

**ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРНО - ЗАВИСИМЫХ  
ПРОЦЕССОВ  
С ПРИМЕНЕНИЕМ ГРАФИТОВЫХ ЭМИТТЕРОВ  
В МАСС - СПЕКТРОМЕТРИИ**

В.А. Пашинская, В.В. Орлов  
(представил д.т.н. Ю.В. Стасев)

Оцениваются термические параметры нового типа графитовых десорбционно - полевых эмиттеров, предназначенных для исследований температурно - зависимых процессов методом масс - спектрометрии.

Примечание [A1]:

Примечание [A2]:

Масс - спектрометрия с полевой десорбцией (ПД) является эффективным методом анализа смесей высокомолекулярных полимеров, компонентов нефтепродуктов и композиционных материалов [1]. Данный метод характеризуется высокой чувствительностью, возможностью идентификации индивидуальных компонентов сложных смесей и получения термограмм температурно - зависимых процессов.

Основным конструктивным элементом источника ионов с ПД является эмиттер, служащий для создания электрического поля высокой напряженности  $F$  (порядка  $10^9 - 10^{10}$  В/м), которое необходимо для осуществления процесса ионизации молекул посредством потери ими электрона по квантово - механическому туннельному механизму [1-3]. Такие значения  $F$  могут быть получены вблизи острых краев токопроводящих материалов с радиусом кривизны  $r$  порядка 10 - 500 нм. Поэтому все предлагавшиеся ранее методики изготовления эмиттеров были основаны на искусственном получении микроострий: игл, лезвий, тонких проволок - как необработанных, так и активированных дендритами посредством электролитического осаждения металлов или углерода в полевых и пиролизических реакциях в вакууме [1 - 3]. Все эти методики отличаются трудоемкостью и дороговизной. Следует также отметить, что перечисленные типы ПД эмиттеров имеют недостаточную термоустойчивость и легко разрушаются под воздействием высоких

© В.А. Пашинская, В.В. Орлов, 1998

температур и электрических пробоев. Поэтому разработка новых методик получения качественных эмиттеров с воспроизводимыми параметрами является важной технической задачей в масс - спектрометрии.

Недавно во ФТИНТ АН Украины был разработан новый, более простой и дешевый способ изготовления ПД эмиттеров, основанный на использовании поверхностей излома графита и других токопроводящих материалов [4]. Предложенный способ принципиально отличается от описанных выше методик получения эмиттеров, так как в нем используются естественные свойства материалов, в структуре которых присутствуют

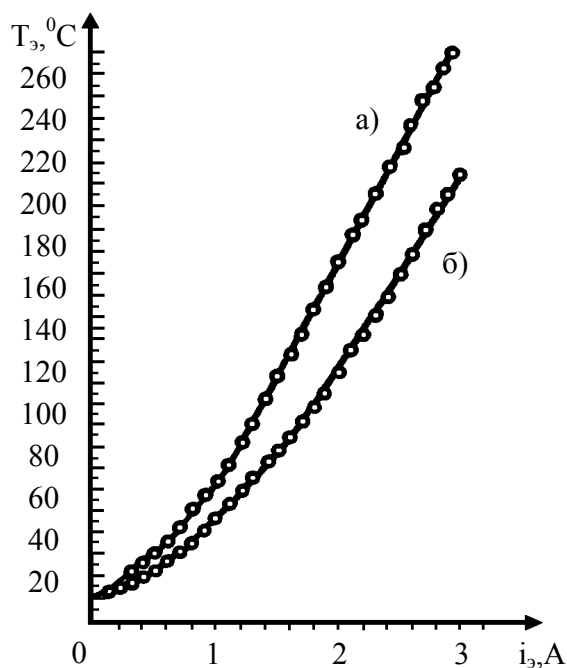


Рисунок 1 - Зависимость температуры  $T_{э}$ , от тока  $I_{э}$ , для графитных эмиттеров различного диаметра: а) 0,5 мм, б) 2мм.

графитовые стержни в качестве материала для эмиттеров имеют существенные преимущества: рабочий элемент эмиттера (развитая поверхность) и его держатель изготавливаются из одного и того же материала без соединительных элементов. Это позволяет заметно увеличить геометрические размеры эмиттера, что значительно увеличивает его термическую прочность.

микрокристаллы или слоистые пластины с острыми гранями. В частности, на поверхности поперечного излома определенных мелкодисперсных сортов графита имеются микрокристаллиты, острота граней которых, как показали тестовые испытания, достаточна для реализации процессов ПД. Исследование излома с помощью сканирующей электронной микроскопии показывает достаточно равномерное по высоте и частоте распределение микрокристаллитов по поверхности; оценки радиуса кривизны микрокристаллитов дают значения 200 - 500 нм.

Целью настоящей работы явилось детальное исследование термических параметров графитовых эмиттеров, а также разработка методов регулировки и измерения их температуры, необходимых для исследования температурно-зависимых процессов.

В данных исследованиях использовалось несколько образцов графита разного типа: тонкие стержни марки СП05НВ с диаметром 0,5 мм

(площадь рабочей поверхности  $S$ , соответственно,  $0,2 \text{ мм}^2$ ) и стержень диаметром 2 мм ( $S \cong 3,1 \text{ мм}^2$ ) для копировальных карандашей с добавлением красителей.

Использование графита в качестве материала для эмиттеров обеспечивает возможность регулировки температуры в широких пределах, поскольку температура плавления графита ( $3850^\circ \text{C} \pm 50^\circ \text{C}$ ) высока (и зна-

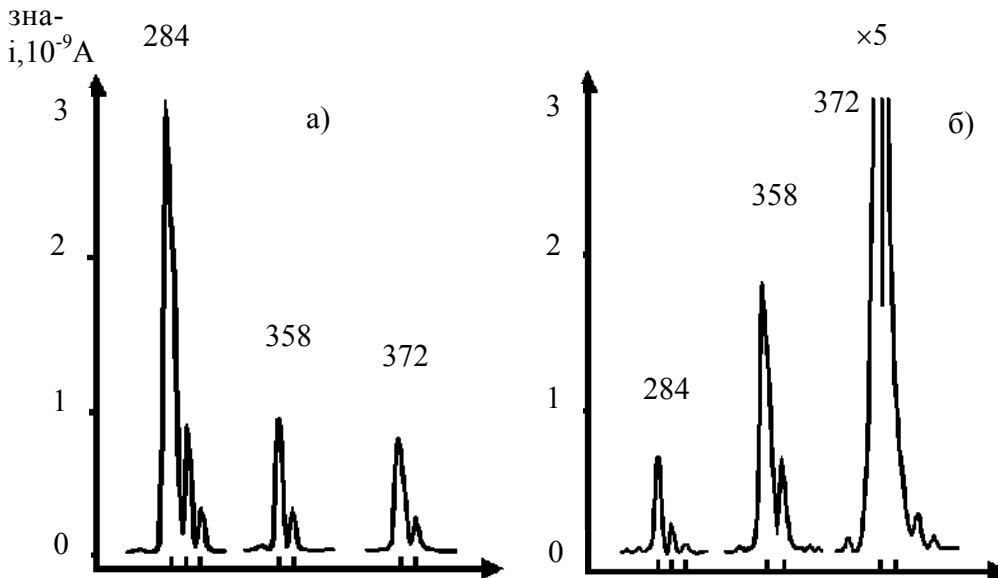


Рисунок 2 - Оригинальные масспектры красителей, включенных в состав графита: (а)  $T_s = 150^\circ \text{C}$ ; (б)  $T_s = 180^\circ \text{C}$

чительно превышает температурный интервал, необходимый для исследований различных классов органических соединений). В то время как для резистивного нагрева ранее предлагавшихся типов эмиттеров использовались токи порядка десятков миллиампер, для макроскопических графитовых эмиттеров необходимы токи порядка ампер, что по-

вышает точность регулировки температуры. Измерение температуры для эмиттеров, рабочая поверхность которых имеет микроскопические размеры, представлялось весьма сложным и основывалось лишь на косвенных методах: пирометрическом (для высоких температур), по изменению сопротивления при нагреве, по температурам плавления контрольных веществ [1- 3]. Макроскопические размеры графитовых эмиттеров позволяют осуществлять прямой контактный контроль температуры с помощью медь - константановой термопары, закрепленной непосредственно на поверхности (или в углублении) графита. С целью проведения температурной калибровки этих эмиттеров их температура измерялась с помощью медь - константановой термопары. Погрешность определения температуры составляла 0,06 %. Полученные калибровочные графики представлены на рис.1. Из них следует, что температура менялась практически линейно от 40<sup>0</sup> до 280<sup>0</sup> С для стержня с меньшим диаметром и от 30<sup>0</sup> до 220<sup>0</sup> С для стержня с большим диаметром.

Возможности исследования температурно - зависимых процессов с помощью графитовых эмиттеров были показаны в ходе масс - спектрометрического эксперимента, проведенного с использованием в качестве эмиттера графитового стержня копировального карандаша с диаметром 2мм, при производстве которого к графиту добавляют красители. Измерения проводили с помощью магнитного масс - спектрометра МИ1201 (ПО "Электрон", Сумы, Украина) . Линейный нагрев эмиттера проводили током от 0,5 до 3 А . На рис. 2 представлены оригинальные масс - спектры, полученные при двух различных температурах эмиттера.

Масс - спектры характеризуются тремя основными пиками, которые по массам соответствуют катионным красителям [4], указанным в табл.1.

Таблица 1 Идентификация красителей в образце графита по данным ПД масс - спектрометрии.

М/z катиона	Температурный интервал десорбции, °С	Краситель
284	90-190	Метиленовый голубой
358	115-205	Метиленовый фиолетовый
372	125-220	Кристаллический фиолетовый

Применяя способ прямого контроля температуры эмиттера, по температурной динамике масс - спектра были определены температур-

ные интервалы десорбции для каждого типа ионов. Различие этих интервалов указывает на принадлежность трех ионов трем индивидуальным веществам. Контрольный спектр экстракта красителей в глицериновой матрице, полученный с помощью метода ионизации быстрыми атомами, подтвердил наличие ионов, характерных для названных красителей.

Таким образом, в данной работе получены температурные калибровки разных типов графитовых ПД эмиттеров, а также показаны возможности изучения температурно - зависимых процессов и прямого определения органических примесей в образцах графита непосредственно в условиях ПД масс - спектрометрии.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Prokay L. Field desorption mass-spectrometry.- New York: MARCEL DEKKER,INC, 1990.

2. Король Э.Н., Лобанов В.В., Назаренко В.А., Покровский В.А. Физические основы полевой масс - спектрометрии. - Киев: Наукова Думка, 1978. – 196 с.

3. Beeky H.D. Principles of field ionization and field desorption mass spectrometry. London: Pergamon Press, 1977 – 335 p.

4. Косевич М.В., Шелковский В.С., Пашинская В.А. Новый тип эмиттеров на основе поверхности излома графита для масс - спектрометрии с полевой ионизацией и полевой десорбцией. // Доклады Академии наук Украины. 1993.- № 9. - С. 75 - 79.