

4.7 Лабораторна робота «Вимірювання парціальних тисків»

Мета роботи - вивчити принципи роботи, особливості конструкції й основні параметри різноманітних типів газоаналізаторів (мас-спектрометрів).

Апаратура для вимірювання парціального тиску газів

При роботі на вакуумних установках часто необхідно знати не тільки повний тиск розрідженого газу, але і його парціальний склад. Для вимірювання парціального тиску служать газоаналізатори.

За принципом дії майже всі застосовувані газоаналізатори є мас-спектрометричними приладами побічної дії і складаються з датчика і вимірювального приладу. Датчик мас-спектрометричного приладу складається з трьох основних вузлів: джерела іонів, аналізатора і приймача іонів (колектора).

У мас-спектрометричний датчику аналізований газ іонізується, позитивні іони що утворилися розділяються по характерному для кожного з них відношенню маси іона до його заряду M/e . Відношення M/e називається масовим числом іона. Очевидно, що якщо іон іонізовано одноразово ($e=1$), то його масове число збігається з молекулярною масою і виражається в атомних одиницях маси (а.о.м.), рівних $1/16$ частини маси основного ізоотопу кисню O^{16} .

Число однозарядних іонів виходить у багато разів більше числа всіх іонів з числом зарядів, більшим за одиницю. Тому вважають $M/e=M$.

Після розділення іони надходять на колектор і дають в його ланцюг струм, пропорційний парціальному тиску.

За способом поділу іонів в аналізаторі високовакуумні газоаналізатори можуть бути розділені на три великі групи:

1. Статичні мас-спектрометри, в яких розділення іонів здійснюється за допомогою магнітного відхилення іонного променя.

2. Часопролітні мас-спектрометри, у яких розділення іонів в аналізаторі відбувається під час прольоту. Мас-спектрометри цього типу носять також назву імпульсних мас-спектрометрів (хронотронов).

3. Радіочастотні мас-спектрометри, в яких характер руху іонів, наприклад, частота коливаль, знаходиться в певній відповідності до прикладеної високочастотної напруги:

- а) омегатронний вимірювач парціальних тисків;
- б) квадрупольний (електричний фільтр мас) і монополярний мас-спектрометри;
- в) панорамний мас-спектрометр (фарвітрон);
- г) радіочастотний мас-спектрометр (топатрон).

Розглянемо коротко основні параметри, що характеризують мас-спектрометричні газоаналізатори.

1. Чутливість гранична. Гранична чутливість газоаналізатора виражає мінімально визначний парціальний тиск газу. Чутливість гранична залежить, як від характеристик датчика, так і від можливостей вимірювальної схеми. Для статичних мас-спектрометричних приладів чутливість часто виражається в частках відсотка і показує, яку частку окремого компонента у загальному складі газу здатний виявити даний прилад (газоаналітична чутливість). *Чутливість мас-спектрометричних газоаналізаторів різна для різних газів.* Щоб уникнути додаткових помилок, пов'язаних з переведенням відліку в парціальні тиски, запис компонентів нерідко здійснюється безпосередньо прямо в одиницях струму або напруги, а їхнє співвідношення характеризує відносний склад аналізованого газу.

2. Роздільна здатність. Роздільна здатність ρ для мас-спектрометричних приладів представляє собою відношення масового числа M до найменшого розрізняємо зміни масового числа ΔM , тобто роздільна здатність чисельно дорівнює масовому числу, при якому можуть бути повністю розділені сусідні маси, що відрізняються одна від одної на одиницю.

Залежно від типу приладу для даної роздільної здатності можуть бути постійними величини ΔM , $\Delta M/M$ або $\Delta M/M^2$. Тому, для кожного типу газоаналізатора є аналітичні формули, що виражають його роздільну здатність, хоча в ідеальному випадку бажано мати постійної величину ΔM , так як при цьому і великі і малі маси розділяються однаково добре.

Найбільшу роздільну здатність мають стаціонарні статичні мас-спектрометри з магнітним розділенням іонного променя. Для звичайних вакуумних вимірювань достатня роздільна здатність до 50.

3. Діапазон аналізованих мас. У вакуумних системах з паромасляними дифузійними насосами утворюється безліч осколкових іонів в діапазоні мас від $M=50$ до $M=100$, які можна дослідити лише якісно. Для здійснення кількісного аналізу такої газової середовища необхідний прилад з діапазоном аналізованих мас до $M=500$.

Для вакуумних вимірювань в безмасляних системах достатній діапазон мас від 2 (водень) до 200 (ртуть).

4. Мінімальна реєстрована тиск. Зазвичай в надвисоковакуумних системах досить виміряти парціальний тиск, що становить 1% найменшого повного тиску газу, що досягається в системі. Так, якщо повний тиск дорівнює 10^{-7} Па, то мінімальне реєстрований тиск повинен становити 10^{-9} Па.

Спектр мас і його розшифровка.

На рисунку 4.5 представлений спектр монополярного масспектрометра. На ньому представлена залежність вихідного сигналу газоаналізатора I_i від масового числа M деяких газів. Мас-спектр отриманий при плавній безперервній розгортці за масами і запису вихідного сигналу на самописці.

Амплітуди піків іонних струмів пропорційні парціальним тискам окремих компонентів, іонізуючого електронного струму і чутливості газоаналізатора до відповідного компоненту:

$$I_i = s \beta_m I_e p_m$$

де I_i - амплітуда піку;

s - чутливість по азоту;

β_m - відносна чутливість;

I_e - електронний іонізуючий струм;

p_m - парціальний тиск компонента.

У деяких мас-спектрометрах, наприклад омегатронах, піки іонів певних масових чисел виділяються над рівнем невеликого фонового струму. Фоновий струм має місце з-за багатьох причин: розсіювання іонів в камері аналізатора, недостатньою фокусування електронного і іонного потоків, нестабільності живлення, наведень, шумів в ланцюзі посилення і ін. Відлік величини піку проводиться від середнього рівня фону.

Відносна чутливість мас-спектрометричних газоаналізаторів до різних газів практично збігається з відносною чутливістю іонізаційних манометричних датчиків.

Розгортка з масових чисел виділяє піки, які характеризуються відношенням маси іона до його заряду.

Явища, що впливають на вид спектру.

Електронний промінь і напружений катод призводять до дисоціації складних молекул газу на більш прості складові, які також іонізуються і дають в спектрі відповідні піки іонів. Наприклад, у спектрі CO_2 спостерігаються піки CO_2^+ , CO^+ , C^+ , O^+ , O_2^+ .

Пік з одним і тим же масовим числом може належати до різних речовин. Масове число 16 притаманне як метану CH_4^+ , так і атомарний кисень O^+ , масове число 28 - азоту та окису вуглецю CO^+ . Розрізнити їх можна по наявності додаткових відповідних компонентів в мас-спектрі.

Органічні сполуки дають велику кількість осколкових піків. У складних з'єднаннях переважають осколкові піки, за якими можна з відомим ступенем наближення скласти лише уявлення про вихідний продукт.

Погане видалення органічних розчинників після миття апаратури дає найбільший пік для етилового спирту і дітилового (сірчаного) ефіру в районі 31-ї маси, а для ацетону - в районі 43-ї маси.

Мінеральні масла дифузійних насосів дають серії піків з'єднань що містять вуглець, починаючи з метанових похідних до молекулярної маси самих масел. Найбільші по амплітуді піки відповідають, як правило, етан-пентановим похідним (2-5 вуглецевих атомів).

Наявність кисню в спектрі залишкових газів герметичних високовакуумних систем не характерно. Кисень утворює із завжди наявними в приладі вуглецевими забрудненнями різні

сполуки, переважно окис вуглецю CO (масове число 28) і двоокис вуглецю CO₂ (масове число 44). Натікання повітря через течу дає паралельний ріст піків азоту (28), кисню (32) та аргону (40).

Після встановлення робочого режиму газоаналізатора проводиться його калібрування, яке полягає у визначенні чутливості приладу до різних газів. У систему з датчиком газоаналізатора послідовно напускається ряд відомих газів. При декількох значеннях тиску впущеного газу визначається чутливість - відношення приросту вихідного сигналу газоаналізатора відповідного за збільшення тиску даного газу. Тиск газу в діапазоні $0,1-10^{-8}$ Па найбільш зручно визначати за іонізаційним манометром. Визначивши зазначеним чином середню чутливість мас-спектрометричного газоаналізатора по одному газу, можна підрахувати його орієнтовну відносну чутливість для деяких інших газів.

Одночасно відзначаються місця піків іонів даного газу на мас-спектрі або робочі параметри (частота, напруга), що відповідають цим пікам. Знаючи розташування або робочі параметри приладу для піків іонів з відомими масовими числами, можна визначити місця появи або робочі параметри піків іонів з іншими масовими числами.

Квадрупольний і монопольний мас-спектрометр (електричні фільтри мас)

1 Квадрупольний мас-спектрометр. Основними перевагами приладу цього класу у порівнянні з іншими газоаналізаторами, є велика роздільна здатність, висока чутливість і дуже широкий діапазон робочих тисків, а також відсутність магнітного поля.

Принципова схема приладу (без оболонки) наведена на рисунку 4.6. Досліджуваний газ іонізується в іонізаторі (джерело іонів) і виштовхується у вигляді іонного пучка через діафрагму в простір аналізатора.

У аналізаторі розділення іонів за масами відбувається під дією електричного поля квадруполя, створюваного чотирма паралельними циліндричними стрижнями, до яких включені змінна напруга виду $U \sim \cos \omega t$ і постійна напруга U .

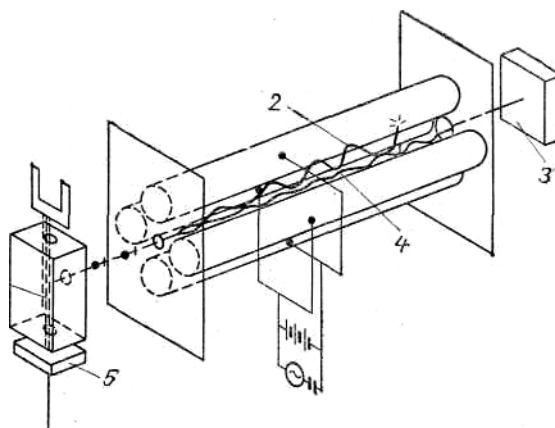


Рис. 5.2 Принципова схема квадрупольного мас-спектрометра.

- 1 - іонізувальний пучок електронів;
- 2 - іон що коливається;
- 3 - колектор іонів;
- 4 - іон що не коливається;
- 5 - колектор електронів.

Іон, що рухається вздовж осі стрижнів, буде розгойдуватися високочастотним полем, причому амплітуда коливань залежить як від масового числа іона M , так і від величини напружень на стрижнях. Іони, амплітуда коливань яких залишається менше відстані r_0 від центральної осі квадруполя до стрижня, можуть безперешкодно проходити через квадрупольні поля. Можна підібрати параметри поля так, що в залежності від напруги що подається, через аналізатор будуть проходити іони однієї певної маси.

При відповідній довжині аналізуючої системи і досить малої енергії радіального руху здійснювати стійкі коливання близько осі системи і дійти до колектора іонів зможуть тільки іони з масою

$$M = \text{const} U \sim \omega^2 r^2$$

Відфільтровані в аналізаторі іони певної маси дають в ланцюзі колектора струм, пропорційний парціальному тиску.

2. Монопольний мас-спектрометр. Монопольний мас-спектрометр являє собою немов би одну четверту частину квадрупольного мас-спектрометра. Пристрій іонного джерела і приймача іонів монопольного мас-спектрометра подібний пристрою цих вузлів квадрупольного мас-спектрометра.

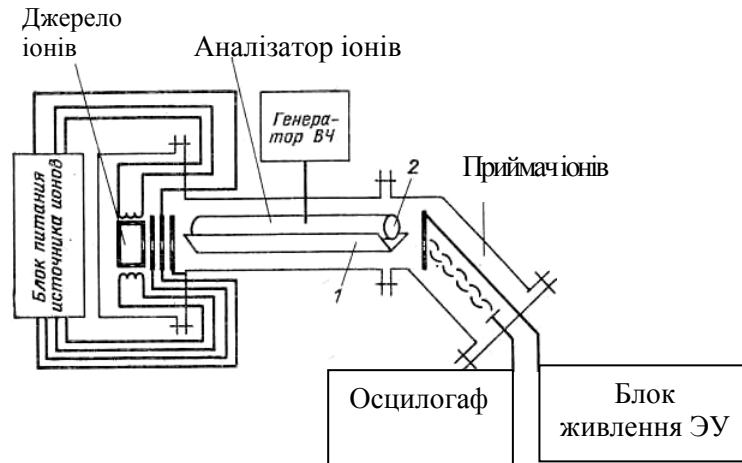


Рис. 4.7 - Принципова схема монопольного мас-спектрометра.

Аналізатор датчика складається з круглого стрижня 2 і пластини 1 кутового профілю (рис 4.7). Кут 1 знаходиться під потенціалом землі, а на стрижень 2 подається напруга виду:

$$U = +U \sim \cos \omega t$$

У зазорі між електродами розподіл потенціалів має той же вигляд, що і для квадрупольного мас-спектрометра (куточок служить як би дзеркалом).

Іони з джерела запускаються в зазор між електродами. По дорозі в залежності від їх маси та заряду вони розгойдуються в полі, і потрапляють на кутовий електрод. Пройти аналізатор можуть тільки ті іони, у яких довжина хвилі **биттів** більше довжини аналізатора.

У процесі виконання роботи необхідно:

- розглянути класифікацію й основні лінії газоаналізаторів (магнітний, панорамний, циклотронний, часопротітний, квадрупольний, монолітний), а також вивчити основні параметри, що характеризують їхню роботу;
- розібрати видані викладачем датчики парціальних тисків, визначити тип кожного з них, накреслити ескізи датчиків, що пояснюють принципи їхньої роботи, оцінити роздільну здатність і діапазон мас, що реєструється;
- визначити, як повинна змінюватися напруга, що прискорює, в іонному джерелі магнітного газоаналізатора з постійним магнітним полем, щоб розгортка по масових числах була лінійною;
- визначити, як повинна змінюватися напруженість магнітного поля в магнітному газоаналізаторі з постійною прискорюючою напругою, щоб розгортка по масових числах була лінійною;
- визначити, як змінюється частота змінної напруги на стрижнях квадруполя, якщо розгортка по масових числах лінійна (амплітуда напруги постійна);
- оцінити розміри магнітного датчика гелієвого течошукача, якщо напруженість постійного магнітного поля складає 10^4 А/м, а прискорююча напруга - 200 В;
- визначити прискорюючу напругу U (напруженість магнітного поля H) (табл. 4.7) магнітного газоаналізатору, виданого викладачем, при якому на колектор потрапляють іони типу I^{x+} .

Таблиця 4.6 Вихідні дані до лабораторної роботи 4.7

Варіант	Прискорююча напруга N, В	Напруженість магнітного поля H, А/м	Тип іонів
1	300		H_2^+
2	100		N_2^+
3	200		He^+
4	50		Ar^+
5	120		CO_2^+
6		$5 \cdot 10^4$	O_2^+
7		$2 \cdot 10^4$	H_2O^+
8		10^4	CH_4^+
9		$8 \cdot 10^3$	C_2H_2^+
10		$8 \cdot 10^4$	CO^+
11		10^3	C_2H_4^+
12		10^4	C_2H_6^+
13	50		Ne^+
14	100		Ne_2^{2+}
15	150		CO_2^{2+}

Контрольні запитання.

1. У чому різниця між статичними і динамічними газоаналізаторами?
2. Як відбувається розподіл іонів за масами в квадрупольном газоаналізаторі?
3. Чим визначається енергія вторинних електронів, що використовуються для аналізу в Оже-спектрометрії?
4. Як позначається газоаналізатор на схемах вакуумних систем відповідно до ДСТУ?