

02;07;12

## Об образовании отрицательных ионов в лазерном спектрометре приращения ионной подвижности

© Г.Е. Котковский, А.В. Тугаенко, А.А. Чистяков

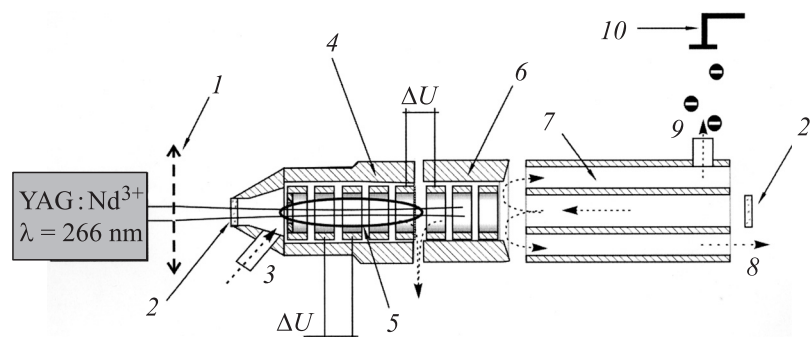
Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва  
E-mail: anton tu@list.ru

Поступило в Редакцию 29 сентября 2009 г.

Предложен и реализован метод анализа малых концентраций молекул органических соединений в атмосфере, объединяющий спектрометрию приращения ионной подвижности (СПИП) и лазерную ионизацию. Использовалось импульсное излучение 4-й гармоники лазера YAG:Nd<sup>3+</sup> ( $\lambda = 266$  nm). Показано, что при высоких интенсивностях лазерного излучения ( $q \sim 10^7$  W/cm<sup>2</sup>) наблюдаются ионные спектры с присутствием реактант-пиков, идентичные спектрам, полученным при использовании традиционных источников (на основе коронного разряда либо  $\beta$ -распада). При низких интенсивностях ( $q \sim 10^5$  W/cm<sup>2</sup>) имеет место свободный от фоновых и реактант-пиков ионный спектр, что позволяет реализовать высокую степень селективности анализа. Сделан вывод о возможном изменении механизма образования отрицательных ионов молекул нитросоединений при изменении интенсивности ионизирующего лазерного излучения.

Спектрометрия приращения ионной подвижности является современным перспективным методом анализа органических примесей в газах. В спектрометрах данного типа разделение ионов осуществляется по изменению их подвижности при варьировании напряженности электрического поля, поскольку подвижности ионов в сильных полях отличаются от подвижностей в слабых полях. Экспериментальной величиной, отражающей приращение ионной подвижности в сильном электрическом поле, является компенсирующее напряжение ( $U_c$ ) [1,2].

Для ионизации молекул в СПИП традиционно используется коронный разряд и радиоактивные источники на основе  $\beta$ -распада. Основным недостатком таких ионных источников является неселективность процесса ионизации молекул. В воздухе это приводит к целому комплексу сложных ионно-молекулярных реакций, фрагментации молекул



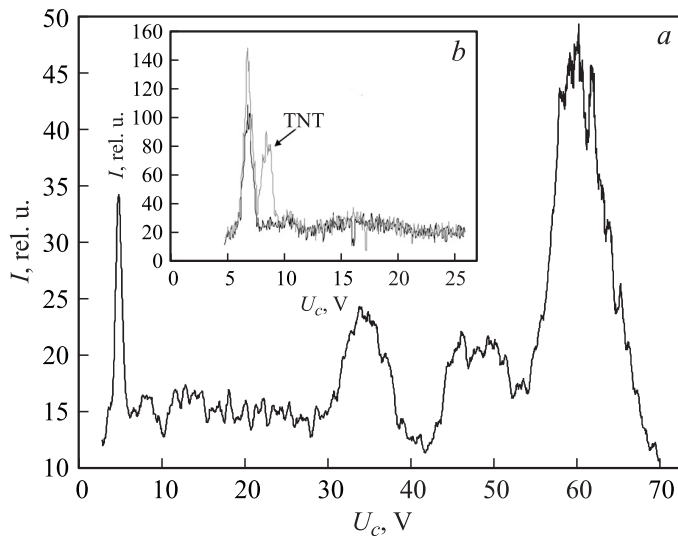
**Рис. 1.** Схема лазерного спектрометра приращения ионной подвижности: 1 — линза, 2 — кварцевое окно для ввода/вывода УФ лазерного излучения, 3 — патрубок для ввода пробы, 4 — ионный источник, 5 — область наиболее эффективного образования ионов, 6 — полевой ввод, 7 — разделительная камера, 8 — вывод буферного газа, 9 — вывод ионов, 10 — коллектор. Стрелками указаны направления газовых потоков.

анализируемого вещества и примесей и, как следствие, к образованию дополнительных ионных пиков, усложняющих расшифровку ионных спектров. Кроме того, применение радиоактивных источников сопряжено с опасностью для здоровья.

В связи с этим следует обратить внимание на возможности лазерной ионизации в спектрометрии приращения ионной подвижности, как высокоселективного, эффективного и безопасного метода, уже реализованного в традиционных спектрометрах ионной подвижности [3]. Отметим также, что стремительный прогресс в лазерной технике позволяет в настоящее время разрабатывать портативные спектрометры с лазерным источником ионов.

Задачей настоящей работы является изучение особенностей формирования отрицательных ионов молекул нитросоединений при их возбуждении в широком диапазоне интенсивностей ультрафиолетового (УФ) лазерного излучения с целью создания лазерных источников ионов для СПИП.

Схема лазерного спектрометра приращения ионной подвижности представлена на рис. 1. Спектрометр включает в себя источник ионов, газовый затвор, предотвращающий попадание атмосферного газа в область дрейфовой камеры [1], цилиндрическую разделительную камеру.



**Рис. 2.** Спектры приращения ионной подвижности: *a* — лабораторного воздуха, *b* — лабораторного воздуха с парами ТНТ.

Отбор пробы осуществляется из атмосферного воздуха. Лазерное излучение фокусируется сферической линзой в область ионизации источника, состоящей из системы колец с приложенным электрическим полем напряженностью  $100 \text{ V/cm}$ .

Объектом исследований являлось нитроароматическое соединение тринитротолуол (ТНТ). Известно, что при детектировании молекул нитросоединений ключевую роль играет регистрация отрицательных ионов [4].

Лазерный метод ионизации — принципиально импульсный, так как для эффективной ионизации молекул пробы требуется УФ-излучение с  $q \sim 10^5 - 10^7 \text{ W/cm}^2$ . Для достижения такой интенсивности необходимы лазерные импульсы с длительностью не более  $10^{-8} \text{ s}$ . В качестве источника излучения использовалась лазерная система на основе  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ), работающая в режиме модуляции добротности. Ионизация молекул пробы осуществлялась излучением четвертой гармоники ( $\lambda = 266 \text{ nm}$ ). Энергия в импульсе УФ-излучения варьировалась от  $60 \mu\text{J}$  до  $1.5 \text{ mJ}$ .

На рис. 2, *a* представлен спектр приращения ионной подвижности атмосферного воздуха в режиме регистрации отрицательных ионов при лазерной ионизации ( $q \sim 10^7 \text{ W/cm}^2$ ), а рис. 2, *b* — участок спектра атмосферного воздуха, в котором присутствуют пары ТНТ.

Общий для обоих спектров пик с максимумом при  $U_c = 4.8 \text{ V}$  обусловлен органическими примесями, содержащимися в воздушной среде. Пик на рис. 2, *b* с максимумом на значении компенсирующего напряжения  $U_c = 6.5 \text{ V}$  отвечает сигналу ТНТ с концентрацией  $\sim 100 \text{ ppt}$ . Сложный ионный сигнал в диапазоне напряжений смещения  $U_c > 27 \text{ V}$  представляет собой совокупность так называемых реактант-пигов.

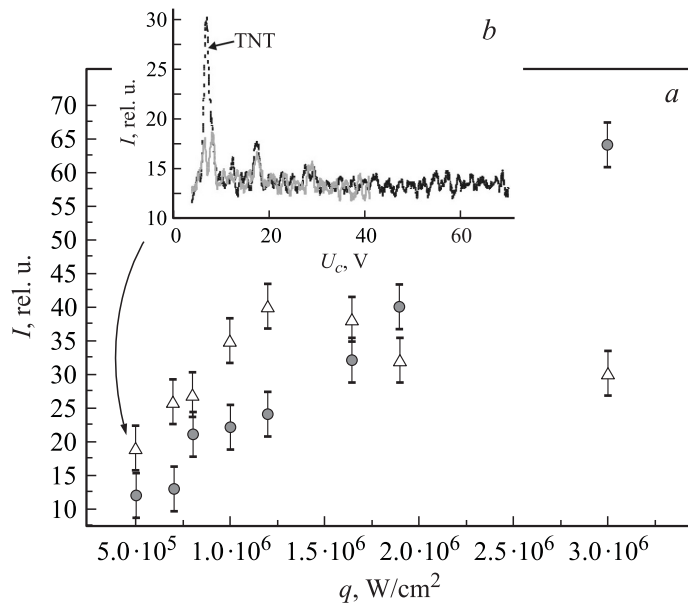
При использовании нами источника ионов на основе искусственного радиоактивного ( $\beta$ -распад) изотопа  $^{63}\text{Ni}$  регистрируется ионный спектр, схожий со спектром лазерного источника. В частности, также наблюдается совокупность реактант-пигов при больших ( $U_c > 20 \text{ V}$ ) значениях компенсирующего напряжения.

В рамках существующего представления о протекании ионно-молекулярных реакций ионизации для традиционных ионных источников предполагается, что реактант-пики образованы вторичными ионными кластерами, которые имеют название реактант-ионов:  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{NH}_4^+$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{NO}^+$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{O}_2^-$  или  $(\text{H}_2\text{O})_n(\text{CO}_2)_m\text{O}_2^-$  [4–6]. С участием этих ионов и происходит образование положительных и отрицательных ионов пробы.

Подобие спектров приращения ионной подвижности, полученных с лазерным и радиоактивным источниками, говорит о схожем механизме образования отрицательных ионов. Вероятно, при облучении воздушной смеси при атмосферном давлении УФ лазерным излучением с высокой интенсивностью ( $q \sim 10^7 \text{ W/cm}^2$ ) эффективно происходит многоступенчатая ионизация как собственно молекул нитросоединений, так и примесных органических молекул. Этот процесс и является источником большого количества электронов, которые требуются для протекания комплекса ионно-молекулярных реакций с образованием реактант-ионов, наблюдаемых в ходе эксперимента [4].

Спектр приращения ионной подвижности существенно зависит от интенсивности УФ лазерного излучения. На рис. 3, *a* представлена зависимость амплитуд ионных пигов для ТНТ и одного из реактант-пигов ( $U_c = 35 \text{ V}$ ) от интенсивности в диапазоне от  $5.0 \cdot 10^5$  до  $3.0 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ .

На графике можно выделить два участка: область с интенсивностью до  $1.5 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ , где для обеих кривых наблюдается линейное воз-



**Рис. 3.** *a* — зависимость амплитуд ионных пиков для ТНТ и одного из реактант-пиков ( $U_c = 35$  V) от интенсивности лазерного излучения, *b* — спектр приращений ионной подвижности ТНТ при интенсивности лазерного излучения  $q = 5.0 \cdot 10^5$   $W/cm^2$ .

растание амплитуды сигнала с увеличением интенсивности излучения, и область интенсивности от  $1.5 \cdot 10^6$  до  $3 \cdot 10^6$   $W/cm^2$ , где характер поведения зависимостей становится различным — амплитуда реактант-пика с увеличением интенсивности продолжает линейно возрастать, в то время как амплитуда ионного сигнала ТНТ выходит на насыщение. Особое внимание следует обратить на область малых интенсивностей —  $q \sim 5 \cdot 10^5$   $W/cm^2$  (энергия  $60 \mu J$  в импульсе), где амплитуда сигнала реактант-пика (как и фонового пика на  $U_c = 4.5$  V) сравнима с амплитудой шумов усилителя, в то время как сигнал ТНТ уверенно регистрируется (рис. 3, *b*). Вероятно, в этом случае низкая концентрация электронов, обусловленная относительно малой эффективностью многоступенчатой ионизации, значительно снижает скорость ионно-молекулярных реакций с образованием сложных реактант-ионов, кото-

рые экспериментально не наблюдаются. На этом фоне могут проявиться процессы прямой ионизации молекул нитросоединений, обусловленные, например, их резонансным возбуждением с последующим депротонированием либо прямым присоединением электрона.

Необходимо отметить, что обнаруженный нами режим работы ионного источника обладает высокой селективностью, так как позволяет регистрировать молекулы анализируемых соединений во всем доступном диапазоне компенсирующих напряжений. Для его реализации в спектрометре приращения ионной подвижности представляется целесообразным отказаться от фокусировки лазерного пучка в ионном источнике, достигая высокой амплитуды полезного сигнала за счет большего объема ионизируемой пробы. Использование нефокусированного луча позволит также осуществить многократное пропускание луча через область ионизации и существенно повысить чувствительность.

## Список литературы

- [1] *Guevremont R., Purves R.W.* // *Anal. Chem.* 1999. V. 71. P. 2346–2357.
- [2] *Guevremont R., Purves R.W., Barnett D.A., Ding L.* // *International Journal of Mass Spectrometry.* 1990. V. 193.
- [3] *Графский Е.Б., Клочков Д.В., Котковский Г.Е., Мочкин В.С., Першиенков В.С., Тананина Е.С., Чистяков А.А.* // *Инженерная физика.* 2000. № 4. С. 49–54.
- [4] *Eiceman G.A., Karpas Z.* // *Ion Mobility Spectrometry.* Second Ed. NY: CRC Press, 2005. V. 1. P. 7, 26, 84, 251.
- [5] *Eiceman G.A., Nazarov E.G., Rodriguez J.E., Bergloff J.F.* // *Int. J. Ion Mobility Spectrom.* 1998. V. 1. P. 28–37.
- [6] *Daum K.A., Atkinson D.A., Ewing R.G.* // *International Journal of Mass Spectrometry.* 2002. V. 214. P. 259–269.