

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени АБУ РАЙХАНА БЕРУНИ

Факультет «Электроника и автоматика»
Кафедра «Теоретическая электротехника и электронные технологии»

На правах рукописи

Худайназаров Шухрат Худойбердиевич

**Исследование процессов окисления вольфрамовой ленты
используемых в качестве эмиттеров ионов
Выпускная квалификационная работа**

на соискание степени бакалавра по направлению
5523300 – «Нанотехнологии (наноматериалы, электронные приборы и
устройства)»

Заведующей кафедрой:

доц. Абидов К.Г.

Руководитель:

доц. Саидумаров И.М.

Ташкент – 2013

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА I. ПОВЕРХНОСТНАЯ ИОНИЗАЦИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ).....	5
1. Поверхностная ионизация молекул органических соединений.....	
1.1. Основные эмиссионные соотношения поверхностной ионизации молекул органических соединений.....	
1.2. Общие закономерности поверхностной ионизации молекул органических соединений.....	5
2. Ионизационные методы, обнаружения и анализа органических соединений.....	
3. Заключение и постановка задачи.....	19
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКИ.....	22
1. Экспериментальная установка.....	22
2. Источник положительных ионов органических соединений и система подачи молекулярных потоков к эмиттеру ионов.....	24
3. Система регистрации ионного тока.....	
4. Термоэмиттеры положительных ионов органических соединений: выбор, подготовка и получение	
5. Измерения температурных зависимостей ионных токов при раздельном и совместном адсорбции.....	
ГЛАВА III. Исследование процессов окисления вольфрамовой ленты используемых в качестве эмиттеров ионов	32
1. Метод контроля термоэмиссионной контрастности поверхности твердых тел.....	32
2. Поверхностной ионизация атомов Cs и молекул триэтиламина при раздельном потоке на толстом и тонком оксидном слое вольфрама.....	
Заключение.....	42
Литература.....	45

Введение

Теоретические и экспериментальные исследования адсорбции молекул, их химических превращений на поверхности, десорбции многоатомных частиц, в т.ч. термодесорбции ионов – поверхностной ионизации (ПИ) органических и биоорганических соединений, кластерообразования при распылении твердого тела и нелинейных неаддитивных эффектов при взаимодействии ускоренных молекулярных ионов с поверхностью твердого тела имеют не только важное фундаментальное значение, но и необходимы для развития таких разделов науки и техники, как биотехнология, нанотехнология, гетерогенный катализ и газоаналитическое приборостроение.

ПИ является одним из наиболее информативных среди множества методов по определению характеристик взаимодействия многоатомных частиц с твердым телом. Важной особенностью метода является информация, получаемая в труднодоступной для других методик – области высоких температур адсорбата. Поэтому применение ПИ методов анализа для исследования совместной поверхностной ионизации легко ионизируемых элементов дают важные сведения о взаимодействии различных частиц с поверхностью твердого тела.

Целью выпускной квалификационной работы являлся, исследовать термоэмиссионных свойств окисленных вольфрамовых эмиттеров.

Окисленные вольфрамовые эмиттеры можно использовать в качестве эмиттеров ионов органических соединений в вакуумных приборах лишь с дополнительным напуском кислорода, стабилизирующим эмиссию. Были исследованы поверхностная ионизация атомов цезия и молекул триэтиламина при их совместной адсорбции на тонко окисленной вольфрамовой проволоке с целью выявления адсорбционных центров участвующих в поверхностной ионизации частиц.

1. Поверхностная ионизация молекул органических соединений

1.1. Основные эмиссионные соотношения поверхностной ионизации молекул органических соединений

Впервые термическая ионизация индивидуальных органических соединений с масс-спектрометрической идентификацией десорбирующихся ионов наблюдали в работе [1]. В качестве термоэмиттеров положительных ионов в ПВИ источнике ионов применялись вольфрамовые проволоки и вольфрамовой проволоки с плотным слоем окислов. В ней был обнаружен ряд органических соединений, способных десорбироваться в виде положительных ионов с поверхности окисленного вольфрама. Однако, вопрос о механизме образования ионов оставался открытым.

Для выяснения механизма термической ионизации органических соединений в [2] исследовались распределение термоионов по нормальным составляющим скорости поступательного движения. При этом был использован метод вольтамперных характеристик в области задерживающих поперечных электрических полей (метод "кривых задержек") и было доказано, что этот процесс является равновесным и энергораспределение десорбирующихся ионов соответствует температуре эмиттера. Опыты показали, что в большинстве случаев ионизируются не сами молекулы, а образуемые ими в результате каталитических реакций радикалы и комплексные соединения с водородом.

1.2. Общие закономерности поверхностной ионизации молекул органических соединений

Несмотря на сравнительно малый промежуток времени к концу 70-ых годов была наиболее полно исследована ПВИ алкиламинов [3] и ароматических аминов [4], которые позволили установить общие закономерности их поверхностной ионизации [5]. Установлено, что наиболее эффективно ионизируются путем ПВИ органические соединения с гетероатомом V^a подгруппы таблицы Менделеева. К настоящему времени достигнуты значительные успехи в этой области исследований, и результаты работ,

посвященные исследованиям ПВИ органических молекул, объединены и систематизированы в [6,], исследования ПВИ нестационарными методами систематизированы в [7]. В последние годы появились работы посвященные исследованию кинетических характеристик десорбции многоатомных молекул – лекарственных препаратов с помощью нестационарных методов ПВИ [8].

При исследовании ПВИ органических соединений наблюдалась молекулярная (МПВИ), диссоциативная (ДПВИ) и ассоциативная ионизации (АПВИ) [9].

Было установлено, что:

- чаще ионизируются не сами молекулы исходных соединений, а радикалы - продукты их химических превращений (ДПВИ и АПВИ), иногда наблюдаются и самих молекул (МПВИ);
- масс-спектры ПВИ малолинейчатые, его состав не зависит от материала эмиттера и состоит из линий ионов $(M-H)^+$, $(M-Alk)^+$, $(M-H-2nH)^+$ и $(M-Alk-2nH)^+$ при ДПВИ, $(M+H)^+$ при АПВИ и M^+ при МПВИ, где: М – исходная молекула, Н – атом водорода, Alk – алкильный радикал, n – целое число;
- плотность ионных токов однотипных радикалов и ассоциатов зависит от электронодонорных свойств заместителей при азоте;
- эффективность ПВИ алкиламинов убывает от третичных к первичным ($\sim 10^5$ раз);
- температурные зависимости токов ионов разного состава характерны и как правило:
 - все образующиеся ионы при ПВИ алкиламинов имеют четное число электронов, и их можно представлять в виде ионов с четырехвалентным положительно заряженным атомом азота sp^3 -, sp^2 - или sp -гибридными орбиталями;
 - потенциалы ионизации радикалов $(M-H)^+$, $(M+H)^+$, $(M-Alk)^+$ ниже, чем V_m исходных молекул.

Эти выводы были подтверждены на опыте при ПВИ на окисленном вольфраме метамерных аминов $C_{10}H_{23}N$ (M=157 а.е.м.): диметилноктиламина –

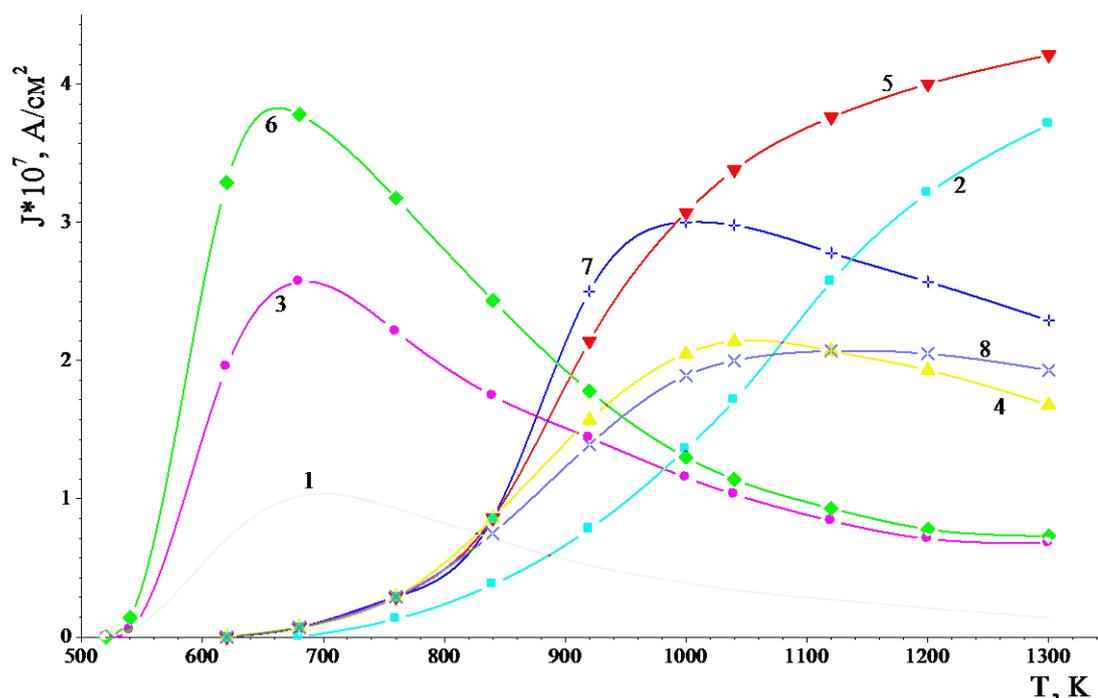


Рис. 1.1. Зависимости тока первичных ионов при ПИ метамерных молекул $C_{10}H_{23}N$.

Типы ионов при ПИ диметилоктиламина $(CH_3)_2NC_8H_{17}$: 1 – $(M-H)^+$ с m/z 156; 2 – $(M-C_7H_{15})^+$ с m/z 58; диэтилгексиламина $(C_2H_5)_2NC_6H_{13}$: 3 – $(M-H)^+$ с m/z 156; 4 – $(M-CH_3)^+$ с m/z 142 (увеличено в 10 раз); 5 – дипропилбутиламина $(C_3H_7)_2NC_4H_9$: 6 – $(M-H)^+$ с m/z 156; 7 – $(M-C_2H_5)^+$ с m/z 128; 8 – $(M-C_3H_7)^+$ с m/z 114 [28].

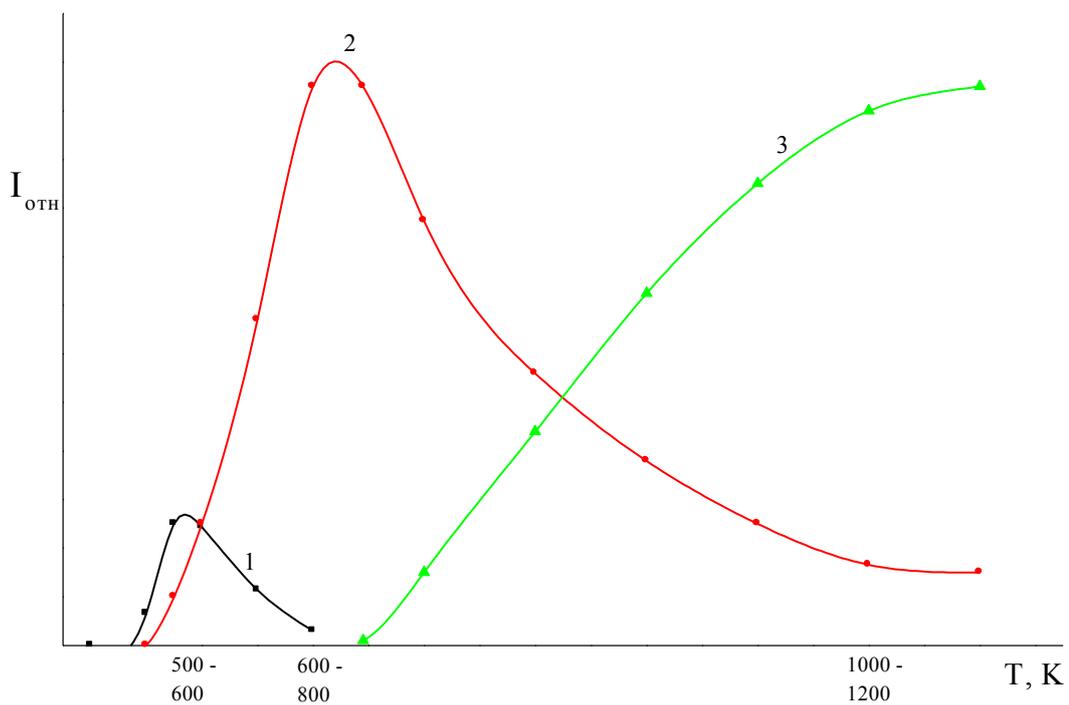


Рис. 1.2. Температурные зависимости токов первичных ионов при ПВИ
алкиламинов

$(C_3H_7)_2NC_4H_9$ [29]. Масс-спектры трех аминов содержат линии первичных и осколочных ионов. Плотности токов первичных ионов J составляли $\approx(3\div 4)A/cm^2 \cdot Torr$.

Число линий первичных ионов с большой интенсивностью тока в масс-спектрах невелико и ими являются, как и в случае более простых аминов, линии ионов $(M-H)^+$ и $(M-Alk)^+$ [29], получающихся в результате разрыва в адсорбированных на поверхности эмиттера молекул аминов β -связей С-Н и С-С по отношению к азоту. Для каждого метамера линия ионов $(M-Alk)^+$ является характерной, что дает возможность идентифицировать метамерные соединения в смесях. На рис. 1.5 представлены графики температурных зависимостей плотностей токов $J(T)$ первичных ионов. Различия в $J(T)$

связаны с различием в температурных зависимостях реакций образования $\gamma(T)$ на эмиттере из окисленного вольфрама радикалов М-Н) и (М-Алк).

Важным результатом исследования ПВИ этих трех метамерных аминов было выявление возможности ПИ/МС, как метода анализа в физико-химических исследованиях.

Анализ большого количества температурных зависимостей, полученных для различных типов ионов, образующихся из разных соединений [32], показал, что зависимости $I(T)$ характерны для каждого типа ионов. Это схематически показано на рис. 1.6. Реакции с образованием ассоциативных ионов $(M+H)^+$ протекают при более низких $T \sim 500\div 600$ К, чем реакции диссоциации с отрывом водорода. Максимальное значение ионного тока $(M-H)^+$ лежит, как правило, в области $T \sim 600\div 700$ К. Температурный порог реакции образования частиц $(M-Alk)$, как правило, совпадает с T , при котором наблюдается максимум тока ионов $(M-H)^+$ [35]. Протонированные (или ассоциативные) ионы $(M+H)^+$ наблюдаются в основном при ПВИ первичных и вторичных аминов на эмиттерах из окисленных металлов. Ионы $(M+H)^+$ получают и при ПВИ на окисленных металлах других классов органических соединений, например, пиридина [27], фенола [21]. В работе [21] авторами было доказано, что ионы $(M+H)^+$ образуются в результате ионизации

комплексов (M+H). Образование комплексов (M+H) происходит в результате взаимодействия на поверхности эмиттера молекул аминов, обладающих ярко выраженными протодонорными и протонакцепторными свойствами.

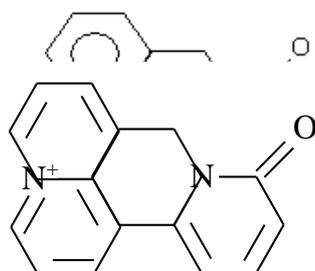
Такая характерность формы температурных зависимостей для ионов каждого типа позволяет повысить надежность идентификации при расшифровке масс-спектров ПИ алкиламинов.

В [10] были исследованы зависимости коэффициента отражения молекул от стерической доступности атома азота и установлено, что стерическая доступность атома азота в молекулах аминов коррелируют с величинами коэффициента отражения молекул от ионизирующей поверхности и с плотностями токов ионов (M-H)⁺. При этом различие для изомерных молекул диэтилбутиламина составляло до семи раз и показано отличие коэффициента отражения молекул от нуля. В работе [11] также исследованы возможности ПВИ четвертичных солей аминов (ЧСА), которые являются труднолетучими термически нестабильными соединениями и получение цельных катионов ЧСА представляет важную проблему при надёжной идентификации. В работе были исследованы термоэмиттеры положительных ионов органических соединений из тугоплавких металлов W, Re, Mo, их окислов и благородные металлы Pt и Ir в виде проволоки. Исследования показали, что при ПВИ молекул ЧСА на окисленном вольфраме и рении масс-спектры были идентичны масс-спектрам соответствующих третичных аминов. При использовании Pt в масс-спектре наблюдались пики цельных катионов. В работе [12] было установлено, что селективная ПВИ молекул ЧСА с термодесорбцией только цельных катионов возможна на каталитически пассивных поверхностях – металлах, покрытых монослоем углерода графитовой структуры и наилучшим эмиттером цельных органических катионов является металлопленочная система Ir-C.

В работе [13] была изучена ПВИ восьми N, N – гетероциклических соединений на окисленном вольфраме. Все соединения являются твердыми веществами с низкой упругостью паров при комнатной температуре, поэтому осуществлялась ионизация направленных молекулярных потоков, выходящих

из нагреваемых кварцевых ампул с веществом. Контролировать состав паров при этом труднее, чем при их поступлении из системы напуска. Масс-спектры ПВИ N,N – гетероциклических соединений состоят из того же характерного набора линий ионов, что в масс-спектре более простых аминов: $[M-H]^+$, M^+ , $[M-H]^+$, $[M-R]^+$, $[M-H-2nH]^+$. Эти ионы, за исключением ионов M^+ , имели четное число электронов, и их можно представлять, как ионы с насыщенными связями с положительным зарядом на четырехвалентном ионе азота с sp^3 - или sp^2 -гибридными орбиталями. С наибольшей эффективностью ионизируются радикалы вида $[M-H]^+$, $[M-R]^+$, $[M-H-2nH]^+$, имеющие относительно низкие значения потенциалов ионизации. Ионы $[M-H]^+$ с насыщенными связями можно получить при ионизации радикалов $[M-H]$, образующихся при отрыве атома водорода от углерода в α -положении к атому азота. При ионизации всех аминов, у которых атом углерода в α -положении связан с атомом водорода, наблюдалось образование ионов $[M-H]^+$.

В результате дегидрирования алкильных заместителей в молекулах, на поверхности эмиттера образуются частицы $[M-nH]^+$, ионизация которых приводит, как и в случае более простых соединений, в основном, к получению ионов $[M-H-2nH]^+$, имеющих четное число электронов. Однако, если при ионизации аминов с линейными алкильными заместителями интенсивность линий таких ионов была значительно меньше интенсивности линии $[M-H]^+$, то в случае гетероциклических соединений, в силу “выгодности” процесса ароматизации кольца, интенсивность линий ионов $[M-nH]^+$, с ароматизированным кольцом становится преобладающей. Число элиминированных атомов водорода связано с длиной алкильной цепи заместителей. В случае алломатрина возможно образование ионов с насыщенными связями при отщеплении до 13 атомов водорода, и действительно в масс-спектре имеется все виды ионов $[M-nH]^+$ с нечетными n до $n=13$; ионы $[M-13H]^+$ можно представить в виде :



Так как, освобождающиеся в реакции дегидрирования атомы водорода могут восстанавливать окислы вольфрама, а также десорбироваться в виде молекул водорода, увеличивая давления в приборе.

Присутствие линий ионов $[M+H]^+$ в масс-спектрах всех исследованных соединений подтверждает механизм образования таких ионов. При ионизации 2-фенилбензимидазола комплексы $[M+H]^+$ получаются на поверхности эмиттера, как в случае первичных и вторичных алкиламинов – путем автоассоциации молекул. Это подтверждает растущая с увеличением температуры испарителя зависимость отношения тока ионов $[M+H]^+$ к току ионов M^+ . При ионизации всех остальных соединений комплексы $[M+H]^+$ получается так же, как и в случае пиридина и третичных алкиламинов, в результате реакции ассоциации между молекулами ионизируемого соединения и адсорбированными примесными полярными молекулами, например, воды.

В отличие от алкиламинов, при ионизации практически всех гетероциклических соединений образуются молекулярные ионы. Это можно объяснить меньшим, чем у алкиламинов потенциалом ионизации молекул и радикалов $[M-H]^+$, а также большей устойчивостью молекул этих соединений.

В работах [14] изучалась ПВИ алкилгидразинов и его различных производных. Ионизация гидразина не наблюдалась, все другие алкилгидразины эффективно ионизируются: суммарная плотность тока ионов составляет $J \approx (5 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-2}) \text{ А/Торр} \cdot \text{см}^2$. Как и в случае аминов, наблюдаются интенсивные линии ионов M^+ , $(M-H)^+$, $(M-Alk)^+$, $(M-H-2nH)^+$, $(M-Alk-2nH)^+$. Причем относительная интенсивность молекулярного иона M^+ в случае ПВИ алкилгидразинов велика. Это, по-видимому, вызвано тем, что введение в молекулу второго гетероатома азота с образованием связи N-N понижает потенциал ионизации V и разница между V молекул и радикалов $(M-H)$ становится не столь существенной как в случае аминов [15].

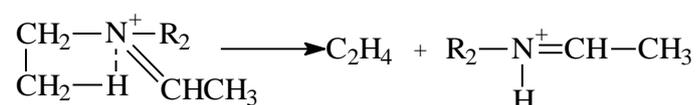
Алкилфосфины и алкиларсины также ионизируются путем ПВИ [16], но эффективность ионизации таких соединений значительно меньше, чем у аминов и уменьшается в ряду соединений с гетероатомами $N > P > As$. Сравнительно недавно были найдены и другие классы органических соединений, способных достаточно эффективно ионизироваться путем ПВИ. Эти терпеновые $(C_5H_8)_n$ ($n > 2$) и ароматические углеводороды. В работах [17] были исследованы ПВИ ряда молекул комплексных соединений $(C_5H_5)_2Ni$, $(C_5H_5)_2Co$, $(C_5H_5)_2Fe$, $(C_5H_5)_2Zn$ и другие на эмиттере из окисленного вольфрама и рения.

Недавно появились работы, посвященные применению ПВИ/МС в судебной токсикологии для высокочувствительного обнаружения N,N-гетероциклических наркотических препаратов фенциклидина [18], пентазоцина [19] и петидина [20] в биологических пробах, представляющие большой практический интерес для судебной медицины. В качестве масс-спектрометра был использован квадруполь типа QP-5050A (Shimadzu, Kyoto), модифицированный для использования как в режиме ЭУ, так и в режиме ПВИ. ПВИ источник ионов состоит из керамического изолятора и двух танталовых стержней, приваренных к ним рениевой ленты с размером 0.8×12 мм² и толщиной 0.025 мм. Эмиттер прогревается пропусканием тока (1.5 А). Температура эмиттера установлена ~ 1100 К. Кислород непрерывно напускался в камеру, чтобы поддержать окисленную поверхность рения стабильным. Масс-спектры фенциклидина, пентазоцина и петидина были получены в режимах ЭУ и ПВИ. В режиме ПВИ линия иона $(M-H)^+$ была базовой для всех исследованных соединений. Калибровочные кривые для них в цельной крови и образцах мочи показали превосходную линейность в диапазоне от 0.25 до 10 нг/мл (т.е. ~ 2.5 порядка). Пределы обнаружения были оценены от 0,02 до 0.05 нг/мл (около 1 пг на колонку). Чувствительность при ПВИ/МС составляет до 1000 раза выше, чем чувствительность традиционного метода ЭУ в режиме контроля избранных ионов.

В ПВИ масс-спектрах, исследованных соединений наряду с первичными ионами, десорбированных с поверхности эмиттера и "дошедших" до коллектора ионов, обнаружены линии осколочных ионов, образованных в результате распада первичного иона во время их движения в пространстве масс-спектрометра [30]. Распады ионов $m^+ \rightarrow m_1^+ + m_2$, происходящие в зоне ускорения источника ионов, дают в масс-спектре линию осколочного иона m_1^+ , уширенную в сторону малых масс и имеют целочисленное значение. Такие же распады, происходящие в бесполовом пространстве масс-спектрометра между ускоряющим электродом источника и зоной магнитного поля приводит к появлению в масс-спектре диффузных линий ионов с кажущейся массой $m^* = m_1^2/m$ и как правило, имеет дробные значения масс. По этой паре линий можно легко и однозначно регистрировать распад. Малолинейчатость ПВИ масс-спектров, большая ионизационная эффективность процесса позволяют зафиксировать линии осколочных ионов, интенсивность которых $\sim 10^6$ раз меньше интенсивности линий первичных ионов. В масс-спектрах ПИ массы ионов, отмеченные одной звездочкой, относятся к осколочным ионам, образующихся от распада первичных ионов в пространстве ускорения ионного источника; отмеченные двумя звездочками – кажущиеся массы m^* осколочных ионов, образующихся при распаде первичных ионов в бесполовом пространстве.

В работе [6] подробно описано образование колебательно-возбужденных ионов в процессах ПВИ органических соединений и закономерности их мономолекулярных распадов. Эффективность распадов при ионизации аминов изменяется в пределах от 10^{-6} до 0,7. Это связано не только с относительно малой энергией возбуждения, но и с устойчивостью этих ионов по отношению к распадам: ионы $(M-H)^+$, $(M-Alk)^+$ и другие не имеют неспаренных электронов, и энергия разрыва связей в таких ионах сравнима с энергией диссоциации нейтральных молекул. Основными и характерными распадами ионов аминов являются распады, идущие с перегруппировкой и образованием в качестве осколков нерадикальных частиц. Заряженные осколки – это частицы с

четырёхвалентным положительно заряженным атомом азота, имеющие sp^2 - и sp -гибридные орбитали, нейтральные – это молекулы. Например, в случае алкиламинов C_nH_{2n} при $n \geq 2$. Такие распады сопровождаются одновременным разрывом $C-N^+$ и $C-H$ связей и образованием N^+-H и π -связей в углеводородном осколке:



Мономолекулярные распады ионов легко идентифицируются по двум диффузным линиям осколочных ионов в масс-спектре ПВИ. Возможность точно установить пути фрагментации, позволять по ним установить структуру и физико-химические характеристики исследуемой молекулы.

2. Ионизационные методы, обнаружения и анализа опиатов и их метаболитов

Обнаружение и идентификация следовых количеств алкалоидов опия в различных объектах, включая сложных растворов является актуальной аналитической задачей. Для этих целей используется различные физико-химические методы [8]. Научные исследования в этой области развивались в нескольких различных направлениях. Для решения этих проблем наиболее подходящим является метод масс-спектрометрии, которая обладает исключительно высокой чувствительностью и легко сочетается с различными видами хроматографии.

Мак занимает одно из первых мест среди алкалоидоносных растений по числу алкалоидов (до 22) в опиоиде [9]. В результате целенаправленных исследований выяснено происхождение алкалоидов опия [60]. Как известно для анализа опиатов широко используются газовая хроматография (ГХ), высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) и масс-спектрометрические методы с различными способами ионизации: от традиционного электронного удара (ЭУ) в сочетании с ГХ до ВЭЖХ

соединенной с тандемной МС со электроспрейной ионизацией (ЭСИ) в атмосфере воздуха, составляющая систему ВЭЖХ-ЭСИ-МС-МС-МС [8].

В работе Воронин А.В. и др. рассмотрели аналитические характеристики методики идентификации морфина и кодеина в крови методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ/МС). Предел обнаружения морфина в крови составляет в режиме сканирования 24 мкг/мл, в режиме селективного ионного мониторинга 100,0 нг/мл, а кодеина—200,0 и 40,0 нг/мл соответственно. В работе [11] авторы показали возможность использования метода ГХ/МС для одновременного определения в экстрактах волос наряду с другими наркотиками: опиатов морфина, кодеина и 6-ацетилморфина. В ГХ/МС использована ионизация с электронами, а также отрицательная химическая ионизация (ОХИ). Экстракция образцов осуществлялись твердо фазным способом. Предел обнаружения полученный с помощью ГХ/ЭУ-МС составляла 0.08 нг/мг для опиатов. В работе [11] авторы показали возможности метода масс - спектрометрии в сочетании с термоструйной жидкостной хроматографией (ЖХ-МС) для определения опиатов в бипробах. Им удалось определить одновременно в экстрактах мочи наркотиков морфина и кокаина. Экстрагирование образца была осуществлена путем твердо - фазной экстракции (ТФЭ). В масс-спектре морфина базовой линией оказалось протонированный ион $[M+H]^+$. В методе селективного ионного мониторинга предел обнаружения составляло 2-40 нг/мл, а по методу развертки 50-400 нг/мл.

В работе [8] исследовано смесь морфина, кодеина и кокаина, методом ГХ/МС. Предел обнаружения для опиатов составляло 0.12-0.28 нг/мл. В работе [17] использован метод жидкостной хроматографии с тандемной масс-спектрометрией для обнаружения наркотиков в образцах слюны потребителей. Количественно определены морфин, кодеин и другие наркотики содержащихся в биожидкости. Предел обнаружения составил 2 нг/мл для всех образцов. В работе [18] авторы с использованием реакции нитрозирования в системе проточно-инжекционного анализа (ПИА) со спектрофотометрическим детектированием разработали методику определения морфина. Предел

обнаружения для морфина составляло ~ 0.6 мкг/мл. В работе [19] авторы разработали простой ГХ/МС метод многокомпонентного определения 8 опиоидных соединений в биологических жидкостях. Этими соединениями были гидрокодон, дигидрокодон, кодеин, ксикодон, гидроморфон, 6-моноацетилморфин (6-МAM), морфин и тебаин. Предел обнаружения для всех компонент составлял от 0.78 до 12.5 нг/мл.

В работе [17] была разработана методика ГХ/МС обнаружения опиатов в крови человека. Предел обнаружения составил морфина и кодеина в крови 0,02 г/мл. Бенингховен и его сотрудники продемонстрировали высокую чувствительность метода вторичной ионно-ионной эмиссии (ВИИЭ) при решении практической клинической задачи – идентификации наркотических лекарственных препаратов в моче. Наркотические снотворные: морфин, кодеин, меперидин и метадон искусственно вводились в мочу в количестве 1 мг на 100 мл. Разбавленный (1:20) раствор мочи объемом 1 мкл (~ 0.5 нг каждого лекарства) был нанесен на подложку и бомбардирована ионами. В масс-спектрах наблюдались ионы $(M+H)^+$ каждого из препаратов и некоторые осколки. Авторам в работы [17] удалось идентифицировать морфин и кодеин в моче с использованием метода электроспрейной ионизацией (ЭСИ) в сочетании с тандемной масс-спектрометрической системой (МС/МС). В работе [73] авторы методами жидкостной хроматографии (ЖХ) и масс-спектрометрии с ЭСИ исследовали в образцах мочи морфина, морфина-3-глюкиронида (МЗГ), морфина-6-глюкиронида (М6Г), 6-моноацетилморфина (6-МAM), кодеина, кодеин-6-глюкиронида (К6Г), ацетилкодеина, наркотина и папаверина. Дейтеризованные аналоги использовались как внутренние стандарты. Пределы обнаружения были в диапазоне от 0.1 нг/мл (папаверина) до 7.4 нг/мл (М6Г). В работе [18] для определения морфина в экстрактах мочи наркоманов был использован метод хромато-масс-спектрометрии. Предел обнаружения морфина составляла 0.5 нг/мл. Авторы в работе [15] с помощью ЭСИ МС ионной ловушкой анализировали опиатов кодеина и морфина в экстрактах мочи потребителей. Идентифицирован кодеин с массой m/z 300,4 и

фрагментации. Предел обнаружения для кодеина составляла 100-200 нг/мл. Авторы считают этого достаточно для обнаружения наркотиков в организме человека. В работе [16] авторы исследовали морфин, МЗГ, М6Г, и 6-МAM в биожидкостях методом химической ионизации при атмосферном давлении с ЖХ/МС. Были обнаружены следующие ионы: m/z 286 для морфина; m/z 286 и 462 для МЗГ и М6Г; m/z 211, 268, и 328 для 6-МAM; и m/z 289 для морфия-d3. Пределы обнаружения составили для морфина 0.1 нг/мл, для 6-МAM 0.5 нг/мл, и 1 нг/мл для МЗГ и М6Г. В работе [77] авторы показали, что употребление маков в различных пищевых продуктах могут привести к положительному наркотическому результату в мочи, подвергнутой испытанию на злоупотребление наркотиков. Тебаин был исследован методом ГХ/МС как возможный индикатор употребления мака. Тебаин был обнаружен в экстрактах мочи пользователя в концентрациях 2 - 81 нг/мл. Поскольку тебаин отсутствовал в порошковых наркотиках и в мочи пользователей наркотиков, он был предложен как индикатор для определения мака. В работе [18] авторы разработали экспресс-метод регистрации в биологических жидкостях (крови, моче) препарата папаверина с помощью времяпролетной плазменно-десорбционной масс-спектрометрии с ионизацией осколками деления ^{252}Cf (ВП-ПДМС). Наблюдался интенсивный пик квазимолекулярного иона с $m/z = 340$ папаверина ($[\text{M}+\text{H}]^+$), сопровождаемый относительно малоинтенсивными фрагментациями ионов. Минимальная концентрация папаверина составила 100 ± 20 нг в использованной крови и мочи крысы.

В [19] авторы продемонстрировали высокую чувствительность метода ГХ/МС при определении папаверина в экстрактах цельной крови, которая составила ~ 5 нг/мл.

Авторы [20] методами ЖХ/МС с ЭСИ и ядерной магнитной резонансной (ЯМР) спектрометрией обнаружили неизвестный компонент в составе наркотина. Ассоциативный ион $[\text{M}+\text{H}]^+$ для примеси был m/z 400, что ниже, чем для наркотина ($\text{M} = 413$, $m/z = 414$ $[\text{M}+\text{H}]^+$). В работе [81] авторы применяли метод ГХ/МС в комбинации со сверхзвуковыми молекулярными пучками,

используя гипертепловую поверхностную ионизацию (ГПИ). Быстрое ГХ/МС обнаружение наркотиков в неизвестном образце мочи, дало предел обнаружения меньше, чем 100 пг. ГПИ наркотиков обсуждался по эффективности ионизации, селективности и полученным масс спектрам.

3. Заключение и постановка задачи

Из приведенного выше обзора работ по ПВИ органических соединений следует, что в этой области исследований достигнут значительный прогресс. К настоящему времени масс-спектрометрически исследована более 500 органических и биоорганических соединений на эмиттерах из различных материалов. Эти соединения: амины, гидразины и их производные, включающие различных физиологически активных веществ, четвертичные соли аминов, арсины и фосфины, некоторые ароматические углеводороды, некоторые кислородсодержащие соединения, металлоорганика и бензоилсодержащие соединения. Установлено, что молекулы органических растворителей (кетоны, альдегиды, спирты, простые углеводороды) и простые газы (H_2 , N_2 , CO_2 , CO , H_2O) практически не ионизируются путем ПВИ.

Среди исследованных классов веществ азотистые основания – амины, гидразины и их производные - ионизируются путем ПВИ более эффективно. Почти каждая вторая – пятая молекула третичных аминов и их производных, поступающая на поверхность приводит к десорбции ионов. Установлены основные закономерности и особенности ПВИ азотистых оснований. Сформулированы простые правила образования ионов, позволяющие предсказывать состав ионов в масс-спектрах ПВИ аминов, их производных и оценивать плотности токов ионов. Эти правила основаны на высокой селективности ПВИ к соответствующим потенциалам ионизации исследуемых частиц, на факте образования ионов с насыщенными связями, которые в случае аминов могут быть представлены в виде ионов с четырехвалентным положительно заряженным атомом азота.

С этой целью ставилась задача исследование процессов окисления вольфрамовой ленты используемых в качестве эмиттеров ионов.

Окисленные вольфрамовые эмиттеры можно использовать в качестве эмиттеров ионов органических соединений в вакуумных приборах лишь с дополнительным напуском кислорода, стабилизирующим эмиссию. Были исследованы поверхностная ионизация атомов цезия и молекул триэтиламина при их совместной адсорбции на тонко окисленной вольфрамовой проволоке с целью выявления адсорбционных центров участвующих в поверхностной ионизации частиц.

ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКИ

1. Экспериментальная установка

Техника и методика эксперимента для изучения ПВИ органических соединений описана в ряде работ [25]. Для исследуемого явления в случае труднолетучих органических соединений техника эксперимента должна обеспечивать:

- применение высоковакуумной масс-спектрометрии с анализом мономолекулярных распадов;
- по возможности чистоту исследуемых образцов, необходимых для сравнения с масс-спектрами смесей;
- систему подачи молекулярных потоков в камеру ионизации для труднолетучих твердых веществ (ячейка Кнудсена);
- надежную индикацию и идентификацию ионов;
- возможность измерения температуры эмиттера T_3 в рабочих условиях;
- применение эмиттеров с большой работой выхода, стабильной по времени;
- систему регистрации ионных токов.

В экспериментальных установках для исследования ПВИ органических соединений используются статические магнитные [25, времяпролетные [57] и квадрупольные [52] масс-спектрометры. Статические магнитные масс-спектрометры позволяют провести анализ мономолекулярных распадов колебательно-возбужденных ионов. В настоящей работе был использован химический масс-спектрометр MX-1320 модернизированный для ПВИ исследований органических соединений.

Масс-спектрометр MX - 1320 предназначен для исследовательских и аналитических работ в органической и неорганической химии. Общий вид масс-спектрометра MX-1320, модернизированного для ПВИ исследований показан на рис. 2.1. На рис. 2.2 показана схема вакуумных узлов масс-

спектрометра МХ-1320. Фланец источника ионов с электронной ионизацией заменен полностью с учетом решаемой задачи, а к камере ионизации присоединена система напуска для подачи молекулярных пучков жидких и газообразных веществ (рис.2.3). В нем применена ионно-оптическая система с одинарной фокусировкой пучка ионов. Рабочий вакуум поддерживается $(1-3) \cdot 10^{-7}$ Торр. Масс-анализатор выполнен в виде магнита с полюсными наконечниками секторной формы с углом отклонения ионов в магнитном поле на 90° . Развертка масс-спектра осуществляется путем плавного изменения магнитного поля при постоянном значении ускоряющего напряжения и питания пластин цилиндрического конденсатора энергоанализатора. Диапазон массовых чисел МХ-1320 при $V_{\text{уск}}=2.5-5$ кэВ составляет 1-900 а.е.м. Детектирование ионов может производиться либо коллектором ионов, либо вторичным электронным умножителем.

2. Источник положительных ионов органических соединений и система подачи молекулярных потоков к эмиттеру ионов

На рис 2.4 приведена схема поверхностно – ионизационного источника ионов. На месте крепления катода и коллектора электронов источника электронного удара установлены держатели эмиттера ПВИ источника через керамические изоляторы. Натяжение эмиттера осуществлялось при помощи S-образной танталовой пружины. Нить эмиттера ионов (проволока с диаметром 0.2 мм и длиной 58 мм) протянута вдоль оси камеры ионизации (рис 2.4). Нагрев термоэмиттера производится со стабилизированного блока питания постоянного тока с плавной регулировкой тока в обоих направлениях. На вытягивающий электрод источника ионов подается напряжение от отдельного блока питания постоянного тока (Б5-50). Работоспособность ПВИ источника тестировалась по ионизации Cs. Контрольные опыты ПВИ молекул триэтиламина на окисленном термоэмиттере из вольфрама показали



Рис.2.1. Масс спектрометр МХ 1320 модернизированный для ПВИ исследования.

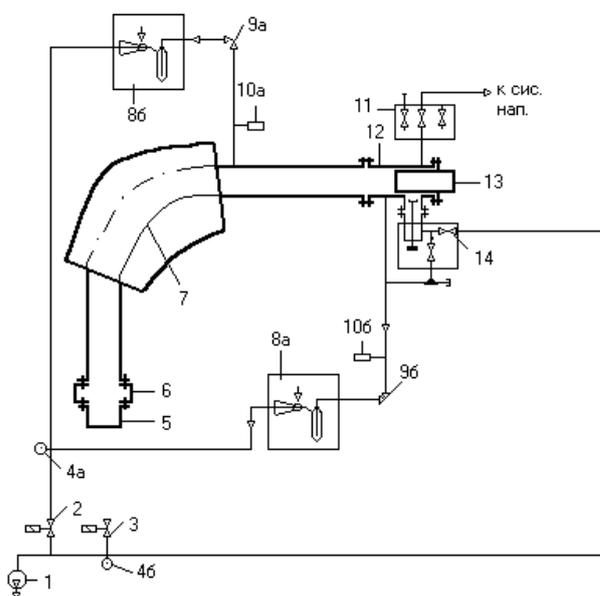


Рис.2.2. Схема вакуумных узлов масс-спектрометра МХ -1320.

- 1.Насос 2НВР-5D. 2.Клапан Ду 8. 3.Клапан напуска атмосферы.
 4а. 4б. Преобразователь манометрический термопарный ПМТ-4М.
 5.Умножитель ВЭУ-1А. 6.Приёмник ионов одноцелевой
 одноколлекторный. 7.Камера масс-анализатора. 8а.8б. Насос
 парортутный Н-50 Р с азотной ловушкой. 9а.9б. Клапан Ду 50. 10.
 Датчик магнитоионизационный. 11.Блок вентилей. 12.Блок

фокусировки. 13.Источник ионов ИЭ-26. 14.Система ввода пробы СВП-5.

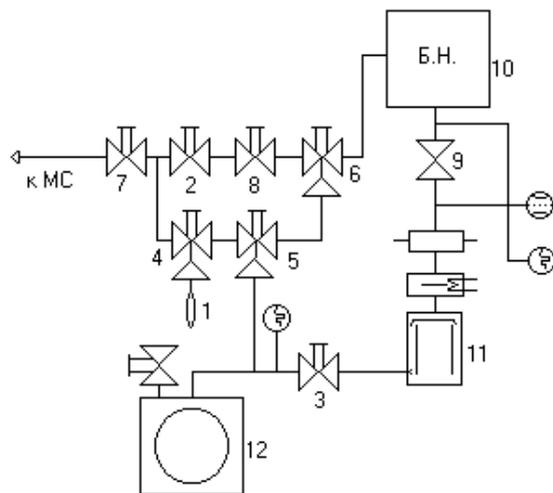


Рис.2.3. Система напуска паров жидких и газообразных веществ:
 1-ампула с веществом, 2-дозировующий вентиль,
 3 - 7, 9 – вентили ДУ-6, 8- высоковакуумный вентиль,10-
 баллон напуска, 11- диффузионный насос, 12- форнасос.

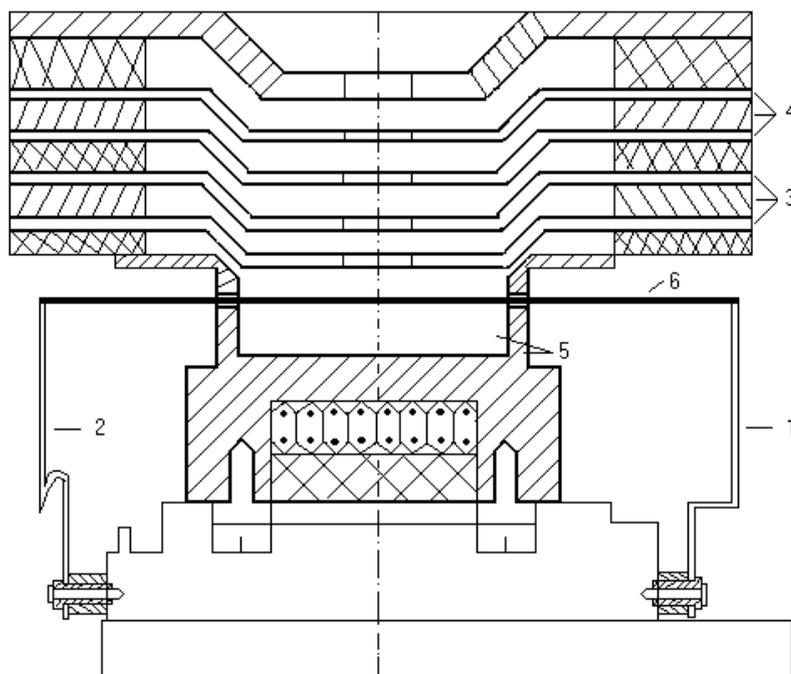


Рис.2.4. Поверхностно-ионизационный источник ионов
 для масс-спектрометра МХ -1320.
 1. держатель ионизатора (нерж.ст.),
 2. держатель ионизатора (тантал),

3. вытягивающий электрод,
4. фокусирующий электрод,
5. камера ионизации,
6. термоэмиттер.

правильность проведенной юстировки: были достигнуты предельные плотности ионных токов и получен известный масс-спектр [25]. Для оптического пирометирования термоэмиттера к фланцу, расположенного сбоку камеры источника ионов, вместо системы ввода пробы СВП-1 прысткован фланец с плоскопаралельным стеклом. К этой линии через тройник стыкуется СВП-1, с помощью которого производится напуск паров амина из системы напуска. Через отдельный дозирующий вентиль, подсоединенный к одному из вентилях СВП-1, производится напуск кислорода, чтобы предотвратить “отравления” термоэмиттеров органическими соединениями. С целью проверки влияния температуры термоэмиттера на ячейку Кнудсена в область ионизационной камеры введена термопара (хромель/капель).

Поток труднолетучих веществ на поверхность термоэмиттера направлялся с помощью стандартного испарителя – кварцевой ампулы с платиновым нагревателем, внедренной в толщу стенки ампулы. Ввод ампулы с веществом в источник ионов осуществлялся с помощью шлюзовой системы прямого ввода пробы СВП-5 без нарушения высокого вакуума. Температура ампулы регулируется в диапазоне от 20⁰С до 450⁰С. Использование системы СВП-5 позволяет получать масс-спектры органических соединений с давлением паров не менее 10⁻⁵ Па (10⁻⁷ мм. рт.ст.) при температуре не более 450⁰С. Исследуемое вещество помещают в ампулу-нагреватель, закрепленную на штоке системы, и испаряют при нагреве ампулы непосредственно вблизи ионизационной камеры.

3. Система регистрации ионного тока

Стационарный ионный ток на выходе масс-спектрометра принимается вторичным электронным умножителем ВЭУ-1А, далее сигнал поступает на вход электрометрического усилителя. Максимальный коэффициент усиления по току вторичного электронного умножителя – 1А (ВЭУ-1А) был ~10⁶. Для измерения ионных токов $I > 1 \cdot 10^{-10}$ А, закрывалась заслонка коллектора ионов,

установленного между входной щелью приемника ионов и ВЭУ-1А, и ионный ток регистрировался электрометрическим усилителем. Масс-спектры записывались на потенциометре КСП-4, включенного на выходе электрометрического усилителя и результаты обрабатывались персональным компьютером – Pentium II.

4. Термоэмиттеры положительных ионов органических соединений: выбор, подготовка и получение

К термоэмиттерам, используемых в качестве источников ионов предъявляется комплекс требований, заключающихся в их хороших каталитических свойствах, достаточно большой работе выхода и стабильности эмиссии во времени. Наиболее стабильными и имеющими относительно большую работу выхода ($e\phi > 6$ эВ) являются эмиттеры на основе окислов тугоплавких металлов Mo, W, Re, обнаруженные при поиске эффективных термоэмиттеров положительных ионов органических соединений. Значение $e\phi_{эфф}$ для некоторых из них приведены в табл. 2.

В работе [29] показано измерение термоэлектронной работы выхода ϕ_p^* окисленного вольфрама. Они применили методы контактной разности потенциалов, так как термоэлектронная эмиссия весьма мала. Использован метод кривых задержек для положительных ионов легко ионизируемых элементов. Величину термоионной работы выхода ϕ_u^* определено по ионизации трудноионизируемого элемента Vi из графика зависимости $\lg i = f\left(\frac{1}{T}\right)$ [55].

При всех разделах эксперимента, эмиттер рекристаллизовался при температуре 2100 К в течение часа, через проведения тока из эмиттера. Для получения зависимости $i = f(T)$ при отдельной адсорбции на толстом окисном слое, окисления проводилось по режиму приведенных в [21]. При током режиме окисления, работа выхода окисленного вольфрамового эмиттер составляет 6.76 ± 0.04 [10].

Для получения зависимости $i = f(T)$ при отдельном и совместном адсорбции на тонком окисном слое, окисление вольфрамовых проволок производилось при $T_{эм} = 900$ К и парциальном давлении кислорода $5 \cdot 10^{-6}$ атм в течение одного часа для улучшения термоэмиссионных свойств эмиттера. Регулярно производилось напуск кислорода при парциальном давлении $2 \cdot 10^{-6}$ атм во время работы. При таком режиме окисления, толщина образующегося слоя составляет несколько атомных слоев.

Во всех разделах эксперимента термоэмиссионные характеристики эмиттера проверялись по ионному току частиц. Для проверки эмиссионных характеристик поверхности при каждом изменении температуры эмиттера измерялся ионный ток при одинаковой температуре эмиттера. Ионный ток при одном режиме проведения эксперимента и при одной температуре эмиттера не изменялся.

5. Измерения температурных зависимостей ионных токов при отдельном и совместном адсорбции

Для исследования ПВИ триэтиламина, напуск производился через систему напуска схематически представленных на рис. 2.3. Давления напускаемого вещества контролировалось через дозирующий вентиль 2 (см. рис.20).

Напуск паров цезия осуществлялся из кнудсовской ячейки. Давления паров контролировалось путем управления тока проходящего через ячейку.

Кислород напускался через шестой блок, схематически представленных на рис.2.2. Эта система напуска подсоединена в боку масс-спектрометра. Давления напускаемого кислорода контролировалось дозирующим вентилем, подсоединенных на блок напуска.

Температура эмиттера увеличивалась путем изменения тока проходящий через эмиттер.

В первом этапе исследования зависимость $J(T)$ измерялось для цезия и триэтиламина при отдельной адсорбции в разных давлениях на тонко и толстоокисленном вольфраме .

Во втором этапе, зависимость $J(T)$ измерялось для цезия и триэтиламина при совместной адсорбции в одинаковых давлениях веществ исследованных при отдельном потоке.

ГЛАВА III. Исследование процессов окисления вольфрамовой ленты используемых в качестве эмиттеров ионов

1. Метод контроля термоэмиссионной контрастности поверхности твердых тел

Определение и контроль термоэмиссионных свойства проводили по методике описанной в [22]. Так как эти эмиттеры неоднородны по отношению к работе выхода, определяли как термоэлектронную выхода, так и выхода по отношению к ионизации трудноионизируемых частиц.

Кинетические характеристики взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела чувствительны к состоянию адсорбирующей поверхности. Поэтому применяемые методы контроля поверхности должны позволять осуществлять контроль непосредственно в условиях проведения опыта.

Наиболее часто поверхность контролируют путем измерения ее работы выхода. Такой контроль является чувствительным к общему состоянию поверхности и относительно прост в осуществлении.

Термоэлектронная эмиссия эмиттеров из окисленных металлов очень мало, поэтому электронную работу выхода $\varphi_{эл}^*$ определяли методом смещения «кривых задержки» для ионов легкоионизируемых элементов, обычно Cs. Эта работа выхода, определенная по полному току термоэлектронной эмиссии [22]. Для примера на рис. представлены «кривых задержки» для ионов Cs^+ , образующихся на поверхности текстурированной вольфрамовой ленты 1;2 и после ее окисления 3;4 электронную работу выхода $\varphi_{эл}^*$ для окисла можно определить следующим образом

$$(\varphi_{эл}^*)_{окисла} = (\varphi_{эл}^*)_{металла} + \Delta U_k \quad (2.1)$$

При таких определениях мы пренебрегаем температурной зависимостью термоэлектронной работы выхода металла.

Эффективную ионную работу выхода φ_u^* определяли по температурной зависимости тока ионов трудноионизируемых элементов $(V - \varphi) \gg kT$.

По формулам 1.13-1.15 следует, что в этом случае

$$i(T) = e \nu S A \exp \frac{\varphi_u^* - V}{kT} \quad (2.2)$$

Следовательно, при прямолинейности графика $\ln i(T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ по его наклону можно определить величину $\varphi_u^* - V$ и при известном V определить φ_u^* .

В процессе работы $\varphi_{эл}^*$ и φ_u^* периодически проверялись, если оказывалось, что они под действием органических соединений изменились меры для восстановления их величины: дополнительное окисление, а иногда испарение окислов и новое окисление.

Нами предложен способ контроля термоэмиссионных характеристик поверхности в условиях, когда поверхности действует электрическое поле переменной полярности [23].

Данный метод является развитием метода [24], который был предложен для контроля за пятнами с максимальной работой выхода, одновременно позволяют контролировать состояние пятен с минимальной работой выхода. Идею иллюстрирует рис.3.1 на контролируруемую поверхность направляют поток

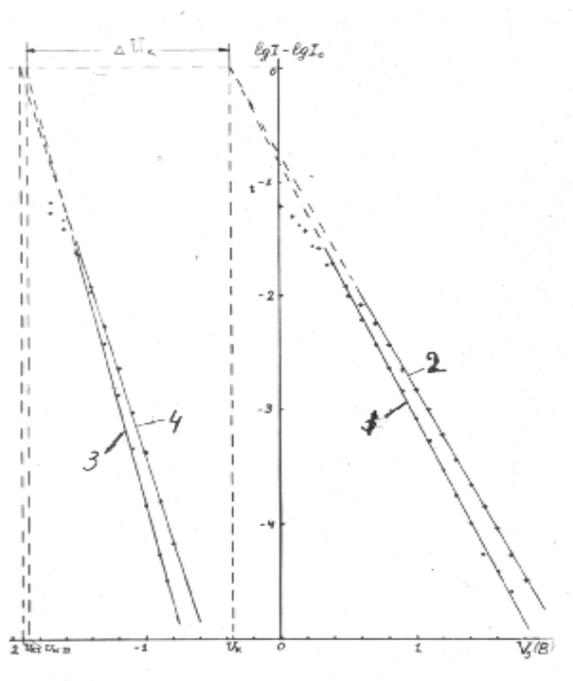


Рис.3.1. Кривые задержки ионов Cs^+ . 1,2 – с текстурированной вольфрамовой ленты, 3,4 – с той же ленты после её окисления в O_2 при $P = 1 \div 2 \cdot 10^2 \text{ Па}$; 1 – 2075 К; 2 – 2290 К; 3 – 940 К; 4 – 1150 К.

атомов легкоионизируемого элемента, плотность потока нейтральных частиц выбирают из условия, чтобы образуемые ими максимальные поверхностные покрытия не изменяли исходные термоэмиссионные характеристики поверхности, например, в случае адсорбции щелочных металлов на поверхности тугоплавких металлов предельно-допустимые покрытия составляют величины порядка 10^{-3} монослоя.

2. Поверхностной ионизация атомов Cs и молекул триэтиламина при раздельном потоке на толстом и тонком оксидном слое вольфрама.

Цезий, является легкоионизируемым элементом. На рис.3.1. представлено температурный зависимость тока ионов цезия при ПВИ на толсто окисленного эмиттера.

Для обеспечения чистоты эксперимента рабочая камера масс-спектрометра нагревалась при температуре 300 К в течение шести часов. Плотность токов остаточных веществ не превышало 10^{-14} А/см^2 . Давления

остаточного газа в приборе в рабочих условиях было $7 \cdot 10^{-7}$ $\delta i \delta$. Зависимость $i(T)$ получено по схеме $T \rightarrow T_0$.

На рис.3.2. представлено температурный зависимость тока ионов цезия при ПВИ на тонко окисленного эмиттера. Эксперимент проводился с напуском воздуха, которое парциальная давления кислорода составила $D = 2 \cdot 10^{-6}$ $\delta i \delta$.

Точная измерения \dot{O}_0 невозможен, из-за условий проведения экспериментов. Пороговая температура ионизации частиц зависит от ν и E . Как видно из рис. 3.2 и 3.3, порог ионизаций атомов цезия различны на толсто и тонко окисленном вольфраме, и различия равны $\dot{O}_{0\delta i \delta} \approx 570 K$ и $\dot{O}_{0\delta i \delta} \approx 720 E$. Эту может быть связаны с вакуумными условиями. Максимальные плотности токов составляет $j_{\delta i \delta} = 10^{-10} \text{ A} / \tilde{n}^2$ и $j_{\delta i \delta} = 3,5 \cdot 10^{-10} \text{ A} / \tilde{n}^2$.

При адсорбции, электроны атомов цезия переходят на адсорбенту, которой приводит к ионизацию атомов.

Из рис. 3.1 и 3.2 видно что, увеличением температуры эмиттера в малых интервалах температуры ионный ток резко растет и доходит до максимума. Дальнейшая повышения температуру приводит к уменьшению тока.

При поверхностной ионизации атомов цезия выполняются условия описанная в работе [25].

В поверхностно ионизационном масс-спектре триэтиламина имеются линии первичных ионов (первичные ионы образуются при поверхностной ионизации, проходят полную разность потенциалов в источнике ионов и образуют узкие линии в масс-спектре) и линии осколочных ионов (эти ионы возникают от распада первичных ионов), находящихся в состоянии метастабильного возбуждения, во время движения в приборе (в бесполом и полевом пространстве масс-спектрометра) и образуют в масс-спектрах линии двух характерных форм [60]. Температурный зависимость тока первичных ионов представлен на рис. 3.4.

Будим проводить экспериментальное результаты представленных в работе [25]. В табл. 3.2 приведен состав первичных ионов в масс-спектрах

соединений, максимальные плотности ионных токов, приведенные к давлению 10^{-7} $\delta\text{и}\delta$ по ионизационному манометру, соответствующие им температуры эмиттера, оценки потенциалов ионизации радикалов методом поверхностной ионизации и предполагаемые структуры ионов.

При адсорбции, молекулы триэтиламина дислоцируются с отделением одного атома водорода (M-H), трех атомов водорода (M-3H) и метельного радикала (M+CH₃), а также ассоциаты (M+H) и эти продукты диссоциации ионизируются. Потенциалы ионизации V этих частиц ниже потенциалов ионизации исходных молекул. Так как оценки V произведены в приближении стопроцентного выхода соответствующих реакций, приводящих к появлению на эмиттере рассматриваемых частиц, то полученные величины V могут оказаться завышенными.

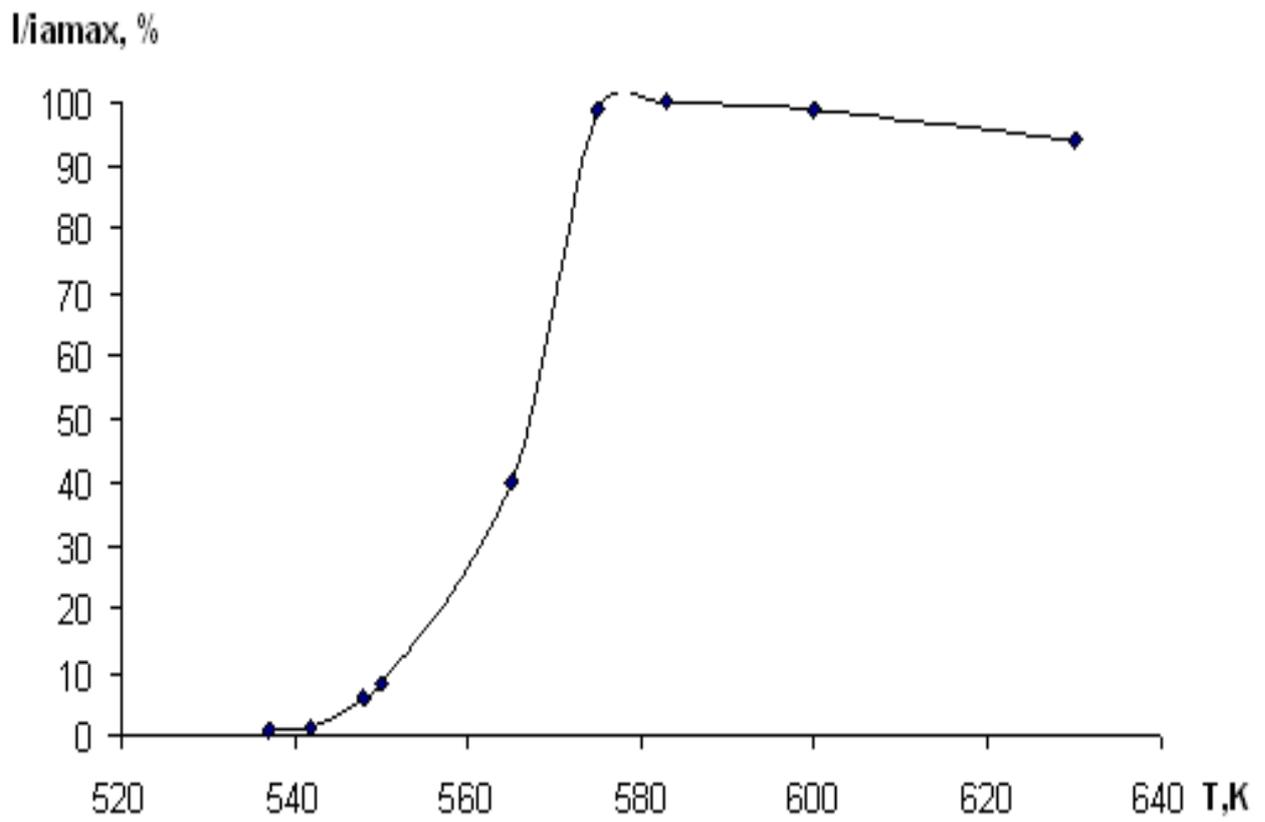


Рис. 3.1. Температурный зависимость тока ионов цезия при поверхностной ионизации на толстоокисленном эмиттере.

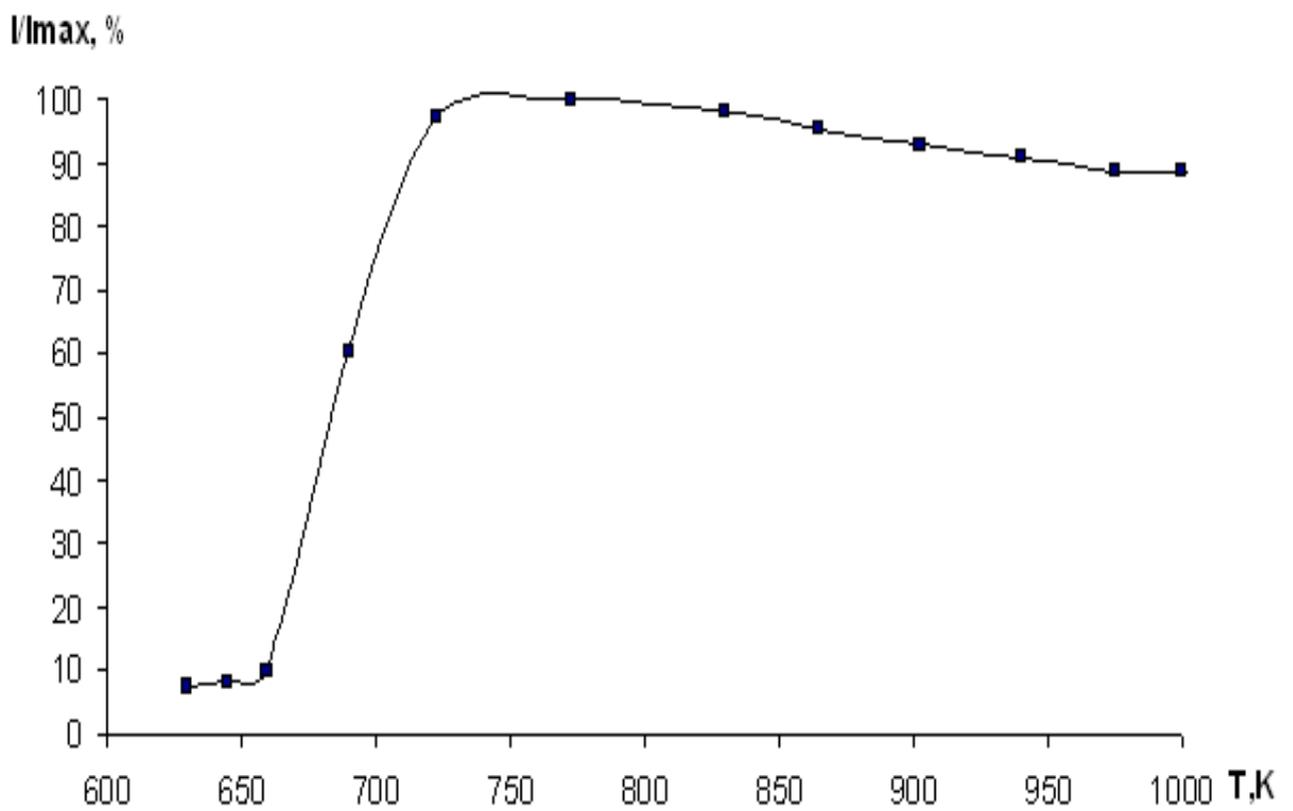


Рис. 3.2. Температурный зависимость тока ионов цезия при поверхностной ионизации на тонко окисленном эмиттере.

Осколочные ионы в масс-спектрах образует линий двух типов: линий осколочных ионов с массой m_1 от распадов первичных ионов с массой m в зоне их ускорения и линий осколочных ионов с кажущимися массами $m_* = m_1^2 / m$ от тех же распадов, но в бесполовом пространстве секторных магнитных масс-спектрометров.

Осколочные ионы, плотности их токов, измеренные по высотам линий и отнесенные к давлениям веществ $1 \cdot 10^{-7} \text{ дин/см}^2$, соответствующие им температуры эмиттера, при которых образуются первичные ионы, схемы распадов первичных ионов и предполагаемые структуры осколочных ионов приведены в табл. 3.2.

В работе был получен температурный зависимость тока $(M-H)^+$ иона при поверхностной ионизации молекул триэтиламина на поверхности толсто и тонко окисленного вольфрамового эмиттера, представлен на рис. 3.4 и 3.5. Максимум тока $(M-H)^+$ иона сдвинула в сторону больших температур чем, у толсто окисленного вольфрама. Это связано, с работу выхода окисленного эмиттера. Работа выхода окисляющийся эмиттера во время работы пропусканием воздуха, меньше чем работа выхода окисленного вольфрама при давлении кислорода $p=0,2$ тор. Этот сдвиг, связано и с числом молекул на адсорбированном слое. Максимальные плотности тока, у толсто и тонко окисленного вольфрама составляют $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ А/мм}^2$ и $2 \cdot 10^{-8} \text{ А/мм}^2$, т.е. давления молекул триэтиламина падающий на поверхность тонко окисленного вольфрама больше, чем у толсто окисленного вольфрама. Следовательно, температура которое устанавливается условия равновесии (т.е. когда общая число десорбирующийся частиц равно числу адсорбирующийся частиц за единицу время) больше чем у толсто окисленного вольфрама.

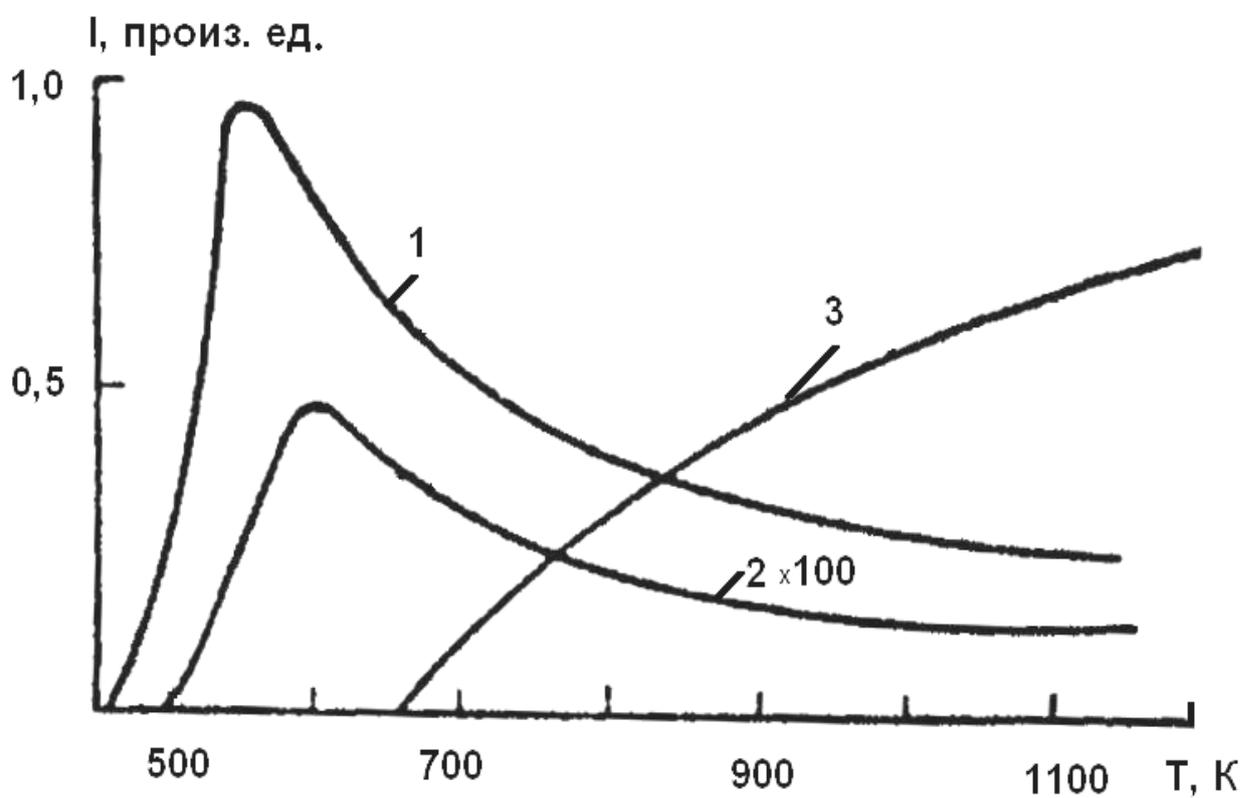


Рис. 3.3. Температурный зависимости токов первичных ионов при поверхностной ионизации молекул триэтиламина на окислах вольфрама. Ионы: 1 – $(M-H)^+$; 2 – $(M-3H)^+$; 3 – $(M-CH_3)^+$ [60].

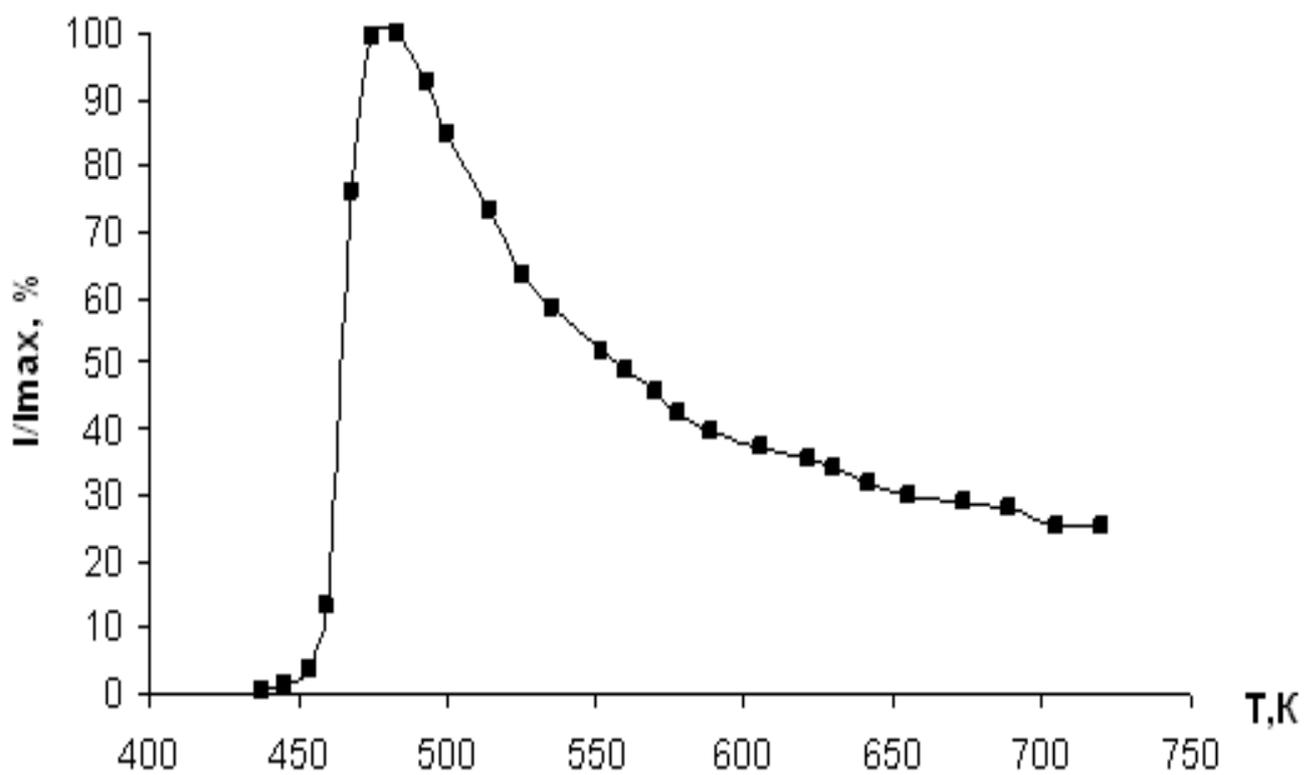


Рис. 3.4. Температурный зависимости токов первичного $(M-H)^+$ иона при поверхностной ионизации молекул триэтиламина на толстом окислах вольфрама.

Таблица 3.1[60]

Триэтиламин $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 - \text{N} - \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	M а. е.	V, В	Первичные ионы в масс-спектрах				Предполагаемая структура иона
			m, а. е	J, А/см ²	T, К	V, В	
	101	7,85±0,07	100	$6 \cdot 10^{-7}$	550	<6,9	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_4 = \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
			98	$2 \cdot 10^{-9}$	600	<7,2	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_4 = \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_3 \end{array}$
			86	$2,5 \cdot 10^{-7}$	1150	<7,1	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 = \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$

Таблица 3.2 [60]

Соединение	Первичные ионы и плотность их тока j , А/см ²	Вторичные (осколочные) ионы в масс - спектре					
		m , а.е	J_1 , А/см ²	m , а.е	J_2 , А/см ²	Схема распада	Предполагаемая структура осколочного иона
Триэтиламин	$C_2H_{14}N^+$ $J = 2,5 \cdot 10^{-7}$ $T=1150^0K$	72	$2 \cdot 10^{-10}$	51,8	$1 \cdot 10^{-10}$	$C_6H_{14}N^+ \rightarrow C_4H_{10}N^+ + C_2H_4$	$C_2H_4=N^+$ / C_2H_5 \ H
		44	$7 \cdot 10^{-12}$	19,5	$3 \cdot 10^{-12}$	$C_6H_{14}N^+ \rightarrow C_2H_{10}N^+ + 2C_2H_4$	$C_2H_4=N^+$ / H \ H
		29		8,4	$2 \cdot 10^{-13}$	$C_6H_{14}N^+ \rightarrow C_2H_5^+ + C_4H_9N$	$CH_3-CH_2^+$
		42	$8 \cdot 10^{-13}$	17,6	$7 \cdot 10^{-12}$	$C_6H_{14}N^+ \rightarrow C_2H_4N^+ + C_4H_{10}$	$CH_2=N^+=CH_2$
		–	–	26,9	$4 \cdot 10^{-12}$	$C_4H_{10}N^+ \rightarrow C_3H_6N^+ + C_2H_4$	$C_2H_4=N^+$ / H \ H
	$C_2H_{14}N^+$ $J = 2,5 \cdot 10^{-7}$ $T=1150^0K$	58	$2 \cdot 10^{-10}$	39,1	$2 \cdot 10^{-10}$	$C_5H_{12}N^+ \rightarrow C_3H_8N^+ + C_2H_4$	$CH_2=N^+$ / C_2H_5 \ H
		30	$2 \cdot 10^{-11}$	10,5	$2,5 \cdot 10^{-12}$	$C_5H_{12}N^+ \rightarrow CH_4N^+ + 2C_2H_4$	$CH_2=N^+$ / H \ H
		29		9,8	$2 \cdot 10^{-13}$	$C_5H_{12}N^+ \rightarrow C_2H_5^+ + C_3H_7N$	$CH_3-CH_2^+$
		–		15,5	$4 \cdot 10^{-12}$	$C_3H_8N^+ \rightarrow CH_4N^+ + C_2H_4$	$CH_2=N^+$ / H \ H
	$C_2H_{14}N^+$ $J = 2,5 \cdot 10^{-7}$ $T=1150^0K$	70	$8 \cdot 10^{-12}$	50,0	$4 \cdot 10^{-12}$	$C_6H_{12}N^+ \rightarrow C_4H_8N^+ + C_2H_4$	$C_2H_4=N^+$ / C_2H_4 \ H
		56	$8 \cdot 10^{-12}$	32	$3 \cdot 10^{-12}$	$C_6H_{12}N^+ \rightarrow C_3H_6N^+ + C_3H_6$	$CH_2=N^+$ / C_2H_3 \ H

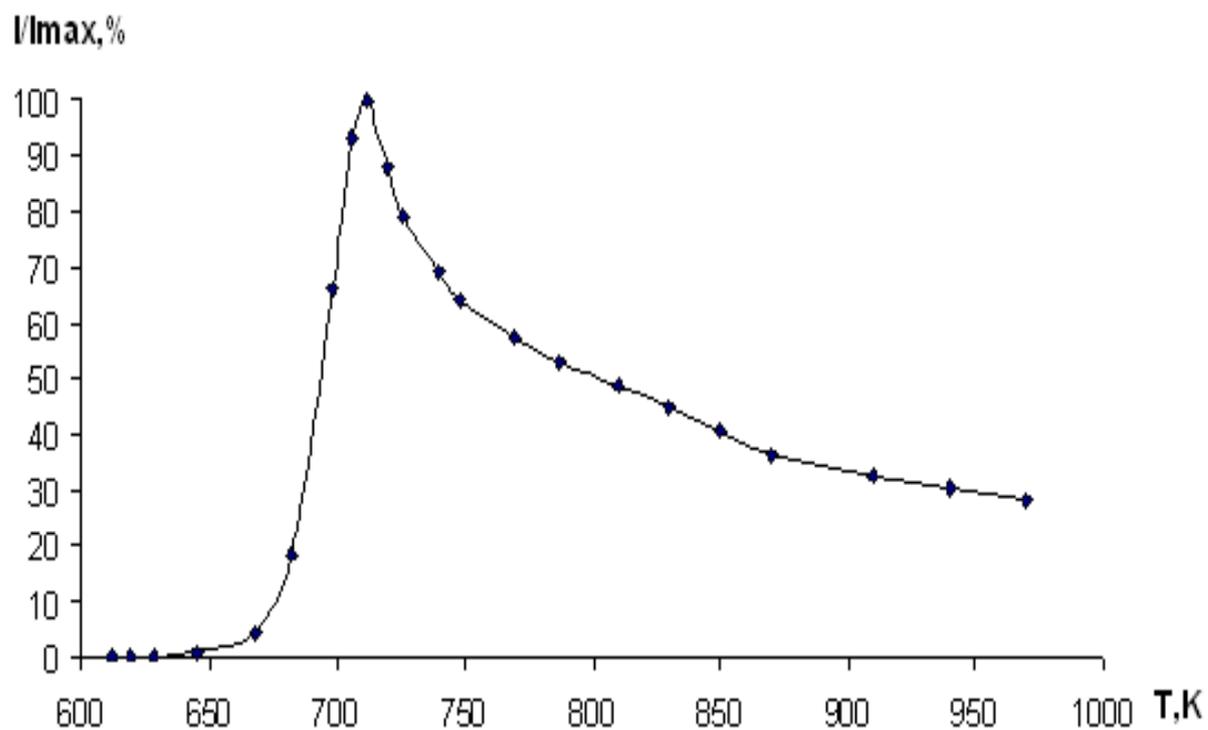


Рис. 3.5. Температурный зависимости токов первичного $(M-H)^+$ иона при поверхностной ионизации молекул триэтиламина на тонком окислах вольфрама при раздельном адсорбции.

ЗАКЛЮЧЕНИЯ

В выпускной квалификационной работе посвящено исследование процессов окисления вольфрамовой ленты используемых в качестве эмиттеров ионов и изучению идентичности либо различности адсорбционных центров для поверхностной ионизации атомов и многоатомных молекул. Полученные результаты могут быть применены для построения общей теории взаимодействия атомных и многоатомных частиц с поверхностью твердого тела. Установлено, что температурный порог $(M-H)^+$ ионов изменяется в сторону больших температур при адсорбции электроположительных атомов цезия. Изменение температурный порога связано с уменьшением работы выхода из за адсорбции атомов цезия и увеличением потока молекул триэтиламина. Увеличения порога означает, что атомы цезия адсорбируются и ионизируются в адсорбционных центрах, которых ионизируется $(M-H)^+$ т.е. можно сказать что адсорбционные центры, которой устанавливается тепловое и зарядовое равновесия для $(M-H)^+$ и Cs идентичны. Для более точных представлений о идентичности либо различности адсорбционных центров требуется усовершенствовать экспериментальных условий.

Термическая ионизация органических соединений на поверхности твердых тел может служить одним из способов изучения процессов гетерогенного катализа. Малолинейчатость спектров термоионной эмиссии может дать большие преимущества при масс-спектральном анализе мноатомных молекул.

Окисленные вольфрамовые эмиттеры можно использовать в качестве эмиттеров ионов органических соединений в вакуумных приборах лишь с дополнительным напуском кислорода, стабилизирующим эмиссию. Были исследованы поверхностная ионизация атомов цезия и молекул триэтиламина при их совместной адсорбции на тонко окисленной вольфрамовой проволоке с целью выявления адсорбционных центров участвующих в поверхностной ионизации частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.Ю. Давыдов, А.В. Павлык. Адсорбция щелочных металлов на поверхности арсенида галлия: изменение работы выхода. Журнал технической физики, 2004г. Том 74, вып. 4.
www.e-biblioteka.lt/resursai/.../ioffe/ztf/2004/.../ztf_t74v04_17.pdf.
2. С.Ю. Давыдов, И.В. Носков. К расчету изменение работы выхода при адсорбции атомов цезия на поверхности (110) TiO₂. Письма в Журнал технической физики, 2004г. Том 27, вып. 20.
www.ebiblioteka.lt/resursai/.../ioffe/pztf/2001/.../pztf_t27v20_01.pdf
3. 29. N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. Thin Solid Films 266, 229 (1995).
4. Расулев У.Х., Хасанов У., Усмонов Д.Т. «Поверхностно-ионизационная масс-спектрометрия алкалоидов опия», Хим.Природн.Соед.,№5,2003.с.401-408.
5. Расулев У.Х. Поверхностная ионизация органических и биоорганических соединений и ее использование в аналитической химии. Международный Форум "Аналитика и аналитики", Воронеж, 2–6 июня, 2003: Каталог рефератов и статей. Т. 2. Воронеж. 2003. - с. 569.
6. Rasulev U.Kh., Khasanov U., Palitcin V.V. "Surface ionization methods and devices of indication and identification of nitrogen-containing base molecules" J.Chromatogr. A 2000. 896, p.3-18.
7. U.Khasanov, U.Kh.Rasulev, D.T.Usmanov and S.S.Iskahova. Detection and analysis of nitrogen-containing pesticides in environment by surface-ionization methods. Surface and Interface Analysis, Volume 38, Issue 4, 2006, pp. 309-312
8. Исхакова С.С., Михайлин А.В., У.Х.Расулев У.Х., Сагатов Я.Р., У.Хасанов У. "Термодесорбционный поверхностно-ионизационный индикатор наркотиков и других лекарственных препаратов", Журн. Аналит. Хим., т. 53, №1, 2004. - с. 58-63.
9. Исхакова С.С., Михайлин А.В., Расулев У.Х., Сагатов Я.Р., Хасанов У. "Термодесорбционный поверхностно-ионизационный индикатор наркотиков

- и других лекарственных препаратов”, Журн. Аналит. Хим., т. 53, №1, 2004, стр. 58-63.
10. Rasulev U.Kh., Khasanov U., Palitcin V.V. “Surface ionization methods and devices of indication and identification of nitrogen-containing base molecules” *J. Chromatogr. A* 2000. 896, p.3-18.
 11. Ishii A., Watanabe-Suzuki K., Seno H., Suzuki O. and Katsumata Y. J. “Gas Chromatography/SIOMS (GC/SIOMS): it’s application to forensic toxicology”. *Chromatogr. B*, 2002. - p.1-12.
 12. Fujii T., Hatanaka K., Arimoto H. and Mitsusuka Y. Journ. “SIOMS of s-triazine herbicides”. *Journ. Mass. Spectrom.*, 32, 1997. - p.408-412.
 13. Ishii A., Seno H., Watanabe-Suzuki K., Kumazava T., Matsushima H., Suzuki O. and Katsumata Y. “Ultrasensitive determination of Phencyclidine in body fluids by SIOMS” . *Anal. Chem.*, 72, 2000. - p. 404-407.
 14. Chatfield D.A. and M. Ajami M. ”Time of flight with surface ionization source”, *Int. Journ. Mass Spectrom. And Ion Proc.* 77, 241, (1987).
 15. Фомин О.К., Филиппов М.М. Ионизирующее излучение - вероятный фактор природного синтеза фуллеренов в шунгитоносных породах // *Геохимия*. 2005. N1. с.112-115.
 16. Zhu, G., J. Han, D. Yu. Zemlyanov, F. H. Ribeiro, "Temperature Dependence of Reaction Kinetics for Complete Oxidation of Methane on Palladium and Palladium Oxide," *Physical Chemistry B*, 109, 2331-2337, 2005.
 17. Fujii T. “Surface ionization organic mass-spectrometry: mechanism”, *Eur. Mass. Spectrom.*, 2, 1996. - p.91-114.
 18. Ishii A., Kurihara R., Watanabe-Suzuki K., Kumazava T., Seno H., Matsushima H., Suzuki O., Katsumata Y. “Sensitive determination of pethidine in body fluids by SIOMS”. *Journ. Ghromatogr. B*, 758, 2001. - p. 117-121
 19. Mulla, S. S., N. Chen, W. N. Delgass, W. S. Epling, F. H. Ribeiro, "NO₂ inhibits catalytic reaction of NO and O₂ over Pt," S.S. Mulla, N. Chen, W. N. Delgass, W. S. Epling, F. H. Ribeiro, *Catalysis Letters*, 100, 267-270, 2005.

20. Mulla, S. S., N. Chen, L. Cumarantunge, W. N. Delgass, W. S. Epling, F. H. Ribeiro, "Effect of Potassium and water vapor on catalytic reaction of nitric oxide and dioxygen over platinum," *Catalysis Today*, 114, 57–63, 2006.
21. Денисов Е.Т., Туманов В.Е.. Оценка энергий связей по кинетическим характеристикам радикальных жидкофазных реакций. *Успехи химии*, 2005, Том 74, №9, с.905-938.
22. Rasulev U.Kh. Surface ionization of organic compounds and its application. *Proceedings of Symposium of Surface Science, Austria*, March 3-9, 2002. - p.37-39.
23. Rakhmanov G.T., Rasulev U.Kh., Saidumarov I.M.. Application of surface ionization to determine rate constant and activation energy of dissociation reactions of nitrogen base polyatomic molecules on W oxides, *Surface and Interface Analysis*, Vol. 38, 2006, P.219-223.