

числа элементов, так называемая многоэлементность анализа. Другое важное требование заключается в достижении возможно большей чувствительности, что позволяет использовать для анализа незначительные количества исследуемых образцов. Помимо этого немаловажное значение имеет быстрота проведения анализа. Ни один из широко применяемых аналитических методов не может удовлетворить всем этим требованиям. Методом рентгено-флуоресцентного анализа можно одновременно определить 10—15 элементов. Ограниченное число элементов определяется при применении эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии. Нейтронно-активационный анализ имеет несколько более широкий диапазон определяемых элементов — до 30 элементов. Наиболее существенным недостатком всех этих методов является их селективность, т. е. возможность получения обширной аналитической информации для одних элементов и отсутствие возможности получить необходимые данные при определении других элементов.

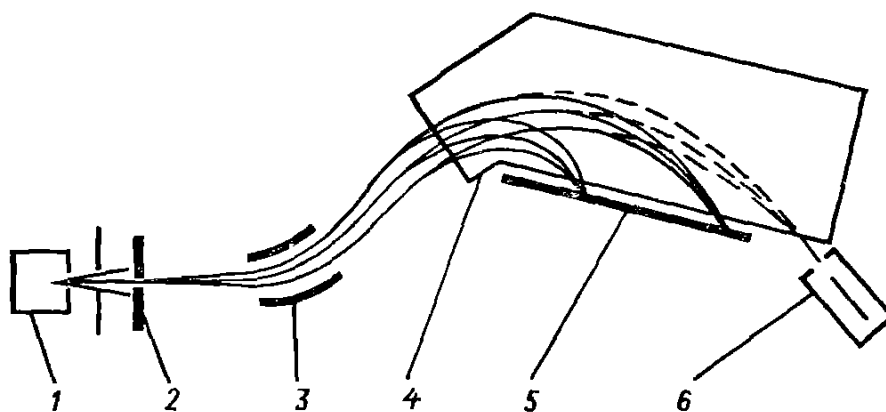
Одна из разновидностей масс-спектрометрического исследования воздушных примесей, сравнительно недавно получившая широкое распространение для определения элементного состава частиц, находящихся в загрязненном воздухе, носит название искровой масс-спектрометрии (ИМС). Как видно из названия, в данном методе для образования заряженных частиц в ионном источнике используется искровой разряд. В высокочастотном искровом источнике образуются главным образом однозарядные многоатомные ионы. Количество образующихся многозарядных ионов понижается в 5—10 раз на каждую ступень ионизации. Поэтому для анализа в ИМС используют в основном однозарядные ионы.

Ионизирующий искровой разряд образуется под действием импульсного высокого напряжения (50—100 кВ) переменного тока, между двумя электродами, один из которых обычно заключает в себе материал исследуемого образца. Помимо искрового разряда в приборах этого типа ионизация атомов исследуемого образца осуществляется также дуговым разрядом. При этом дуга зажигается импульсом высокого напряжения а затем поддерживается приблизительно 100 мкс низким потенциалом постоянного тока. Так как заряженные частицы в более высоких состояниях ионизации образуются в значительно большем количестве, чем при искровом разряде, и соотношение между однозарядными и многозарядными ионами не изменяется во времени, то в случае ионизации дуговым разрядом для анализа используют все виды образующихся ионов. Недостатком этого метода ионизации по сравнению с ионизацией высокочастотным искровым разрядом являются значительные трудности, возникающие при анализе образцов, плохо проводящих электрический ток.

Из-за большого разброса по энергиям ионов, образующихся при высокочастотном искровом и дуговом разрядах, во всех

Рис. V.9. Схема масс-спектрометра Маттауха — Герцог:

1 — источник ионов; 2 — входная щель; 3 — электростатический сектор; 4 — магнитный сектор; 5 — фотопластинка; 6 — детектор.



масс-спектрометрах такого типа для разделения пучков заряженных частиц обычно используют масс-анализаторы с двойной фокусировкой (Маттаух — Герцог) с определенной последовательностью электрических и магнитных полей. Принципиальная схема такого прибора изображена на рис. V.9. В этом случае система щелей формирует пучки моноэнергетических ионов, образующихся в электростатическом секторе. Ионно-оптическая система, имеющая геометрию Маттауха-Герцога, фокусирует изображение выходной щели источника для всех ионов на одну фокальную плоскость. Это позволяет использовать фотопластинку для одновременной регистрации ионов в довольно широкой массовой области ($\Delta m \approx 300$ а.е.м.) при постоянном поле магнитного сектора. Такой метод регистрации легко позволяет проводить полуколичественную оценку содержания элементов в исследуемом образце с помощью автоматического денситометра по интенсивности затемнения линий на фотопластинке.

При идентификации элементов анализируемого образца по данным, полученным при регистрации масс-спектров на фотопластинках, обычно используют линии, соответствующие одно- и многозарядным моноатомным ионам. Степень почернения и положение линий в масс-спектрах содержат в себе необходимую информацию для определения элементов. Само собой разумеется, что интерпретация этих линий возможна только в том случае, если линии на фотопластине четко различимы. В некоторых случаях, когда недостаточное разрешение используемого прибора не позволяет различить рассматриваемые линии, для идентификации целесообразно использовать линии, соответствующие многозарядным ионам.

Существенную информацию при определении элементов заключают в себе соотношения интенсивностей, соответствующих различным ионизационным состояниям, которые зависят от элементов образца и типа ионного источника. Эти линии используют при определении концентраций определяемых элементов. Следует иметь в виду, что остаточные газы (например, N^+ , N_2^+), элементы входящие в состав материала источника, а также углеводороды могут искажать получаемые масс-спек-

ры, увеличивая интенсивность сигналов соответствующих ионов. Кроме того, следует учитывать возможность появления так называемых линий переноса заряда, возникающих за счет изменения ионизационных состояний многозарядных ионов в краевом поле электромагнита. Для рутинных исследований обычно не требуется высокого разрешения, и поэтому использование такой методики нецелесообразно из-за больших затрат времени на проведение анализа с детектированием ионов на фотопластинке.

Детектирование образующихся в источнике ионов может осуществляться также в режиме автоматического изменения магнитного поля. Этот способ регистрации искровых масс-спектров имеет две разновидности.

В одном случае при непрерывном изменении магнитного поля различные виды ионов, последовательно достигая детектора, регистрируются в течение крайне малых отрезков времени. Полученные таким способом масс-спектры могут быть использованы только при качественных оценках из-за плохой воспроизводимости, связанной с нестабильной работой ионного источника при искровом и дуговом разрядах. Неоднородность образца существенно снижает точность результатов, полученных в ходе анализа. Следует также отметить, что чувствительность такого метода детектирования, как правило, ниже, чем при регистрации ионных пучков на фотопластинке.

Еще одна разновидность электрического детектирования заключается в регистрации выбранных характеристических массовых линий элементов путем автоматического переключения напряженности магнитного поля или ускоряющего и фокусирующего напряжений. При этом ионный ток, соответствующий каждому выбранному виду ионов, интегрируется в течение значительно большего промежутка времени, что позволяет «сглаживать» нестабильность ионного тока разрядного источника и уменьшить влияние неоднородности образца на результаты анализа. Увеличение времени регистрации обуславливает также значительное повышение чувствительности этого способа детектирования по сравнению с таковой в методе последовательного сканирования всех массовых линий. Применение техники детектирования выбранных ионов при анализе образцов, содержащих неизвестные элементы, связано со значительными трудностями, что является существенным недостатком этого метода. Однако электрическое детектирование, сокращая время, требуемое для анализа, делает метод ИМС пригодным для рутинной эксплуатации, допускающей проведение исследований при относительно низком разрешении. Благодаря этому искровую масс-спектрометрию применяют при определении элементного состава следовых загрязнений в аэрозолях угольной пыли и продуктах газификации каменных углей.

Как отмечалось выше, искровой (дуговой) разряд образуется между электродами, состоящими из исследуемого образца

и токопроводящего материала. Обычно частицы образца, состоящие преимущественно из алюмосиликатов, оксидов металлов, плохо растворимых сульфатов и больших или меньших количеств углеродсодержащих фракций, непосредственно смешивают с порошком токопроводящего материала и прессуют в брикеты требуемых размеров. Крупные частицы летучей пыли и осадков, предварительно измельчают, отсеивают гомогенную фракцию (0,044 мм), затем смешивают с порошком проводящего материала и прессуют электроды. Использование более мелких фракций может приводить к неоднородности электродов, что сказывается отрицательным образом на результатах анализа. Следует иметь в виду, что в процессе измельчения образцов возможны потери легких фракций; кроме того, увеличивается вероятность загрязнения исследуемого образца посторонними примесями, а это крайне нежелательно, особенно при определении следовых количеств.

Анализируемые образцы жидких аэрозолей упаривают на измельченном токопроводящем порошке и затем прессованием изготавливают электроды. В качестве проводящего материала обычно используют порошок графита, так как использование для этой цели металлических порошков золота, серебра, алюминия может приводить к неравномерному испарению образца. Кроме того, при работе источника может изменяться проводимость электродов, что приводит к понижению воспроизводимости искры.

Для количественных определений в материал электродов вводят различные элементы в качестве внутреннего стандарта. Наиболее часто используют медь, несмотря на довольно высокое содержание этого элемента в исследуемых частицах летучей пыли. При этом медь в образцах определяют каким-нибудь другим методом, например с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии.

Дополняя сказанное, отметим, что значительное сокращение времени проведения анализа достигается автоматизацией приборов и использованием вычислительной техники. Автоматизация искрового масс-спектрометра [447] Jeol JMS-01 BM-2 с разрешением около 30 000 позволяет отделить большинство измеряемых ионов от многозарядных и многоатомных ионов. При этом используют магнитное ступенчатое сканирование и управление полем с помощью мини-ЭВМ, которую применяют также для обнаружения и обработки данных.

Таким образом, искровая масс-спектрометрия позволяет обнаруживать и количественно оценивать содержание большого числа различных элементов, находящихся в частицах, загрязняющих воздух. При этом возможно проведение анализа как металлов, так и токонепроводящих образцов. Чувствительность метода намного превышает эту характеристику эмиссионного спектрального анализа и не уступает чувствительности нейтронно-активационного анализа, а в ряде случаев превосхо-