

Министерство образования и науки Российской Федерации
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Физико-технический институт
Кафедра Технической физики

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФТИ
О.Ю. Долматов
«__» _____ 2014г.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ГАЗОВ

Методические указания к лабораторному практикуму по курсу
Основы безопасности критических технологий
для магистров направления 14.04.02
Физико-технического института

Томск 2014

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Изучение устройства, принципа работы, и порядка использования квадрупольного масс-спектрометра на основе масс-анализатора МС7.

Изучение и освоение методики процесса калибровки по шкале масс и калибровки чувствительности квадрупольного масс-спектрометра на основе масс-анализатора МС7.

2. ВВЕДЕНИЕ

Масс-спектрометрия — физический метод анализа состава вещества, основанный на измерении интенсивности заряженных частиц с разными массами. История метода начинается с первых основополагающих опытов Томсона в 1912 году.

Существенное отличие масс-спектрометрии от других аналитических физико-химических методов состоит в том, что оптические, рентгеновские и некоторые другие методы детектируют излучение или поглощение энергии молекулами или атомами, а масс-спектрометрический метод детектирует непосредственно заряженные атомы, молекулы или их фрагменты. Для измерения массы частиц (или вернее отношение массы к заряду) в данном методе используются различия в движении заряженных частиц материи с разными массами в магнитном или электрическом полях. Принцип масс-спектрометрического анализа основан на измерении интенсивностей ионных токов, величины которых пропорциональны концентрациям компонент в пробе.

Одной из широко распространенных задач масс-спектрометрии является элементный, молекулярный и изотопный анализ.

Элементный анализ — это определение элементного состава веществ, химических соединений, материалов и других объектов. Заряженные атомы химических элементов могут быть разделены с помощью анализаторов ионов. Таким образом, измерение интенсивности атомарных ионов, полученных в результате ионизации, разрушающей химические связи в молекулах или связь атомов в твердом теле, позволяет определить элементный состав вещества.

Молекулярный (органический) анализ — это определение молекулярного состава пробы. В органических веществах молекулы представляют собой определенные структуры, образованные атомами. В современных масс-спектрометрах возможно фрагментировать образованные ионы и определять массу полученных фрагментов. Таким образом, можно получать данные о структуре вещества. Как правило, для молекулярного анализа применяются комбинированные методы: жидкостная хроматография/масс-спектрометрия, газовая хроматография/масс-спектрометрия, и т.п.

Изотопный анализ — это определение изотопного состава элементов. Точное определение интенсивности ионов изотопов позволяет определить изотопный состав исследуемой пробы.

2.1. ХАРАКТЕРИСТИКИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ

Разрешающая способность. Отношение массы иона M к ширине пика ΔM (в атомных единицах массы) называется разрешающей способностью R :

$$R = M/\Delta M.$$

Так как ширина пика ΔM на разных уровнях интенсивности различна, то будут различаться и значения R . Поэтому, когда говорят о величине разрешающей способности, то указывают, на каком уровне интенсивности пика она определяется (обычно на 50 или 10 %-м уровне).

Сходимость результатов анализа — характеристика качества прибора и метода, которая определяется как степень близости друг к другу отдельных значений

концентраций, полученных в рамках одного анализа в результате последовательно выполненных измерений. Сходимость вычисляется по формуле:

$$B = 1/S_r,$$

где S_r — среднеквадратичная погрешность по результатам серии последовательно выполненных измерений.

Воспроизводимость результатов анализа — характеристика качества прибора и метода, которая определяется, как степень близости друг к другу значений концентраций, в разное время, либо в разных лабораториях и вычисляется по формуле:

$$B = 1/S_\alpha,$$

где S_α — среднеквадратичная погрешность по результатам различных анализов.

Правильность анализа — это качество анализа, отражающее близость к нулю систематической погрешности. В масс-спектрометрическом методе имеются систематические погрешности, которые определяются физическими свойствами исследуемых веществ (например, влиянием сечения ионизации на состав ионного пучка, селективностью испарения проб). Такие погрешности могут быть выявлены и учтены только с помощью стандартных образцов. При этом предполагается, что погрешностью концентрации элементов в стандартных образцах достаточно мала, а условия анализа стандартных образцов и неизвестных проб должны быть идентичны.

Чувствительность масс-спектрометра определяется как минимально регистрируемое количество вещества, при котором отношение сигнал/шум составляет 2:1. Употребляются также термины «предел обнаружения» или «порог чувствительности». Различают абсолютную, относительную и изотопическую чувствительности. **Абсолютную чувствительность** определяют либо как минимально регистрируемое абсолютное количество исследуемого компонента, содержащегося в пробе (в граммах), либо как минимально регистрируемое парциальное давление исследуемого компонента (в паскалях). **Относительная чувствительность** — минимально регистрируемая концентрация исследуемого компонента в пробе в атомных процентах (ат.%); **изотопическая чувствительность** — отношение удвоенной интенсивности «хвоста» пика какой-либо массы в спектре, измеренной на расстоянии $\Delta M = 1$ а.е.м., к интенсивности рассматриваемого массового пика.

Динамический диапазон — это диапазон концентраций анализируемого соединения, в пределах которого прибор обеспечивает определение концентрации веществ или интенсивностей аналитического сигнала. Определяется как безразмерная величина, соответствующая результату деления максимальной концентрации, на минимальную концентрацию.

Диапазон регистрируемых масс задается нижним и верхним пределами измерений на массовой шкале. Эти пределы определяются возможностями технической реализации соответствующих им параметров. Так, в магнитных анализаторах верхний диапазон масс зависит от максимального значения магнитного поля, получаемого в зазоре магнита, и минимально допустимого значения энергии ионов, при котором еще не происходит снижения разрешающей способности прибора вследствие увеличения относительного энергетического разброса ионов в пучке.

Быстродействие — величина, обратная времени записи одной массовой линии при условии ее неискаженной передачи. При этом выбирают массовую линию, время регистрации которой наибольшее по сравнению с остальными во всем массовом диапазоне. Быстродействие измеряется а.е.м. в секунду. От быстродействия зависит скорость развертки спектров, измеряемая в а.е.м. в секунду. При определении предельной скорости развертки необходимо также учитывать зависимость чувствительности от скорости развертки, поскольку она уменьшается с повышением скорости записи спектров. Наиболее быстрым является времяпролетный масс-анализатор. Он способен записывать масс-спектры со скоростью 40000 в секунду.

3. НАЗНАЧЕНИЕ, УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ КВАДРУПОЛЬНОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА МС7

Квадрупольный масс-спектрометр предназначен для молекулярного анализа состава газовых смесей, определения концентраций отдельных компонентов и их идентификации в динамическом режиме.

3.1. СОСТАВ ПРИБОРА:

- модуль ввода пробы;
- датчик высокого вакуума ПММ-32-1;
- датчик форвакуума ПМТ-6-3;
- вакуумная камера с квадрупольным масс-анализатором;
- блок контроля форвакуума и высокого вакуума;
- блок управления электронными и вакуумными системами прибора;
- блок питания масс-спектрометра;
- пульт управления;
- блок управления турбомолекулярным насосом;
- турбомолекулярный насос;
- форвакуумный диафрагменный насос;
- блок пневмораспределителей;
- капилляр для ввода пробы.

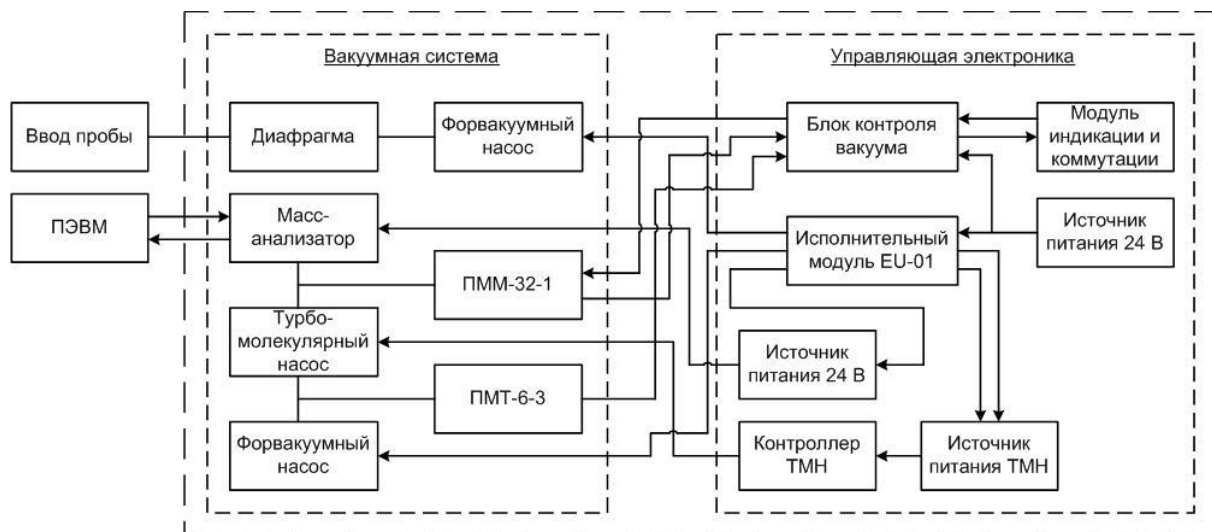


Рисунок 1 Структурная схема масс-спектрометра

3.2. ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ

Небольшая часть исследуемой газовой смеси вытягивается из объема с пробой газа через капилляр за счет разрежения, создаваемого форвакуумным насосом. Капилляр выполняет две функции. Во-первых, в нем создается необходимый для работы перепад давления от атмосферного в области забора пробы до 1 – 10 кПа в области узла напуска. Во-вторых, за счет большой длины капилляра (5 метров) достигается возможность дистанционного использования прибора. Пройдя через капилляр, газ попадает в узел напуска масс-спектрометра. Перепад давлений от 1 – 10 кПа в области узла напуска до рабочего давления в анализаторе $1 - 5 \times 10^{-2}$ Па обеспечивается вакуумным сопротивлением диафрагмы напуска, через отверстие в которой происходит молекулярное натекание части газовой смеси из узла напуска в анализатор. Высокий вакуум в анализаторе поддерживается высоковакуумным турбомолекулярным насосом.

Молекулы исследуемой газовой смеси из узла напуска попадают в камеру источника ионов масс-спектрометра, где ионизируются бомбардировкой электронным пучком. Образовавшиеся ионы с помощью ионно-оптической транспортирующей системы направляются в квадрупольный масс-анализатор. В масс-анализаторе под действием высокочастотных электрических полей происходит разделение ионов по массе и далее ионы выбранной массы направляются на детектор. В результате на детекторе регистрируются ионные токи, пропорциональные содержанию отдельных компонентов в смеси. Ионные токи усиливаются широкополосным усилителем и передаются в персональный компьютер для дальнейшей обработки зарегистрированных масс-спектров.

3.3. ОПИСАНИЕ И РАБОТА ОСНОВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

Пульт управления – позволяет оператору производить включение прибора и диагностировать состояние отдельных узлов и блоков в процессе автоматического выхода на рабочий режим, а так же контролировать работу всех основных систем масс-спектрометра.

На передней панели пульта управления располагаются:

- клавиша включения/выключения прибора;
- светодиодная индикация режимов работы.

Светодиоды:

- «ВКЛ» - сигнализирует о включении электроники масс-спектрометра;
- «ФВ» - сигнализирует о состоянии форвакуума;
- «ВВ» - сигнализирует о состоянии высокого вакуума;
- «МС» - сигнализирует о включении масс-спектрометра.

Режимы работы:

- «standby» - светодиод «ВКЛ» желтый, остальные – зеленые.
- «нормальная работа» - все индикаторы зеленые;
- «выключение прибора» - после переключения клавиши «ВКЛ» в состояние «0» последовательно выключаются все светодиодные индикаторы;
- «авария» - в случае возникновения аварийных ситуаций по вакууму «МС» гаснет, «ФВ» и «ВВ» светятся красным.

Блок контроля вакуума – совмещенная система теплоэлектрического и магнитного вакуумметров, обеспечивающая контроль и индикацию давления в вакуумных коммуникациях прибора, а также выдачу блокировочного сигнала в случае аварийных ситуаций.

Система контроля форвакуума позволяет измерять давление воздуха или других газов в диапазоне от 10^{-1} до 10^5 Па с помощью манометрического преобразователей ПМТ-6-3. Принцип работы системы основан на поддержании постоянной температуры нити преобразователя. Блок реагирует на изменение сопротивления нити изменением напряжения питания преобразователя и тем самым поддерживает сопротивление нити на постоянном уровне. Напряжение питания преобразователя сравнивается с установленным пороговым уровнем напряжения, эквивалентным определенному уровню давления. При совпадении значений напряжения питания преобразователя и уровня, установленного в канале блокировки, происходит выдача или снятие сигнала блокировочного сигнала от микропроцессорного устройства.

Система контроля высокого вакуума предназначена для измерения вакуума в диапазоне от 10^{-7} до 1 Па с помощью преобразователя манометрического ПММ-32-1. Принцип работы системы основан на измерении разрядного тока преобразователя, пропорционального значению вакуума в вакуумной системе. Преобразователь представляет собой инверсно-магнетронный датчик с холодным катодом, принцип действия которого основан на возможности поддержания разряда в разрядном промежутке, образованном стержневым анодом и окружающим его катодом в виде

коаксиального цилиндра с закрытыми торцами. Магнитное поле $H=1100\text{Э}$, создаваемое магнитной системой, одновременно являющейся катодом, направлено вдоль оси разрядного промежутка. При подаче напряжения 2500 В под действием пересекающихся электрического и магнитного полей между электродами преобразователя возникает газовый разряд. Мерой значения вакуума служит ток разряда.

На передней панели блока расположены элементы управления и индикации:

- кнопка меню «▲»;
- кнопка меню «▼»;
- кнопка «Esc»;
- кнопка «Set»;
- жидкокристаллический экран;
- светодиодный индикатор «F»;
- светодиодный индикатор «H».

Блок контроля вакуума имеет символьную и светодиодную индикации. Символьная позволяет увидеть абсолютное значение вакуума, выраженное в Па или в Торр. Верхняя строка отображает значение форвакуума, нижняя – высокого вакуума. Светодиодная индикация позволяет оценить уровень значения вакуума относительно пороговых величин. При значении вакуума ниже пороговых значений индикаторы зеленые, при выходе или недостижении установленных пределов – красные.

Квадрупольный масс-спектрометр – содержит источник ионов с электронным ударом, масс-анализатор, детектор, электронные блоки питания, источника ионов, анализатора и детектора.

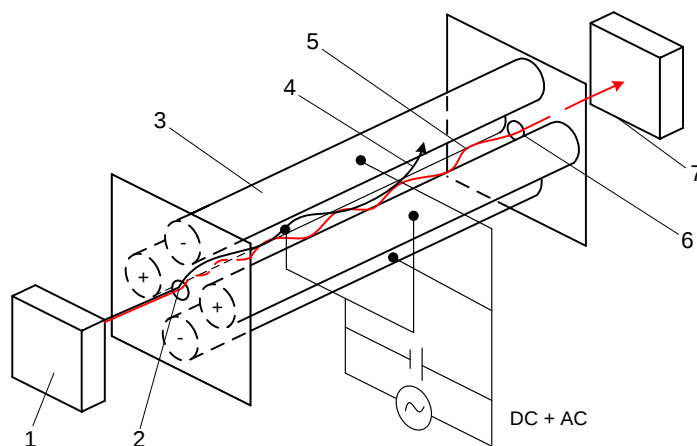


Рисунок 2 Схема квадрупольного масс-спектрометра. 1 – источник ионов, 2 – входная щель, 3 – квадруполь, 4 – пучок нерезонансных ионов, 5 – пучок резонансных ионов, 6 – выходная щель, 7 – детектор ионов

Масс-анализатор - основной узел масс-спектрометра, предназначенный для разделения ионов по массам в суперпозиции поперечных высокочастотного и постоянного электрических полей с гиперболическим распределением потенциала. Поля создаются при помощи четырех параллельных друг другу электродов круглого сечения, расположенных симметрично относительно центральной оси. Противоположные электроды соединены попарно; к ним подводится напряжение вида:

$$U_Q = U + V \cos(\omega t),$$

где U – постоянная составляющая, V – амплитуда переменной составляющей, ω – круговая частота переменной составляющей, t – время.

Ионы в поле квадрупольного масс-анализатора испытывают колебания. Часть ионов (резонансные) колеблются вокруг центра симметрии поля с амплитудами, не превышающими расстояния между электродами. Такие ионы проходят масс-анализатор,

выходную щель и регистрируются на детекторе (цилиндр Фарадея). Другая часть ионов колеблется с амплитудой, увеличивающейся со временем. Эти ионы преимущественно не попадают на детектор масс-анализатора.

Детектор ионов – устройство, позволяющее регистрировать абсолютное значение ионного тока напрямую (цилиндр Фарадея) либо усиленное с помощью опционального умножителя ионного тока.

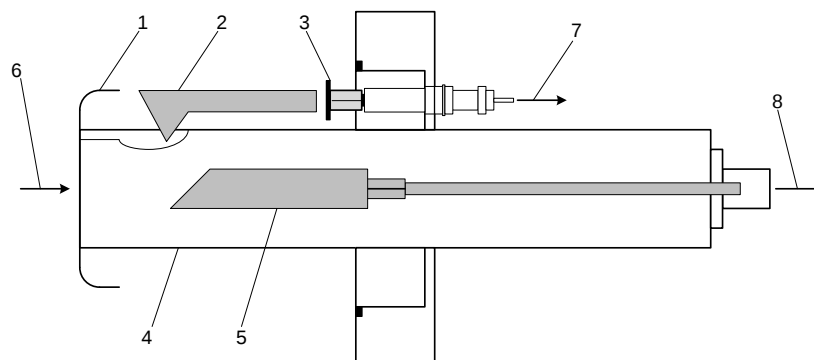


Рисунок 3 Детектор масс-спектрометра. 1 – выходная пластина, 2 – электронный умножитель (ЭУ), 3 – анод ЭУ, 4 – экран цилиндра Фарадея, 5 – цилиндр Фарадея, 6 – ионы, 7 – сигнал ЭУ, 8 – сигнал с цилиндра Фарадея

Цилиндр Фарадея – металлический стакан, расположенный на одной оси с осью квадруполя. Выходная пластина служит для защиты цилиндра Фарадея от наведенных помех и обеспечивает фокусировку ионов. Экран также служит защитой от помех и защищает цилиндр от попадания ионов, возникших не в ионизаторе. Положительно заряженные ионы попадают на заземленный детектор, ударяются о металлическую стенку и создают ионный ток, который измеряется в электронном блоке. Преимущества такого типа анализатора – простота, стабильность, большой динамический диапазон детектирования, отсутствие дискриминации по массе. Минимально обнаруживаемые парциальные давления порядка 5×10^{-11} торр.

ЭУ – вторичный электронный умножитель, состоящий из прямой трубки (4 или 6 каналов) из резистивного стекла с конусом из того же материала, прикрепленного к передней части. Выталкивающие каналы тянутся вдоль всей длины устройства и искривлены в ускоряющей части для исключения обратной связи. ЭУ находится вне оси анализатора. Напряжение на конусе смещается от -1000 до 2500 В относительно задней части, при этом положительно заряженные ионы эффективно притягиваются из цилиндра Фарадея, и ударяются. На конусе образуются вторичные электроны, которые ускоряются каналами, что приводит к дальнейшей электронной эмиссии. Из каждого иона, попадающего на конус ЭУ и находящегося под действием напряжения смещения, образуется до 10^7 электронов, выходящих в заднюю часть и улавливаемых анодом ЭУ. В результате электронный ток пропорционален начальному ионному току. Усиление сигнала с помощью ЭУ зависит от напряжения смещения. Минимально обнаруживаемые парциальные давления порядка 5×10^{-14} торр. Недостатками такого анализатора являются меньший динамический диапазон, дискриминация ионов, нестабильность и меньший срок службы.

Молекулярную массу ионов, совершающих стабильные колебания, можно изменять путем изменения амплитуд высокочастотного и постоянного напряжений, причем их отношение остается постоянным. Это позволяет осуществлять развертку регистрируемого ионного тока по массе. Масса иона, попадающего на приемник, определяется соотношением:

$$m = \frac{8eU}{r_0^2 \omega^2 a},$$

где e – заряд иона, r_0 – расстояние от оси масс-анализатора до электродов, a – определяется отношением амплитуд постоянного и переменного напряжений.

Питание масс-анализатора и развертка спектра осуществляется от прецизионного генератора высокочастотного напряжения, обеспечивающего изменение амплитуды напряжения по линейному закону. Рабочая частота генератора 2,7648 МГц, максимальная амплитуда ВЧ колебаний 500 В. Ионный пучок вводится в масс-анализатор вдоль оси симметрии поля. При этом ионы разделяются в соответствии с их удельными зарядами e/m под действием поперечных сил электрического поля. Длина анализатора служит для обеспечения необходимого для разделения времени и получения требуемой разрешающей способности.

Вакуумная система прибора – предназначена для создания рабочего вакуума в области формирования, транспортировки и детектирования ионов.

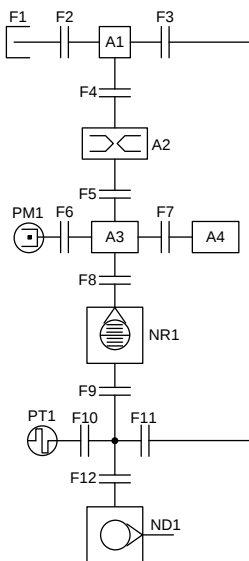


Рисунок 4 Вакуумная схема масс-спектрометра. A1 – камера системы ввода, A2 – диафрагма, A3 – камера масс-анализатора, A4 – квадрупольный масс-анализатор RGA-100D, ND1 – диафрагменный насос, NR1 – турбомолекулярный насос, PT1 – преобразователь манометрический ПМТ-6-3М, PM1 – преобразователь манометрический ПММ-32-1, F1 – заглушка, F2 – F12 – соединительные фланцы

Откачка вакуумной камеры производится турбомолекулярный насосом, обеспечивающим предельное давление 5×10^{-6} Па, работающим совместно с форвакуумным насосом, обеспечивающим предельное форвакуумное давление 1 Па. Сигналы с датчиков давления поступают на блок контроля вакуума. Управление элементами вакуумной системы осуществляется с пульта управления и от процессора блока контроля вакуума.

4. ПОДГОТОВКА МАСС-СПЕКТРОМЕТРА К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ

Перед началом работы необходимо произвести внешний осмотр масс-спектрометра, состояния изоляции питающих проводов, убедиться в отсутствии механических повреждений, соответствии комплектности и правильности соединения элементов между собой.

При наличии пыли на внутренних элементах масс-спектрометра следует удалить с помощью бытового пылесоса (не чаще 1 раза в месяц). Пыль с поверхности корпуса может быть удалена ватным тампоном, смоченным в спирте.

Питание масс-спектрометра и компьютера осуществляется от бытовой электрической сети: напряжение 220 В частота 50 Гц. Во избежание поражения электрическим током не

следует прикасаться к токоведущим частям прибора, остерегаться одновременного касания корпуса и внутренних элементов прибора.

Следует помнить, что напряжение питания масс-спектрометра, вырабатываемое измерительным блоком, составляет 2500 В, поэтому категорически запрещается прикасаться к внутренним частям работающего прибора во избежание поражения организма электрическим током.

5. ПОРЯДОК ВКЛЮЧЕНИЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

- 1 Перед включением прибора ознакомиться с техническим описанием и инструкцией по эксплуатации прибора.
- 2 Подключить сетевой кабель прибора к внешней сети. При этом светодиод «ВКЛ» загорится желтым, что свидетельствует о включении электроники и переходе прибора в режим «standby».
- 3 На пульте управления нажать кнопку «ВКЛ», при этом она должна загореться красным цветом. После включения кнопки происходит последовательное включение насосов и откачка вакуумной системы до необходимого для работы уровня.
- 4 После 10 мин прибор будет готов к работе. При выходе прибора на рабочий режим все сигнальные светодиоды загорятся зеленым.
- 5 Подключить сетевые кабели компьютера к внешней сети и включить компьютер.
- 6 Найти на рабочем столе компьютера ярлык программы «RGA» и запустить его.

6. ПОРЯДОК ОТКЛЮЧЕНИЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

- 1 Произвести выход из программы «RGA» и выключить компьютер.
- 2 Выключить на пульте управления кнопку «ВКЛ».
- 3 Через 10 минут прибор автоматически перейдет в режим «standby» и светодиод «ВКЛ» загорится желтым.
- 4 Отключить сетевой кабель прибора от внешней сети.

7. РАБОТА С ПРОГРАММНЫМ ОБЕСПЕЧЕНИЕМ ПРИБОРА

Для осуществления газового анализа с помощью квадрупольного масс-спектрометра используется программа «RGA», установленная на жестком диске компьютера, служащего для управления анализом и визуализации данных.

После запуска программы с помощью ярлыка, расположенного на рабочем столе компьютера, появится окно, показанное на рисунке 5.

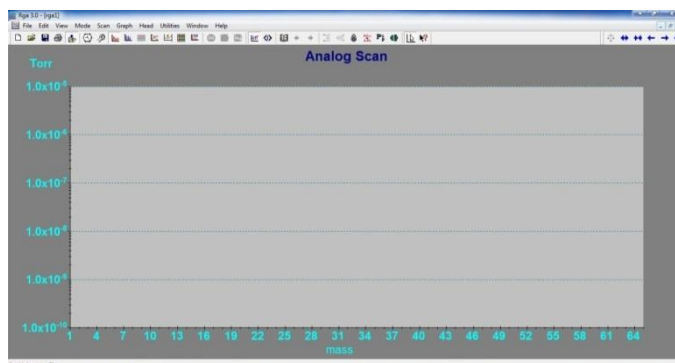


Рисунок 5. Окно программы «RGA»

В подменю **File** главного меню программы размещены следующие элементы:

- **New** – создает новый файл с параметрами по умолчанию.

- **Open** – используется для открытия ранее созданных и сохраненных файлов.
- **Close** – закрывает активное окно и связанные с ним диалоговые окна.
- **Save** – сохраняет файл под именем, под которым он был открыт.
- **Save As** – сохраняет файл под новым именем.
- **Scan Logging** – записывает данные нескольких сканирований. При активизации опции появляется окно, показанное на рисунке 6.

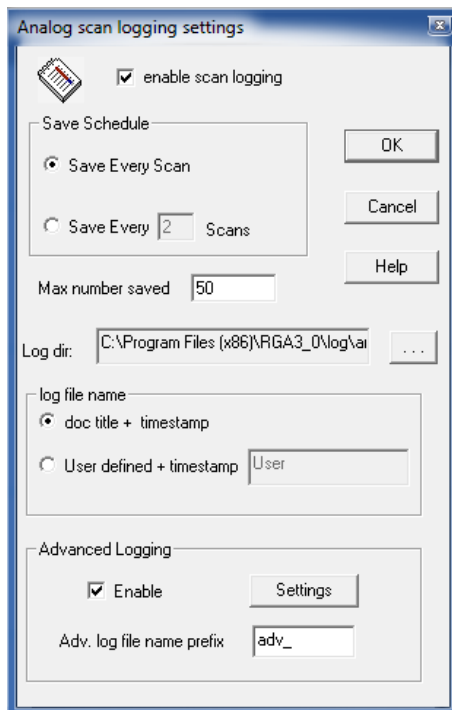


Рисунок 6 Окно настроек сохранения экспериментальных данных

Установка флажка **enable scan logging** позволяет сохранять указанное количество записей сканирований, максимальное число записей. Данная настройка доступна для **аналогового, гистограммного и табличного** режимов и устанавливается для каждого анализа отдельно.

- **Open Scan Logs** – открывает сохраненные с помощью опции **Scan Logging** файлы.
- **Save ASCII Data** – позволяет сохраняет данные сканирования в текстовом формате.
- **Save Graph As Metafile** – сохраняет данные в виде графического файла.
- **Print** – печать текущего файла.
- **Printer Setup** – меню настроек параметров печати.
- **Printer options** - меню настроек параметров печати.
- **Exit** – выход из программы.

В подменю **Edit** главного меню программы размещены следующие элементы:

- **Copy Graph To Clipboard** – копирует графическое содержимое файла в буфер обмена.
- **Clear Graph Data** – очищает данные во всех режимах работы: в режиме **P vs T** и **Leak Test** – удаляются все данные и временная шкала обнуляется, в **табличном** и **сигнальном** режимах значения всех измеряемых показателей обнуляются, в **гистограммном** и **аналоговом** режимах – очищаются все данные и следующее сканирование начинается со стартовой массы.

В подменю **View** главного меню программы размещены следующие элементы:

- **Toolbar** – показывает/скрывает панель управления, содержащую кнопки быстрого вызова.
- **Status Bar** - показывает/скрывает панель состояния, находящуюся внизу экрана.

- **View Control Bar** - показывает/скрывает панель масштабирования.
- **Zoom In x2** – увеличивает масштаб временной оси в 2 раза.
- **Zoom Out x2** – уменьшает масштаб временной оси в 2 раза.
- **Pan Left** – прокручивает участки графика влево.
- **Pan Right** – прокручивает участки графика вправо.
- **Full Scale** – показывает весь график.
- **Next Item** и **Previous Item** – используются при просмотре файлов при использовании опции **Scan Logging**, а также выбора масс-спектров в режиме **Library**.
- **Legends** – показывает/скрывает легенду графика в режиме **P vs T**.

Подменю **Mode** главного меню программы служит для выбора режима работы масс-спектрометра: **Analog**, **Histogram**, **Table**, **P vs T**, **Leak Test**, **Annunciator**, **Library**, **Split** (одновременное сканирование в двух диапазонах масс или режимах).

В подменю **Scan** главного меню программы размещены следующие элементы:

- **Start** – команда начала анализа.
- **Stop Now** – команда немедленной остановки сканирования.
- **Stop At End** – команда остановки сканирования после окончания текущего анализа.
- **Schedule** – настройка временных параметров сканирования (порядок записи данных, установка триггера).
- **Scan Parameters** – установка параметров сканирования (настройка каналов сканирования, выбор анализируемых масс, скоростей сканирования).

В подменю **Graph** главного меню программы размещены следующие элементы:

- **Auto Scale** – автомасштабирование графика по оси Y в **аналоговом, гистограммном, P vs T** и **Leak Test** режимах.
- **Units...** - конвертирование единиц измерения давления для представления.
- **Select Scale** – выбор масштаба шкалы Y (линейный, логарифмический).
- **Y-Axis...** – редактирования параметров шкалы Y (цвет, диапазон и т.д.).
- **Y-Axis Labels...** - редактирование подписей шкалы Y (формат, количество знаков после запятой, шрифты).
- **X-Axis...** – редактирования параметров шкалы X (цвет, диапазон и т.д.).
- **X-Axis Labels...** - редактирование подписей шкалы X (формат, количество знаков после запятой, шрифты).
- **Graph Title...** - редактирование параметров активного окна (стиль, цвет, параметры шрифта).
- **X-Axis Title...** - редактирование параметров оси X активного окна (стиль, цвет, параметры шрифта).
- **Traces...** - редактирование свойств визуализации данных (стиль, цвета линий).
- **Alarm Lines...** - редактирование параметров аварийных линий в режиме **Leak Test** (стиль, цвета линий).
- **Background Color...** - установка цветов окна и графика.
- **Time Date Stamp** – установка времени и даты на графике в режимах: **аналоговом, гистограммном, табличном, P vs T**.
- **Redraw** – обновление активного окна.

В подменю **Head** главного меню программы размещены следующие элементы:

- **Connector List Setup** – диалоговое окно соединения прибора с компьютером (COM-порт). Кроме того, существует режим симуляции (SOFT0).
- **Filament On/Off** – включение/выключение катода.
- **Ionizer settings** – настройки источника ионов (варьирование энергии электронов, фокусирующего напряжения, эмиссии электронов).
- **CEM On/Off** - включение/выключение вторично-электронного умножителя.
- **CEM settings** – настройки вторично-электронного умножителя.

- **Calibrate Detector** – автоматическая калибровка детектора.
- **Degas** – начало процедуры дегазации (3 мин).
- **Reset** – установка «нулевых» настроек прибора, очищение буферов, исправление ошибок.
- **Peak Tuning** – калибровка масс-спектрометра по шкале масс.
- **Sensitivity Tuning** – калибровка чувствительности масс-спектрометра.
- **Leak Rate Tuning** – настройка ПО для верного отображения величины течи в режиме **Leak Test**.
- **Lock Head Parameters** – блокировка паролем ряда параметров.
- **Get Head Info...** - получение информации о приборе.

В подменю **Utilities** главного меню программы размещены следующие элементы:

- **Cursor** – установка курсора для перемещения по рабочей области с изменением значений по шкалам X и Y в **аналоговом** и **гистограммном** режимах.
- **Cursor Properties...** - изменение свойств курсора (цвет, толщина линии).
- **Library Search...** - поиск спектров по библиотеке.
- **Analyze...** - немедленный анализ до 12 газов в аналоговом и гистограммном режиме.
- **Analyze settings** – выбор газов из библиотеки для сравнения в режиме **Analyze**.
- **Background Setup...** - вычитание фона. Если после первого сканирования включить данную функцию, то последующее сканирование даст разность двух масс-спектров.
- **Average Setup...** - усреднение, с помощью которого увеличивается отношение сигнал-шум для разрешения пиков малой интенсивности. Возможны линейное и экспоненциальное усреднения.
- **Average Reset!** – очищение буфера и перезапуск усреднения.
- **Null!** - приравнивание к нулю следующую после выбора данной функции точку в режиме **Leak Test**.
- **Remove Null!** – отмена действия функции **Null!**
- **Leak Test Audio Setup...** - настройка звуковых оповещений в режиме **Leak Test**.
- **Audible Alarm Setup...** - настройка звуковых оповещений в режимах **Leak Test**, **Table** и **Annunciator** с выбором звукового сигнала.
- **Total Pressure** – вывод на экран полного давления газов.
- **Pressure Reduction...** - установка коэффициента снижения давления для регулировки больших изменений давления).

В подменю **Window** главного меню программы размещены следующие элементы:

- **Cascade** – установка каскадного отображения окон.
- **Tile** – установка плиточного отображения окон.

7.1. РЕЖИМЫ РАБОТЫ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

Analog – позволяет получить полный масс-спектр в заданном диапазоне. Режим установлен по умолчанию при запуске программы «RGA». Для сканирования в данном режиме необходимо в подменю **Scan** главного меню выбрать элемент **Scan Parameters** и установить начальную и конечную массы (1 – 200 а.е.м.), коэффициент масштабирования, скорость сканирования (1 - 8) и количество точек на единицу массы.

Histogram – позволяет получить полный масс-спектр в заданном диапазоне в виде гистограммы. Параметры данного режима аналогичны аналоговому режиму.

Table – позволяет представить данные измерений в табличной форме в режиме селективного ионного детектирования с возможностью подачи сигнала о превышении или понижении установленного уровня. Для сканирования в этом режиме необходимо в подменю **Scan** главного меню выбрать элемент **Scan Parameters** и задать контролируемые массы (до 10), коэффициент масштабирования, скорость сканирования.

P vs T – позволяет отслеживать изменения интенсивности отдельных пиков масс-спектра в режиме селективного ионного детектирования. Параметры данного режима аналогичны табличному режиму.

Leak Test – позволяет детектировать один газ с высокой точностью. Для сканирования в этом режиме необходимо в подменю **Scan** главного меню выбрать элемент **Scan Parameters** и установить массу газа, скорость сканирования, коэффициент масштабирования. Скорость, равная 4, соответствует 0,25 сек на один отсчет, скорость, равная 8, соответствует 0,02 сек на один отсчет.

Annunciator – позволяет проводить мониторинг газов и детектировать аварийно высокие или низкие значения. Для сканирования в этом режиме необходимо установить для каждого из анализируемых газов предельное высокое и низкое давления.

Library – показывает выбранный фрагмент библиотечного масс-спектра газов в виде гистограммы. При использовании в режиме **Split** с аналоговым или гистограммным спектром массовый диапазон библиотечного масс-спектра автоматически совмещается с диапазоном масс-спектра для сравнения.

8 КАЛИБРОВКА МАСС-СПЕКТРОМЕТРА ПО ШКАЛЕ МАСС

При работе масс-спектрометра неизбежно происходит ухудшение его характеристик, что связано как со старением материалов, так и с процессами сорбции исследуемых газов на внутренних поверхностях. При последующих анализах может происходить десорбция газов с поверхностей, что приведет к неверному анализу состава газовой пробы. Кроме того, сбои в настройках часто происходят в результате влияния человеческого фактора.

Для продления срока службы прибора и проведения качественного газового анализа необходимо проведение процедуры калибровки, позволяющей оптимизировать настройки прибора.

Необходимость проведения процедуры градуировки массовых чисел обусловлена тем, что в результате возможных сбоев массовых чисел (несовпадения максимумов масс-спектрометрических пиков с целочисленными значениями масс) осуществляется некорректная работа прибора.

Для осуществления калибровки по шкале масс необходимо наличие газа с известным масс-спектром, в котором присутствуют пики в диапазоне 80 – 100 а.е.м.

8.1. ПРОВЕДЕНИЕ КАЛИБРОВКИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА ПО ШКАЛЕ МАСС

- 1 Производится включение масс-спектрометра согласно порядку, описанному в пункте 5.
- 2 Набрать пробу газовой смеси известного состава.
- 3 Выбрать пики, по которым будет осуществляться калибровка. Для этого в подменю **Head** главного меню необходимо выбрать элемент **Peak Tuning**, а затем **Gas Selection**.
- 4 В появившемся диалоговом окне установить значения в области малых (2 – 20 а.е.м.) и больших (150 - 200 а.е.м.) масс, по которым будет производиться калибровка.
- 5 Осуществить соединение натекаателя капилляра (иглы) с пробой газовой смеси, исключая попадание сторонних газов (атмосферного воздуха) в натекаатель.
- 6 В подменю **Head** главного меню необходимо выбрать элемент **Peak Tuning**, а затем **Tune...**
- 7 В окне, появившемся после выполнения предыдущего действия (рис.7) нажать **Scan** и дождаться окончания сканирования.

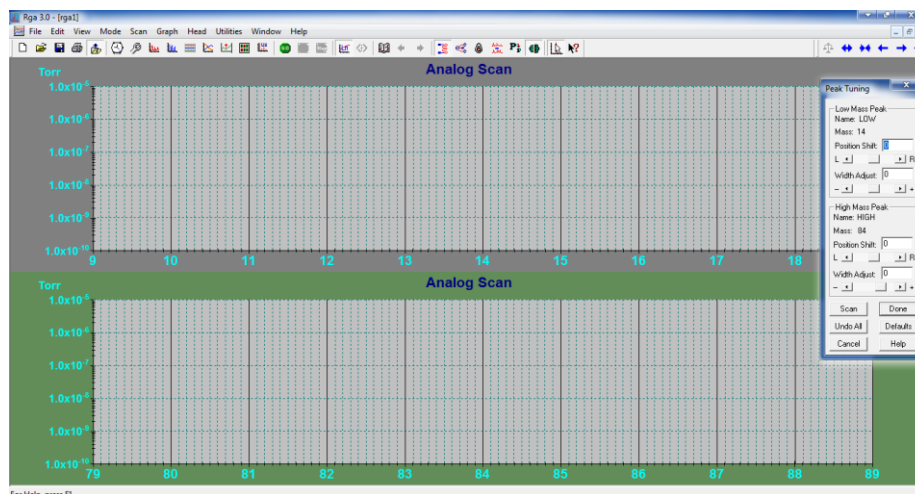


Рисунок 7. Окно калибровки по шкале масс

- 8 Оценить смещение пиков относительно целочисленного значения и установить предполагаемые значения корректировки с соответствующим знаком в окнах **Position Shift** (вручную или бегунком **L-R**) для малых (верхнее окно) и больших (нижнее окно) масс. Например, если максимум пика смещен на 0,2 в сторону меньших масс, то параметр корректировки должен составлять 0,2 (с помощью бегунка **R**). Если максимум пика смещен на 0,2 в сторону больших масс, то параметр корректировки должен составлять -0,2 (с помощью бегунка **L**).
- 9 Еще раз запустить сканирование, нажав **Scan** и дождаться конца сканирования.
- 10 Повторять действия пунктов 8 – 9 до получения удовлетворительного совпадения максимума пика и целочисленного значения массы.
- 11 После совпадения нажать **Done**.

9. ГРАДУИРОВКА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

Все количественные измерения происходят из постулата о линейной зависимости интенсивности тока от парциального давления измеряемого компонента. Разные газы ионизируются в разной степени и проходят масс-анализатор с разной эффективностью.

Коэффициент чувствительности парциального давления S_g газа g :

$$S_g = (H - H_0) / (P - P_0),$$

где $H - H_0$ – изменение высоты соответствующего пика, $P - P_0$ – изменение парциального давления, H_0 – фоновое значение интенсивности пика, P_0 – фоновое значение парциального значения компонента.

Чувствительность анализатора масс изменяется со временем, однако количественный анализ требует точного определения коэффициента чувствительности парциального давления для каждого газа.

9.1. ПРОВЕДЕНИЕ ГРАДУИРОВКИ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

1. Производится включение масс-спектрометра согласно порядку, описанному в пункте 5.
2. Проверить, включена ли кнопка «BB» на верхней панели масс-спектрометра, при этом должен погаснуть зеленый индикатор и загореться мигающий красный.
3. Создать на рабочем столе папки DATA, АНАЛИЗ, КАЛИБР.
4. Запустить табличный режим.
5. Открыть окно параметров сканирования. Выбрать для сканирования атомарный азот, молекулярный кислород и углекислый газ, для чего установить соответствующие обозначения, массовые числа и скорости сканирования (рекомендуется 3 скорость).

6. Выбрать настройку параметров записи результатов сканирования: в подменю **File** главного меню выбрать элемент **Scan Logging**.
7. Включить параметр «Enable real-time scan logging» и установить путь к папке DATA.
8. Сохранить файл под выбранным именем, например, «NO2CO2».
9. Соединить прибор с компьютером через COM-порт.
10. Произвести включение катода.
11. Запустить сканирование. При этом программа будет выводить на экран текущие значения парциальных значений азота, кислорода и углекислого газа. Данные измерений будут сохраняться в папке DATA.
12. В дальнейшем можно запускать программу «RGA» с помощью сохраненного файла «NO2CO2», причем программа будет запускаться с уже установленными настройками.
13. Взять калибровочную смесь известного состава, например азот (80%) – кислород (15%) – двуокись углерода (5%). Смесь набирается в емкость, подходящую для соединения с капилляром.
14. Открыть файл «NO2CO2».
15. Соединить масс-спектрометр с компьютером с помощью COM-порта.
16. Включить катод.
17. Запустить сканирование.
18. Прибор должен проработать со включенным катодом и закрытым капилляром в течение 2 часов.
19. Остановить сканирование. При появлении окна с ошибкой нажать **Пропустить**.
20. Подсоединить капилляр к камере с калибровочной смесью при атмосферном давлении так, чтобы смесь поступала в масс-спектрометр.
21. Запустить сканирование.
22. Произвести калибровочные измерения в течение 20 – 30 сек.
23. Остановить сканирование.
24. Запустить программу «Smes». В подменю **Калибровка** главного меню выбрать элемент **Выполнить**.
25. В появившемся окне выбрать в подменю **Файл** элемент **Загрузить данные**.
26. Выбрать папку с сохраненными данными («DATA») и загрузить из нее сохраненный файл.
27. В появившемся окне ввести в колонку **Концентрация** известные концентрации всех компонентов смеси и нажать команду **Рассчитать**.
28. В подменю **Файл** главного меню выбрать элемент **Сохранить калибровку**.
29. Выбрать папку со сохраненными данными и сохранить файл с расширением **.clb**.
30. Закрыть окно калибровки.

Аналогичная процедура может быть проведена при наличии калибровочных смесей для любых газовых компонентов (не более 10 одновременно). Файл с калибровкой должен быть загружен в программу «Smes» перед анализом газовой смеси с ее помощью.

10. ЗАДАНИЕ

- 1 Внимательно ознакомиться с методическими указаниями по проведению лабораторной работы.
- 2 Включить масс-спектрометр согласно порядку, описанному в пункте 5.
- 3 Провести градуировку масс-спектрометра по шкале масс.
- 4 Провести градуировку чувствительности масс-спектрометра.
- 5 Произвести выключение масс-спектрометра согласно порядку, описанному в пункте 6.

11. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Принцип действия квадрупольного масс-анализатора.
2. Принцип действия системы контроля форвакуума.
3. Принцип действия системы контроля высокого вакуума.
4. До каких значений давления производится откачка вакуумной системы форнасосом и турбомолекулярным насосом?
5. Для чего нужны входная щель после источника ионов и выходная щель перед детектором ионов.
6. Для чего необходимо проведение калибровки масс-спектрометра по шкале масс?
7. Почему необходимо проведение калибровки одновременно по высоким и низким массам?
8. Что является основными причинами, приводящими к ухудшению характеристик масс-спектрометра?
9. Для чего необходимо проведение градуировки чувствительности масс-спектрометра?
10. Какими свойствами должен обладать газ, используемый для градуировки чувствительности?

12. РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Сысоев А.А., Чупахин М. С., Введение в масс-спектрометрию, М., 1977.
- 2 Сысоев А.А. Физика и техника масс-спектрометрических приборов и электромагнитных установок. М.: Энергоатомиздат, 1983.
- 3 Джейрам Р., Масс-спектрометрия. Теория и приложения, пер. с англ., М., 1969.
- 4 Рафальсон А. Э., Шерешевский А. М., Масс-спектрометрические приборы, М., 1968.
- 5 Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа. М.: Химия. 1974.