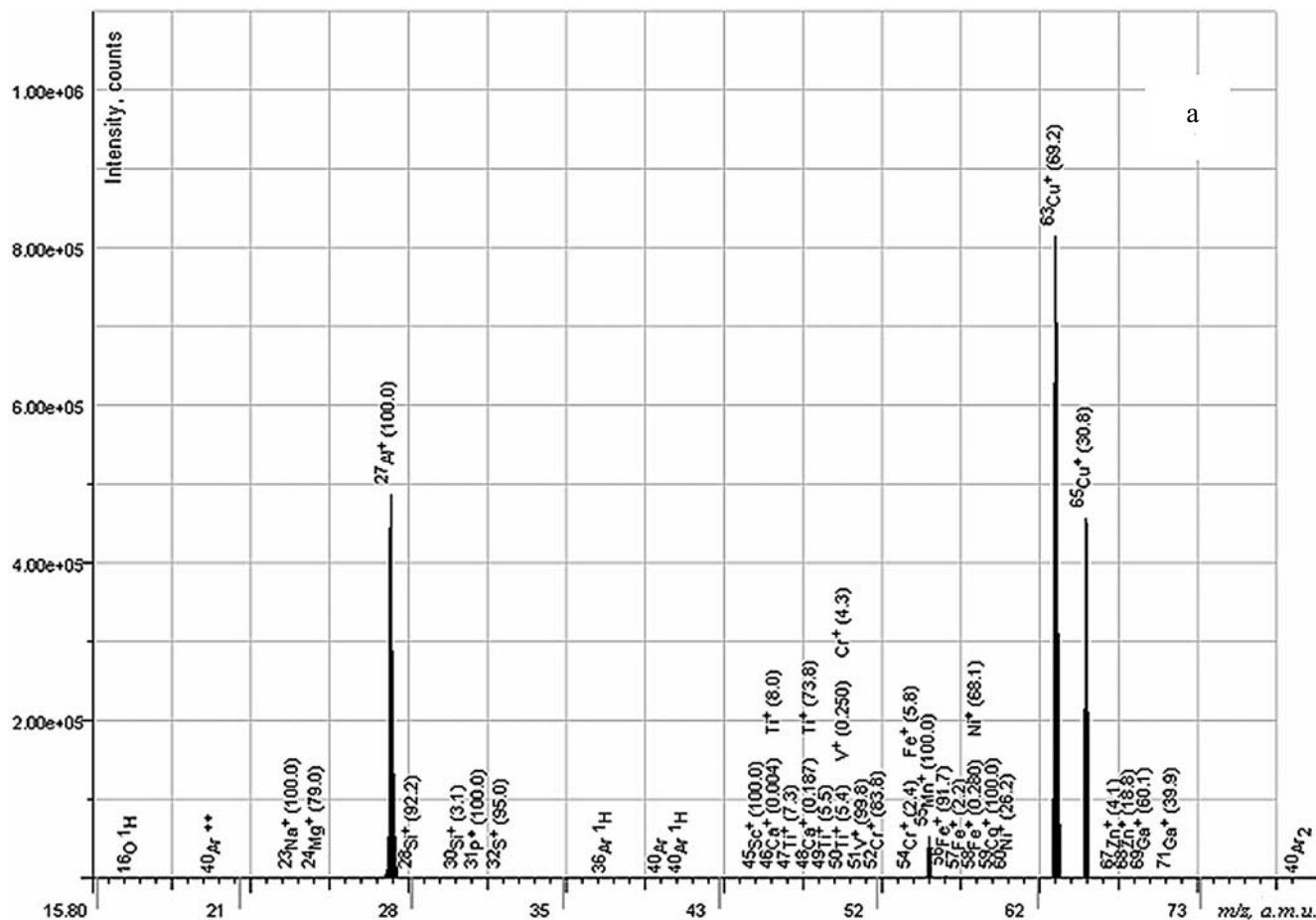


Рис. 6. (Начало)

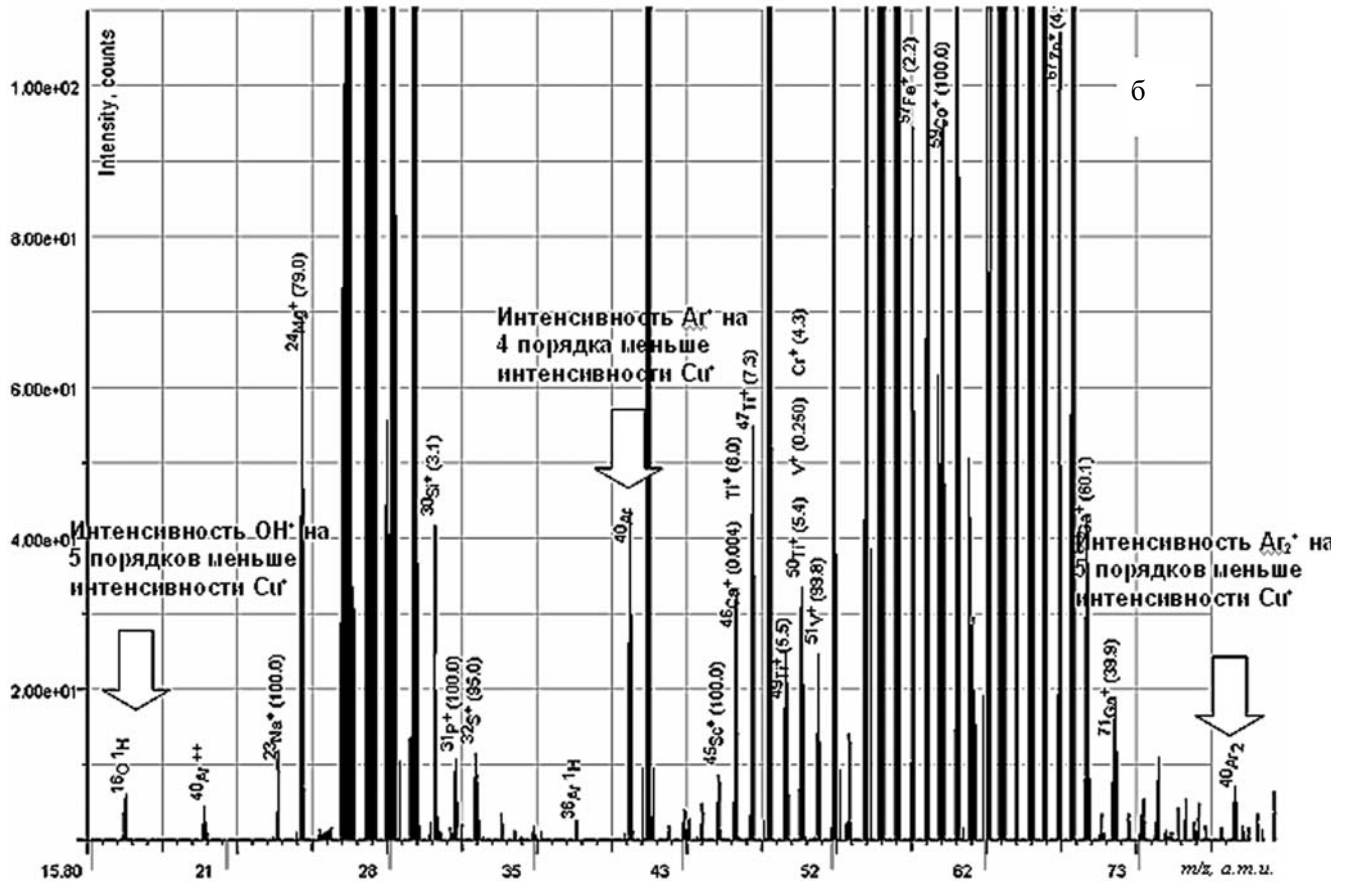


Рис. 6. Спектр латуни в различных масштабах: 1:1 – а и 1:10⁵ – б. (Окончание).

приведен масс-спектр латуни в двух масштабах, отличающихся на 5 порядков. Из приведенного спектра видно, что интенсивности мешающих компонентов кроме ArH^+ не превышают 10^{-5} от интенсивности основных матричных компонентов.

Кроме того, в оптимальных условиях (содержание водорода, давление в разрядной ячейке, время задержки выталкивающего импульса) удалось настолько подавить компоненту $^{40}Ar^+$, что стало возможно определение кальция по $^{40}Ca^+$

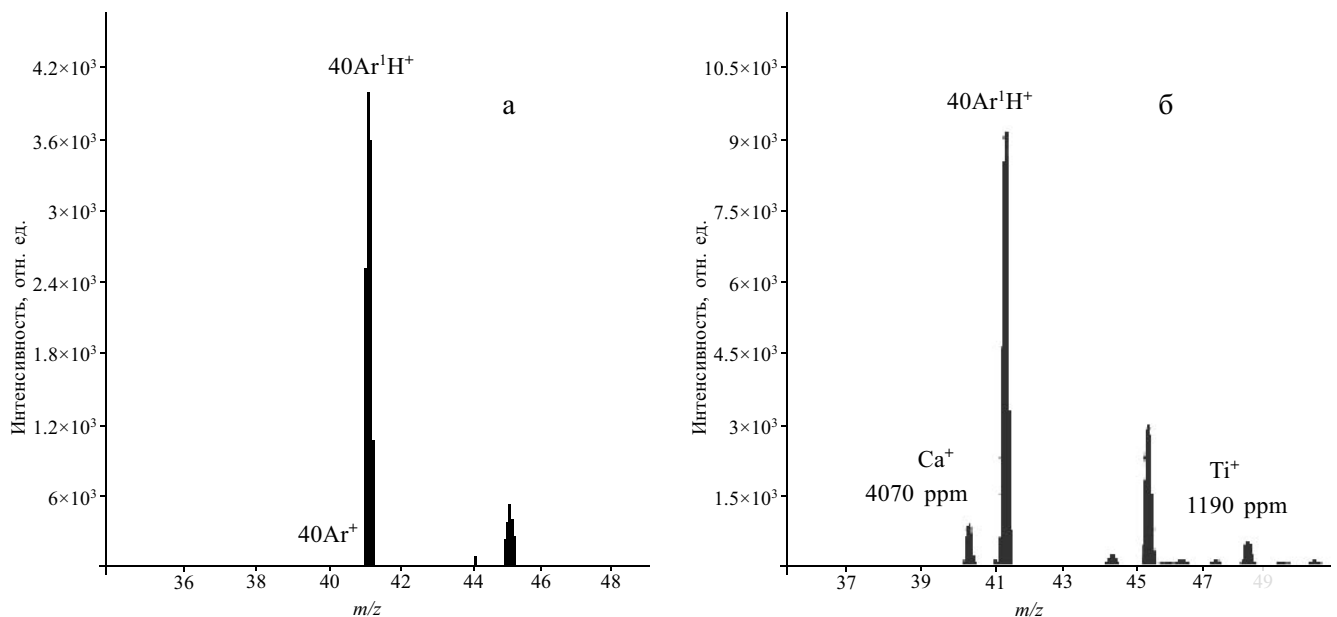


Рис. 7. Определение кальция в металлургическом кремнии: а – спектр чистого полупроводникового кремния, б – спектр металлургического кремния.

Таблица 6. Пределы обнаружения ряда элементов в пробе высококислотной меди в обычных неоптимальных и в оптимальных условиях

Элемент	Предел обнаружения в неоптимальных условиях, ppm	Предел обнаружения в оптимальных условиях, ppm
Ca	400	20
Se	35	0.9
Te	20	0.6

в металлургическом кремнии (см. рис. 7). Содержание кальция в пробе кремния, определенное с помощью время-пролетной масс-спектрометрии с импульсной газоразрядной ионизацией, составило 3650 ppm, что хорошо соответствует результату, полученному с помощью эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с предварительным растворением пробы (4073 ppm). Предел обнаружения для кальция составил 30 ppm.

В табл. 6 приведены пределы обнаружения трех элементов Se, Te и Ca в пробе высококислотной меди в обычных неоптимальных условиях: чистый аргон, давление в разряде 1.5 Торр, задержка выталкивающего импульса 160 мкс (при этой задержке регистрировалась максимальная интенсивность основного матричного компонента) и в оптимальных условиях, при которых наблюдается минимальное отношение интенсивностей кластеров к интенсивностям матричных компонентов: аргон с 0.3 % водорода, давление в разряде 1.8 Торр, задержка выталкивающего импульса 250 мкс. Как видно из таблицы, пределы обнаружения для этих, весьма важных при анализе меди элементов, в оптимальных условиях существенно лучше, чем соответствующие пределы, полученные без оптимизации.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе показано, что в аналитической системе включающей в себя короткий импульсный тлеющий разряд и время-пролетный масс-спектрометр одновременное использование водорода, временной дискриминации и оптимального давления разрядного газа позволяет существенно (на несколько порядков) снизить интенсивности газовых и кластерных компонентов, за исключением аргидов, в масс-спектре, что существенно улучшает аналитические возможности рассматриваемого метода элементного анализа.

Список литературы

- Raparathi S., Arunachalam J., Radha Krishna G., Ravindra H.R., Gopalan B. Determination of boron in Zr-Nb alloys by glow discharge quadrupole mass spectrometry // *J. Nucl. Mat.* 2005. Vol. 340, N 2–3. P. 284–290.
- Raparathi S., Arunachalam J., Das N., Srirama Murthy A.M. Multielemental characterisation of cobalt by glow discharge quadrupole mass spectrometry // *Talanta*. 2005. Vol. 65, N 5. P. 1270–1278.
- Balarama Krishna M.V., Shekhar R., Karunasagar D., Arunachalam J. Multi-element characterization of high purity cadmium using inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry and glow-discharge quadrupole mass spectrometry // *Anal. Chim. Acta*. 2000. Vol. 408, N 1. P. 199–207.
- Betti M., Aldave de las Heras L. Glow discharge spectrometry for the characterization of nuclear and radioactively contaminated environmental samples // *Spectrochim. Acta, Part B*. 2004. Vol. 59, N 9. P. 1359–1376.
- Ганеев А.А., Кузьменков М.А., Потапов С.В., Дробышев А.И., Воронов М.В. Время-пролетная масс-спектрометрия с ионизацией пробы в импульсном разряде в полом катоде для анализа твердотельных проводящих образцов // *Масс-спектрометрия*. 2005. Т. 2, № 4. С. 297–304.
- Ганеев А.А., Кузьменков М.А., Любимцев В.А., Потапов С.В., Дробышев А.И., Потемин С.С., Воронов М.В. Импульсный разряд в полом катоде с детектированием ионов во время-пролетном масс-спектрометре. Аналитические возможности при анализе твердотельных образцов // *Журн. аналит. химии*. 2007. Т. 62, № 5. С. 494–504.
- Ганеев А.А., Кузьменков М.А., Потапов С.В., Дробышев А.И., Воронов М.В. Анализ твердотельных образцов с ионизацией пробы в импульсном разряде в комбинированном полом катоде и время-пролетным детектированием ионов // *Масс-спектрометрия*. 2006. Т. 3, № 3. С. 185–192.
- Xing Y., Xiaojia L., Haizhou W. Interference correction in analysis of stainless steel and multi-element determination by glow discharge quadrupole mass spectrometry // *Int. J. Mass Spectrom.* 2007. Vol. 262, N 1–2. P. 25–32.
- Ohorodnik S. K., Harrison W. W. Cryogenic coil for glow discharge sources // *Anal. Chem.* 1993. Vol. 65, N 18. P. 2542–2544.
- Ohorodnik S. K. and Harrison W. W. Plasma diagnostic measurements in the cryogenically cooled glow discharge // *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. Vol. 9, N 9. P. 991–996.
- Pisonero J., Turney K., Bordel N., Sanz-Medel A. and Harrison W.W. A double microsecond-pulsed glow discharge ion source // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. Vol. 18, N 6. P. 624–628.
- Baranov V.I., Tanner S.D. Dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS). Part 1. The rf-field energy contribution in thermodynamics of ion-molecule reactions // *J. Anal. At. Spectrom.* 1999. Vol. 14, N 8. P. 1133–1142.
- Rovan J.T., Houk R.S. Attenuation of Polyatomic Ion Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry by Gas-Phase Collisions // *Appl. Spectroscopy*. 1989. Vol. 43, N. 6. P. 976–987.
- Eiden G.C., Baringa C.J., Kopenaal D.V. Communication. Selective removal of plasma matrix ions in plasma

- source mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1996. Vol. 11, N 4. P. 317–325.
15. Baranov V.I., Quinn Z.A., Bandura R. and Tanner S.D. The potential for elemental analysis in biotechnology // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. Vol. 17, N 9. P. 1148–1152.
 16. Leach A.M., Hieftje G. Use of ion guide collision cell to improve the analytical performance of an inductively coupled plasma time-of flight mass spectrometer // *Int. J. Mass Spectrom.* 2001. Vol. 212, N 1–3. P. 49–63.
 17. Menendez A., Pisonero J., Pereiro R., Bordel N. and Sanz-Medel A. The influence of added hydrogen to an argon direct current glow discharge for time of flight mass spectrometry detection // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. Vol. 18, N 6. P. 557–563.
 18. Menendez A., Pereiro R., Bordel N., Sanz-Medel A. H₂/Ar direct current glow discharge mass spectrometry at constant voltage and pressure // *Spectrochim. Acta, Part B.* 2005. Vol. 60, N 6. P. 824–833.
 19. Harrison W. W., Hang W., Yan X., Ingeneri K., Schilling C. Temporal considerations with a microsecond pulsed glow discharge // *J. Anal. At. Spectrom.* 1997. Vol. 12, N 9. P. 891–896.
 20. Harrison W.W., Yang C., Oxley E. Pulsed glow discharge // *Anal. Chem.* 2001. Vol. 73, N 17. P. 480A–487A.
 21. Bogaerts A. Hydrogen addition to an argon glow discharge: a numerical simulation // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. Vol. 17, N 8. P. 768–779.
 22. Menendez A., Pereiro R., Bordel N. and Sanz-Medel A. Effect of H₂/Ar mixtures on the analysis of conducting and insulating materials by radiofrequency glow discharge mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2006. Vol. 21, N 5. P. 531–534.
 23. Verentchikov A.N., Yavor M.I., Hasin Y.I., Gavrik M.A. Multi-reflecting TOF analyzer for high resolution MS and parallel MS-MS // *Mass Spectrometry.* 2005. Vol. 2, N 1. P. 11–20.