

жена из нержавеющей стали. Крышка камеры нагревалась, дно охлаждалось сухим льдом и для контроля температурного градиента использовались термопары. Наблюдение за ионизацией и освещение треков осуществлялись через толстые стеклянные окна.

В. К. Ляпидевский и Ю. А. Щербакос

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. G. Hoxton, Proc. Virginia Acad. Sci. Abstr. **9**, 23 (1933—1934).
2. R. E. Vollrath, Rev. Sci. Instr. **7**, 409 (1936).
3. A. Langsdorf, Rev. Sci. Instr. **10**, 91 (1933).
4. T. S. Needles and C. E. Nielsen, Rev. Sci. Instr. **21**, 976 (1950).
5. E. W. Cowan, Rev. Sci. Instr. **21**, 991 (1950).
6. D. H. Miller, E. C. Fowler, R. P. Shutt, Am. Phys. Soc., New York meeting, 1 февраля (1951).

АНАЛИЗ ТВЁРДЫХ ВЕЩЕСТВ С ПОМОЩЬЮ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

За последние годы масс-спектрометрический метод анализа паров и газов был значительно усовершенствован и нашёл широкое применение. Не менее интересной и важной областью использования масс-спектрометрии является анализ веществ, находящихся в твёрдой фазе. Однако здесь не было достигнуто серьёзных успехов. Объясняется это, в основном, трудностью создания ионного источника, поскольку для масс-спектрометров обычного типа требуется источник, создающий ионный луч очень стабильной интенсивности.

Источник, пригодный для решения некоторых вопросов, возникающих при анализе твёрдых образцов, был применён Хикамом¹. Исследуемый образец испарялся в печке, находящейся в камере масс-спектрометра. Получающийся молекулярный пучок подвергался электронной бомбардировке.

В 1947 г. был построен масс-спектрограф с искровым источником ионов для химического анализа твёрдых веществ².

В искровом источнике, впервые предложенном Демпстером³, между металлическими электродами создаётся высокочастотный разряд. Если в качестве одного из электродов использовать исследуемый образец, то в разряде будут присутствовать ионы всех входящих в образец элементов.

В основу конструкции прибора² был положен принцип двойной фокусировки^{4, 5}. Схематическое расположение электрического и магнитного полей и системы щелей показано на рис. 1.

Согласно выводам Маттауха⁴, условия фокусировки на одной фотопластинке для большого диапазона масс таковы: 1) пучок ионов должен отклоняться радиальным электростатическим полем на угол $\Phi = 31^\circ 50'$ (см. рис. 1); 2) расстояние l от входной щели S_1 до входа в

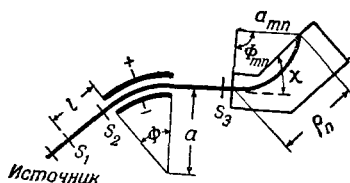


Рис. 1

конденсатор должно равняться $\frac{a}{\sqrt{2}}$; 3) отклонение пучка ионов в магнитном поле Φ_{mn} должно составлять угол $\frac{\pi}{2}$; 4) угол χ должен равняться $\frac{\pi}{4}$.

Из рис. 1 ясно, что a — радиус кривизны траектории ионов в электрическом поле, a_{mn} — соответствующий радиус кривизны в магнитном поле, χ — угол между плоскостью фотопластинки и направлением пучка ионов при входе в магнитное поле, а ρ_n — расстояние между точкой входа пучка ионов в магнитное поле и местом фокусировки его на фотопластинку.

Величины a и a_{mn} не влияют на фокусировку, но от a зависит разрешающая способность прибора, а от a_{mn} или ρ_n — дисперсия. Разрешающая способность определяется по формуле

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{2S_1}{a}, \quad (1)$$

где S_1 — ширина входной щели.

Дисперсия, определяющая разделение на фотопластинке линий, соответствующих двум эффективным массам (отношение массового числа к заряду иона, выраженному в единицах m_0), определяется формулой

$$d\rho_n = \frac{\rho_n}{2n} dn = \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{a_{mn}}{n} dn, \quad (2)$$

где n — эффективная масса.

Электродами в искровом источнике ионов служили два коаксиальных цилиндра: внешний — полый цилиндр из тантала, меди или никеля и внутренний — из исследуемого металлического образца. В качестве внутреннего электрода можно было использовать никелевую или серебряную трубку, в которую помещалось исследуемое вещество.

Между электродами зажигался высокочастотный разряд, питаемый от трансформатора Тесла. Источник снабжался устройством, позволявшим регулировать взаимное расположение электродов.

Образовавшиеся в разряде ионы ускорялись и проходили через входную щель S_1 , формирующую луч.

Щели S_2 и S_3 (рис. 1) не предусмотрены теорией. Однако наличие их улучшает работу прибора. Щель S_2 ограничивает ионный луч так, чтобы ионы не попадали на обкладки конденсатора и не искажали электрического поля в нём. Щель S_3 ограничивает угол рассеяния пучка, входящего в магнитное поле. На выходе магнитного анализатора помещалась фотопластинка, регистрирующая ионные токи (с временем экспозиции около 3 мин.). На одной пластинке оказалось возможным регистрировать диапазон масс от M до $10M$.

При ширине щели $S_1 = 0,1$ мм значение разрешающей способности прибора, согласно теории, должно было равняться $\frac{1}{750}$. Практически было получено разрешение $\frac{1}{250}$.

Точность результатов, полученных при проведении на масс-спектрографе изотопного анализа элементов, составляла $1 \div 5\%$, при определе-

нии относительного содержания элементов в металлических сплавах — $5 \div 10\%$, при определении соотношения двух элементов в оксидах — $30 \div 50\%$.

Недостатком описанного прибора является неустойчивость высоко-частотного разряда, служащего источником ионов. Эта неустойчивость особенно сказывается при использовании фотографического метода регистрации. Использование электрического метода регистрации улучшает работу прибора.

Горман, Джонс и Хиппл⁶ создали прибор с двойной фокусировкой типа Демистера с искровым источником и электрической записью. На этом приборе при анализе металлических образцов была получена точность совпадения с данными химического анализа, равная точности, получаемой на масс-спектрометрических газоанализаторах.

Для подавления влияния электрических флуктуаций в искре была использована схема Нира, Нея и Инграма⁷, разработанная для измерения относительного содержания двух изотопов (рис. 2). На два коллектора одновременно фокусируются два ионных пучка, соответствующих

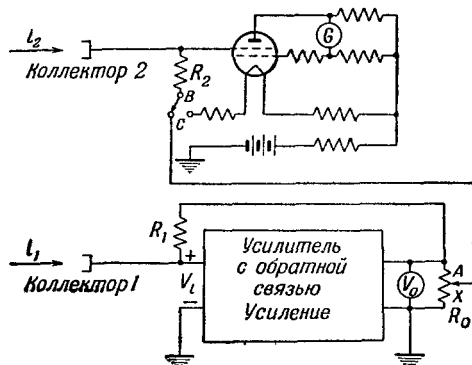


Рис. 2.

двум исследуемым массам. Ионный ток i_2 создаёт на сопротивлении R_2 падение напряжения, подаваемое через электрометрический каскад на гальванометр.

Если между точками B и C приложить напряжение, равное $-i_2 R_2$, то гальванометр не будет давать отклонения. Это компенсирующее напряжение снимается с потенциометра, включённого на выходе усилителя с обратной связью, усиливающего ток i_1 . Оно автоматически меняется при изменении тока i_1 и балансировка не нарушается при одновременном изменении интенсивности обоих ионных токов.

Для получения полного спектра исследуемого образца один из коллекторов помещался в входе магнитного анализатора и регистрировал общий ионный ток источника. Второй коллектор находился на выходе, за выходной щелью. Изменением магнитного поля на выходную щель направлялся пучок ионов той или иной массы. Ток и обоих коллекторов усиливались и подавались навстречу друг другу на самопишущий прибор, включённый на выходе усилителей. Последний непосредственно регистрировал относительное содержание ионов избранной массы.

Описанный метод измерений был проверен на шести образцах нержавеющей стали. Спектр одного из образцов представлен на рис. 3.

Калибровка прибора производилась по образцу с известным содержанием компонента.

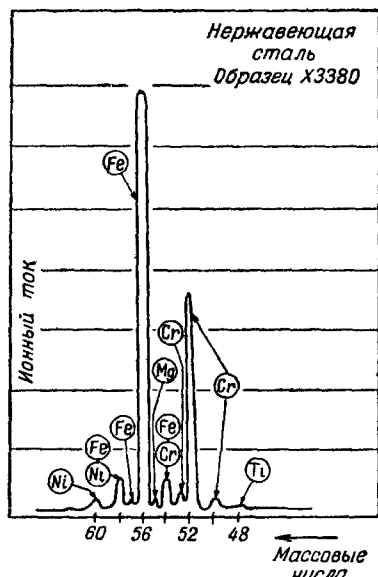


Рис. 3.

Для всех исследованных образцов было получено хорошее совпадение с данными химического анализа. Это свидетельствует о возможности использования масс-спектрометра для быстрого и точного количественного анализа твёрдых веществ.

Л. Л.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. M. Hickam, Phys. Rev. **74**, 1222 (1948).
2. A. E. Schaw and W. Rall, Rev. Sci. Instr. **18**, 278 (1947).
3. A. J. Dempster, Proc. Am. Phil. Soc. **75**, 755 (1935).
4. J. Mattauch, Phys. Rev. **50**, 617 (1936).
5. J. Mattauch und R. Herzog, Zeits. f. Physik **89**, 786 (1934).
6. J. G. Gorman, E. J. Jones and J. A. Hipple, Anal. Chem. **23**, 438 (1951).
7. A. O. Nier, E. P. Ney and M. G. Ingkram, Rev. Sci. Instr. **18**, 294 (1947).