

# Анализ твердотельных образцов с ионизацией пробы в импульсном разряде в комбинированном полом катоде и время-пролетным детектированием ионов

А.А. Ганеев<sup>\*а</sup>, М.А. Кузьменков<sup>а</sup>, С.В. Потапов<sup>б</sup>, А.И. Дробышев<sup>а</sup>,  
М.В. Воронов<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет,  
Ст. Петергоф, Университетский пр. 26, 198504 Санкт-Петербург, Россия.  
E-mail: ganeev@lutex.ru

<sup>б</sup> НПФ «Люмэкс», Московский пр. 19, 190005 Санкт-Петербург, Россия.

Поступила в редакцию 20.05.2006 г.; после переработки — 11.09.2006 г.

Рассмотрены возможности импульсного разряда в комбинированном полом катоде с время-пролетным детектированием ионов для анализа твердотельных как проводящих, так и непроводящих проб. Представлены результаты оптимизации данной системы. Описаны результаты исследования влияния частоты и длительности разрядного импульса, а также некоторых других параметров системы на вид масс-спектров. Полученные зависимости сравниваются с результатами, полученными при компьютерном моделировании процессов в импульсном разряде в полом катоде. На примере образцов различного состава приведены аналитические характеристики рассматриваемого метода. Представлены результаты анализа различных проб.

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

The possibilities of the combined hollow cathode pulsed glow discharge with time-of-flight ions registration is examined for the conductive and dielectric solid samples analysis. The results of this system optimization are presented. The influence of the pulse frequency, pulse duration, and some other system parameters on mass spectra is described. The obtained dependences are compared to computer simulation results for a hollow cathode pulsed glow discharge processes. Analytical characteristics of the method are reported. Results of some sample analysis are presented.

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

## Введение

Различные варианты тлеющего разряда широко используются в качестве источников атомизации и ионизации в атомно-эмиссионной [1,2] и масс-спектрометрии [3–13] соответственно. Применение тлеющего разряда позволяет анализировать как твердые, так и порошковые пробы [1], а также проводить послойный анализ слоистых структур [2, 9]. Достоинства и недостатки импульсного тлеющего разряда в полом катоде относительно других типов источников ионизации, а также сравнение некоторых их аналитических характеристик подробно рассмотрены в работе [13]. Из масс-спектральных систем наиболее приспособленным для работы с импульсными источниками ионов является время-пролетный масс-спектрометр, поскольку именно в данном случае реализуется наибольшая эффективность детектирования ионов пробы [3–5].

Настоящая работа является продолжением предыдущих исследований, опубликованных ранее [13], и посвящена дальнейшему исследованию аналитических характеристик нового варианта время-пролетной масс-спектрометрии с ионизацией пробы в им-

пульсном разряде в полом катоде, который позволяет анализировать твердотельные проводящие и непроводящие образцы.

## Экспериментальная часть

В экспериментах использовался время-пролетный масс-спектрометр с импульсным источником ионизации твердотельных проб в полом катоде [13]. В качестве источника ионов использовалась разрядная ячейка с комбинированным полым катодом (рис. 1). Комбинированный катод состоял из пробы в виде плоского диска, к которому прижимались цилиндрические стенки катода с пропилами в основании для доступа разрядного газа в полость катода, изготовленные из высокочистого металла с низким коэффициентом распыления. В качестве материала для стенок катода использовались следующие металлы: Nb, Ta и Al. Выбор материала зависел от набора определяемых элементов. Каждый из элементов материала катода создавал свой фоновый спектр. В случае использования <sup>93</sup>Nb и <sup>181</sup>Ta, кроме основных компонент наблюдался ряд их оксидов — NbO, NbO<sub>2</sub>, NbO<sub>3</sub>, TaO, TaO<sub>2</sub> и др. Наиболее простой спектр наблюдался

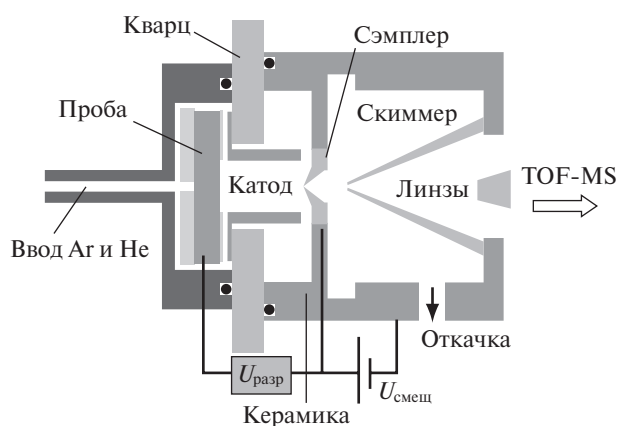


Рис. 1. Разрядная ячейка с комбинированным полым катодом.

у катода, состоящего из высокочистого (99.999 %) алюминия. В нем присутствовала только одна компонента, связанная с материалом стенок катода —  $^{27}\text{Al}$ . В связи с этим, в большинстве экспериментов использовались стенки катода, изготовленные именно из этого металла.

Энергия ионов, попавших из катода в зону между сэмплером и скиммером, определяется потенциалом плазмы и составляет величину порядка 4–5 эВ [4]. Поскольку такая энергия недостаточна для эффективной фокусировки ионного пучка в выталкивающей зоне, то необходимо ее существенно увеличить. Для этого было введено напряжение смещения пары катод–анод относительно потенциала земли. Зависимость интенсивностей компонент масс-спектра от напряжения смещения для всех масс была практически одинакова, а оптимальное значение напряжения смещения составило 18–20 В [13] и практически не зависело от вида пробы. Для увеличения разрешающей способности масс-спектрометра применялась математическая обработка полученных спектров на основе известной аппаратной функции прибора [13].

Для построения градуировочных зависимостей и определения чувствительности спектрометра в экспериментах использовались стандартные образцы

Таблица 1. Концентрации элементов в стандартных образцах меди (ГОСТ 859-2001).

Элемент	N 945, концентрация, ppm	N 9410, концентрация, ppm
Ag	60	90
As	16	390
Bi	46	360
Cd	47	440
Cr	5	30
Fe	220	670
Mn	10	83
P	30	90
Pb	57	810
Sb	54	810
Si	6	33
Sn	100	760

состава. Соответствующие концентрации элементов для стандартных образцов меди, свинца и стали представлены в табл. 1–3.

Подготовка к анализу заключалась в том, что образец и цилиндрические стенки катода очищались путем их травления в 20 %-ном водном растворе HCl или 30 %-ном растворе HNO<sub>3</sub>. Выбор раствора травления был обусловлен составом образца и набором определяемых элементов. Процедура очистки повторялась перед каждым измерением. Для проверки чистоты поверхности перед каждым измерением проводилась регистрация двух предварительных масс-спектров длительностью по 1 мин каждая. Если интенсивности интересующих элементов во втором предварительном измерении падали пропорционально первому, то серия предварительных измерений продолжалась до тех пор, пока соответствующие интенсивности не стабилизировались на каком-либо определенном уровне.

## Обсуждение результатов

В предыдущих экспериментах сравнивались два варианта сэмплера с различными диаметрами отверстия. Было обнаружено, что интенсивность компонент спектра для сэмплера с отверстием диаметром 1.5 мм в 5–7 раз выше, чем с диаметром в 1 мм, в то время как площади отверстий соотносятся лишь как 2:1 соответственно. Такое существенное увеличение интенсивности может быть объяснено наличием провисания электрического поля вблизи отверстия сэмплера (его глубина приблизительно равна радиусу Дебая). В этом случае ионный поток будет определяться эффективной площадью отверстия, но его эффективная площадь будет меньше, чем геометрическая.

В работах [3, 4, 11] показано, что как в разряде Гримма, так и в полом катоде наблюдается временная дискриминация выхода ионов пробы относительно ионов газов, присутствующих в разряде. Кроме

Таблица 2. Концентрации элементов в стандартных образцах свинца (ГОСТ 3778-74).

Элемент	N 1, концентрация, ppm	N 2, концентрация, ppm
Ag	37	9.8
As	93	31
Bi	740	330
Cu	30	57
Sb	110	27
Sn	66	22

Таблица 3. Концентрации элементов в стандартных образцах стали (ГОСТ 5950-73).

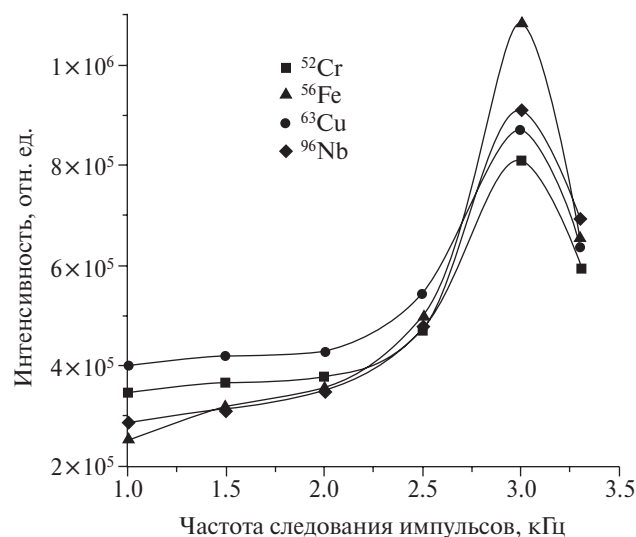
Элемент	N 51043, концентрация, ppm	N 99, концентрация, ppm
Cr	11000	220
Cu	2100	1200
Mn	1500	3900
P	250	460
S	200	220
Si	8000	6000

того, несколько отличаются временные максимумы для ионов пробы, заметно различающихся по массе. Подобная временная дискриминация требует оптимизации задержки выталкивающего импульса относительно разрядного импульса. Поэтому в предыдущих работах [13, 14] были проведены исследования по оптимизации задержки выталкивающего импульса. При простом химическом анализе для большинства элементов можно использовать одно компромиссное значение задержки, либо проводить два последовательных измерения с различными задержками. Однако при послойном анализе необходимо одновременно контролировать содержание как легких, так и тяжелых элементов. Поэтому для послойного анализа был разработан вариант регистрации с «прыгающей» задержкой — в этом случае использовались чередующиеся от спектра к спектру задержки. Все нечетные спектры регистрировались с одной задержкой, а все четные с другой и суммировались в результирующий пакет.

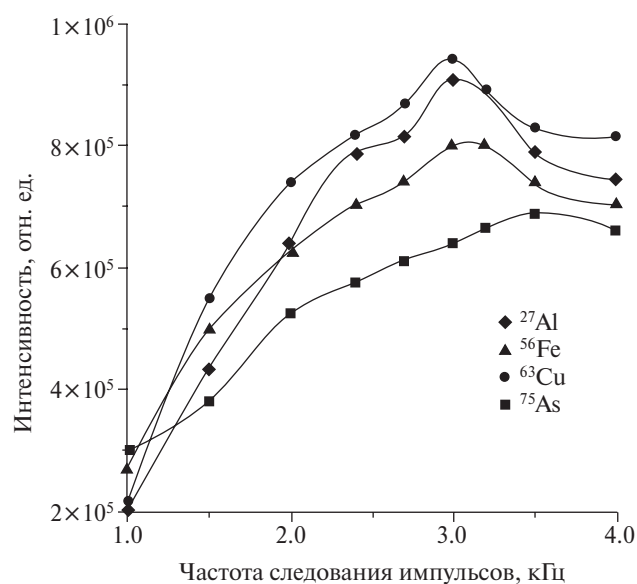
В предыдущих экспериментах [13, 14] было обнаружено, что добавление 0.5–1.5 торр гелия в аргон устраняет возможность возникновения микрокапиллярного разряда в каналах, через которые вводится в катод разрядный газ (возникновение микрокапиллярного разряда в подводящих каналах приводит к резкому падению интенсивности компонент масс-спектра). Кроме того, добавление гелия увеличивает в 2–3 раза интенсивности компонент пробы [8]. В связи с этим в экспериментах в разрядной ячейке использовалась газовая смесь, состоящая из аргона и гелия. В работах [15, 16] описывается эффект улучшения формы кратера в образце при добавлении небольшого количества водорода (около 1%) в газовую смесь. Вследствие этого послойное распыление материала пробы происходит более равномерно, создаются условия, препятствующие возникновению поверхностных оксидов и, следовательно, повышается эффективность распыления пробы. Кроме того, в работе [17] показано, что добавка 1–10% водорода в балластный газ в несколько раз увеличивает интенсивности компонент пробы. В связи с этим были проведены исследования влияния на масс-спектр добавления водорода в газовую смесь, используемую в разрядной ячейке. Было установлено, что при добавлении небольшого количества водорода в газовую смесь наблюдалась существенная депрессия газовых компонент, небольшое увеличение интенсивностей отдельных компонент пробы и, в то же время, мешающие гидридные кластеры, возникавшие при больших концентрациях водорода, практически отсутствовали [14]. Поэтому, в дальнейших экспериментах использовалась газовая смесь с относительно низким содержанием водорода — 1%.

**Влияние частоты и длительности импульсов на масс-спектр.** На рис. 2 и 3 приведены зависимости интенсивностей ряда компонент масс-спектра от частоты следования импульсов для пробы инструментальной стали (рис. 2) и меди (рис. 3). Как видно из рисунков, увеличение частоты существенно уве-

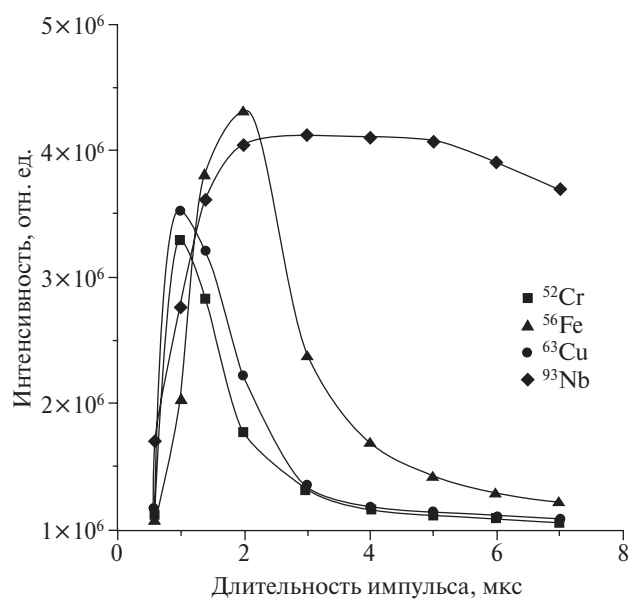
личивает интенсивность регистрируемых компонент спектра. Отметим, что частота следования импульсов разряда может оказывать влияние на интенсивности компонент пробы через изменение температуры пробы. Однако в нашем случае средняя мощность не превышает 15 Вт, несмотря на большую пиковую мощность в импульсе (до 2 кВт). Кроме того, катодный узел достаточно эффективно охлаждается. Поэтому, температура образца относительно невысока и лежит в диапазоне 50–70 °С. Однако из рис. 2 и 3 отчетливо видно, что интенсивность ионного сигнала



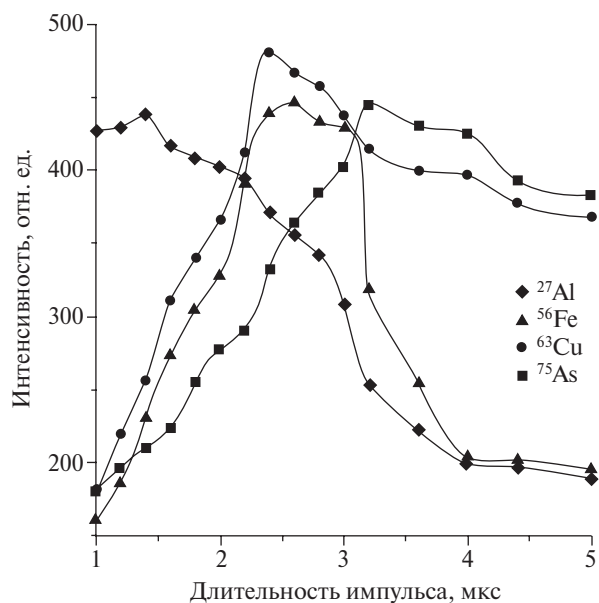
**Рис. 2.** Зависимости интенсивностей масс-спектральных линий некоторых ионов от частоты следования разрядных импульсов. Сталь. Комбинированный катод. Материал катодных стенок — Nb. Давление 2.5 торр, состав газовой смеси: Ar — 70%, He — 29%, H — 1%. Напряжение на катоде составляет —1800 В. Длительность импульса — 2 мкс. Задержка выталкивающего импульса — 100 мкс. 10<sup>6</sup> импульсов для каждой точки.



**Рис. 3.** Зависимости интенсивностей масс-спектральных линий некоторых ионов от частоты следования разрядных импульсов. Медный стандарт N 9410. Комбинированный катод. Материал катодных стенок — Al. Давление 2.5 торр, состав газовой смеси: Ar — 70%, He — 29%, H — 1%. Напряжение на катоде составляет —1850 В. Длительность импульса — 1.6 мкс. Задержка выталкивающего импульса — 130 мкс. 10<sup>6</sup> импульсов для каждой точки.

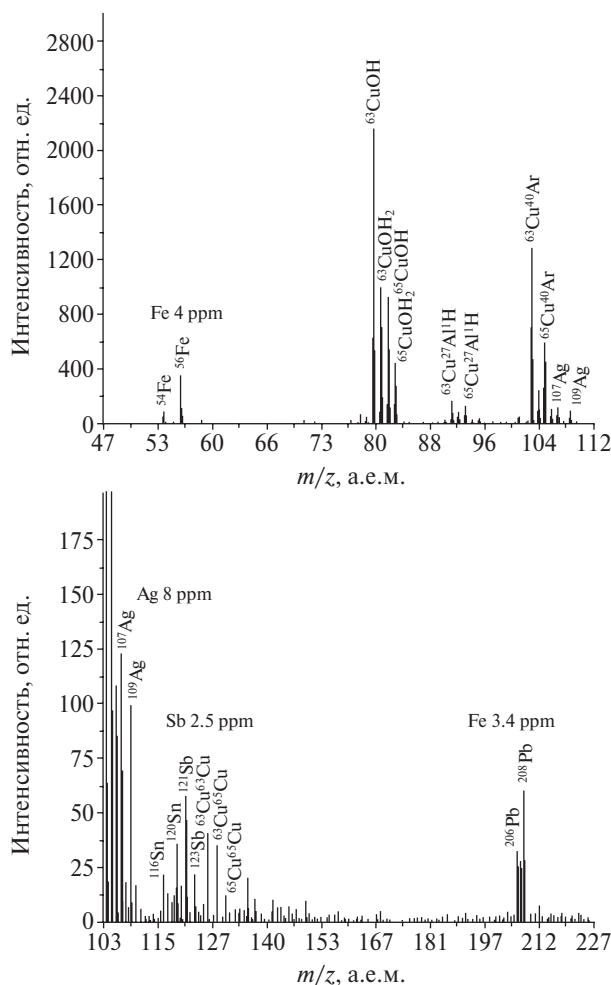


**Рис. 4.** Зависимости интенсивностей масс-спектральных линий некоторых ионов от длительности разрядного импульса. Сталь. Комбинированный катод. Материал катодных стенок — Nb. Давление 2.5 торр, состав газовой смеси: Ag — 70%, He — 29%, H — 1%. Напряжение на катоде составляет —1800 В.  $F = 3.1$  кГц. Задержка выталкивающего импульса — 100 мкс.  $10^6$  импульсов для каждой точки.



**Рис. 5.** Зависимости интенсивностей масс-спектральных линий некоторых ионов от длительности разрядного импульса. Медный стандарт N 9410. Комбинированный катод. Материал катодных стенок — Al. Давление = 2.5 торр, состав газовой смеси: Ag — 70%, He — 29%, H — 1%. Напряжение на катоде составляет —1850 В.  $F = 3.1$  кГц. Задержка выталкивающего импульса — 130 мкс.  $10^6$  импульсов для каждой точки.

ла имеет максимум в области 3 кГц. По нашему мнению, это явление связано с ионизацией атомов пробы, не успевших продиффундировать из плазмы разряда на стенки катода за время, прошедшее между импульсами разряда. Эти атомы ионизируются следующим импульсом и формируют дополнительный сигнал таким же образом, как это продемонстрировано в работе [17], где использовалась система со двоекным импульсом ионизации. На рис. 4 пред-



**Рис. 6.** Масс-спектр высокоочищенной меди. Комбинированный катод. Материал катодных стенок — Al. Давление 2.5 торр, состав газовой смеси: Ag — 70%, He — 29%, H — 1%. Напряжение на катоде составляет —1720 В.  $F = 3$  кГц. Длительность импульса — 1.6 мкс. Задержка выталкивающего импульса — 120 мкс.  $4 \times 10^6$  импульсов. Область спектра 62–64 а.е.м. вырезана.

ставлены зависимости интенсивностей некоторых компонентов пробы стали (Fe, Cr, Cu) и стенок катода (Nb) от длительности импульса разряда. Аналогичные зависимости для компонентов медного образца (Cu, Fe, As) и материала стенок катода (Al) изображены на рис. 5. По нашему мнению, спад интенсивности ионного сигнала при увеличении длительности импульса объясняется наличием рекомбинационных процессов в разряде. Согласно результатам моделирования импульсного разряда в полном катоде [4], концентрация электронов в плазме может достигать  $n \times 10^{13}$  см<sup>-3</sup>. В таких условиях в послесвечении разряда интенсивно протекает процесс трехчастичной радиационной рекомбинации:  $M^+ + 2e^- \rightarrow M + e^-$  [18], скорость которого для ионов пробы пропорциональна квадрату концентрации электронов. При увеличении длительности импульса ионизации возрастает концентрация электронов и, следовательно, скорость рекомбинации ионов, что и приводит к уменьшению ионного сигнала.

**Анализ высокоочищенной меди.** С помощью анализатора было проведено определение содержания ряда элементов в пробе высокоочищенной меди. Для этого он

был предварительно откалиброван с помощью стандартных образцов состава меди (ГОСТ 859-2001) ГСО 3514-86 (N 945) и ГСО 3519-86 (N 9410) (см. табл. 1). Чувствительности для разных элементов, определенные по градуировочным зависимостям, оказались довольно близки и находятся, в основном, в диапазоне 10–20 ионов/ррт для  $10^6$  импульсов (см. табл. 4). Отметим, что относительно малое различие в чувствительностях для масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом связано с двумя факторами:

1. относительные концентрации распыленных атомов пробы в газовой фазе близки к соответствующим концентрациям в пробе [1];

2. в данном случае доминирует Пеннинговский механизм ионизации распыленных атомов, а скорости Пеннинговской ионизации для различных элементов достаточно близки.

На рис. 6 приведены масс-спектры, полученные для пробы высокочистой меди, а в табл. 5 содержания ряда элементов. Там же приведены известные содержания элементов в пробе. Из таблицы видно удовлетворительное совпадение результатов, что свидетельствует об отсутствии систематической ошибки при прямом определении содержания элементов с помощью данного анализатора. Следует отметить, что при анализе меди в масс-спектре (см. рис. 6) присутствуют различные компоненты, которые в ряде случаев могут привести к нежелательным интерференциям, в частности:  $^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$ ,  $\text{CuO}^+$  (массы 79, 81),

**Таблица 4.** Чувствительности для некоторых элементов в пробе меди ( $10^6$  импульсов).

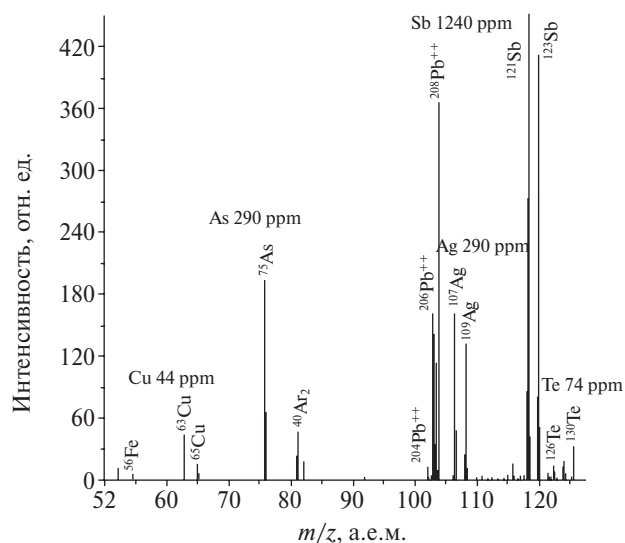
Элемент	Чувствительность, ионов/ррт
Ag	17.5
As	11.6
Pb	9.1
Sb	12.3
Sn	21.4

**Таблица 5.** Паспортные и измеренные концентрации элементов в пробе высокочистой меди.

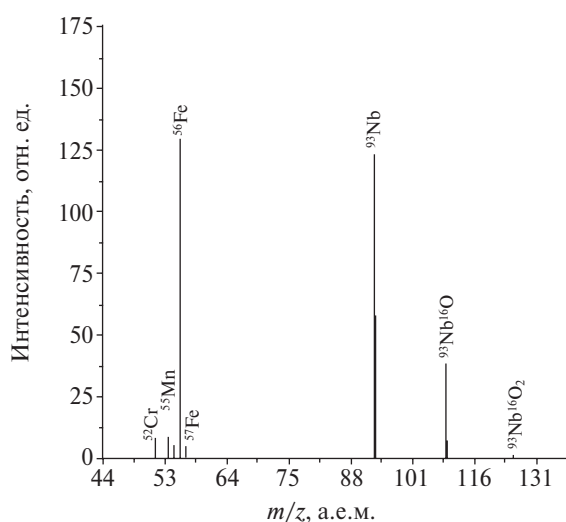
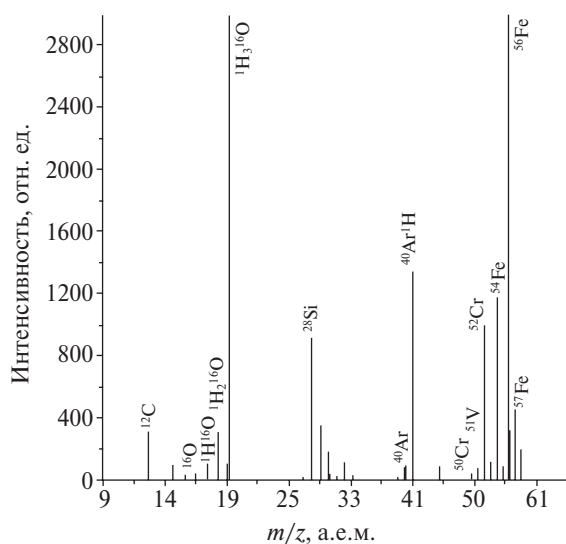
Элемент	Паспортная концентрация, ррт	Измеренная концентрация, ррт
Ag	7.9	$8 \pm 1$
As	0.4	<1
Bi	0.8	$0.6 \pm 0.2$
Cd	0.4	<0.5
Co	0.8	$0.7 \pm 0.2$
Cr	3	$2.3 \pm 0.3$
Fe	1.4	$2.1 \pm 0.3$
Mn	0.6	$0.5 \pm 0.2$
Ni	1.9	$1.5 \pm 0.3$
P	0.7	$0.5 \pm 0.3$
Pb	3.4	$3.4 \pm 0.5$
S	7	$10 \pm 2$
Sb	2.2	$2.5 \pm 0.4$
Se	0.9	<1.5
Si	0.7	<1
Sn	0.8	<0.7
Te	1	$1.7 \pm 0.7$

$\text{CuOH}^+$  (80, 82),  $\text{CuOH}_2^+$  (81, 83),  $\text{CuAr}^+$  (103, 105) и компоненты очень слабой интенсивности  $\text{Cu}_2^+$  (126, 128, 130). Эти компоненты могут создавать помехи при определении Se (80, 78, 77, 76) и Te (основные массы — 130, 128 и 126).

**Анализ свинца и стали.** Для анализа был взят свинец, использующийся при производстве аккумуляторных пластин. Концентрации некоторых элементов (Se, Sb, Bi, Te, Fe и др.), в основном определяют технические свойства получаемого свинца, чем и обусловлена необходимость их контроля. Проанализированная же сталь используется для изготовления высокопрочных ножей гильотин, применяемых для рубки броневой стали, используемой в кораблестроении. Оперативное определение состава стали необходимо для своевременной корректировки технологического процесса ее производства. Как для анализа свинца, так и в случае анализа стали использовался комбинированный полый катод. При анализе свинца в качестве материала стенок катода использовался Al, так как он является наилучшим материалом в данном случае. Для анализа стали применялся катод, изготовленный как из Al, так и из Nb. Для калибровки анализатора были использованы соответствующие стандартные образцы состава свинца и стали (см. табл. 2 и 3 соответственно). Полученные чувствительности для подавляющего большинства элементов в свинце лежат в диапазоне 10–20 ионов/ррт для  $10^6$  импульсов, а для стали — в диапазоне 5–10 ионов/ррт для  $10^6$  импульсов. Для примера на рис. 7 приведены масс-спектры свинца (образец Pb5), а на рис. 8 для стали (образец 50178). Как видно из рис. 8б, в спектре присутствуют компоненты относительно высокой интенсивности, принадлежащие материалу катода (Nb) и его оксидам. Однако при анализе стали данные компоненты не оказывают мешающего влияния при определении элементов пробы.

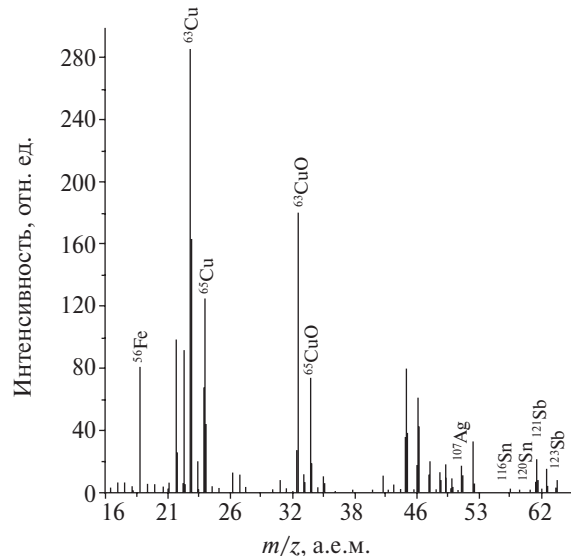
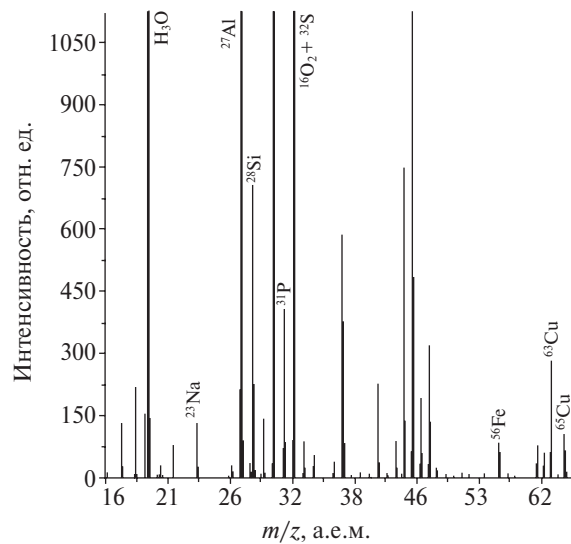


**Рис. 7.** Масс-спектр свинца, образец Pb5. Комбинированный катод. Материал катодных стенок — Al. Давление 2.5 торр, состав газовой смеси: Ag — 70%, He — 29%, H — 1%. Напряжение на катоде составляет –1100 В.  $F = 2.6$  кГц. Длительность импульса — 2 мкс. Задержка выталкивающего импульса — 130 мкс.  $10^6$  импульсов.



**Рис. 8.** Масс-спектр стали, образец 50178. Комбинированный катод. Материал катодных стенок — Nb. Давление 2.5 торр, состав газовой смеси: Ar — 70%, He — 29%, H — 1%. Напряжение на катоде составляет —1850 В,  $F = 2.9$  кГц. Длительность импульса — 1.8 мкс. Задержка выталкивающего импульса — 110 мкс.  $2 \times 10^6$  импульсов.

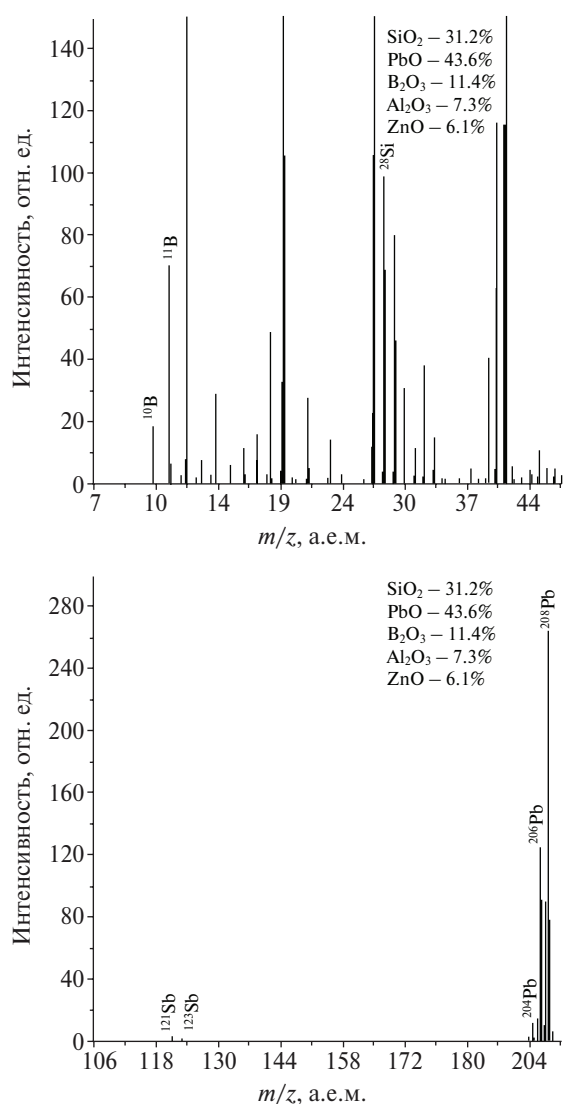
**Анализ непроводящих проб.** Для иллюстрации возможностей масс-спектрометра с ионизацией пробы коротким импульсным разрядом для прямого анализа непроводящих проб были зарегистрированы спектры стекловидного шлака, образующегося при производстве свинца, и оптического боросиликатного стекла. Знание состава шлака было необходимо для отработки технологии производства свинца, а состава стекла — для контроля содержаний различных компонентов в нем. Подготовка пробы была проста и заключалась в вырезании диска из исследуемого образца. На рис. 9 приведен масс-спектр шлака. Как видно из рисунка, кроме основных компонентов — алюминия, свинца и кислорода в пробе регистрируются и ряд других элементов, в частности — S, Sb, Na, Fe, Mn, Sn, Cr. Отметим, что кислород, присутствующий в спектре в виде различных оксидов, — это кислород, поступивший в разряд из пробы в процессе ее распыления. Представленный спектр, конеч-



**Рис. 9.** Масс-спектр стекловидного шлака. Комбинированный катод. Материал катодных стенок — Al. Давление 2.5 торр, состав газовой смеси: Ar — 70%, He — 29%, H — 1%. Напряжение на катоде составляет —1100 В.  $F = 2.2$  кГц. Длительность импульса — 1.6 мкс. Задержка выталкивающего импульса — 130 мкс.  $10^6$  импульсов.

но, позволяет провести только качественный анализ; для количественного определения необходимы соответствующие стандарты. Впрочем, если относительные чувствительности для разных элементов близки к относительным чувствительностям для проводящих стандартных образцов, то для градуировки можно использовать давно разработанные стандартные образцы. На рис. 10 приведен масс-спектр оптического боросиликатного стекла. На спектрах хорошо видны основные составляющие его компоненты в соответствующих соотношениях. Отметим, что для диэлектрических проб чувствительности были в 4–5 раз хуже по сравнению с проводящими образцами.

**Пределы обнаружения и воспроизводимость.** Поскольку шумы в данной системе практически отсутствуют (темновой шум детектора соответствует уровню менее 0.1 ионов/массу для  $10^6$  спектров), а аддитивный шум усилителя устраняется амплитудной дискриминацией, то пределы обнаружения опреде-



**Рис. 10.** Масс-спектр боросиликатного стекла. Комбинированный катод. Материал катодных стенок — Al. Давление 2.5 торр, состав газовой смеси: Ar — 70%, He — 29%, H — 1%. Напряжение на катоде составляет —1700 В.  $F=3.6$  кГц. Длительность импульса — 1.2 мкс. Задержка выталкивающего импульса — 120 мкс.  $10^6$  импульсов.

лялись с помощью стандартных образцов из чисто статистических критериев. В данном случае присутствие даже одного иона, соответствующего какому-нибудь элементу несет информацию о его присутствии в пробе. Для увеличения достоверности полагалось, что наличие 3–6 ионов (в зависимости от количества изотопов) является достаточно уверенным свидетельством наличия определяемого элемента. Пределы обнаружения, полученные для оптимизированной системы, представлены в табл. 6. Там же отражены значения воспроизводимости, полученные для ряда элементов при анализе меди, свинца и стали. Из таблицы видно, что пределы обнаружения для широкого круга элементов отличаются весьма незначительно. По нашему мнению, это объясняется тем, что процессы ионизации и транспортировки этих элементов носят сходный характер, что приводит к близким значениям степени ионизации элементов. Для того чтобы ионизировать атом, он должен быть распылен с поверхности, перемещен в зону иониза-

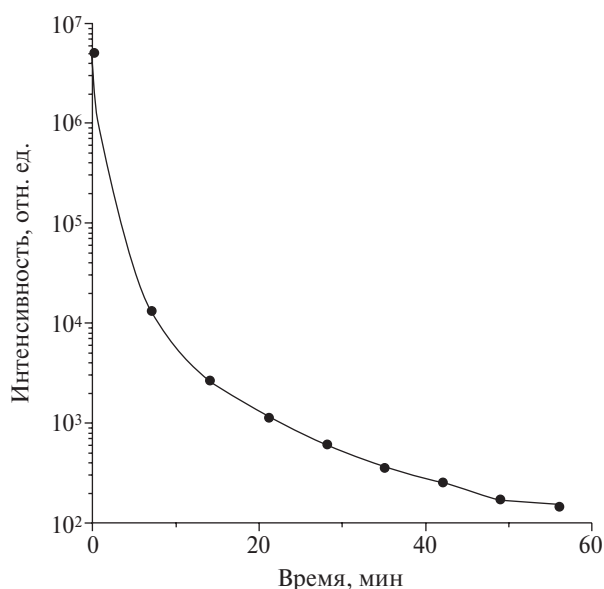
**Таблица 6.** Пределы обнаружения и воспроизводимость для некоторых элементов ( $4 \times 10^6$  импульсов).

Проба	Элемент	Предел обнаружения, ppm	Воспроизводимость $S_r$ , %
Медь	Ag	0.3	4.5
	As	0.35	1.9
	Ni	0.25	2.5
	Pb	0.1	4.9
	Sb	0.15	1.1
	Sn	0.4	1.8
Свинец	Ag	0.8	8.2
	As	0.6	9.4
	Cu	0.2	6.1
	Fe	0.3	7.2
	Sb	0.2	4.0
	Sn	0.5	11.5
Сталь	Cr	0.2	4.5
	Cu	0.3	8.0
	Ni	0.25	2.5
	P	0.6	10.5
	S	1.2	6.5
	Si	0.4	13.2

ции и там ионизован. Степени распыления атомов с поверхности образца для большинства элементов матрицы сходны. Механизм транспортировки распыленных атомов представляет собой диффузию атомов через разрядный газ, где коэффициенты диффузии различных атомов также отличаются довольно слабо. В процессе ионизации атомов основным механизмом ионизации, по нашему мнению, является Пеннинговский механизм ионизации метастабильными атомами аргона. Между различными атомами с энергией ионизации меньшей, чем энергия возбужденного атома аргона (около 15.7 эВ), показатель Пеннинговской ионизации отличается в 1.5–3 раза. Следовательно, с помощью предложенного механизма можно объяснить малые отличия в пределах обнаружения для элементов пробы.

Из табл. 6 хорошо видно, что наилучшая воспроизводимость наблюдается для медного образца, что, очевидно, связано с более стабильным показателем распыления пробы для меди по сравнению со свинцом и сталью.

**Эффект памяти.** Если в процессе анализа для определения элементов в различных пробах использовать одни и те же стенки катода, то для элементов присутствующих в пробе в высокой концентрации возникает эффект памяти. На рис. 11 наглядно продемонстрирован эффект памяти при анализе медного образца с алюминиевыми стенками катода. После того, как медный образец был заменен на алюминиевый, выполненный из того же материала, что и стенки катода, интенсивность меди упала только на 3 порядка после первого измерения. Для снижения интенсивности медных компонент на 6 порядков необходимо непрерывное распыление в течение часа. Однако, если в процессе анализа используется один материал образца (например, медь), то эффект памяти может



**Рис. 11.** Эффект памяти. Зависимость интенсивности медной компоненты масс-спектра от времени распыления (алюминиевый образец установлен после медного с теми же катодными стенками). Чистый Al. Комбинированный катод. Материал катодных стенок — Al. Давление 2.5 торр, состав газовой смеси: Ar — 70%, He — 29%, H — 1%. Напряжение на катоде составляет —1600 В,  $F = 3$  кГц. Длительность импульса — 1.6 мкс. Задержка выталкивающего импульса — 80 мкс.  $10^6$  импульсов для каждой точки.

не приниматься во внимание. Во всех остальных случаях необходима замена, либо очистка катодных стенок после каждого измерения. В настоящих экспериментах использовались либо сменные катодные стенки, либо стенки, очищенные по процедуре, упоминавшейся выше. После очистки стенок эффект памяти зарегистрирован не был.

## Заключение

Результаты, полученные при использовании в качестве источника ионизации импульсного разряда в комбинированном полом катоде с время-пролетным детектированием ионов, демонстрируют возможность его применения для анализа твердотельных образцов. Время-пролетный масс-спектрометр с импульсным тлеющим разрядом в полом катоде — привлекательный инструмент для решения современных аналитических проблем. Материал образца в нем используется наиболее эффективно благодаря закрытости пространства, в котором происходит атомизация и ионизация пробы. Он характеризуется более высокой эффективностью ионизации атомов за счет повышенной концентрации высокоэнергетичных электронов, а также существенно меньшим расходом реакционного газа ( $2-10$  мл мин<sup>-1</sup>) и низкой потребляемой мощностью электрической энергии (60–120 Вт). Кроме того, возможность прямого элементного анализа как валового состава, так и послойного анализа твердотельных проводящих и диэлектрических материалов делает такой анализатор наиболее перспективным и эффективным инструментом для решения широкого круга современных задач.

## Список литературы

1. А.И. Дробышев, «Послойный атомно-эмиссионный спектральный анализ в источниках света с катодным распылением проб», *Журн. прикл. спектроскопии* **56**, 1, 7–11 (1992).
2. R. Marcus, A. Anfone, W. Luesaiwong, T. Hill, D. Perahia, K. Shimizu, «Radio frequency glow discharge optical emission spectroscopy: a new weapon in the depth profiling arsenal», *Anal. and Bioanal. Chem.* **373**, 656–663 (2002).
3. C. Yang, M. Mohile, W.W. Harrison, «Microsecond-pulsed grimm glow discharge as a source for time-of-flight mass spectrometry», *J. Anal. At. Spectrom.* **15**, 1255–1260 (2000).
4. S. Potapov, E. Izrailov, V. Vergizova, M. Voronov, S. Suprunovich, M. Slyadnev, A. Ganeev, «Pulsed glow discharge in thin-walled metallic hollow cathode. Analytical possibilities in atomic and mass-spectrometry», *J. Anal. At. Spectrom.* **18**, 564–571 (2003).
5. W.W. Harrison, B.L. Bentz, «Glow Discharge Mass Spectrometry», *Prog. Anal. Spectrosc.* **11**, 53–110 (1988).
6. M. Van Straaten, K. Swenters, R. Gijbels, J. Verlinden, «Analysis of platinum powder by glow discharge mass spectrometry», *J. Anal. At. Spectrom.* **9**, 1389–1397 (1994).
7. M. Saito, «A contribution to the study of matrix effects in the analysis of solid samples by d. C. Glow discharge mass spectrometry», *Spectrochim. Acta* **50B**, 171–178 (1995).
8. D.C. Duckworth, C.M. Barshick and D.H. Smith, «Analysis of soils by glow discharge mass spectrometry», *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 875–879 (1993).
9. M. Pelaez, J. Costa-Fernandez, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel, «Quantitative depth profile analysis by direct current glow discharge time of flight mass spectrometry», *J. Anal. At. Spectrom.* **18**, 864–871 (2003).
10. S. De Gent, R. Van Grieken, W. Hang, W.W. Harrison, «Comparison between direct current and radiofrequency glow discharge mass spectrometry for the analysis of oxide-based samples», *J. Anal. At. Spectrom.* **10**, 689–695 (1995).
11. W.W. Harrison, W. Hang, X. Yan, K. Ingenuity, «Temporal considerations with a microsecond pulsed glow discharge», *J. Anal. At. Spectrom.* **12**, 891–906 (1997).
12. L. Puig and R. Sacks, «Hollow Cathode Plasma Emission Determination of F, Cl, and Br in Gas Streams», *Appl. Spectrosc.* **43**, 801–810 (1989).
13. А.А. Ганеев, М.А. Кузьменков, С.В. Потапов, А.И. Дробышев, М.В. Воронов, «Время-пролетная масс-спектрометрия с ионизацией пробы в импульсном разряде в полом катоде для анализа твердотельных проводящих образцов», *Масс-спектрометрия* **2**, 297–304 (2005).
14. А.А. Ганеев, М.А. Кузьменков, В.А. Любимцев, С.В. Потапов, А.И. Дробышев, С.С. Потемин, М.В. Воронов, «Импульсный разряд в полом катоде с детектированием ионов во время-пролетном масс-спектрометре. Аналитические возможности при анализе твердотельных образцов», *Журн. аналит. химии*, в печати (2006).
15. A. Menendez, J. Pisonero, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel, «The influence of added hydrogen to an argon direct current glow discharge for time of flight mass spectrometry detection», *J. Anal. At. Spectrom.* **18**, 557–563 (2003).
16. H.B. Gilbody, J.B. Hasted, «Anomalies in the adiabatic interpretation of charge-transfer collisions», *Proc. of the Royal Society of London A* **238**, 1214, 334–343 (1957).
17. J. Pisonero, K. Turney, N. Bordel, A. Sanz-Medel, W.W. Harrison, «A double microsecond-pulsed glow discharge ion source», *J. Anal. At. Spectrom.* **18**, 624–628 (2003).
18. Ю.П. Райзер, *Физика газового разряда*, Наука, Москва, 1992.