

*И. А. РАТЬКОВСКИЙ, Б. А. БУТЫЛИН, Г. И. НОВИКОВ*

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА МИ-1305 ДЛЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ

Для современной науки и техники представляет большой интерес изучение свойств различных веществ при повышенных температурах. Все более расширяющийся объем работ по изучению термодинамики процессов испарения требует знания состава пара над исследуемым веществом, находящимся в условиях термодинамического равновесия с конденсированной фазой.

Состав пара, природа испаряющихся атомов и молекул устанавливаются с помощью различных методов [1]. В последнее время наиболее общим аналитическим методом для определения состава пара становится масс-спектрометрический метод исследования. Его применение оказалось весьма плодотворным и позволило провести исследование многих веществ, идентифицировать и охарактеризовать большое число неизвестных молекул, подчас сложного и неожиданного строения.

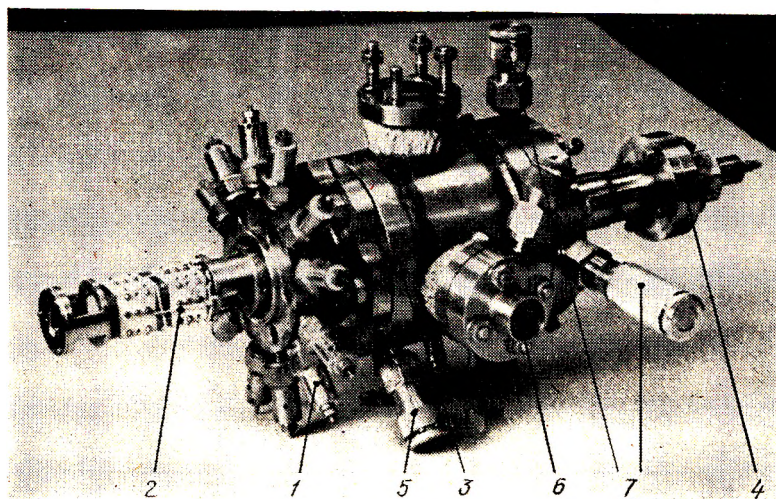


Рис. 1. Общий вид ионного источника-приставки.

Необходимость в специализированном масс-спектрометрическом оборудовании, предназначенном для изучения процессов испарения труднолетучих веществ, несомненна. Однако приборы типа МХ-1308 [2] пока не доступны для большинства научно-исследовательских лабораторий. Модернизация серийных масс-спектрометров [3,4] весьма затруднительна.

В настоящей работе рассмотрена конструкция ионного источника-приставки к серийному масс-спектрометру МИ-1305; открывающая дополнительные возможности в его эксплуатации, исключая какую-либо реконструкцию прибора в целом, и приведены результаты лабораторных испытаний данной системы.

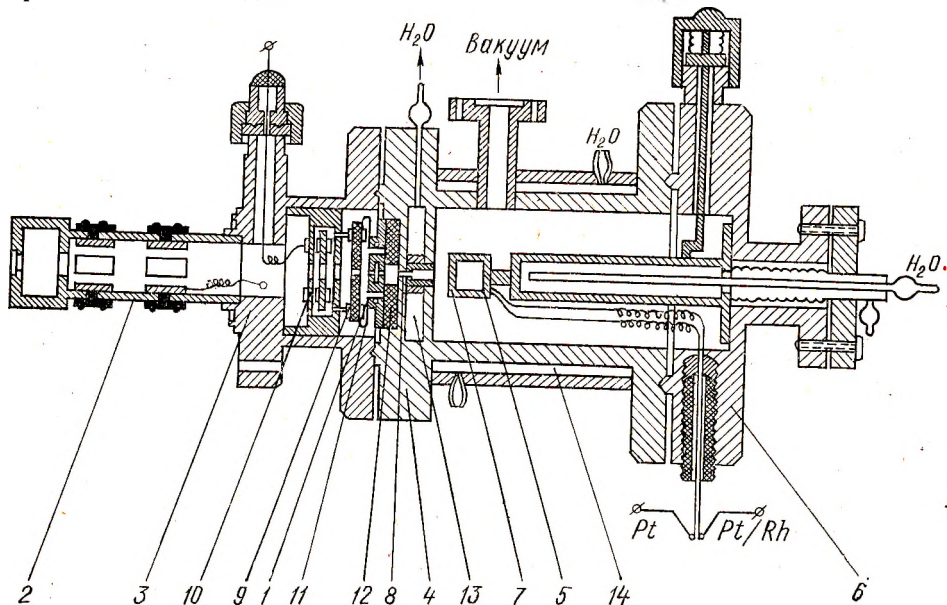


Рис. 2. Схематический разрез ионного источника-приставки.

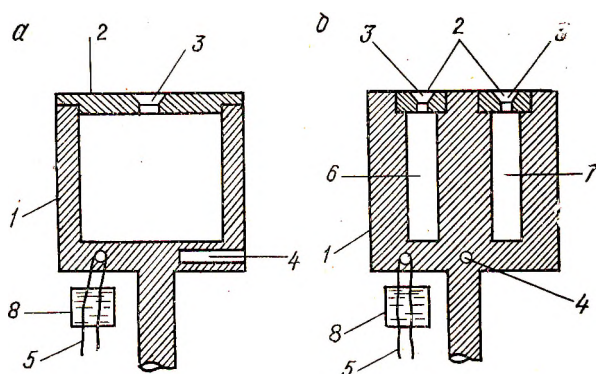


Рис. 3. Схематический разрез одно- (а) и двухкамерных (б) эффузионных ячеек:

1 — корпус; 2 — крышка; 3 — эффузионное отверстие; 4 — пирометрическое отверстие; 5 — термодатчик; 6, 7 — отдельные ячейки двойной эффузионной камеры; 8 — керамический изолятор, экранирующий термодатчик от нагрева электронной бомбардировкой.

Ионный источник-приставка (рис. 1) конструктивно выполнен в виде следующих блоков и узлов: ионного источника (1), съемного блока квадрупольных линз (2), разъемного корпуса (3) и съемного испарителя (4).

Действие ионного источника (рис. 2) состоит в следующем. Область ионизации (1) благодаря примененной системе квадрупольных линз (2)

вынесена за пределы камеры анализатора, что позволяет оснастить собственно ионный источник (3) приставкой (4) значительных геометрических размеров. Исследуемое вещество помещают в эффузионную ячейку (5) испарителя (6) и нагревают до рабочей температуры. Эффундирующий через отверстие (7) пар, находящийся в условиях, близких к термодинамическому равновесию, с конденсированной фазой анализируемого вещества коллимируется диафрагмой (8) и в виде молекулярного пучка проходит через ионизационную камеру (1), где ионизируется медленными, порядка 100 э. в., электронами. Образовавшиеся ионы вытягиваются, фокусируются и поступают в магнитный анализатор [5].

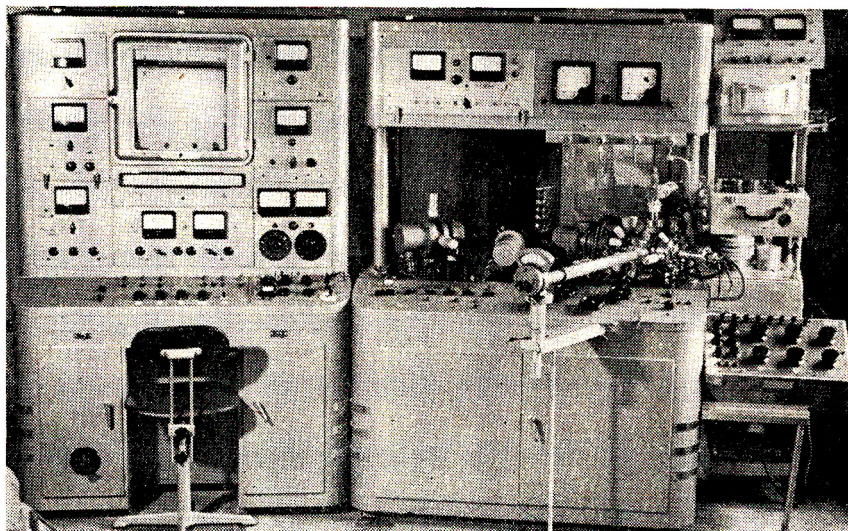


Рис. 4. Общий вид масс-спектрометра МИ-1305 с ионным источником-приставкой.

В данном источнике использована стандартная ионно-оптическая система фокусирующей и вытягивающей линз, выполненная в виде отдельного съемного блока (9). Для уменьшения рассеивания ионного пучка на выходе вытягивающей линзы между блоком (9) и системой квадрупольных линз (2) установлена дополнительная линза (10), находящаяся под положительным потенциалом порядка 600 в.

Одновременно с ионами анализируемого вещества в источнике могут возникнуть ионы «фона», что значительно осложнит расшифровку масс-спектра. Для выделения отдельных составляющих ионного тока предусмотрена заслонка (рис. 1, 5).

Чтобы уменьшить эффект «памяти» прибора, катодный блок (11) выполнен в виде массивных деталей и укреплен на изолирующей керамической шайбе (12), охлаждаемой проточной водой рубашки охлаждения (13). Разъемный корпус (3) также охлаждается рубашкой водяного охлаждения (14).

Источник-приставка оснащен двумя испарителями: низко-температурным и высокотемпературным. Нагрев камеры низкотемпературного испарителя осуществляется вольфрамовой печью сопротивления, армированной окисью алюминия, до температуры 1250°C. Температура конт-

ролируется терморпарой с потенциометром ПП-63. Высокотемпературный нагрев обеспечивается электронной бомбардировкой до  $2500^{\circ}\text{C}$ . В последнем случае температура контролируется оптическим пирометром через пирометрическое окно (рис. 1,6) и визируется на отверстие в стенке эффузионной ячейки (рис. 3,4), имитирующей абсолютно черное тело.

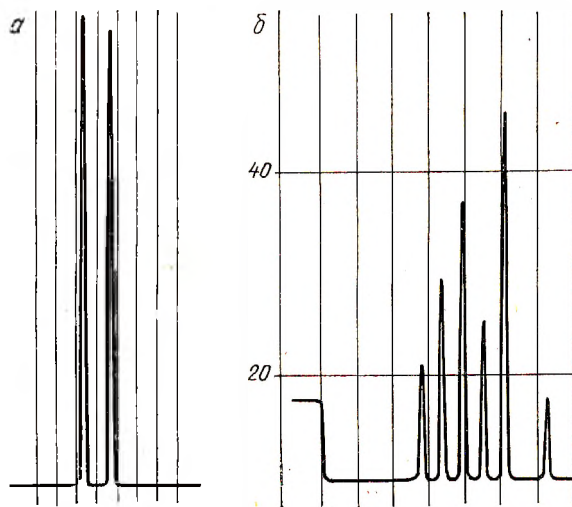


Рис. 5. Масс-спектры: *a* — серебра,  $T=1510^{\circ}\text{K}$ , запись на шкале 3 в, скорость развертки 2; *b* — рутин, запись на шкале 0,1 в, скорость развертки 3.

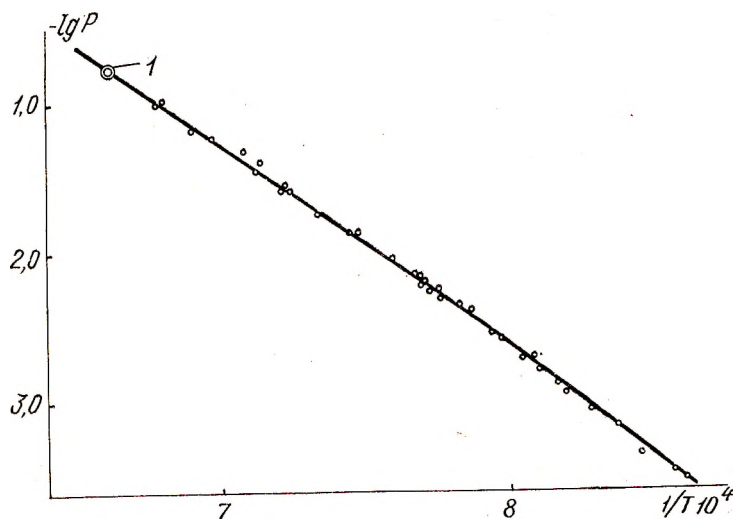


Рис. 6. Зависимость давления насыщенного пара серебра от температуры: 1 — полисе изотермическое испарение.

Эффузионные ячейки (рис. 3) выполнены из молибдена. Предусмотрена возможность коррекции эффузионного отверстия (2) ячейки отно-

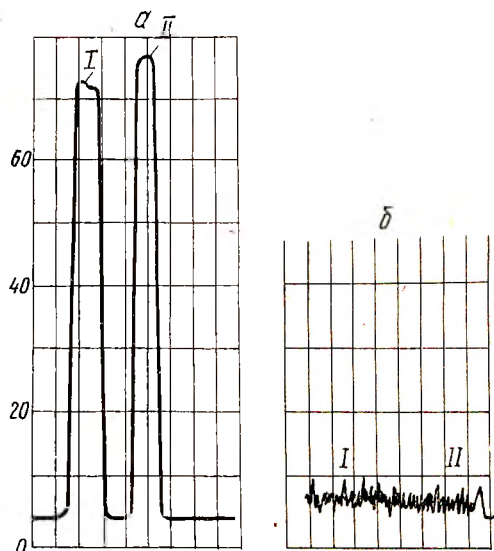


Рис. 7. Интенсивность ионного тока  $\text{Ag}_{107}^+$ , двоякая эффузионная камера,  $T = 1486^\circ\text{K}$ . а — запись на шкале 0,3 в, заслонка открыта; б — запись на шкале 0,03 в, заслонка закрыта; I — камера 1, II — камера 2.

Были проведены следующие испытания ионного источника-приставки.

1. Измерение теплоты сублимации и испарения серебра. На рис. 6 показана зависимость абсолютного давления пара серебра от температуры, полученная из температурной зависимости ионного тока, соответствующего  $\text{Ag}_{107}^+$ , с последующим полным изотермическим испарением и окончательным расчетом по уравнению Инграма [8]. Полученное значение стандартной теплоты сублимации серебра  $\Delta H_{298}^0 = 68,63$  ккал/гр.ат.) хорошо согласуется с литературными данными [10]. Достаточная чувствительность всей системы в целом при использовании в качестве регистрирующей системы электрометрического усилителя обеспечивает возможность получения данных при  $T = 1170^\circ\text{K}$ .

2. Запись масс-спектра различных веществ. На рис. 5 в качестве примера приведены масс-спектры изотопов серебра и ртути. Масс-спектр серебра записан при температуре  $1510^\circ\text{K}$ .

3. Регистрация линии масс-спектра серебра при испарении его из двоякой эффузионной камеры с одновременной записью в условиях того же опыта, но с использованием системы заслонки. На рис. 7, а показана запись ионного тока, соответствующего  $\text{Ag}_{107}^+$ , из каждой камеры отдельно, на рис. 7, б — аналогичные измерения, но уже с использованием заслонки.

сительно коллимирующего отверстия (рис. 2,2) с помощью микрометрических винтов (рис. 1,7). Благодаря достаточному проходному диаметру корпуса (80 мм) осуществлена возможность работы с многокамерной системой эффузионных ячеек, что позволяет производить измерение давления отдельных компонентов пара методом сравнения [6,7].

Конструкции высокотемпературного и низкотемпературного испарителя достаточно подробно рассмотрены в литературе [8,9].

Общий вид масс-спектрометра МИ-1305, включающий ионный источник-приставку и элементы, изображенные на рис. 1, а также вспомогательные системы и органы управления прибором, показан на рис. 4.

#### Литература

- [1] А. Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов. М., 1961. [2] А. А. Ганичев, Г. Г. Ильина, Ю. С. Рутгайзер, А. М. Шерешевский. Сб.: Теплофизические свойства твердых тел при высоких температурах, т. 1. М., 1969, 429. [3] Г. А. Семенов. Масс-спектрометр для исследования процессов испарения при высоких температурах. М., 1965. [4] П. А. Акишин, А. Н. Горохов, О. Г. Никитина, Ю. С. Ходеев. ПТЭ, 4,

- 98 (1960). [5] А. Э. Рафальсон, А. М. Шерешевский. Масс-спектрометрические приборы. М., 1968. [6] A. Büchler, J. Stauffer. Thermodynamics, 1, Viena, J. A. E. A., 1965 p. 271. [7] I. Jamuresi, G. De Maria, R. Nigli, V. Piacente Rie. Sciencs., 35, 12, 1092 (1967). [8] М. Инграм, Д. Дроуарт. Сб.: Исследование при высоких температурах. М., 1962, [9] Г. А. Семенов. Сб.: Силикаты и окислы в химии высоких температур. ВХО им. Д. И. Менделеева. М., 1963, 228. [10] R. Hultgren. Selected Values of Therm. Prop. Metals Alloys. N-j., 1963.