

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ, НГУ)**

Физический факультет

Выпускная квалификационная бакалаврская работа

Кафедра _____ физики плазмы _____
(название кафедры)

Очиров Очир Олегович
(фамилия, имя, отчество студента)

Название работы:

_____ Особенности химической ионизации микропримесей в воздухе в
положительно заряженной плазме коронного
разряда _____

Научный руководитель:

Кудрявцев Андрей Сергеевич
(звание, фамилия, имя, отчество, роспись)

Новосибирск – 2015 год

Оглавление

1. Введение	3
1.1. Масс-спектрометрия с химической ионизации при атмосферном давлении	3
1.2. Образование ионов в воздухе в коронном разряде	3
1.3. Механизмы химической ионизации при атмосферном давлении	5
2. Экспериментальная часть	7
2.1. Источник ионов	7
2.2. Газовая схема	9
2.3. Исследуемые вещества, пробоподготовка	10
3. Результаты и анализ	13
3.1. Состав ионов, образующихся в положительно заряженной плазме коронного разряда в воздухе	13
3.2. Химическая ионизация микропримесей	17
4. Выводы	21
5. Список литературы.....	22

1. Введение

1.1. Масс-спектрометрия с химической ионизации при атмосферном давлении

Метод химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД, *atmospheric pressure chemical ionization, APCI*), являющийся одним из наиболее эффективных и развивающихся методов ионизации в масс-спектрометрии[1], был впервые рассмотрен и предложен в 1973[2]. Процесс химической ионизации основан на передаче заряда в ходе ионо-молекулярных реакций с участием ионов-реагентов (первичных ионов) и молекул микропримесей в результате столкновений в газе при атмосферном давлении. За счет большого числа столкновений достигается высокая эффективность ионизации. Образовавшиеся ионы транспортируются в высоковакуумную область, где расположен масс-анализатор, при помощи электрогазодинамических интерфейсов различных конфигураций [1].

Широкое распространение получили ионные источники ХИАД двух типов: в первом частицы ионизируются электронами, эмитированными с источника β -частиц (^{63}Ni), во втором – происходит ионизация коронным разрядом[3]. Коронный разряд является более предпочтительным для широкого применения, поскольку не требует использования радиоактивных источников.

1.2. Образование ионов в воздухе в коронном разряде

Коронный разряд в масс-спектрометрии с ХИАД обычно создается путем приложения высокого напряжения U между электродами, один из которых представляет собой электрод-иглу с малым радиусом кривизны (коронирующий электрод). В области вблизи острия иглы возникает электрическое поле, достаточное для ионизации, в результате чего образуется ионная плазма, которая в основном обусловлена молекулами воздуха, атмосферных газов: азота и кислорода[4]. Эту область называют

внутренней областью коронного разряда, или коронирующим слоем. Ударной ионизации вне этой области не происходит, так как величины электрических полей здесь малы, при этом ток осуществляется главным образом ионами, полярность которых равна полярности коронирующего электрода, и его величина ограничена разностью потенциалов U . Эту область называют внешней областью коронного разряда[5].

Впервые процессы образования ионов в воздухе в коронном разряде были исследованы М.М. Шахиным (1966)[6]. Наиболее современные исследования были проведены М. Павликом (1997)[7]. Помимо масс-спектрометрического исследования ионного состава в работах предложены и обсуждаются модели ионообразования.

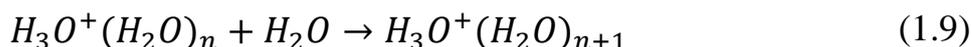
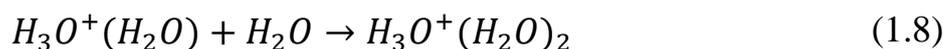
Вблизи острия электрода-иглы во внутренней области коронного разряда происходит ионизация нейтральных молекул воздуха (в основном N_2 и O_2) бомбардировкой электронами [6]:



Вследствие реакций (1.1–1.3) образуются первичные ионы O_2^+ , N_2^+ , N_4^+ и др., возникает положительно заряженная ионная плазма коронного разряда. Затем эти ионы вылетают из внутренней области короны, и во внешней области (в промежутке между острием иглы и отверстием-соплом) происходит образование ионов-реактантов. В частности, первичные ионы участвуют в образовании водных кластеров ионов гидроксония $H_3O^+(H_2O)$:



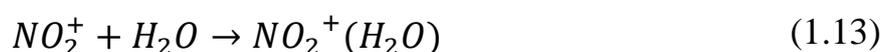
Водные кластеры ионов гидроксония $H_3O^+(H_2O)$, образованные в ходе реакций (1.3–1.6) подвергаются дальнейшей кластеризации[7]:



При определенных условиях области разряда и газа-носителя также происходит образование ионов-реактантов NO^+ и NO_2^+ посредством реакций:



Ионы NO^+ и NO_2^+ так же, как и ионы гидроксония, могут взаимодействовать с молекулами воды[6], образуя кластеры:

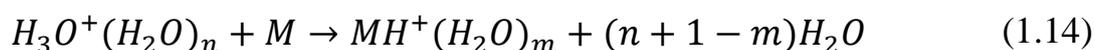


Таким образом в масс-спектрометрическом источнике с ХИАД в воздухе происходит образование ионов-реактантов и их водных кластеров, необходимых для химической ионизации микропримесей вещества.

1.3. Механизмы химической ионизации при атмосферном давлении

Наибольший вклад в исследования механизмов химической ионизации при атмосферном давлении внесли П. Кебарле[8] и Х. Камбара[9].

Основными ионами-реактантами в положительной моде ХИАД являются водные кластеры ионов гидроксония $H_3O^+(H_2O)_n$ [7], которые участвуют в реакциях протонирования анализируемой молекулы M [8]:



При этом эффективность ионизации микропримесей вещества при ХИАД удобно обсуждать в терминах *газофазной основности (GB)* вещества M . По определению (Бренстед, 1923), газофазная основность – это отрицательное изменение свободной энергии Гиббса в ходе реакции (1.15):



По значению G_B анализируемые вещества можно разделить на две группы[8]. Первую составляют вещества с газофазной основностью $G_B > 200$ кКал/моль. Как правило, эти вещества ионизируются с высокой эффективностью, определяемой быстрой кинетикой переноса протона с водных кластеров $H_3O^+(H_2O)$ на молекулы анализируемого вещества в ходе реакции (1.14). Другая группа включает вещества с газофазной основностью $G_B < 200$ кКал/моль. Равновесие в реакции (1.14) для этого класса веществ обычно достигается за время пребывания в области ионизации, что говорит о том, что эффективность их ионизации определяется константой равновесия реакции (1.14).

Однако кроме ионизации через реакцию с водными кластерами иона гидроксония существуют альтернативные механизмы ионизации микропримесей. И, как было показано ранее[6], при определенных условиях внешней среды в ионном источнике ХИАД с коронным разрядом образуются и другие ионы, отличные кластеров иона гидроксония: NO^+ , NO_2^+ , O_2^+ и их водные кластеры. Эти ионы также могут являться ионами-реактантами в процессе химической ионизации микропримесей вещества в воздухе, и к настоящему времени эти альтернативные каналы ионизации являются малоизученными. Также в настоящее время не представлены систематизированные исследования влияния различных параметров разряда и газовой среды на механизмы эффективности и селективности ионизации микропримесей веществ различных классов.

В предварительных исследованиях[10][11] было показано, что на процессы образования первичных ионов в положительно заряженной плазме коронного разряда влияют такие параметры как давление, температура, ток разряда. Однако наиболее сильное влияние оказывает концентрация воды в воздухе.

Таким образом, целью работы является изучение влияния концентрации воды на образование первичных ионов (ионов-реактантов), а также на процессы химической ионизации микропримесей в положительно

заряженной плазме коронного разряда в воздухе на примере веществ нескольких классов. Эти результаты могут явиться актуальными при оптимизации специфичности и эффективности ионизации целевых веществ в ходе масс-спектрометрического определения, а также являться предпосылками для разработки подходов к управлению процессами ионообразования.

2. Экспериментальная часть

2.1. Источник ионов

Эксперименты в работе проводились на оригинальном экспериментальном образце малогабаритного масс-спектрометрического источника ионов с коронным разрядом с химической ионизацией при атмосферном давлении[12].

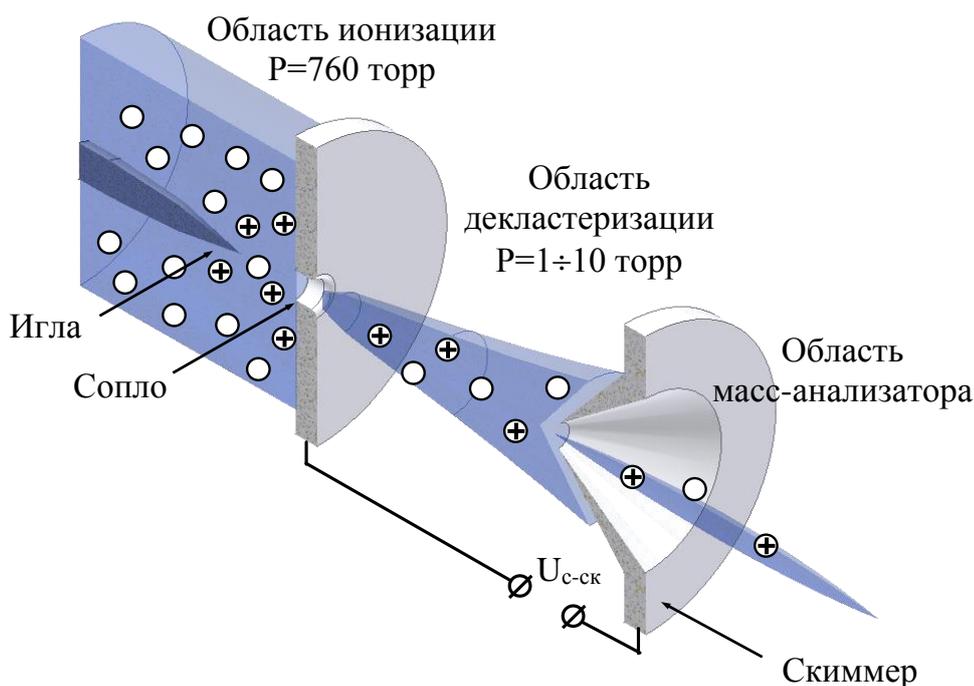


Рис.1. Источник ионов с ионизацией при атмосферном давлении

Источник ионов состоит из двух областей: области ионизации при атмосферном давлении и промежуточной области (1÷10 мм рт. ст.), разделенных диафрагмой с отверстием-соплом (диаметр диафрагмы 1,9 мм, диаметр сопла 50 мкм, длина канала сопла 0,3 мм). Первичная ионизация воздуха, используемого как газ-носитель, осуществляется в

положительном режиме коронного разряда. Для создания коронного разряда используется система с геометрией электродов «игла–цилиндр», расстояние между острием иглы и входным отверстием сопла – 0,8 мм. Температура источника ионов в ходе экспериментов составляла 150°С, напряжение U , подаваемое на электрод-иглу, составляло 0,7 кВ, ток коронного разряда – 2,25 мкА.

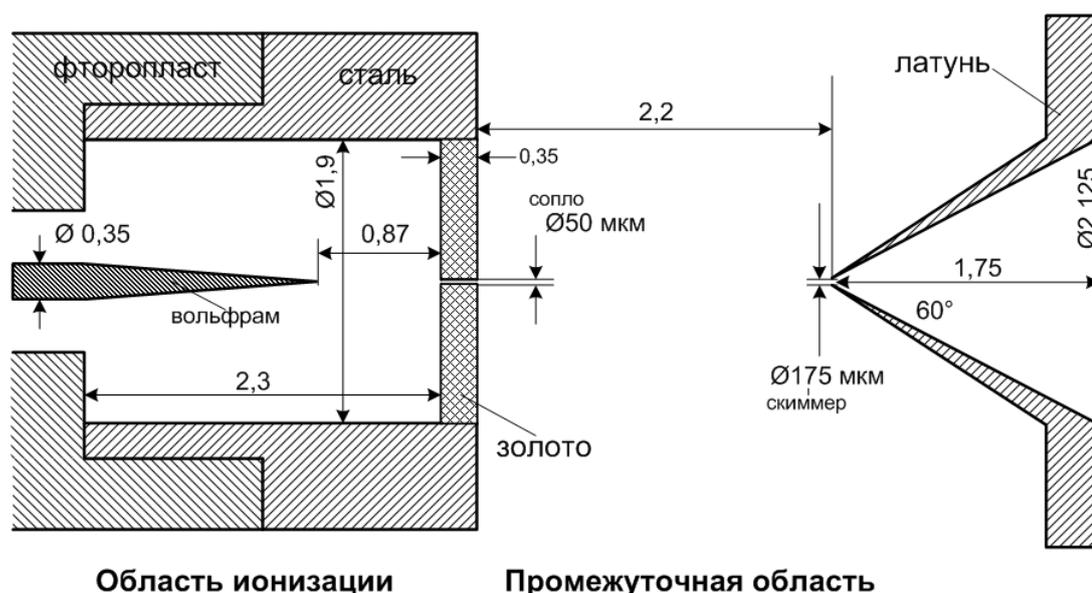


Рис.2. Геометрия источника ионов (размеры в мм)

Для транспортировки ионов из области ионизации при атмосферном давлении в область масс-анализатора в масс-спектрометре используется двухступенчатая система дифференциальной откачки, предложенная в работе Камбары[9]. Система состоит из промежуточной области (давление ~2,7 мм рт. ст.), откачиваемой пластинчато-роторным насосом НВР-0.1Д («Вакууммаш», Казань) с производительностью 0,1 л/с, и области масс-анализатора (давление $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.), откачиваемой турбомолекулярным вакуумным насосом НВТ-100 («Призма», Искитим) с производительностью 100 л/с. Эти области разделены скиммером с диаметром отверстия 175 мкм. Расстояние между отверстием-соплом и скиммером составляет 2,2 мм, между ними приложена разность потенциалов $U_{с-ск}$. В качестве масс-анализатора используется фильтр масс монопольного типа, состоящий из стержневого и уголкового электродов

(длина стержня – 54 мм, его радиус – 2 мм). К скиммеру относительно входной диафрагмы масс-анализатора приложен ускоряющий потенциал $U_{ск}$ (во всех экспериментах составлял 30 В). На выходе масс-анализатора положительные ионы регистрируются при помощи вторичного электронного умножителя ВЭУ-6 («ВТЦ Баспик», г. Владикавказ), напряжение питания ВЭУ $U_{взу}$ составляло -1,4 кВ.

2.2. Газовая схема

В качестве газа-носителя в работе использовался атмосферный воздух. Для создания потока газа в область ионизации была собрана система, схема которой представлена на рис. 3.

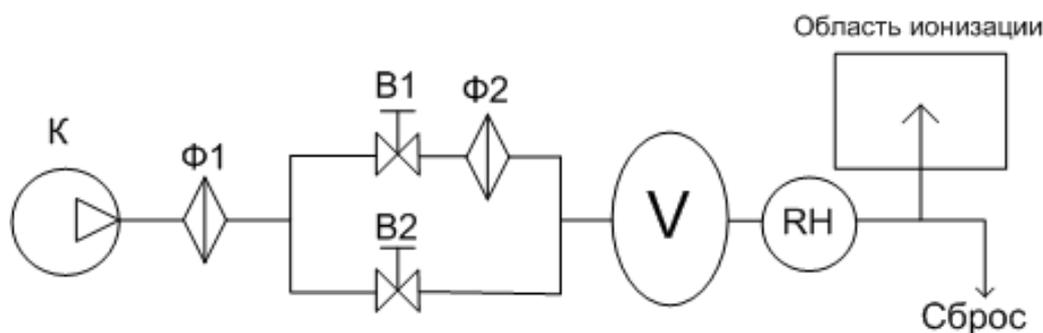


Рис.3. Газовая схема эксперимента: К – компрессор, Ф1 – фильтр, Ф2 – осушающий фильтр, В1, В2 – вентили, V – объем экспоненциального разбавления, RH – измеритель влажности

При помощи компрессора нагнетается воздух, очищенный фильтром $\Phi 1$. В случае включения $B1$ воздух осушается при помощи фильтра $\Phi 2$. В случае $B2$ – подается влажный воздух. Далее воздух попадает в сосуд объемом $\sim 130 \text{ см}^3$, это необходимо для получения потока газа с медленно изменяющейся концентрацией воды.

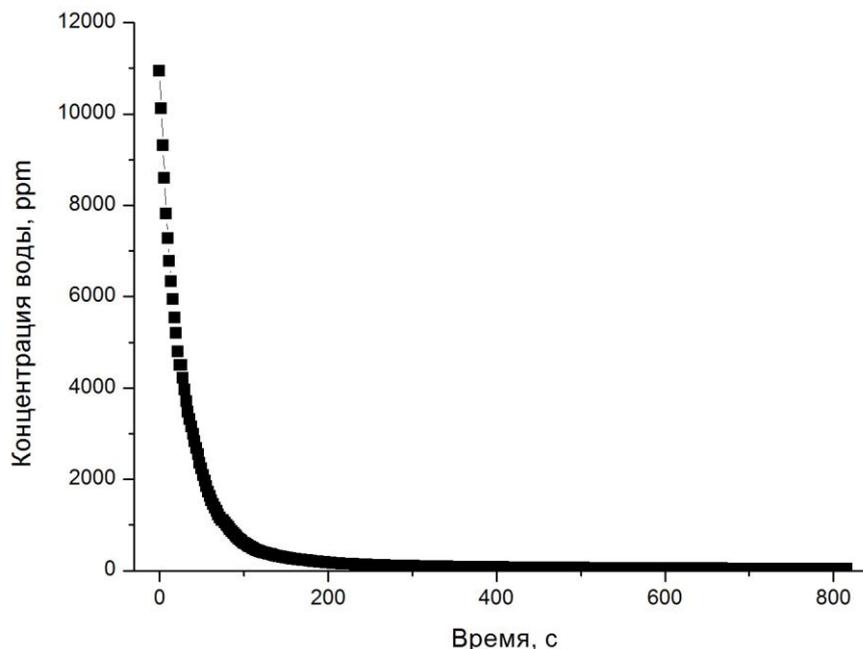


Рис.4. Зависимость концентрации воды от времени

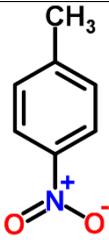
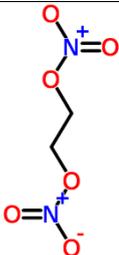
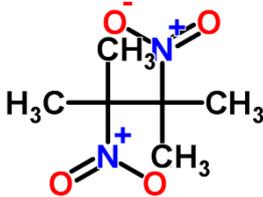
Измерения концентрации воды в подаваемом воздухе проводятся при помощи портативного измерителя влажности газов ИВГ-1 К-П с диапазоном измерений точки росы от -80°C т.р. до 0°C т.р., погрешность $2,0^{\circ}\text{C}$ т.р. Концентрация воды в потоке измерялась в пределах от ~ 100 ppm (соответствует относительной влажности $\sim 0.2\%$ при 28°C) до ~ 10000 ppm ($\sim 26,3\%$). Далее газ подавался на трубку-тройник, один выход подключался к входу в область ионизации, другой использовался для сброса. Поток через объем V составлял ~ 200 см³/мин. В экспериментах с микропримесями трубка с подготовленной пробой вещества подключалась между трубкой-тройником и входом в область ионизации.

2.3. Исследуемые вещества, пробоподготовка

В качестве объектов для анализа (аналитов) были выбраны этиленгликольдинитрат (ЭГДН), 2,3-диметил-2,3-динитробутан (ДМНБ) и пара-мононитротолуол (п-МНТ). В 1991 году Конвенцией Международной организацией гражданской авиации эти вещества были определены как маркирующие вещества (химические маркеры) пластичных взрывчатых

веществ в целях повышения эффективности обнаружения. Выбор веществ ЭГДН, ДМНБ и п-МНТ в качестве маркеров обуславливается достаточно высокими значениями давления насыщенного пара, которые составляют, соответственно, 10 Па[13], 0,27 Па[14], 7 Па[15]. В таблице 1 приведены некоторые свойства исследуемых веществ.

Таблица 1. Химические маркеры пластичных взрывчатых веществ

	п-МНТ	ЭГДН	ДМНБ
Полное название	пара-мононитротолуол	этиленгликольдинитрат	2,3-диметил-2,3-динитробутан
Структура молекулы			
Химическая формула	$C_7H_7NO_2$	$C_2H_4O_6N_2$	$C_6H_{12}N_2O_4$
Молекулярная масса	137 а.е.м.	152 а.е.м.	176 а.е.м.
Давление насыщенного пара ($T=25^{\circ}C$)	7 Па	10 Па	0,27 Па

В экспериментах были использованы специальные методы для создания малых концентраций анализируемых веществ. Для создания микропримеси ДМНБ использовалась металлическая трубка (внутренний диаметр 1,8 мм, длина 30 мм) и вольфрамовая проволока диаметром 18 мкм: в трубку между двумя фильтрами из проволоки (уплотнения длиной по 3 мм) заключалось небольшое количество ДМНБ, при комнатной температуре и атмосферном давлении – порошок белого цвета. Эта проба подключалась к газовой схеме между тройником и входом в источник ионов. Для ЭГДН и п-МНТ такой тип создания малых концентраций не подходит, так как у этих веществ давление насыщенного

пара в несколько раз больше, чем у ДМНБ, следовательно, на выходе получатся бóльшие концентрации веществ. На рис.5 изображены пробы для ЭГДН и п-МНТ.

Для создания источника микропотока ЭГДН небольшое количество вещества (при комнатных условиях – жидкость) было помещено и запаяно в проницаемом контейнере из полиэтилена толщиной 0,15 мм. Этот контейнер длиной 19,5 мм был помещен в металлическую трубку с фильтрами из вольфрамовой проволоки и включен в газовую схему, как в случае с пробой ДМНБ.

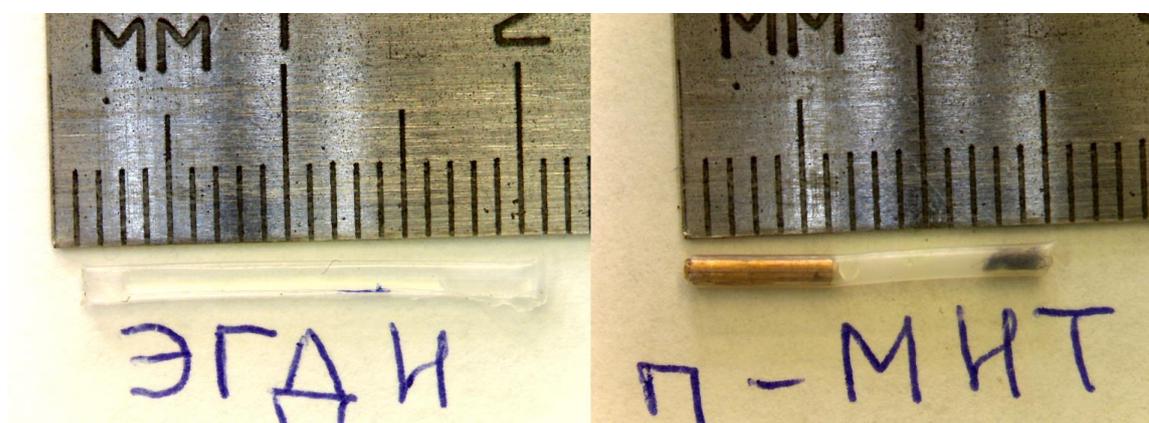


Рис.4. Пробы веществ: ЭГДН, п-МНТ

Для п-МНТ была использована дополнительная фторопластовая трубка (диаметр 0,9 мм, длина 15 мм), с одной ее стороны была непроницаемая пробка, с другой – фильтр из вольфрамовой проволоки, между ними – небольшое количество кристаллов вещества. Эта фторопластовая трубка помещалась в металлическую (диаметр 1,8 мм, длина 30 мм), и газовая смесь на ее выходе подавалась в область ионизации, как в случае с ДМНБ и ЭГДН.

Таким образом, в экспериментах были созданы необходимые малые концентрации аналитов для исследования свойств химической ионизации этих веществ при атмосферном давлении.

2.4. Методика эксперимента

В работе измерялась зависимость интенсивности сигналов ионов различных масс от концентрации воды в газе-носителе. Для начала

устанавливались параметры коронного разряда, разность потенциалов между соплом и скиммером $U_{c-ск}$, ускоряющий потенциал между скиммером и масс-анализатором $U_{ск}$, напряжения питания ВЭУ $U_{вэу}$. Объем V заполнялся влажным воздухом, затем совершалась подача сухого воздуха на вход сосуда V , в результате получалось экспоненциальное разбавление концентрации воды в потоке газа-носителя. При помощи персонального компьютера снимались зависимости интенсивности сигналов ионов разных масс (ионы-реактанты, ионы-аддукты для различных веществ) от концентрации воды в воздухе.

Были проведены серии экспериментов. Был изучен состав и свойства ионов-реактантов в воздухе, для этого на источник ионов подавался только газ-носитель. Также были изучены составы и свойства ионов-реактантов и ионов-аддуктов для трех веществ. В каждом случае в газовую схему подключалась соответствующая проба с веществом, необходимая газовая смесь подавалась на источник ионов.

3. Результаты и анализ

3.1. Состав ионов, образующихся в положительно заряженной плазме коронного разряда в воздухе

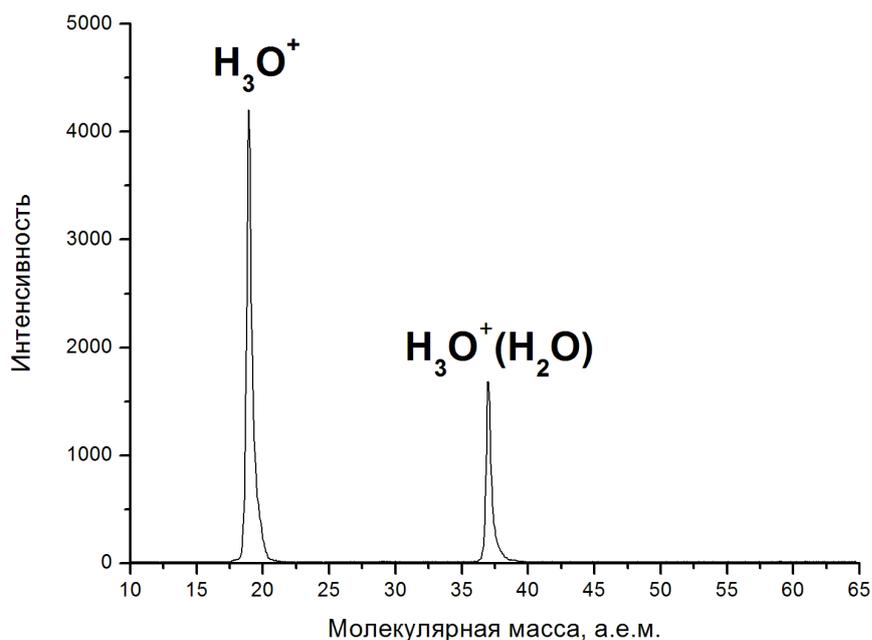


Рис.5. Масс-спектр для концентрации воды ~5900 ppm, $I_{\text{раз}} = 16$ мкА

На рис. 5 приведен масс-спектр ионов, образующихся в коронном разряде во влажном воздухе при отсутствии аналита (концентрация воды ~5900 ppm, ток разряда $I_{\text{раз}} = 16$ мкА). Видно, что в основном во влажном воздухе в коронном разряде при атмосферном давлении образуются водные кластеры иона гидроксония $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 0,1$) массой 19 а.е.м. и 37 а.е.м. Однако в осушенном воздухе состав ионов-реактантов изменяется.

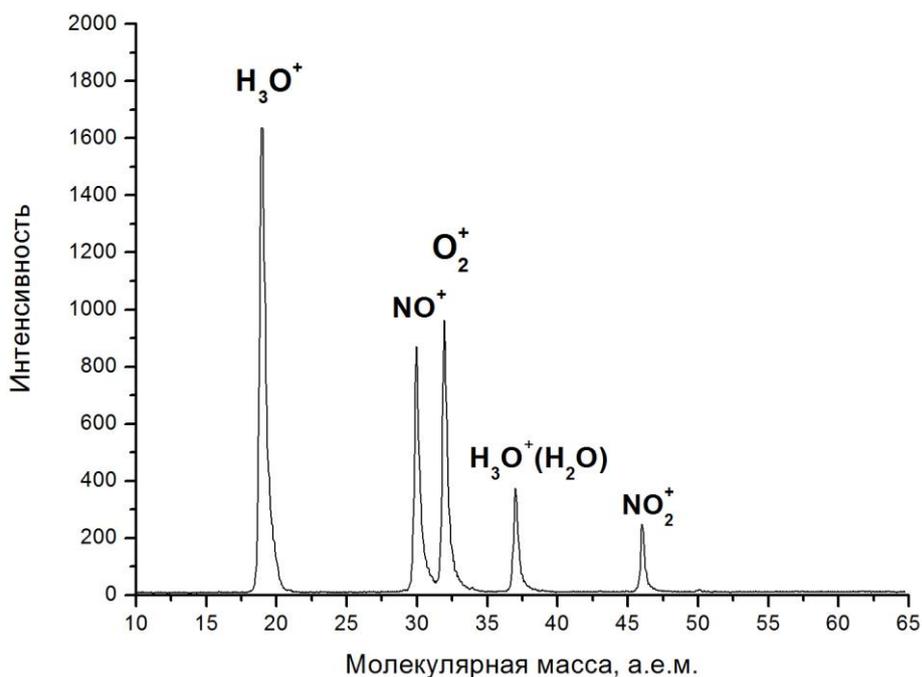


Рис.6. Масс-спектр для концентрации воды ~35 ppm, $I_{\text{раз}} = 16 \text{ мкА}$

На рис. 6 приведен масс-спектр ионов, образующихся в коронном разряде в сухом воздухе, концентрация воды ~35 ppm, при токе разряда 16 мкА. Из масс-спектра видно, что кроме водных кластеров иона гидроксония появляются ионы NO^+ , O_2^+ , NO_2^+ с массами 30 а.е.м., 32 а.е.м., 46 а.е.м., соответственно. Следует отметить, что полный ионный ток водных кластеров в сухом воздухе меньше, чем во влажном.

Также были определены зависимости интенсивностей сигналов ионов-реактантов от концентрации воды в воздухе (ток разряда $I_{\text{раз}} = 2,25 \text{ мкА}$, разность потенциалов между соплом и скиммером $U_{\text{с-ск}} = 12 \text{ В}$).

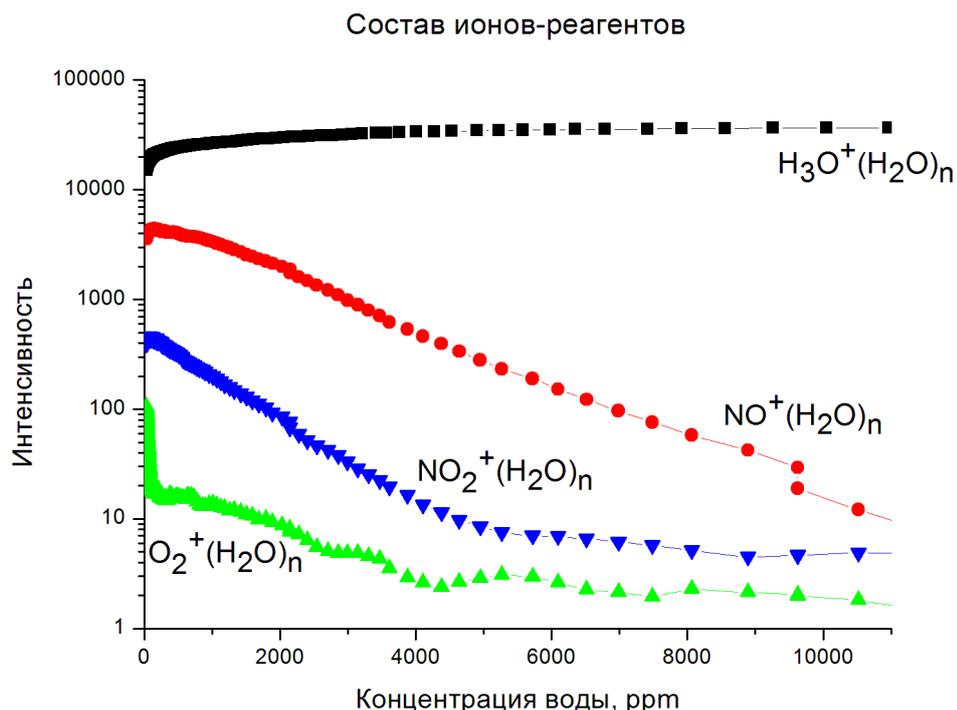


Рис.7. Зависимость интенсивностей ионов-реагентов от концентрации воды в воздухе ($I_{\text{раз}} = 2,25 \text{ мкА}$, $T_{\text{ии}} = 150^\circ\text{C}$, $U_{\text{с-ск}} = 12 \text{ В}$)

На рис. 7 представлена зависимость интенсивностей ионов-реагентов (ионы NO^+ , NO_2^+ , O_2^+ и их водные кластерные серии) от концентрации воды в воздухе. Видно, что с определенной точностью можно говорить об экспоненциальном характере зависимостей. Интенсивность кластерной серии иона O_2^+ уменьшается на порядок при низких значениях концентрации воды. Это связано с тем, что эти ионы участвуют в образовании ионов NO^+ , NO_2^+ , как описано в реакциях (1.10–1.11).

При уменьшении концентрации воды в воздухе состав ионов-реагентов изменяется: при больших значениях – основными реагентами являются водные кластеры иона гидроксония, однако при уменьшении концентрации воды интенсивность других ионов-реагентов (кластерные серии NO^+ , NO_2^+ , O_2^+) увеличивается. Это говорит о том, что в осушенном воздухе эти ионы-реагенты могут служить альтернативными каналами химической ионизации микропримесей вещества при атмосферном давлении.

3.2. Химическая ионизация микропримесей

Таблица 2. Ионы-аддукты, образованные в источнике ионов

Вещество	Масса, а.е.м.	Тип иона
п-МНТ	138	$[M+H]^+$
	156	$[M+H(H_2O)]^+$
	167	$[M+NO]^+$
	183	$[M+NO_2]^+$
ЭГДН	152	$[M+H]^+$
	171	$[M+H(H_2O)]^+$
	189	$[M+H(H_2O)_2]^+$
	182	$[M+NO]^+$
	198	$[M+NO_2]^+$
ДМНБ	177	$[M+H]^+$
	195	$[M+H(H_2O)]^+$
	213	$[M+H(H_2O)_2]^+$
	206	$[M+NO]^+$
	222	$[M+NO_2]^+$

В работе были получены зависимости интенсивностей сигналов ионов-аддуктов от концентрации воды в воздухе для трех веществ: ДМНБ, ЭГДН, п-МНТ. Эксперименты проводились при температуре источника ионов $T_{\text{ин}} = 150^\circ\text{C}$, токе разряда $I_{\text{раз}} = 2,25 \text{ мкА}$.

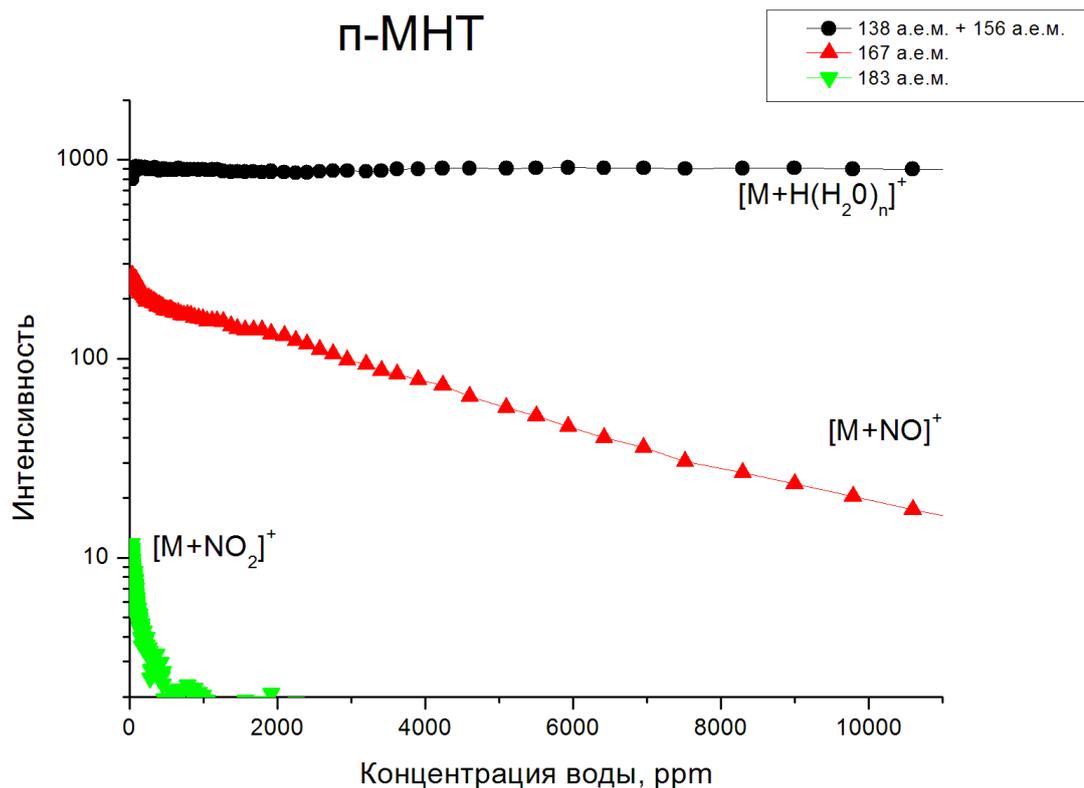


Рис. 8. Зависимость интенсивностей ионов-аддуктов п-МНТ от концентрации воды в воздухе

На рис. 8 представлены зависимость интенсивностей ионов-аддуктов микропримесей пара-моонитротолуола (молекулярная масса 137 а.е.м.) от концентрации воды в газе-носителе. Образованные ионы-аддукты: $[M+H(H_2O)_n]^+$ ($n = 0,1$), молекулярные массы 138 а.е.м., 156 а.е.м.; $[M+NO]^+$, молекулярная масса 167 а.е.м.; $[M+NO_2]^+$, молекулярная масса 183 а.е.м. Из графика видно, что интенсивность ионов $[M+H(H_2O)_n]^+$ почти не зависит от влажности, что говорит о высокой эффективности ионизации микропримесей п-МНТ через перенос протона в ходе реакции (1.14). Также видно, что интенсивность ионов-аддуктов с ионами NO^+ увеличивается на порядок с уменьшением концентрации воды от 10000 ppm до 100 ppm.

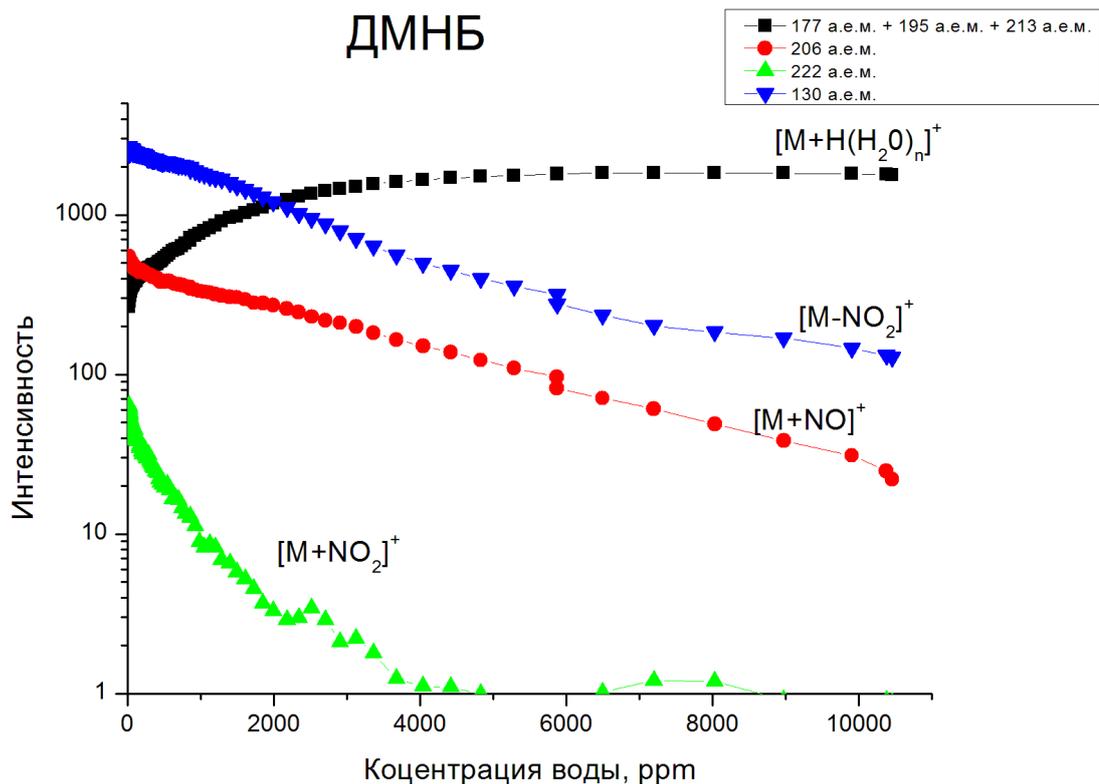


Рис.9. Зависимость интенсивностей ионов-аддуктов ДМНБ от концентрации воды в воздухе

На рис. 9 представлены зависимость интенсивностей ионов-аддуктов микропримесей 2,3-диметил-2,3-динитробутана (молекулярная масса 176 а.е.м.) от концентрации воды. Образованные ионы-аддукты: $[M+H(H_2O)_n]^+$ ($n = 0,1,2$), молекулярные массы 177 а.е.м., 195 а.е.м., 213 а.е.м.; $[M+NO]^+$, молекулярная масса 206 а.е.м.; $[M+NO_2]^+$, молекулярная масса 222 а.е.м. Также была измерена зависимость интенсивности сигнала для иона фрагмента исходного вещества с отделенной нитрогруппой NO_2 , $[M-NO_2]^+$, молекулярная масса 130 а.е.м. Интенсивность ионов-аддуктов с водными кластерами гидроксония увеличивается с ростом концентрации воды, и этот канал ионизации при влажном воздухе является основным. При низких значениях концентрации воды механизмы ионизации микропримеси ДМНБ посредством альтернативных каналов (через реакцию с NO^+ и NO_2^+) вносят

существенный вклад в ионный состав, даже больший, чем протонирование молекул.

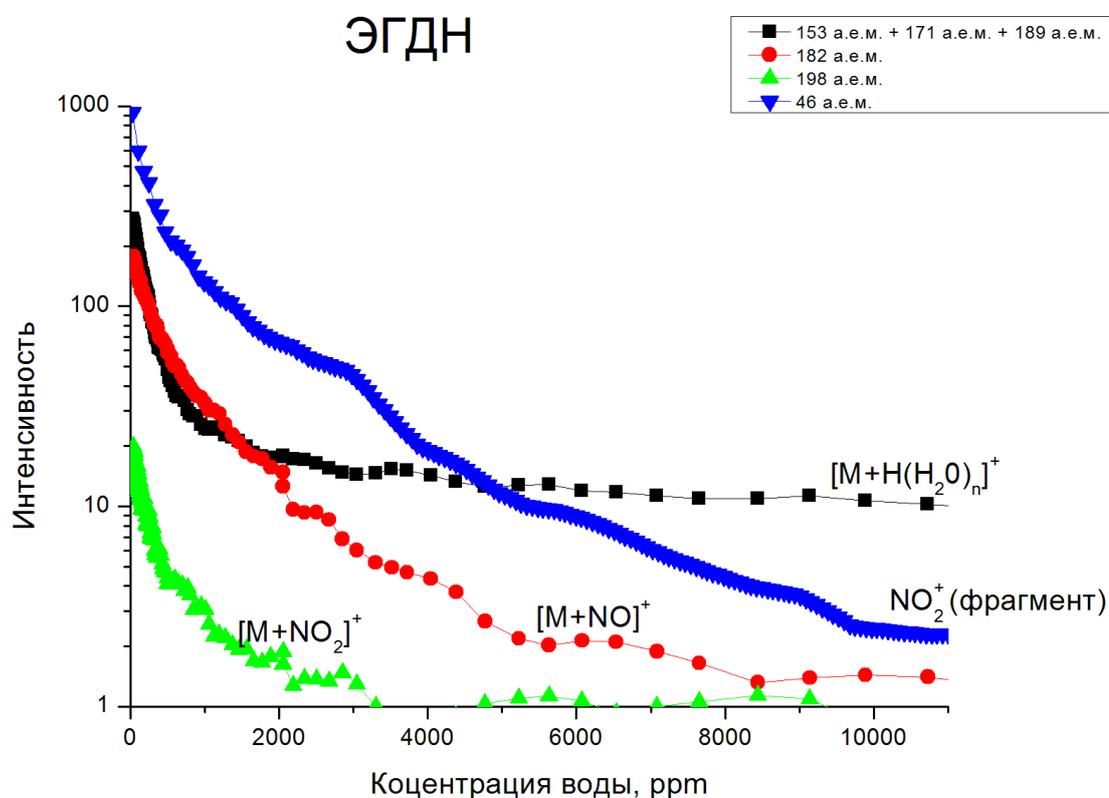


Рис.10. Зависимость интенсивностей ионов-аддуктов п-МНТ от концентрации воды в воздухе

На рис. 10 представлены зависимость интенсивностей ионов-аддуктов микропримесей этиленгликольдинитрата (молекулярная масса 152 а.е.м.) от концентрации воды. Образованные ионы-аддукты: $[M+H(H_2O)_n]^+$ ($n = 0,1,2$), молекулярные массы 153 а.е.м., 171 а.е.м., 189 а.е.м.; $[M+NO]^+$, молекулярная масса 182 а.е.м.; $[M+NO_2]^+$, молекулярная масса 198 а.е.м. Также была измерена зависимость интенсивности сигнала для иона NO_2^+ с массой 46 а.е.м., образованного отделением нитрогруппы от молекул ЭГДН.

Из графиков видно, что во влажном воздухе для трех веществ ионизация микропримесей веществ в основном происходит в ходе реакции переноса протона (1.14) на анализируемую молекулу, образуются

протонированные ионы молекул аналита. Это объясняется тем, что во влажном воздухе основными ионами-реактантами являются водные кластеры гидроксония.

Однако с уменьшением концентрации воды в воздухе увеличивается интенсивность ионов-аддуктов с ионами-реактантами NO^+ , NO_2^+ , и эти ионы дают значительный вклад в химическую ионизацию веществ.

Для этиленгликольдинитрата наблюдается увеличение эффективности ионизации микропримеси на два порядка при уменьшении концентрации воды от 1000 ppm до 100 ppm. Невысокая эффективность ионизации молекул ЭГДН при реакции с водными кластерами гидроксония при влажном воздухе, вероятно, связано с тем, что данное вещество имеет газофазную основность $GB < 200$ кКал/моль, однако можно повысить эффективность за счет осушения газа-носителя. В свою очередь для п-МНТ и ЭГДН образование протонированной молекулы является самым эффективным механизмом ионизации во влажном воздухе (при концентрации воды > 5000 ppm), так как газофазная основность для этих веществ $GB > 200$ кКал/моль. Таким образом, эффективность образования протонированной молекулы вещества в ходе реакции (1.14) определяется значением газофазной основности.

Во всех полученных зависимостях для трех веществ наблюдается близкая к экспоненциальной зависимость интенсивности сигналов при определенных значениях концентрации воды в воздухе, что согласуется с предположением о потере данными ионами заряда при взаимодействии с молекулами воды (концентрация воды изменяется экспоненциально).

4. Выводы

В работе изучено влияние концентрации воды в диапазоне $100 \div 10000$ ppm (относительная влажность $0,2 \div 26,3\%$) на образование первичных ионов (ионов-реактантов), а также на процессы химической ионизации микропримесей в положительно заряженной плазме коронного

разряда в воздухе на примере веществ нескольких классов: ЭГДН, ДМНБ, п-МНТ.

Исследован состав первичных ионов. Установлено, что при снижении концентрации воды в рабочем диапазоне суммарный уровень водных кластеров иона гидроксония $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ меняется слабо, вместе с тем повышается выход первичных ионов NO^+ , NO_2^+ , O_2^+ на более, чем два порядка, что предположительно объясняется снижением скорости потери ими заряда, в ходе реакций с молекулами воды. При этом при химической ионизации микропримесей становится значительным вклад ионов-аддуктов $[\text{M}+\text{NO}]^+$, $[\text{M}+\text{NO}_2]^+$.

Исследован состав образующихся в условиях эксперимента ионов ЭГДН, ДМНБ, п-МНТ. Установлено что все три вещества в процессе химической ионизации образуют ионы типа: $[\text{M}+\text{H}]^+$, $[\text{M}+\text{NO}]^+$, $[\text{M}+\text{NO}_2]^+$ и их водные кластеры. ДМНБ также образует фрагмент $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$, а ЭГДН – фрагмент NO_2^+ .

Все три вещества показали принципиально отличающиеся зависимости выхода образующихся ионов от концентрации воды, что говорит о различии в энергетических свойствах ионов в газовой фазе (*gas-phase ion energetic data*), в первую очередь – газофазной основности.

Также показано, что снижение концентрации воды приводит к росту ионов-фрагментов ДМНБ и ЭГДН.

Эти результаты являются актуальными при оптимизации специфичности и эффективности ионизации целевых веществ в их ходе масс-спектрометрического определения их следовых концентраций, а также являться предпосылками для разработки подходов к управлению процессами ионообразования.

5. Список литературы

1. *Bruins A.P.* Mass spectrometry with ion sources operating at atmospheric pressure. *Mass Spectrometry Reviews*, 1991, v.10, p.53-

2. *Horning E.C., Horning M.G., Carroll D.I., Dzidic I., and Stillwell R.N.* New picogram detection system based on a mass spectrometer with an external ionization source at atmospheric pressure». *Anal. Chem.*, 1973, v.45 (6), p.936-943
3. *Kambara H., Kanomata I.* Collision-induced dissociation of water cluster ions at high pressure. *Int. J. Mass. Spec. Ion Phys.*, 1977, v.25, p.129-136
4. *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды. М.:Техносфера, 2013, с.39
5. *Лозанский Э.Д., Фирсов О.Б.* Теория искры. М.: Атомиздат, 1975, с.228
6. *Shahin M.M.* Mass spectrometric studies of corona discharges in air at atmospheric pressures. *Journal of Chemical Physics*, 1966, v.45, p.2600-2605
7. *Pavlik M., Skalny J.D.* Generation of $[\text{H}_3\text{O}]^+(\text{H}_2\text{O})_n$ Clusters by Positive Corona Discharge in Air. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1997, v.11, p.1757–1766
8. *Sunner J., Nicol G., Kebarle P.* Factors Determining Relative Sensitivity of Analytes in Positive Mode Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, 1988, v.80, p.1300-1307
9. *Kambara H., Kanomata I.* Determination of Impurities in Gases by Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, 1977, v.49(2), p.270-275
10. *Очиров О.О.* Влияние внешних параметров среды на характеристики коронного разряда. НГУ, практикум электромагнетизма, 2012
11. *Очиров О.О.* Факторы, влияющие на образование ионов NO^+ , NO_2^+ , O_2^+ в воздухе в масс-спектрометрическом источнике ионов с коронным разрядом. НГУ, атомный практикум, 2014

12. *Kudryavtsev A.S., Makas A.L., Troshkov M.L., Grachev M.A., Pod'yachev S.A.* The method for on-site determination of trace concentrations of methyl mercaptan and dimethyl sulfide in air using a mobile mass spectrometer with atmospheric pressure chemical ionization, combined with a fast enrichment/separation system. *Talanta*, 2014, v.123, p.140-145
13. *Pella P.A.* Generator for Producing Trace Vapor Concentrations of 2,4,6-Trinitrotoluene, 2,4-Dinitrotoluene, and Ethylene-Glycol Dinitrate for Calibrating Explosives Vapor Detectors. *Anal. Chem.*, 1976, v.48 n.11, p.1632-1637
14. *Lawrence A.H. et al.* The formation of chloride adducts in the detection of dinitrocompounds by ion mobility spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2001, v.209, p.185-195
15. *Widegren J.A., Bruno T.J.* Gas Saturation Vapor Pressure Measurements of Mononitrotoluene Isomers from (283.15 to 313.15) K†. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, v.55, p.159-164