

ФИЗИЧЕСКАЯ КАРТИНА АТОМИЗАЦИИ, ИОНИЗАЦИИ И РЕКОМБИНАЦИИ ИОНОВ В ЛАЗЕРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

САЛМАН МАНУЧАРИ А., Б.З.АЛИЕВ, К.З.НУРИЕВ

Институт Физики НАН Азербайджана

AZ-1143, Баку, Азербайджан

пр. Г. Джавида 33,

İşdə lazerli ion mənbələrində ionların yaranmasında müxtəlif atomların diskriminasiya səbəblərinə baxılmışdır. Bu səbəblərə uyğun olaraq metodun nisbi həssaslıq əmsali elementlərin atomlaşma enerjisindən və birinci tərtib ionlaşma potensialından eksponensial asılıdır. Bu eksponentaya daxil olan atomlaşma və ionlaşma enerjilərinin ifadəsinə nümunənin xüsusiyyətini nəzərə alan amillər və onların ionlaşmasına təsir edən amillər nəzərə alınmışdır.

Рассмотрены основные причины дискриминаций атомов различных элементов при образовании ионов из твердых тел в лазерном источнике ионов. Предложена модель этих процессов. В соответствии с этими причинами коэффициент относительной чувствительности экспоненциально зависит от энергии атомизации и от первого потенциала ионизации определяемого элемента. Модельные температуры атомизации и ионизации, включая в эти экспоненты учитывают свойство матриц анализируемых проб и условия воздействия на них в источнике ионов.

The main reasons of atoms' discrimination for various elements have been considered at the formation of ions from the solids in a laser source of ions. The quasi-equilibrium model of these processes was offered. According to these reasons the relative sensitivity coefficient exponentially depends on energy of atomization and the first potential of ionization of determined elements. The model temperatures of atomization and ionizations, including to these exponents, consider the property of matrixes of analyzable samples and action requirements on them in a source of ions.

Для решения широкого круга аналитических задач все шире используется масс-спектрометрия с искровым [1-3] и лазерным [2,4-6] источниками ионов. Увеличивается число работ, посвященных исследованию образования ионов в этих источниках. Они преследуют две основные цели. Первая – научная – познание закономерностей процессов, происходящих при образовании ионов в искровой и лазерной плазме. Вторая – практическая – улучшение воспроизводимости и правильности результатов, в том числе при без эталонном анализе.

Работы, выполнение в этом направлении до настоящего времени [1,2,5] практически не базировались на детальных представлениях физических процессах, происходящих в плазме лазерного факела, и носили в основном эмпирический характер. Первая попытка моделировать образование ионов в лазерной масс-спектрометрии была предпринята в [6] названа связи равновесной, предполагая, что процессы, ведущие к разрушению твердого тела и образованию плазмы, равновесны.

В настоящем сообщении рассмотрены механизмы образования ионов в общем, виде на базе современных представлении в лазерной плазме.

Отметим, что при лазерной масс-спектрометрии, как и для других масс-спектрометрических методов элементного анализа твердых тел, центральной является проблема получения надежных количественных данных. Однако эксперименты показывают, что состав массового спектра ионов при анализе твердых тел искровым или лазерным методами не всегда соответствует истинному составу образца. Причиной этого является неодинаковый выход ионов различных элементов, связанный с особенностями ионизации атомов. Для учета этого несоответствия обычно используют коэффициент относительной чувствительности (КОЧ) определяемого элемента по отношению к внутреннему (или внешнему) стандарту.

$$\frac{I_x}{I_{\text{вн.ст.}}} = \text{КОЧ}_{\text{вн.ст.}} \times \frac{C_x}{C_{\text{вн.ст.}}}$$

где $I_x, I_{\text{вн.}}$ - измеренные аналитические сигналы определяемого элемента внутреннего стандарта, $C_x, C_{\text{вн.ст.}}$ - концентрации соответствующих элементов. $K_{\text{вн.ст.}}^x$ - коэффициент относительной чувствительности. Проблема КОЧ является основной на современном этапе развития масс-спектрометрических методов анализа. Несомненную пользу принесло бы ее решение теоретическим путем. Однако задача вычисления состава ионного пучка, на основе измеренного состава образца и условий воздействия, чрезвычайно сложна из-за невозможности полного учета всех процессов в конденсированной фазе и в плазме, а также экспериментального определения большого количества необходимых для расчета параметров. Практически все теоретические работы относятся к простым по составу мишеням, главным образом металлам. Кроме того, необходимо решать и обратную задачу – нахождение состава вещества по его масс-спектру.

Правда, в первых работах [7] было предложено использовать модель образования ионов в лазерной плазме, находящейся в состоянии локального термодинамического равновесия (ЛТР). С физической точки зрения ее логичнее было бы применять для интерпретации данных по КОЧ, получаемых с плазменными источниками ионов.

Вообще говоря, физического основания применимости модели ЛТР к расчету КОЧ в лазерной масс-спектрометрии отсутствует. Среди ряда недостатков модели можно отметить следующие. Во-первых модель основана на предложении о полном (хотя и локальном)

равновесии всех процессов, происходящих в плазме. С другой стороны показано, что комплексные ионы, в том числе оксидные, образуются на стадии разлета плазмы и, следовательно, их относительный выход не может отражать условия ионизации. Во-вторых, модель учитывает только неодинаковую степень ионизации атомов различных элементов в плазме, но она не принимает во внимание возможных сегрегации на более ранних этапах образования масс-спектра, в частности, атомизации, которая может приводить к различиям элементного состава газовой фазы и исходного твердого тела.

Поэтому для преодоления этих трудностей при расчете КОЧ нами была использована суммарная энергия, включающая как энергию атомизации, так и потенциал ионизации атома определяемого элемента. Ниже рассматриваются эти процессы, а также процесс рекомбинации при разлете плазмы.

АТОМИЗАЦИЯ ВЕЩЕСТВА.

Атомный состав пара, поступающего в плазму, может отличаться от элементного состава твердой пробы, если при поступлении в плазму «летучие» и «нелетучие» элементы или соединения ведут себя различно. Селективность атомизации вещества пытались учесть рядом эмпирических формул (см. например, [8]).

Основным процессом, вызывающим сегрегации, является испарение вещества. Она может происходить в одном из следующих режимов.

1. При действии источника излучения, сообщаемого энергию конденсированной фазе и плазме. При этом возможны два варианта. Во-первых, в отсутствие поглощения энергии парами или плазмой этот режим осуществляется в течение всего импульса при воздействии на образец лазерным излучением при плотности потока 10^8 Bm/cm^2 , а также в начальный момент действия импульса. Во втором варианте при существенном поглощении энергии в парах в искровом разряде поглощение начинается через несколько наносекунд после начала лавинообразного возрастания тока через промежуток. Аналогично при действии лазерного излучения переход к режиму с поглощением в парах происходит скачкообразно и имеет характер светового пробоя. В результате увеличивается давления паров, а вследствие экранировки плазмой уменьшается часть энергии падающей на поверхность пробы.

2. Без поступления энергии от источника излучения – за счет энергии, внесенной в приповерхностные слои твердого тела. При воздействии лазерного импульса с $10^8 - 10^{10} \text{ Bm/cm}^2$ и длительности 10^{-8} с после окончания импульса по нашим оценкам из кратера может выбраться и частично (до 90%) исходного количество вещества в случае металлов и до 50% для диэлектриков.

В общем случае при удельной (в расчете на 1 атом пробы) плотности энерговыделения ε в слое толщиной d за счет теплопроводности прогревается нижележащий слой вещества толщиной d_T , так что суммарная глубина прогрева составляет $d' = d + d_T$. Поэтому реальная плотность энерговыделения уменьшается до величины

$$\varepsilon' = \varepsilon \frac{d}{d + d_T} \quad (2)$$

Если время энерговыделения t_u мало по сравнению с временем разлета лазерной плазмы $t_p \cong d / \sqrt{\varepsilon}$, то

$$d_T \cong \sqrt{X t_p}, \quad (3)$$

где X - теплопроводность вещества мишени. Если же t_u - длительность импульса достаточно для установления стационарного режима испарения, то $d_T \approx X / v_\Phi$,

где v_Φ - скорость движения фронта испарения вглубь пробы. При обычных масс-спектрометрических условиях ($t_u \approx 10^{-8}$ с, $q = 10^8 - 10^{10} \text{ Bm/cm}^2$) стационарный режим для металлов не выполняется. При этом $d \cong 10^{-7} - 10^{-4}$ мм, а $d_T = 10^{-3} - 10^{-2}$ мм. Таким образом, теплопроводность существенно уменьшает плотность энерговыделения в конденсированном веществе.

Поток j_x атомов элемента x с единичной площади поверхности нагретой излучением пробы можно определить из известного выражения [9]

$$j_x = n_x v_x = (1 - \eta) n_x^u v_x \quad (4)$$

где $v_x = \sqrt{kT / 2 \sigma m_x}$ - средняя тепловая скорость атомов; k - постоянная Больцмана; m_x - масса атома элемента x ; n_x , n_x^u - соответственно концентрация компоненты x в паре и в насыщенном паре; $\eta_x \leq 1$ - коэффициент возврата атомов пара. Отметим, что при увеличении давления паровой фазы, т.е. приближении пара к насыщению η_x стремится к единице.

Связь n_x^u с концентрацией элемента в конденсированной фазе n_x^k выражается соотношением

$$n_x^u = n_x^k \exp(-Bx / kT_{\text{nap}}) \quad (5)$$

где T_{nap} - температура парообразования; B_x - удельная (расчете на 1 атом) энергия атомизации, т.е. энергия, необходимая для образования одноатомного пара из соединения, находящегося в твердой фазе. Из формул (4) и (5) получаем

$$j_x = n_x^k (1 - \eta_x) v_x \exp(-Bx / kT_{\text{nap}}),$$

Отсюда число атомов N_x элемента x , испаренных с площади поверхности пробы S за время Δt составляет

$$N_x = n_x^k (1 - \eta_x) v_x \exp(-\frac{Bx}{kT_{\text{nap}}}) S \cdot \Delta t$$

Таким образом, отношение числа поступивших в пар атомов определяемого элемента x и внутреннего стандарта (вн. ст.) составляет

$$\frac{N_x}{N_{\text{вн.см.}}} = \frac{n_A^k}{n_{\text{вн.см.}}^k} \cdot \frac{1 - \eta_x}{1 - \eta_{\text{вн.см.}}} \sqrt{\frac{M_{\text{вн.см.}}}{M_x}} \exp\left(-\frac{B_x - B_{\text{вн.см.}}}{kT_{\text{пов}}}\right) =$$

$$= \frac{n_x^k}{n_{\text{вн.см.}}^k} + (X_{\text{вн.см.}}) \exp\left(-\frac{B_x - B_{\text{вн.см.}}}{kT_{\text{пов}}}\right) \quad (6)$$

ИОНИЗАЦИЯ АТОМОВ.

Различная степень ионизации атомов приводит к отклонению ионного состава от атомного состава, испаренного вещества. В ряде работ предпринимались попытки учесть влияние ионизации на величину КОЧ эмпирическими формулами. Так, например, если считать этот процесс равновесным, то относительную долю однозарядных ионов можно определить из уравнения Саха-Ленгмюра для поверхностной ионизации

$$\frac{n_x^{+1}}{n_x^0} = \frac{g_x^+}{g_x^0} \exp\left(\frac{\Phi - \varphi_x^1}{kT_{\text{пов}}}\right) \quad (7)$$

где n_x^{+1} и n_x^0 - концентрация ионов и атомов элемента x ; g_x^+, g_x^0 - статистические веса соответственно одноза-

рядного иона и атома; φ_x^1 - первый потенциал ионизации; Φ - работа выхода электрона с поверхности пробы. $T_{\text{пов}}$ - температура поверхности.

Если предположить, что начальный момент (перед разлетом) в плазме устанавливается ионизационное равновесие, то распределение ионов по степеням ионизации подчиняется уравнению Саха.

$$\frac{n_e \cdot n_x^{+z}}{n_x^{+(z-1)}} = \frac{g_x^z}{g_x^{z-1}} AT^2 \exp\left(-\frac{\varphi_x^z}{kTe}\right) \quad (8)$$

Если степень ионизации плазмы мала, то из формул (7) и (8) можно получить одинаковые выражения для относительной ионизации двух элементов

$$\left(\frac{N_x^{+1}}{N_x^0}\right) / \left(\frac{N_{\text{вн.см.}}^+}{N_{\text{вн.см.}}^0}\right) = \left(\frac{n_x^{+1}}{n_x^0}\right) / \left(\frac{n_{\text{вн.см.}}^{+1}}{n_{\text{вн.см.}}^0}\right) = \exp\left(-\frac{\varphi_x^1 - \varphi_{\text{вн.см.}}^1}{kT}\right) \quad (9)$$

РЕКОМБИНАЦИЯ ИОНОВ ПРИ РАЗЛЕТЕ ПЛАЗМЫ.

При разлете плазмы ее температура падает, в некоторый момент времени t_1 характерное время релаксации превысит характерное время изменения распределения ионов по равновесным степеням ионизации. Термодинамические равновесия нарушатся и рекомбинация перейдет в более медленную равновесную фазу, которая будет продолжаться до момента t_2 когда рекомбинация прекратится (закалка ионизационного состояния). Коэффициент рекомбинации равен [10].

$$B_z = B_0 \frac{n_o^z z^3}{T^{9/2}} \quad (10)$$

где $B_0 = 8,75 \cdot 10^{27} \text{ см}^6 \cdot \text{эВ}^{3/2} \cdot \text{с}^{-1}$. Таким образом B_z сильно зависит от заряда иона, но не связан со свойствами элемента. Отметим, что влияние рекомбинации на результирующий состав масс-спектра будет зависеть от двух факторов: начальной степени ионизации плазмы и соотношения между начальным радиусом плазмы R_0 и характерной длиной рекомбинации для ионов с зарядом z ; $l_z = v_T / B_z$, где v_T - тепловая скорость ионов. Если $l_{z+1} < R_0 < l_z$, то значительная часть многозарядных ионов превратится в ионы с зарядом z , а рекомбинация последних будет проявляться слабо.

- | | |
|---|--|
| <p>[1]. М.С.Чупахин, О.И.Крючкова, Г.И.Рамендик Аналитические возможности искровой масс-спектрометрии М. Атомиздат 1972, 224 с.</p> <p>[2]. Масс-спектрометрический метод определения следов. / Пер. с англ. под. ред. М.С. Чупахина М., Мир 1975, 453 с.</p> <p>[3]. Г.И. Рамендик // Журн. Аналит. Химии 1983 т. 38, №11, 2036 с.</p> <p>[4]. I.D.Kovalev, G.A.Maksimov, A.I.Suchkov, A.A.Larin // Int. Journ Mass Spectrom and Ion Phus. 1978 v 27 №2 p. 102</p> <p>[5]. Ю.А.Быковский, В.Н.Неволин Лазерная масс-спектрометрия. М. Энергоатомиздат 1985, 128 с.</p> | <p>[6]. Г.И.Рамендик, Б.М.Манзон, Д.А.Тюрин Квазиравновесная модель образования ионов в искровой и лазерной масс-спектрометрии // Журн. аналит. химии 1989 т.44 в.в. 996-1007</p> <p>[7]. С.А.Andersen, J.R.Hintborne //Analit Chem.1983 v. 55 №8 p. 1421-1432</p> <p>[8]. S.R.Taylor, M.P.Gorton // Geochim et Cosmochim 1977 v. 41 №9 p. 1375-1382</p> <p>[9]. K.Swinters, J.Verbinder, R.Gojbels // 10th Inter. Mass Spectrometry Conf. Abstracts Cowbridge and Bridgton Glamorgan; D. Brown and Sons Ltd 1985 №268</p> <p>[10]. Я.Б.Зельдович, Ю.П.Райзер Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений М. Наука 1966, 686 с.</p> |
|---|--|