

УДК 541.183

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ НАТЕКАНИЯ
И АНАЛИЗ НА МАСС-СПЕКТРОМЕТРЕ МСХ-ЗА ГАЗООБРАЗНЫХ
ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ В ПЛАЗМЕ**

Г. С. ТИХОНОВ, В. И. КИСЕЛЕВ, В. И. ЕФРЕМОВ

(Представлена научным семинаром физико-технического факультета)

В данной работе исследованы режимы натекания в ионный источник газообразных продуктов разрушения твердого полимера винилиденфторида в плазме в. ч. факельного разряда и проанализирован их состав на времяпролетном масс-спектрометре МСХ-ЗА.

С этой целью создана экспериментальная установка, которая позволяет вести исследования при температурах порядка 3500° К и давлений газа 30÷75 *торр*.

В результате исследований установлено, что состав образующихся газообразных продуктов разложения полимера зависит от природы плазмообразующего газа (гелий или воздух) и представляет собой сложную смесь газов.

Иллюстраций 1, таблиц 2, библиографий 7.

Область научно-технического приложения масс-спектрометрии в настоящее время быстро расширяется. В последнее время все чаще возникает потребность в исследовании плазмы, изучении фотохимических реакций, процессов горения и других быстротекающих процессов. Одним из методов исследования этих процессов является масс-спектрометрический. Целью настоящей работы является определение оптимальных условий натекания в ионный источник времяпролетного масс-спектрометра МСХ-ЗА газообразных продуктов разрушения в низкотемпературной плазме сложных органических соединений и их масс-анализа.

В большинстве масс-спектрометрических анализов газообразных смесей используется метод малых отверстий [1—3]. Сущность этого метода состоит в том, что газ, находящийся при низком давлении, подвергается расширению через очень малое отверстие в ионный источник масс-спектрометра с целью создания молекулярного пучка. При этом обычно полагают, что отбираемый для анализа газ имеет тот же состав, что и исследуемый газ. Тем не менее вследствие сложного характера процесса отбора состав отбираемого газа претерпевает изменения и скорректировать отклонения в составе пробы нелегко.

Ряд авторов [1—5] показали, что конструируемая система напуска должна обладать такими свойствами, при которых время установления молекулярного течения составляло бы менее 1 *мксек*. Если эти условия не будут соблюдаться, то реакции с большими энергиями активации будут замораживаться более быстро, поскольку относительно небольшое падение температуры будет приводить к сильному изменению их скорости, что приведет к изменению состава исследуемых продуктов.

В данной работе нами исследовались режимы натекания в ионный источник газообразных продуктов разрушения винилиденфторида

в плазме и был проведен их масс-анализ на времяпролетном масс-спектрометре МСХ-3А.

Методика экспериментов

Для проведения экспериментов по разложению полимера типа $(-\text{CF}_2-\text{CH}_2-)_n$ в условиях в. ч. плазмы и для анализа продуктов его разложения была сконструирована установка, схематически изображенная на рисунке, включающая следующие основные узлы: плазмотрон—2, систему напуска газа—3; масс-спектрометр МСХ-3А-5: анализатор масс—4; в. ч. генератор ЛГЕ-3Б-1; вакуумный откачной пост—6.

Методика эксперимента заключается прежде всего в выборе оптимальных режимов натекания газообразных продуктов разложения твердого органического полимера в ионный источник время пролетного масс-спектрометра.

Оптимизация режимов натекания имела целью подбор диафрагм с оптимальным диаметром отверстия, при котором поток через диафрагму был бы близким к молекулярному, не меняя при этом температуру в зоне разряда. Молекулярная эффузия газа в вакуум через отверстие описывается уравнением Кнудсена [6].

$$Q = \left(\frac{RT_0}{2\pi M} \right)^{1/2} P_0 A_e,$$

где Q — поток газа, $\text{см}^3 \text{ торр} \cdot \text{сек}^{-1}$; R — газовая постоянная; T_0 — температура, $^\circ\text{К}$; M — молекулярный вес; P_0 — давление газа, торр ; A_e — площадь отверстия пробоотборной диафрагмы, см^2 .

Молекулярная эффузия газа имеет место только тогда, когда средняя длина свободного пробега молекулы больше размера отверстия.

Средняя длина свободного пробега определяется по формуле

$$\lambda = \frac{\kappa T_0}{\sqrt{2} \pi P_0 \delta^2},$$

где κ — постоянная Стефана — Больцмана, δ — диаметр молекул, P_0 — давление газа в системе.

Как видно из приведенной формулы, величина λ зависит от температуры и давления. Для в. ч. плазмы зависимость температуры от давления приведена в работе М. С. Хохлова [7]. Согласно условиям эксперимента температура в плазмотроне нами поддерживалась в пределах 3000—3500 $^\circ\text{К}$. Из данных работы [7] видно, что заданный интервал температур лежит в области давлений 25—70 торр . Варьируя температурой и давлением, определяем, что наиболее приемлемыми диафрагмами, при которых сохраняется молекулярность потока, являются диафрагмы с отверстием 10 ÷ 30 микрон. Экспериментальные исследования показали, что диафрагмы с диаметром отверстия 30 микрон наиболее приемлемы, поскольку чувствительность прибора остается достаточно хорошей и поток через отверстие близок к молекулярному.

На основании приведенных расчетных и экспериментальных исследований оптимальных режимов натекания нами была выбрана методика

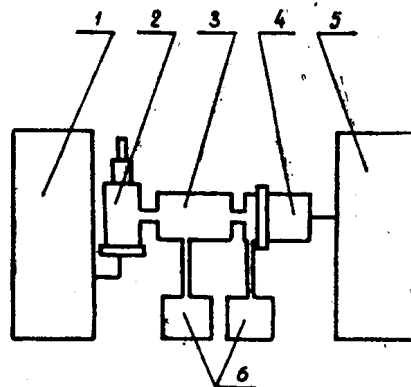


Рис. 1.

масс-спектрометрического анализа продуктов разложения полимера $(-\text{CF}_2-\text{CH}_2-)_n$ в условиях в. ч. плазмы. Она заключается в следующем: камера плазмотрона откачивалась до давления порядка 0,1 торр, а затем в нее подавался воздух или гелий и возбуждался в. ч. факельный разряд. Давление в камере плазмотрона поддерживалось порядка 75 торр, при этом температура в камере, как уже отмечалось ранее, составляла порядка 3500°К. При этой температуре производился отбор газообразных продуктов разложения полимера для анализа на время-пролетном масс-спектрометре МСХ-3А.

Результаты масс-спектрометрического анализа

Полимер $(-\text{CF}_2-\text{CH}_2-)_n$, разлагающийся под действием в. ч. плазмы пробоотборной системы масс-спектрометра, вызывает появление большого количества пиков масс. Точная интерпретация наблюдаемых ионных пиков возможна лишь после градуировки прибора. Такую градуировку проще всего осуществлять путем введения в пробоотборную систему калибровочных газов, в качестве которых нами использовались H_2 , He , CH_4 , H_2 , Ar ; CO_2 , C_2H_4 и C_2H_6 , C_3H_8 .

Результаты масс-спектрометрического анализа продуктов разложения полимера в условиях гелиевой плазмы сведены в табл. 1.

Таблица 1

m/e	1	2	4	12	14	15	16	19	25	26	31	36	46	50
Ион	H	H ₂	He	C	CH ₂	CH ₃	CH ₄	F	C ₂ H	C ₂ H ₂	CF	C ₃	C ₂ H ₃ F	CF ₂

В табл. 2 приведены масс-спектры продуктов разложения полимера в условиях плазмы воздуха.

Таблица 2

m/e	1	2	12	14	15	16	17	19	26	28	31	32	45	50	62
Ион	H	H ₂	C	N CH ₂	CH ₃	NH ₂ O	NH ₃ OH	F	CN C ₂ H ₂	N ₂ CO	CF	O ₂	FCN	CF ₂	C ₂ F ₂

Обсуждение результатов

Из приведенных масс-спектрометрических результатов (табл. 1 и 2) следует, что основными компонентами газовой смеси, поступающей в датчик времяпролетного масс-спектрометра при разложении полимера типа $(-\text{CF}_2-\text{CH}_2-)_n$ в гелиевой плазме, являются: водород (H и H₂), гелий, углерод, ацетилен, CF и CH₂, фторэтилен и дифторэтилен. В масс-спектрах также были обнаружены следы мономерного и полимерного углерода (C₁, C₂ и C₃).

В масс-спектрах продуктов разложения полимера $(-\text{CF}_2-\text{CH}_2-)_n$ в плазме воздуха, кроме указанных ранее, добавляются следующие компоненты: азот, кислород, FCN, CO₂, CO. Следует отметить, что во всех измеренных спектрах наблюдается общая тенденция, а именно, некоторое уменьшение интенсивности ионных пиков с увеличением их атомного веса.

Таким образом, нами исследовано натекание газообразных продуктов разложения полимера сложного химического состава в ионный источник времяпролетного масс-спектрометра из зоны в.ч. факельного разряда.

Проведен качественный масс-спектрометрический анализ полученных продуктов и установлено, что состав продуктов представляет собой сложную смесь газов, состоящих из элементов, входящих в состав полимера или являющихся продуктами реакции этих элементов с воздухом.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Cuthbert, *Advances in Mass — Spectrometry* London, 3, 821 (1966).
 2. M. Witthaus und K. Schugerl. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, т. 4, 73 (1969).
 3. K. T. Greene, T. A. Milne. *Advances in Mass—Spektometry*, London, 3, 841 (1966).
 4. A. Kontrowitz and Grey. *Rev. Scient Instrum*, 22, 382 (1951).
 5. N. H. Reis and J. B. Feen. *Chem. Phys.*, 39, 3240 (1963).
 6. M. Knudsen. *Annls. Phys.*, 28, 999 (1908).
 7. М. С. Хохлов. «Оптика и спектроскопия», 4, 439 (1958).
-